



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

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

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΟΝΑΔΑΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΙΘΥΛΟ-ΤΡΙΤΟΤΑΓΟΥΣ-
ΑΜΥΛΑΙΘΕΡΑ (ΤΑΕΕ) ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΕΛΠΕ ΑΣΠΡΟΠΥΡΓΟΥ ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ASPEN PLUS**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

ΠΟΤΣΗ ΘΕΟΔΩΡΑ

Επιβλέπων Καθηγητής: ΒΟΥΤΣΑΣ ΕΠΑΜΕΙΝΩΝΔΑΣ

Καθηγητής Ε.Μ.Π

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2020

Αθήνα

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία , εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2019-2020.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για την ανάθεση του θέματος, τη διαρκή υποστήριξη και τις κατευθυντήριες συμβουλές του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Η εμπιστοσύνη του και η παρότρυνση του για συνεχή βελτίωση και αποκόμιση ουσιαστικών γνώσεων εκτιμώνται δεόντως και συντέλεσαν στην επιτυχή ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας .

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω πολύ την κ. Ειρήνη Πετροπούλου για την αμέριστη και αδιάκοπη συμπαράσταση της, τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε για τη μετάδοση των γνώσεων της -τεχνικής και θεωρητικής φύσεως- καθώς και για τη συνεχή ανταπόκριση της για την αντιμετώπιση τυχόν κωλυμάτων στην εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαίτερω τον κ. Πλέλλη-Τσαλτάκη Κωνσταντίνο, χημικό μηχανικό των Ελληνικών Πετρελαίων του Ασπροπύργου για την πολύτιμη αυτή ευκαιρία συνεργασίας και την εμπιστοσύνη που επέδειξε στις ικανότητες μου.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια και τους φίλους που μου παρέχουν διαρκή ηθική υποστήριξη, είναι συνοδοιπόροι σε κάθε μου επιτυχία και αποτυχία και με ενθαρρύνουν πάντοτε να έχω πίστη στις δυνατότητες μου για να πραγματοποιήσω κάθε στόχο μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	8
ABSTRACT.....	10
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	12
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....	16
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	24
1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	25
1.1 ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	25
1.2 ΑΙΘΥΛΟ-ΤΡΙΤΟΤΑΓΗΣ-ΑΜΥΛΛΑΙΘΕΡΑΣ (ΤΑΕΕ).....	25
1.3 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΕΛΠΕ (ΜΟΝΑΔΑ U-4900).....	27
1.4 ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ.....	29
1.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ U-4900.....	30
1.5.1 Αντιδράσεις παραγωγής ΤΑΕΕ.....	30
1.5.2 Αντίδραση παραγωγής ΕΤΒΕ.....	30
1.5.3 Αντίδραση παραγωγής ΤΗΕΕ.....	30
1.5.4 Αντιδράσεις παραπροϊόντων ΤΑΑ, ΔΙΑ, ΔΕΕ.....	33
1.5.4.1 Παραγωγή 2-μεθυλοβουταν-2-όλης, ΤΑΑ.....	33
1.5.4.2 Παραγωγή Διμερών.....	33
1.5.4.3 Παραγωγή διαιθυλαιθέρα ΔΕΕ/ Αφυδάτωση αιθανόλης.....	34
1.6 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	35
1.6.1 Ισορροπία φάσεων [25].....	35
1.6.2 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις [25].....	36
1.6.2.1 Soave Redlich Kwong (SRK, 1972).....	37
1.6.2.2 Peng Robinson (PR, 1976).....	37
1.6.3 Μοντέλα τοπικής σύστασης συντελεστή ενεργότητας.....	37
1.6.3.1 Η εξίσωση NRTL [25].....	37
1.6.3.2 Η εξίσωση UNIQUAC [25].....	38
1.6.4 Μέθοδος συνεισφοράς ομάδων-UNIFAC [25].....	39
1.6.5 Θερμοδυναμική στην Παραγωγή ΤΑΕΕ.....	40
1.7 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	42
1.7.1 Μηχανισμοί Χημικών Αντιδράσεων.....	42
1.7.1.1 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).....	42
1.7.1.2 Eley-Rideal (ER).....	42
1.7.1.3 Power Law (PL).....	43
1.7.2 Κινητική Σταθερά.....	43
1.7.3 Καταλύτης.....	44
1.7.3.1 Είδος & ενεργότητα καταλύτη.....	44
1.7.3.2 Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας στον καταλύτη.....	45
1.7.3.3 Απενεργοποίηση Καταλύτη.....	45
1.7.3.3.1 Παράγοντες απενεργοποίησης.....	45
1.7.3.3.2 Το νερό ως «δηλητήριο» στην παραγωγή του ΤΑΕΕ.....	46
1.7.3.4 Καταλυτικό packing στήλης Απόσταξης με χημική αντίδραση (RD).....	47
1.8 ΤΥΠΙΚΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΕΛΑΦΡΙΑΣ ΝΑΦΘΑΣ (LLCN) ΣΤΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΕΛΠΕ.....	48
1.9 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ (ΜΟΝΑΔΑ U-4900).....	51
2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ.....	55
2.1 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΤΟ ASPEN PLUS.....	55
2.2 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ.....	56
2.3 ΠΡΟΡΡΗΣΗ ΤΗΣ ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΑΥ ΑΠΟ ΔΥΑΔΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ.....	58

2.4	ΣΥΛΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ	58
2.5	ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	59
2.6	ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ (BINARY VLE)	61
2.6.1	Αποτελέσματα Ανάλυσης με παραμέτρους των βάσεων του Aspen Plus.....	62
2.6.2	Αποτελέσματα Ανάλυσης με προσαρμοσμένες παραμέτρους	64
2.6.3	Περιγραφή Ανάλυσης.....	65
2.6.3.1	Διαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/2Μ1Β=.....	65
2.6.3.2	Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ	65
2.6.3.3	Διαδικό σύστημα 2Μ2Β=/2Μ1Β=	66
2.6.3.4	Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2Μ1Β=	67
2.6.3.5	Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2Μ2Ρ=	69
2.6.3.6	Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC6	70
2.6.3.7	Διαδικό σύστημα ΕΤΒΕ/Η ₂ Ο	72
2.6.3.8	Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ΔΕΕ	73
2.6.3.9	Διαδικό σύστημα ΤΑΑ/Η ₂ Ο.....	75
2.6.3.10	Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ΣΥC-С5	78
2.6.3.11	Διαδικό σύστημα ηC5/1-С5=	79
2.6.3.12	Διαδικό σύστημα ηC5/ηC6	80
2.6.3.13	Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC3	81
2.6.3.14	Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC7	82
2.7	ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ (TERNARY VLE)	83
2.7.1	Αποτελέσματα Ανάλυσης με τις επιλεγμένες παραμέτρους	83
2.7.2	Περιγραφή Ανάλυσης.....	84
2.7.2.1	Τριαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο	84
2.7.2.2	Τριαδικό σύστημα 2Μ1Β=/ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ.....	85
2.7.2.3	Τριαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο/ηC6.....	86
2.7.2.4	Τριαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο/ηC7	87
2.7.2.5	Τριαδικό σύστημα ηC6/ΕΤΒΕ/ηC7	88
2.7.2.6	Τριαδικό σύστημα 1-С6=/ΕΤΒΕ/ηC7	89
2.7.2.7	Τριαδικό σύστημα ηC3/ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο.....	90
2.8	ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ (BINARY LLE).....	92
2.8.1	Αποτελέσματα Ανάλυσης με τις επιλεγμένες παραμέτρους	92
2.8.2	Περιγραφή Ανάλυσης.....	93
2.8.2.1	Διαδικό σύστημα iC5/Η ₂ Ο	93
2.8.2.2	Διαδικό σύστημα 1-С5=/Η ₂ Ο	93
2.8.2.3	Διαδικό σύστημα ΕΤΒΕ/Η ₂ Ο	93
2.8.2.4	Διαδικό σύστημα ΤΑΑ/Η ₂ Ο.....	93
2.8.2.5	Διαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/Η ₂ Ο	93
2.8.2.6	Διαδικό σύστημα 2Μ2Β=/Η ₂ Ο.....	93
2.8.2.7	Διαδικό σύστημα ΣΥC-С5/Η ₂ Ο.....	94
2.8.2.8	Διαδικό σύστημα 2Μ1Ρ=/Η ₂ Ο.....	94
2.8.2.9	Διαδικό σύστημα ηC6/Η ₂ Ο	94
2.8.2.10	Διαδικό σύστημα 1-С6=/Η ₂ Ο	94
2.9	ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ (TERNARY LLE)	95
2.9.1	Αποτελέσματα ανάλυσης με τις επιλεγμένες παραμέτρους	95
2.9.2	Περιγραφή ανάλυσης.....	96
2.9.2.1	Τριαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο	96
2.9.2.2	Τριαδικό σύστημα ηC4/ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο.....	97
2.9.2.3	Τριαδικό σύστημα ηC5/ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο.....	98
2.9.2.4	Τριαδικό σύστημα ηC6/ΤΑΑ/Η ₂ Ο	99
2.10	ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	101
3	ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ.....	102

3.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΤΟ ASPEN PLUS.....	102
3.2	ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ	103
3.3	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ.....	105
3.3.1	Αντιδράσεις Αιθεροποίησης & Ισομερισμού ισοαμυλενίων (Παραγωγή ΤΑΕΕ)	105
3.3.1.1	Kitchaiya & Datta (1995) [1]	105
3.3.1.2	Κινητική Zhang et al. (1997) [5]	105
3.3.1.3	Κινητική Linnekoski et al. (1997) [21]	106
3.3.1.4	Κινητική Linnekoski et al. (1998) [49]	107
3.3.1.5	Κινητική Linnekoski et al. (1999) [136]	108
3.3.1.6	Κινητική Oktar et al. (1999) [10]	109
3.3.1.7	Κινητική Bozga et al. (2008) [3]	110
3.3.1.8	Κινητική Aiouache & Goto (2003) [19]	110
3.3.1.9	Κινητική Boonthamtirawuti et al. (2009) [41]	111
3.3.1.10	Κινητική Gonzalez et al. (2012) [20]	111
3.3.1.11	Κινητική Zhao et al. (2015) [34]	112
3.3.1.12	Προτεινόμενη Κινητική.....	113
3.3.1.12.1	Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a	114
3.3.1.12.2	Σταθερές Ισορροπίας Αντίδρασης.....	116
3.3.1.12.3	Σταθερά Προσρόφησης Αιθανόλης.....	117
3.3.2	Αντίδραση Αιθεροποίησης του ισοβουτυλενίου (Παραγωγή ΕΤΒΕ)	119
3.3.3	Αντιδράσεις Αιθεροποίησης & Ισομερισμού C6 δραστικών ολεφινών (Παραγωγή ΤΗΕΕ).....	120
3.3.3.1	Κινητική Zhang et al. (1997) [26]	120
3.3.3.2	Κινητική Gonzalez et al. (2012) [20]	121
3.3.3.3	Προτεινόμενη Κινητική.....	122
3.3.3.3.1	Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a	122
3.3.3.3.2	Σταθερές Ισορροπίας Αντίδρασης.....	123
3.3.4	Αντίδραση Ενυδάτωσης Ισοαμυλενίων (Παραγωγή ΤΑΑ)	123
3.3.4.1	Κινητική Delion et al. (1987 [30].....	123
3.3.4.2	Κινητική Gonzalez et al (1997) [31]	123
3.3.4.3	Κινητική Linnekoski et al. (1998) [32]	125
3.3.4.4	Προτεινόμενη Κινητική.....	125
3.3.4.4.1	Σταθερές Ισορροπίας Αντίδρασης.....	126
3.3.4.4.2	Σταθερά Προσρόφησης Νερού.....	127
3.3.5	Αντίδραση Αφυδάτωσης Αιθανόλης (παραγωγής ΔΕΕ).....	128
3.3.5.1	Προτεινόμενη Κινητική.....	128
4	ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	129
4.1	ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ Κ-4901 (PR)	131
4.1.1	Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα	131
4.1.2	Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8	132
4.1.2.1	ΜΕΡΟΣ Ι. ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ PR-ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ CDTech	132
4.1.2.2	ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ PR - ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΔΙΟΥ (ΕΛΠΕ).....	134
4.1.3	Αποτελέσματα Προσομοίωσης	134
4.1.3.1	ΜΕΡΟΣ Ι. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ - ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ CDTech.....	134
4.1.3.1.1	Χρήση βιβλιογραφικών Κινητικών Παραμέτρων.....	134
4.1.3.1.2	Χρήση Προσαρμοσμένων Κινητικών Παραμέτρων	135
4.1.3.2	ΜΕΡΟΣ ΙΙ. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ - ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΔΙΟΥ (ΕΛΠΕ)	137
4.1.3.2.1	Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020	137
4.1.3.2.2	Δεδομένα Πεδίου: 17/06/2020	147
4.2	ΣΤΗΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ Ν-4903, Ν-4904 (RD)	149
4.2.1	Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα	150
4.2.2	Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8	151
4.2.2.1	Παράμετροι σύγκλισης της στήλης RadFrac.....	151

4.2.2.2	Είδος Κινητικής & Αντιδράσεις	151
4.2.2.3	Θεωρητικές Βαθμίδες Ισορροπίας και Βαθμός απόδοσης	152
4.2.2.3.1	ΜΕΡΟΣ Ι. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ CDTech	153
4.2.2.3.2	ΜΕΡΟΣ ΙΙ. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΔΙΟΥ (ΕΛΠΕ)	153
4.2.3	Αποτελέσματα Προσομοίωσης	155
4.2.3.1	ΜΕΡΟΣ Ι. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ - ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ CDTech	155
4.2.3.2	ΜΕΡΟΣ ΙΙ. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΔΙΟΥ (ΕΛΠΕ)	157
4.2.3.2.1	Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020	157
4.2.3.2.2	Δεδομένα Πεδίου: 17/05/2020	171
4.3	ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ K-4902 (FR)	173
4.3.1	Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα	173
4.3.2	Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8	174
4.3.3	Αποτελέσματα Προσομοίωσης	175
4.3.3.1	Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020	175
4.3.3.2	Δεδομένα Πεδίου: 17/06/2020	177
4.4	ΣΤΗΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ N-4905 (ΕΤΟΗ EXTR)	178
4.4.1	Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα	178
4.4.2	Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8	179
4.4.3	Αποτελέσματα Προσομοίωσης	179
4.4.3.1	Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020	179
4.4.3.2	Δεδομένα Πεδίου: 17/06/2020	183
4.4.4	Ανάλυση Ευαισθησίας - Ποσοστό Αιθανόλης στον διαλύτη	184
4.4.5	Ανακύκλωση Νερού Πυθμένα της στήλης ΕΤΟΗ FR	186
4.5	ΣΤΗΛΗ ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ/ΝΕΡΟΥ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (ΕΤΟΗ FR)	187
4.5.1	Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα	187
4.5.2	Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8	188
4.5.3	Αποτελέσματα Προσομοίωσης	189
4.5.3.1	Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020	189
4.5.3.2	Δεδομένα Πεδίου: 17/06/2020	189
4.6	ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	190
4.6.1	Λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια στη τροφοδοσία του PR	190
4.6.1.1	Μετατροπή Αντίδρασης	191
4.6.1.2	Ροή Μάζας προϊόντων	194
4.6.1.3	Στήλη Απόσταξης με Χημική Αντίδραση, N-4903/N-4904 (RD)	195
4.6.2	Λόγος αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	197
4.6.2.1	Μετατροπή Αντίδρασης στη στήλη RD	197
4.6.2.2	Καθαρότητα συστατικών στο Προϊόν Πυθμένα της στήλης RD	197
4.6.2.3	Προφίλ Συγκεντρώσεων Αιθανόλης & ΤΑΕΕ στη στήλη RD	198
4.6.2.4	Φορτίο Αναβραστήρα της στήλης RD	199
4.6.3	Πίεση λειτουργίας στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	200
4.6.3.1	Μετατροπή Αντίδρασης στη στήλη RD	200
4.6.3.2	Καθαρότητα συστατικών στο Προϊόν Πυθμένα της στήλης RD	200
4.6.3.3	Θερμοκρασιακό Προφίλ στη στήλη RD	201
4.6.4	Πλευρική τροφοδοσία Αιθανόλης στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	202
4.6.5	Περιεκτικότητα νερού στη τροφοδοσία της αιθανόλης	204
4.6.5.1	Μετατροπή αντίδρασης	204
4.6.5.2	Καθαρότητα συστατικών στο προϊόν πυθμένα	204
4.6.5.3	Καθαρότητα αιθανόλης στο απόσταγμα της στήλης (ΕΤΟΗ FR)	205
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	206
6	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	209
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	211
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	217

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΕΛΠΕ	217
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΑΝΤΟΙΝΕ	221
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ. ΕΙΔΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ (DIPPR).....	222
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	223
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ (UNIQUAC-SRK, NRTL-SRK)	226
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI. ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ & ΝΕΡΟΥ	230
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII. ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΕΝΘΑΛΠΙΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ, ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ & ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ	231
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VIII. ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ NRTL-SRK.....	232
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΧ. ΔΥΑΔΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ	236
UNIQUAC-SRK	236
NRTL-RK.....	283

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι σύγχρονοι βενζινοκινητήρες απαιτούν υψηλής ποιότητας καύσιμα για τη βέλτιστη και αποδοτικότερη λειτουργία τους. Οξυγονούχες ενώσεις όπως αλκοόλες και αιθέρες χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά ως υποκατάστατα του τοξικού μολύβδου για τη βελτίωση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης. Οι πετρελαϊκές εταιρείες στρέφονται προς τη παραγωγή οξυγονωμένων αιθέρων λόγω της χαμηλότερης τάσης ατμών τους, και του μη υδρόφιλου χαρακτήρα τους σε σύγκριση με άλλα πρόσθετα. Η παγκόσμια στροφή προς φιλικότερα προς το περιβάλλον καύσιμα και η υποχρέωση της συμπερίληψης ποσοστού βιοκαυσίμων στο μίγμα βενζινών οδηγεί επιπρόσθετα στη χρήση αιθέρων οι οποίοι δύνανται να παραχθούν από αιθανόλη βιολογικής προέλευσης, τη βιοαιθανόλη. Στο πλαίσιο αυτό, το διυλιστήριο ΕΛΠΕ του Ασπροπύργου μετέβαλλε την υφιστάμενη μονάδα παραγωγής μέθυλο-τριτοταγούς αμυλαιθέρα (TAME) που παράγεται με χρήση μεθανόλης, προς παραγωγή αίθυλο-τριτοταγούς-αμυλαιθέρα (TAEΕ) που παράγεται με χρήση βιοαιθανόλης. Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η δημιουργία προσομοίωσης για τη διεργασία παραγωγής TAEΕ της υφιστάμενη μονάδας του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ στο υπολογιστικό περιβάλλον Aspen Plus. Η προσομοίωση αποτελεί εργαλείο για τη μελέτη της επίδρασης των μεταβολών διαφόρων λειτουργικών παραμέτρων στην παραγωγικότητα των προϊόντων.

Αρχικά, για την ακριβή προσομοίωση της διεργασίας απαραίτητη είναι η επιλογή κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου. Για την περιγραφή της μη-ιδανικότητας της υγρής φάσης επιλέγεται η χρήση μοντέλου συντελεστή ενεργότητας (UNIQUAC & NRTL) ενώ λόγω των υψηλών πιέσεων που συναντώνται σε διάφορα σημεία της διεργασίας επιλέγεται η χρήση κυβικής καταστατικής εξίσωσης (SRK) για την ατμώδη φάση. Οι δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης των μοντέλων που διατίθενται στις βάσεις δεδομένων του Aspen Plus αξιολογούνται σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού και γίνεται προσαρμογή των παραμέτρων όπου απαιτείται. Τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης για τα δυαδικά συστήματα ατμού-υγρού ύστερα από την αντικατάσταση των παραμέτρων από τις προσαρμοσμένες –ενδεικτικά για το μοντέλο Uniquac-SRK- ανέρχονται σε $\% \overline{AARD} P = 1.6$ έναντι $\overline{AARD} P = 2.6$ προ προσαρμογής, και τα μέσα σφάλματα σύστασης ατμώδους φάσης σε $\overline{100\Delta y} = 1.8$. Για τριαδικά συστήματα ατμού-υγρού τα μέσα σφάλματα με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους ανέρχονται σε $\% \overline{AARD} P = 7.5$ και $\overline{100\Delta y} = 1.9$. Για τα δυαδικά συστήματα υγρού-υγρού τα μέσα σφάλματα σύστασης στην υδατική φάση ανέρχονται σε $\overline{100\Delta x_{1,aqueous}} = 0.26$ και για τα τριαδικά συστήματα υγρού-υγρού σε $\% \overline{AARD}_{x_{1,aqueous}} = 35\%$ (όπου 1 το συστατικό σε ίχνη). Τα αποτελέσματα δεν αναδεικνύουν την υπεροχή κάποιου μοντέλου για την ισορροπία ατμού-υγρού, ενώ στην ισορροπία υγρού-υγρού η Uniquac –SRK είναι ελαφρώς ευνοϊκότερη. Τα παραπάνω οδηγούν στην ανάπτυξη της προσομοίωσης και με τα δύο μοντέλα και στην εκ των υστέρων ανάδειξη υπερέχοντος μοντέλου. Επιπλέον εξετάζεται η ακρίβεια πρόρρησης της τάσης ατμών των καθαρών συστατικών από την εκτεταμένη εξίσωση Antoine.

Στους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης οι αντιδράσεις περιορίζονται κινητικά. Μελετώνται οι εξώθερμες αντιδράσεις αιθεροποίησης των τριτοταγών ολεφινών που περιέχονται στη νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης, η αντίδραση ισομερισμού των ισοαμυλενίων και οι αντιδράσεις προς παραπροϊόντα, δηλαδή η αφυδάτωση της αιθανόλης και η ενυδάτωση του ισοαμυλενίου 2-μεθυλβουτ-2-ενίου (2M2B). Ο μηχανισμός που χρησιμοποιείται είναι ο Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) με βραδύτερο στάδιο την επιφανειακή αντίδραση στον καταλύτη και αγνοώντας τα φαινόμενα διάχυσης στους πόρους λόγω των μικρών σωματιδίων του καταλύτη. Η

ενέργεια ενεργοποίησης, η σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων, η σταθερά προσρόφησης αιθανόλης και νερού εφαρμόζονται όπως λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία, ενώ ο προεκθετικός παράγοντας της κινητικής σταθεράς προσαρμόζεται στα δεδομένα του διυλιστηρίου. Το σχετικό σφάλμα προσέγγισης της μετατροπής των ισοαμυλενίων μειώθηκε ενδεικτικά από ~ 37% σε ~ 3%, με χρήση του μοντέλου Uniquac-SRK

Αρχικά προσομοιώνεται το τμήμα της αντίδρασης χρησιμοποιώντας δεδομένα από το ισοζύγιο μάζας της μονάδας με τις βιβλιογραφικές σταθερές και με προσαρμογή σε αυτά τα δεδομένα. Ωστόσο, η προσαρμογή αυτή δεν προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια τα πραγματικά δεδομένα του διυλιστηρίου. Ως εκ τούτου, οι προεκθετικοί παράγοντες των αντιδράσεων προσαρμόζονται στα δεδομένα του διυλιστηρίου με τη συνολική μετατροπή ισοαμυλενίων να ανέρχεται σε 83.4 % (Uniquac-SRK) και 83.6% (NRTL-SRK), έναντι του 84.5% που είναι το δεδομένο του διυλιστηρίου. Το θερμοκρασιακό προφίλ των αδιαβατικών αντιδραστήρων προβλέπεται με μικρότερη ακρίβεια από την Uniquac-SRK. Για την προσομοίωση της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση θεωρείται κατανομή βαθμών αποδόσεων κατά μήκος της προκειμένου να προκύπτουν ακριβή αποτελέσματα προφίλ συγκεντρώσεων και θερμοκρασίας. Η Uniquac-SRK παρέχει λιγότερο ακριβή αποτελέσματα μόνο για τη θερμοκρασία κορυφής και πυθμένα της στήλης. Στις στήλες εκχύλισης και κλασμάτωσης αιθανόλης-νερού, η Uniquac-SRK παρέχει ελαφρώς καλύτερη πρόβλεψη διαχωρισμού. Συνεπώς, το NRTL-SRK είναι το καταλληλότερο μοντέλο για την προσομοίωση καθώς παρέχει ταυτόχρονα αξιόπιστα αποτελέσματα θερμοκρασιών και συστάσεων για το τμήμα της αντίδρασης. Το μοντέλο που δημιουργήθηκε και οι παράμετροι που υπολογίσθηκαν επιβεβαιώνονται με τα αποτελέσματα προσομοίωσης και σε άλλη διυλιστηριακή ημέρα.

Στη συνέχεια, διεξάγεται παραμετρική ανάλυση με έλεγχο της επίδρασης που ασκούν οι εφαρμοζόμενες μεταβολές κυρίως στην παραγωγικότητα των προϊόντων. Μία αύξηση του λόγου mole αιθανόλη/ισοαμυλένια στην αρχική τροφοδοσία κατά 0.4 μονάδες προκαλεί έως και 10% αύξηση της συνολικής μετατροπής ισοαμυλενίων. Ωστόσο, η αύξηση αυτή προκαλεί σημαντική αύξηση του φορτίου αναβραστήρα της στήλης έως και 6.5%. Παράλληλα, παρατηρείται μείωση της παραγωγικότητας των αιθέρων THEE, του DEE και της TAA στον αρχικό αντιδραστήρα. Αύξηση του λόγου αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση, προκαλεί αύξηση της μετατροπής των ισοαμυλενίων με μειούμενο ρυθμό, βελτίωση του διαχωρισμού του βαρέος κλάσματος των C5 υδρογονανθράκων και σημαντική αύξηση του φορτίου αναβραστήρα. Συγκεκριμένα, αύξηση του λόγου αναρροής κατά 30% προκαλεί έως και 30% αύξηση του φορτίου αναβραστήρα (γραμμική συσχέτιση). Η μείωση της πίεσης λειτουργίας της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) εμφανίζεται να δρα ευνοϊκά για την μετατροπή των ισοαμυλενίων και η παροχή στη στήλη πλευρικής τροφοδοσίας φρέσκιας αιθανόλης οδηγεί σε γραμμική αύξηση της μετατροπής των ισοαμυλενίων στη στήλη (RD), μείωση της στον τελικό αντιδραστήρα (FR) και συνολική αύξηση της σε στήλη (RD) και αντιδραστήρα (FR). Τέλος, Η αύξηση της περιεκτικότητας του νερού στην αιθανόλη τροφοδοσίας προκαλεί μικρή αύξηση της μετατροπής των ισοαμυλενίων στον αρχικό αντιδραστήρα, που οφείλεται στην κατανάλωση του ισοαμυλενίου προς παραγωγή της TAA, μέσω ενυδάτωσης. Η παραγωγικότητα σε TAAE μειώνεται ελαφρώς. Επιπλέον, ποσοστό νερού στην αιθανόλη τροφοδοσίας ίσο με ~0.6% δίνει μέγιστη καθαρότητα αιθανόλης στη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης-νερού.

ABSTRACT

Modern gasoline engines require fuel of high quality for optimal and more efficient operation. Oxygenates, such as alcohols and ethers, are used effectively as substitutes of toxic lead, as octane enhancers for gasoline. Oil companies are turning to the production of oxygenated ethers due to their lower vapor pressure and their non-hydrophilic nature in comparison with other additives. This global transition to environmentally friendly fuels and the regulation regarding inclusion of biofuels in gasoline mixtures, leads to use of ethers, which could be potentially produced by organically generated ethanol, known as bioethanol. In this context, HELPE refinery of Aspropyrgos altered the existing unit of tert-methyl amyl ether (TAME) synthesis which uses methanol, to the production of ethyl tertiary amyl ether (TAEE) which uses bioethanol. The purpose of this diploma thesis is to create a simulation for TAEE production process of the HELPE refinery's existing unit, using Aspen Plus Software. This simulation can be later used for studying the effect that various operational parameters have on process' productivity.

Initially, the selection of a suitable thermodynamic model is of a great importance for the precise simulation of the process. An activity coefficient model is used for the description of the non-ideal liquid phase, and a Cubic Equation of State (SRK) is used for the vapor phase, due to high pressures that occur in different stages of the process. The binary interaction parameters that are available in Aspen Plus databases are evaluated in comparison with experimental vapor-liquid data and regression was performed where needed. Analysis with regressed parameters in binary mixtures of vapor-liquid equilibrium resulted in the following mean deviations for predicted values of compositions $\overline{100\Delta y} = 1.8$, of pressures $\% \overline{AARD} P = 1.6$ while the error before regression for predicted pressure is $\% \overline{AARD} P = 2.6$. Analysis of ternary mixtures of vapor-liquid equilibrium with regressed parameters resulted in $\% \overline{AARD} P = 7.5$ and $\overline{100\Delta y} = 1.9$. Moreover analysis of liquid-liquid equilibrium resulted in $\overline{100\Delta x_{1, \text{aqueous}}} = 0.26$ for binary mixtures and in $\% \overline{AARD}_{x_{1, \text{aqueous}}} = 35$ for ternary mixtures (where 1 is the component in traces in the mentioned phase). None of the models was proved to be better in vapor-liquid equilibrium analysis, while Uniquac-SRK was slightly better for the liquid-liquid equilibrium. Moreover, the precision of extended Antoine equation was tested for calculation of pure components' vapor pressure.

Reactions in bed reactors are restricted kinetically. The following exothermic reactions are studied: etherification reactions of tertiary olefins contained in FCC naphtha, the Isomerisation reaction of isoamylenes and the secondary reactions, namely alcohol dehydration and 2-methyl-2-butene (2M2B=) hydration using Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) mechanism, with surface reaction being the rate determining step and with neglected mass transfer phenomena due to small catalytic particle size. Activation energy, equilibrium constants, adsorption constants for ethanol and water are applied as taken from literature while the preexponential factor of the kinetic constant is fitted to field data of the refinery. The relative deviation of isoamylenes conversion prediction decreased from ~37% to ~3% with fitted factor, using Uniquac-SRK.

Initially, the reaction compartment is simulated using data from the unit's mass balance with literature constants and with fitting to these data. However, the regression does not predict precisely the field data. Thus, preexponential factors were fitted to field data resulting in an 83.4% conversion of isoamylenes using Uniquac-SRK and 83.6% using NRTL-SRK, while the real conversion was 84.5%. Uniquac-SRK provides less precise results for temperature profile of adiabatic reactors. A tray efficiency distribution was assumed for the interpretation of reactive distillation column in order to reproduce temperature and composition profiles similar to the real data. Uniquac-SRK provides less precise

temperature results only for the top and the bottom of RD column. However, Uniquac-SRK performs better for ethanol extraction and ethanol fractionation column. All in all, NRTL-SRK was the most appropriate model because both composition and temperature results are in good agreement with field data especially for reaction part of the process.

The aforementioned results confirmed the accuracy of the simulation, especially regarding composition profiles, allowing the use of the model for the interpretation of additional field data. The results indicated 82.8% conversion of isoamylenes using Uniquac-SRK and 82.6% using NRTL-SRK, while the real conversion was 81.1%.

Sensitivity analysis was performed testing the productivity fluctuation of the process. An increase in ethanol/isoamylene ratio equal to 0.4 results in 10% increase of process total conversion. However, this increase has an important impact on reactive distillation reboiler's heat duty, with a growth up to 6.5%. Moreover, the increase in ethanol/isoamylene ratio causes decrease of THEE, TAA and DEE productivity in the primary reactor. Additionally, an raise of reactive distillation's reflux ratio causes an increase in isoamylenes' conversion with decreasing rate, enhances the separation of heavy C5's and results in an increase of reboiler's heat duty. Lowering the pressure of reactive distillation seems to be favorable for the isoamylenes conversion. Furthermore, side feed in the column of fresh ethanol results in a linear increase of isoamylenes conversion in the column, in a decrease in the finishing reactor and in an overall increase. Except for the parameters mentioned above, the water content in ethanol feed was also tested. It was concluded that a raise in water content resulted in higher TAA productivity and consequently a slight increase in isoamylenes conversions was observed in the primary reactor. TAAE productivity reduced slightly. A water content equal to 0.6% resulted in a maximum purity of ethanol in the distillate stream of ethanol fractionation column.

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες τριτοταγών αιθέρων.....	26
Πίνακας 1.2: Τυπική τροφοδοσία ελαφριάς νάφθας LLCN στο διυλιστήριο των ΕΛΠΕ (20/05/2020-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ ..	49
Πίνακας 2.1: Πειραματική τάση ατμών για 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο και υπολογιζόμενη τάση ατμών από την Extended Antoine για το 2-μέθυλ-1-νονένιο	56
Πίνακας 2.2: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα AARD % τάσης ατμών καθαρών συστατικών	57
Πίνακας 2.3: Εξεταζόμενα δυαδικά συστήματα ισορροπίας ατμού-υγρού	61
Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	62
Πίνακας 2.5: Αποτελέσματα Ανάλυσης προσαρμογής παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε δυαδικά συστήματα ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK.....	64
Πίνακας 2.6: Αποτελέσματα ανάλυσης δυαδικού συστήματος ETOH/2M1B= με προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης (T dependent & T independent) για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK.	69
Πίνακας 2.7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ETOH/2M1B= για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK.....	69
Πίνακας 2.8: Αποτελέσματα ανάλυσης δυαδικού συστήματος ETOH/nC6 με προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης (T dependent & T independent) για το μοντέλο Uniquac-SRK	72
Πίνακας 2.9: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ETOH/nC6 για το μοντέλο Uniquac-SRK	72
Πίνακας 2.10: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ETBE/H ₂ O για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	73
Πίνακας 2.11: Αποτελέσματα ανάλυσης δυαδικού συστήματος TAA/H ₂ O με προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης (T dependent & T independent) για το μοντέλο NRTL-SRK.	77
Πίνακας 2.12: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος TAA/H ₂ O για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	77
Πίνακας 2.13: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ETOH/CYC-C5 για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK.....	78
Πίνακας 2.14: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος nC5/1-C5= για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK.....	79
Πίνακας 2.15: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος nC5/nC6 για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	80
Πίνακας 2.16: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ETOH/nC3 για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	81
Πίνακας 2.17: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ETOH/nC7 για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	82
Πίνακας 2.18: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών τριαδικών συστημάτων ισορροπίας ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	83
Πίνακας 2.19: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών δυαδικών συστημάτων ισορροπίας υγρού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	92
Πίνακας 2.20: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών τριαδικών συστημάτων ισορροπίας υγρού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK	95
Πίνακας 3.1:Χημικές αντιδράσεις στη προσομοίωση στο Aspen Plus.....	104
Πίνακας 3.2: Μηχανισμός αντιδράσεων αιθεροποίησης και ισομερισμού των ισοαμυλενίων για τα μοντέλα LHHW & PL (Zhang et al. (1997) [5])	106
Πίνακας 3.3: Μηχανισμός αντιδράσεων αιθεροποίησης και ισομερισμού των ισοαμυλενίων για τα μοντέλα LHHW, ER,PL (Linnekoski et al. (1997) [21])	107
Πίνακας 3.4: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο LHHW (Linnekoski et al. (1998) [49]).....	108
Πίνακας 3.5: Μηχανισμός Αντίδρασης για το τροποποιημένο μοντέλο ER (Linnekoski et al. (1999) [136])	109
Πίνακας 3.6: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο PL σύμφωνα με τους Oktar et al. (1997) [10]	110
Πίνακας 3.7: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο PL (Bozga et al. (2008) [3])	110
Πίνακας 3.8: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο LHHW σύμφωνα με τους Aïouache & Goto (2003) [46]	111
Πίνακας 3.9: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο LHHW (Gonzalez et al. (2012) [20]).....	112

Πίνακας 3.10: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο PL σύμφωνα με τους Zhao et al. (2015) [34].....	112
Πίνακας 3.11: Επιλεγμένα κινητικά μοντέλα και σταθερές, καθώς και σταθερές ισορροπίας αντίδρασης και προσρόφησης για την προσομοίωση στο Aspen Plus. Αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερισμού ισοαμυλενίων.	114
Πίνακας 3.12: Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (~ KJ/mol) αντίδρασης αιθεροποίησης και ισομερισμού των ισοαμυλενίων από διαφορετικές πηγές.	115
Πίνακας 3.13: Επιλεγμένο κινητικό μοντέλα και κινητικές σταθερές, καθώς και σταθερές ισορροπίας αντίδρασης και προσρόφησης για την προσομοίωση στο Aspen Plus. Αντίδραση αιθεροποίησης ισοβουτυλενίου..	119
Πίνακας 3.14: Μηχανισμός αντιδράσεων αιθεροποίησης και ισομερισμού των C6 δραστικών ολεφινών για τα μοντέλα LHHW & PL (Zhang et al. (1997) [5])	121
Πίνακας 3.15: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο LHHW (Gonzalez et al. (2012) [20]).....	122
Πίνακας 3.16: Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (~ KJ/mol) αντίδρασης αιθεροποίησης των C6 δραστικών ολεφινών για το μοντέλο LHHW.....	122
Πίνακας 3.17: Μηχανισμός Αντίδρασης Ενυδάτωσης 2M2B= για τα μοντέλα PL, ER, LHHW, τροποποιημένο LHHW (Gonzalez et al. (1997) [31]	124
Πίνακας 3.18: Μηχανισμός Αντίδρασης ενυδάτωσης ισοαμυλενίου για το μοντέλο LHHW σύμφωνα με τους Linnekoski et al. (1998) [32]	125
Πίνακας 3.19: Επιλεγμένα κινητικά μοντέλα και σταθερές, καθώς και σταθερές ισορροπίας αντίδρασης και προσρόφησης για την προσομοίωση στο Aspen Plus. Αντίδραση ενυδάτωσης ισοαμυλενίου 2M2B=.....	126
Πίνακας 3.20: Μηχανισμός Αντίδρασης αφυδάτωσης αιθανόλης για το μοντέλο LHHW σύμφωνα με τους Kiviranta et al. (1998) [8].	128
Πίνακας 4.1: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά αδιαβατικών αντιδραστήρων (PR, FR).....	132
Πίνακας 4.2: Τροφοδοσία (%κ.β περιεκτικότητα) LLCN σύμφωνα με την προσομοίωση της CDTech και συστατικά της παρούσας προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ Ι.).....	133
Πίνακας 4.3: Προεκθετικός παράγοντας κινητικής σταθεράς Arrhenius για τις αντιδράσεις της προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ Ι.). Περιλαμβάνονται τιμές βιβλιογραφίας και προσαρμοσμένες τιμές για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.....	136
Πίνακας 4.4: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK , (iii) NRTL-SRK με χρήση βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων.....	139
Πίνακας 4.5 Προεκθετικός παράγοντας κινητικής σταθεράς Arrhenius για τις αντιδράσεις της προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Περιλαμβάνονται τιμές βιβλιογραφίας και προσαρμοσμένες τιμές για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.....	140
Πίνακας 4.6: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK , (iii) NRTL-SRK με χρήση προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων.....	141
Πίνακας 4.7: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα μεταξύ προβλεπόμενης από την εξίσωση DIPPR και πειραματικής τιμής για την ειδική θερμότητα καθαρών συστατικών της τροφοδοσίας LLCN	143
Πίνακας 4.8: Ειδική θερμότητα μίγματος CP_{MIX} υπολογιζόμενη ως (i) ιδανική $CP_{MIX}(id)$ (ii) “CPMX” από τον προσομοιωτή Aspen για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK για τις θερμοκρασίες $T_{IN,PR}$, $T_{out,PR}$, $T_{mean,PR}$. Καταγράφεται επίσης η περίσσεια ειδικής θερμότητας υπολογιζόμενη από τη διαφορά των (i), (ii)	144
Πίνακας 4.9 : Θερμοκρασία εξόδου του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα, όπως υπολογίζεται από το ισοζύγιο ενέργειας (4.22) με χρήση της ειδικής θερμότητας (i) “CPMX” του Aspen Plus V8.8 (ii) $CP_{mix}(id)$. Περιλαμβάνεται απόλυτο σφάλμα μεταξύ υπολογιζόμενης και πραγματικής τιμής για τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) στις 20/05/2020	146
Πίνακας 4.10: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK , (iii) NRTL-SRK με χρήση προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων.....	147
Πίνακας 4.11: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της στήλης N-4903	150
Πίνακας 4.12: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της στήλης N-4904	150
Πίνακας 4.13: Αντιδράσεις στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD), είδος αντιδράσεων και θερμοδυναμικές και κινητικές παράμετροι.....	152
Πίνακας 4.14 : Στάδια – Βαθμίδες στην στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ Ι.)	153
Πίνακας 4.15: Πραγματικοί δίσκοι στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD).....	153

Πίνακας 4.16: Σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.).....	154
Πίνακας 4.17 : Στάδια – Βαθμίδες στην στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης στη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.).....	154
Πίνακας 4.18: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με το μοντέλο Uniquac-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης	159
Πίνακας 4.19: Σημείο υγροποίησης T_D μίγματος κορυφής και σημείο φυσαλίδας T_B μίγματος πυθμένα για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) υπολογισμένα με το μοντέλο Uniquac-SRK και με σύσταση δοσμένη (i) από τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) από τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου για τις 20/05/2020	162
Πίνακας 4.20: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με το μοντέλο NRTL-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης.....	165
Πίνακας 4.21: Σημείο υγροποίησης T_D μίγματος κορυφής και σημείο φυσαλίδας T_B μίγματος πυθμένα για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) υπολογισμένα με το μοντέλο NRTL-SRK και με σύσταση δοσμένη (i) από τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) από τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου για τις 20/05/2020	167
Πίνακας 4.22: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης στη στήλη (Case Study 3).....	170
Πίνακας 4.23: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης στη στήλη (Case Study 3) που προκύπτει από τις 20/05/2020.....	172
Πίνακας 4.24: Μαζική ροή (tn/h) υπολείμματος στήλης εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR σύμφωνα με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και υπολογιζόμενη μαζική ροή εξόδου του τελικού αντιδραστήρα (FR) της προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.) σύμφωνα με τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK.....	175
Πίνακας 4.25: Μαζική ροή (tn/h) υπολείμματος στήλης εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR σύμφωνα με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 και υπολογιζόμενη μαζική ροή εξόδου του τελικού αντιδραστήρα (FR) της προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.) σύμφωνα με τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK.....	177
Πίνακας 4.26: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR).....	178
Πίνακας 4.27: Συστατικά κλειδιά στη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.) της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR)	179
Πίνακας 4.28: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων στην έξοδο του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK , (iii) NRTL-SRK. Για τον υπολογισμό της μετατροπής χρησιμοποιούνται οι συστάσεις του C5 raffinate της στήλης εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR.....	182
Πίνακας 4.29: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων στην έξοδο του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK , (iii) NRTL-SRK. Για τον υπολογισμό της μετατροπής χρησιμοποιούνται οι συστάσεις του C5 raffinate της στήλης εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR.....	183
Πίνακας 4.30 : Μαζική ροή (kg/h) υπολείμματος στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR) για διαφορετικές καθαρότητες νερού στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη (100%, 92%, 15%) υπολογιζόμενη με τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK.	185
Πίνακας 4.31: Μαζική ροή (kg/hr) αιθανόλης και νερού στον πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR) υπό μεταβαλλόμενη καθαρότητα νερού (100%, 92%, 85%) στο διαλύτη εκχύλισης της στήλης εκχύλισης (ΕΤΟΗ EXTR).....	186
Πίνακας 4.32: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR)	188
Πίνακας 4.33: Περιεκτικότητα % κ.β βασικών συστατικών αποστάγματος και πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR) βάσει προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK, για τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) στις 20/05/2020	189
Πίνακας 4.34: Περιεκτικότητα % κ.β βασικών συστατικών αποστάγματος και πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR) βάσει προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK, για τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) στις 17/06/2020	189

Πίνακας 4.35: Εναλλακτικό σενάριο τροφοδοσίας αιθανόλης στη διεργασία της μονάδας για επίτευξη ίδιας μετατροπής _Α	203
Πίνακας I.1:(α) Ισοζύγιο Μάζας (β) λειτουργικά δεδομένα για τη μονάδα παραγωγής ΤΑΕΕ σύμφωνα με δεδομένα πεδίου του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ για τις 20/05/2020.....	217
Πίνακας I.2:(α) Ισοζύγιο Μάζας (β) λειτουργικά δεδομένα για τη μονάδα παραγωγής ΤΑΕΕ σύμφωνα με δεδομένα πεδίου του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ για τις 17/06/2020.....	219
Πίνακας III.1: Ειδικές θερμότητες καθαρών συστατικών (~J/kg-K) συναρτήσει των θερμοκρασιών T=52.1 οC, T=59.45οC, T=66.8οC όπως υπολογίζονται από την εξίσωση DIPPR του Aspen.....	223
Πίνακας IV.1: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK.....	224
Πίνακας IV.2: Αποτελέσματα Ανάλυσης προσαρμογής παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε δυαδικά συστήματα ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK.....	226
Πίνακας VI.1: Συντελεστές της συσχέτισης $\ln K = A + B/T + C \ln T + DT$ για τις σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων και προσρόφησης αιθανόλης & νερού.....	231
Πίνακας VI.2: Συντελεστές της συσχέτισης $\ln(1/K) = A + B/T + C \ln T + DT$ για τις σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων.....	231
Πίνακας VII.1: Πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης ΔH_{vap} , σχηματισμού αέριας κατάστασης $\Delta H_{\text{f.gas}}$ και υγρής κατάστασης $\Delta H_{\text{f.liq}}$ για τα αντιδρώντα και προϊόντα του συστήματος αντιδράσεων της διεργασίας.....	232
Πίνακας VII.2: Πρότυπη ενθαλπία αντιδράσεων συστήματος για την εφαρμογή του ισοζυγίου ενέργειας (4.22).....	232
Πίνακας IX.1: Επιλεγμένες δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο Uniquac-SRK.....	237
Πίνακας IX.2: Επιλεγμένες δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο NRTL-SRK.....	284

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAEΕ/ 2M1B= σε P=0.87 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [37] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank NISTV88 NIST-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK 65
- Σχήμα 2.2 : Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ TAEΕ σε P=1.0133 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [35] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank NISTV88 NIST-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK. 66
- Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα 2M1B=/ 2M2B= σε P=0.9906 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [55] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank APV88 VLES για Uniquac-SRK & NRTL-SRK (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές). 67
- Σχήμα 2.4: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ 2M1B= σε P=0.87 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [37] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac για Uniquac-SRK & NRTL-SRK (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές). 68
- Σχήμα 2.5: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ 2M2P= σε T=383.2 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [68] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK. 70
- Σχήμα 2.6: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/nC6 σε P=1.013 bar. (α) Σύγκριση στα πειραματικά σημεία των Sinor et al. (1960) [70] & Kudryavtseva et al. (1963) [73] (β) πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK 70
- Σχήμα 2.7: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/nC6 σε P=1.0133 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK με παραμέτρους των databank APV88 VLE-RK (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές). (α) θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι με προσαρμογή στα πειραματικά των Kudryavtseva et al. [73] (β) θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι με προσαρμογή σε ισοβαρή και ισοθερμοκρασιακά δεδομένα εύρους T:308-351 K [71]–[73]. 72
- Σχήμα 2.8: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETBE/H₂O σε T=313.15 K bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [81] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα (α) Uniquac-SRK, (β) NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac για Uniquac-SRK & NRTL-SRK και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα LLE. 73
- Σχήμα 2.9: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ DEE σε P=6.023 bar (Moeller et al.) [108]. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank AV88 VLE-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK 74
- Σχήμα 2.10: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ DEE σε P=1,0132 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης από δύο πειραματικά σετ διαφορετικών πειραματιστών (Borisova et al. (1982) [20], Kireev et al. (1934) [21])..... 74
- Σχήμα 2.11: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ DEE σε T=323.13 K (Nagai et al.) (1935)[83]. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank AV88 VLE-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK 75
- Σχήμα 2.12: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/H₂O σε (α) P=1,0132 bar, (β) T=298.3. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες) και πρόβλεψη

	ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank APV88 LLE-ASPEN για την Uniquac-SRK και APV88 VLE-RK για την NRTL-SRK.	76
Σχήμα 2.13:	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/H ₂ O σε (α) P=1.0132 bar, (β) T=298.3 K Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης (κουκκίδες) [84], πρόβλεψη ισορροπίας με το μοντέλο NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές).	77
Σχήμα 2.14:	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/CYC-C5 σε (A) T=32.4 K και (B) T=373.4 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [56] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank NISTV88 NIST-RK και με μέσω του μοντέλου πρόβλεψης Unifac αντίστοιχα (συνεχείς γραμμές) και με προσαρμοσμένες θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους (διακεκομμένες γραμμές)	78
Σχήμα 2.15:	Διάγραμμα σχετικού σφάλματος πίεσης (% ARD P) συναρτήσεται διαφόρων συστάσεων x nC5 για το μίγμα nC5/1-C5= . Περιλαμβάνονται σφάλματα πρόβλεψης με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (μαύρες ράβδοι) και με προσαρμοσμένες παραμέτρους (μπλε ράβδοι). (A)Uniquac-SRK, (B) NRTL-SRK ...	79
Σχήμα 2.16:	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα nC5/nC6 σε T=298.14 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK (συνεχείς γραμμές) & ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές). (A) Uniquac-SRK, (B) NRTL-SRK	80
Σχήμα 2.17:	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/nC3 σε T=324,99 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [99] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή (διακεκομμένες γραμμές).....	81
Σχήμα 2.18:	Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/nC7 σε P=1.0132 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [102] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK (συνεχείς γραμμές)και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα για την Uniquac-SRK (διακεκομμένες γραμμές)	82
Σχήμα 2.19:	Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος TAEE/ETOH/H ₂ O. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα Uniquac-RK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-RK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεται της πειραματικής σύστασης. (A) y_{ETOH} , (B) y_{TAEE} , (Γ) $y_{\text{H}_2\text{O}}$	84
Σχήμα 2.20:	Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος 2M1B=/ETOH/TAEE. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεται της πειραματικής σύστασης. (A) $y_{2\text{M1B=}}$, (B) y_{ETOH} , (Γ) y_{TAEE}	86
Σχήμα 2.21:	Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος ETOH/H ₂ O/nC6 . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεται της πειραματικής σύστασης. (A) y_{ETOH} , (B) y_{nC6} , (Γ) $y_{\text{H}_2\text{O}}$	87
Σχήμα 2.22:	Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος ETOH/H ₂ O/nC6 . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεται της πειραματικής σύστασης. (α) y_{ETOH} , (β) y_{nC7} , (γ) $y_{\text{H}_2\text{O}}$	88
Σχήμα 2.23:	Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος nC6/ETBE/nC7 . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεται της πειραματικής σύστασης. (A) y_{nC6} , (B) y_{nC7} , (Γ) y_{ETBE}	89
Σχήμα 2.24:	Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος 1-C6/ETBE/nC7 . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεται των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) P (β) $y_{1\text{-C6}}$, (γ) y_{nC7} , (δ) y_{ETBE}	90
Σχήμα 2.25:	Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος nC3/ETOH/H ₂ O . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-RK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεται των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) P (β) y_{ETOH} , (γ) y_{nC3} , (δ) $y_{\text{H}_2\text{O}}$	91
Σχήμα 2.26:	Parity Plots για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού μίγματος TAEE/ETOH/H ₂ O . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών για τη σύσταση οργανικής και υδατικής φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK	

(μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεως των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) x_{H_2O} , (β) x_{EtOH} , (γ) x_{TAAE}	97
Σχήμα 2.27: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού μίγματος nC4 /EtOH/H ₂ O . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών για τη σύσταση οργανικής και υδατικής φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεως των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) x_{EtOH} , (β) x_{H_2O} , (γ) x_{nC4}	98
Σχήμα 2.28: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού μίγματος nC5/EtOH/H ₂ O . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών για τη σύσταση οργανικής και υδατικής φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεως των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) x_{EtOH} , (β) x_{H_2O} , (γ) x_{nC5}	99
Σχήμα 2.29: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού μίγματος nC6/TAA/H ₂ O . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών για τη σύσταση οργανικής και υδατικής φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεως των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) x_{TAA} , (β) x_{H_2O} , (γ) x_{nC6}	100
Σχήμα 3.1: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσεως θερμοκρασίας για τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερίωσης των C6 δραστικών ολεφινών σε κοινό διάγραμμα: (α) 2E1B, (β) C3M2P (γ) 2M1P	104
Σχήμα 3.2: Διάγραμμα $\ln(K_{eq}) = f(1/T)$ για την αντίδραση αιθεροποίησης του 2M1B=. Δεδομένα από τους Rihko et al. (1994) [4], Zhang et al. (1997) [5] & Linnekoski et al. (1997) [21].....	116
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα $\ln(K_{eq}) = f(1/T)$ για την αντίδραση ισομερισμού του 2M1B=. Δεδομένα από τους Rihko et al. (1994) [4], Zhang et al. (1997) [5] & Linnekoski et al. (1997) [21].....	116
Σχήμα 3.4: Διάγραμμα $\ln(K_{eq}) = f(1/T)$ για την αντίδραση αιθεροποίησης του 2M2B=. Δεδομένα από τους Rihko et al. (1994) [4], Zhang et al. (1997) [5] & Linnekoski et al. (1997)[21], Aiouache et al. (2003) [46] & Boonthamtirawuti et al. (2009) [41].....	117
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα $\ln(K_{EtOH}) = f(1/T)$ για τη σταθερά προσρόφησης αιθανόλης. Δεδομένα από τους Kiviranta et al. (1998) [8] [25], Boonthamtirawuti et al (2009) [41], Aiouache et al. (2003) [46], Linnekoski et al. (1998) [49], Kitchaiya & Datta (1997) [5], Linnekoski et al. (1997)[21] & Gonzalez et al. (2012)[20].....	118
Σχήμα 3.6: Διάγραμμα $\ln(K_{eq}) = f(1/T)$ για την αντίδραση ενυδάτωσης του 2M2B=. Δεδομένα από τους Delion et al.(1987) [137] και Gonzalez et al. (1997) [138].	127
Σχήμα 3.7: Διάγραμμα $\ln(K_{H_2O}) = f(1/T)$ για τη σταθερά προσρόφησης νερού. Δεδομένα από τους Boonthamtirawuti et al (2009) [41] & Linnekoski et al. (1998) [49]	127
Σχήμα 4.1: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με βιβλιογραφικές κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK)	134
Σχήμα 4.2: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με χρήση σταθερών προσρόφησης αιθανόλης K_{EtOH} των ερευνητών Kitchaiya et al. (1997)[5], Boonthamtirawuti et al. (2009) [41] & Linnekoski et al. (1997) [21].....	135
Σχήμα 4.3: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με προσαρμοσμένες κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK)	136
Σχήμα 4.4: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (ii) αποτελέσματα με προσαρμοσμένες κινητικές παραμέτρους στα δεδομένα της CDTech (Uniquac-SRK & NRTL-SRK) (iii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με βιβλιογραφικές κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK)	137
Σχήμα 4.5: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) με χρήση βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης L= 9.3 m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες).	138
Σχήμα 4.6: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με προσαρμοσμένες κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK)	140

Σχήμα 4.7 :	Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) με χρήση (i) βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης L= 9.3 m και (ii) προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης L= 7.04 m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες).....	141
Σχήμα 4.8:	Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με προσαρμοσμένες κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK) στα δεδομένα για τις 20/05/2020.....	147
Σχήμα 4.9:	Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) με χρήση προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης L= 9.3 m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 (κουκκίδες).	148
Σχήμα 4.10:	Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών αποστάγματος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ Ι.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.....	155
Σχήμα 4.11:	Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών πυθμένα της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ Ι.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.....	156
Σχήμα 4.12:	Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με το μοντέλο Uniquac-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης (α) απόσταγμα (β) προϊόν πυθμένα	158
Σχήμα 4.13:	Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) με το μοντέλο Uniquac-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης (συνεχείς & διακεκομμένες γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες) και πίνακας τιμών.	161
Σχήμα 4.14:	Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με το μοντέλο NRTL-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης (α) απόσταγμα (β) προϊόν πυθμένα	164
Σχήμα 4.15:	Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) με το μοντέλο NRTL-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης (συνεχείς & διακεκομμένες γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες) και πίνακας τιμών.	166
Σχήμα 4.16:	Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3) (α) απόσταγμα (β) προϊόν πυθμένα	169
Σχήμα 4.17:	Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3) (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες) και πίνακας τιμών.....	170
Σχήμα 4.18:	Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3) που προκύπτει από τις 20/05/2020 (α) απόσταγμα (β) προϊόν πυθμένα	171
Σχήμα 4.19:	Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3) (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 (κουκκίδες) και πίνακας τιμών.....	172
Σχήμα 4.20:	Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) σύμφωνα με δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020, 17/06/2020, 24/06/2020 & 27/07/2020	174

Σχήμα 4.21: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) με χρήση των μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης $L=8.8$ m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες).	175
Σχήμα 4.22: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) με χρήση των μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης $L=8.8$ m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 (κουκκίδες).	177
Σχήμα 4.23: Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών υπολειμματος (C5 raffinate) της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK	180
Σχήμα 4.24: Περιεκτικότητα % κ.β συστατικών υπολειμματος (C5 raffinate) της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK	183
Σχήμα 4.25: Περιεκτικότητα % κ.β συστατικών εκχυλίσματος της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.) για διαφορετική καθαρότητα νερού στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη (100%, 92%, 85%)	184
Σχήμα 4.26: Περιεκτικότητα % κ.β συστατικών υπολειμματος της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.) για διαφορετική καθαρότητα νερού στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη (100%, 92%, 85%)	184
Σχήμα 4.27: Λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο των μονάδων PR, RD, FR συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR	191
Σχήμα 4.28: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR. (α) Μετατροπή _{ΙΑ} αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR), (β) Μετατροπή _{ΙΑ} στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD), (γ) Μετατροπή _{ΙΑ} τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR), (δ) συνολική μετατροπή	192
Σχήμα 4.29: Σταθερά K συναρτήσει λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια για τον αρχικό αδιαβατικό αντιδραστήρα (PR). (α) Σταθερά ισορροπίας συγκεντρώσεων K_x , (β) σταθερά συντελεστών ενεργότητας K_γ	193
Σχήμα 4.29: Μαζική ροή (kg/h) προϊόντος ΤΑΕΕ συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR (α) στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) και (β) στον αρχικό (PR) και τελικό (FR) αδιαβατικό αντιδραστήρα	194
Σχήμα 4.30: Μαζική ροή (kg/h) δευτερευόντων προϊόντων συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου (α) ΤΑΑ, (β) ΤΗΕΕ, (γ) ΔΕΕ, (δ) ΕΤΒΕ	195
Σχήμα 4.31: Προφίλ συγκεντρώσεων στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για το συστατικό ΤΑΕΕ συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια στην είσοδο του αρχικού αντιδραστήρα (PR)	195
Σχήμα 4.32: Φορτίο αναβραστήρα (10^6 cal/sec) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια στην είσοδο του αρχικού αντιδραστήρα (PR)	195
Σχήμα 4.33: Θερμοκρασιακό προφίλ ($^{\circ}\text{C}$) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια στην είσοδο του αρχικού αντιδραστήρα (PR) (α) κατά μήκος της στήλης RD, (β) κατά μήκος του τμήματος αντίδρασης	196
Σχήμα 4.34: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων συναρτήσει του λόγου αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	197
Σχήμα 4.35: Καθαρότητα συστατικών στη στήλη απόσταξης στον προϊόν πυθμένα με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής (α) ΤΑΕΕ (β) C5's	198
Σχήμα 4.36 Προφίλ συγκεντρώσεων στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής (α) ΕΤΟΗ (β) ΤΑΕΕ	198
Σχήμα 4.37: Φορτίο αναβραστήρα ($\sim 10^6$ cal/sec) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής	199
Σχήμα 4.38: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	200
Σχήμα 4.39 Καθαρότητα συστατικών στον προϊόν πυθμένα στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης (α) ΤΑΕΕ (β) C5's	200
Σχήμα 4.40: Θερμοκρασιακό προφίλ ($^{\circ}\text{C}$) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της πίεσης της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	201

Σχήμα 4.41: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων συναρτήσει της παροχής πλευρικής τροφοδοσίας φρέσκιας αιθανόλης στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (α) RD, (β) FR (γ) Ολική.....	203
Σχήμα 4.42: % Μετατροπή _{ΙΑ} συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης (α) στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) και (β) στον αρχικό (PR) και τελικό (FR) αδιαβατικό αντιδραστήρα.....	204
Σχήμα 4.43: Περιεκτικότητα % κ.β συστατικών στο προϊόν πυθμένα της στήλης RD συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης (α)TAAE , (β) TAA.....	204
Σχήμα 4.44: Περιεκτικότητα % κ.β αιθανόλης στο απόσταγμα της στήλης RD συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης	205
Σχήμα V.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ 2M2B= σε P=1.032 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [1] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank APV88 VLE-LIT για Uniquac-RK και NISTV88 NIST-RK για NRTL-RK.....	227
Σχήμα V.2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ H ₂ O σε P=0.3286 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [2] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank APV88 VLE-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK.....	227
Σχήμα V.3: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ iC ₅ σε P=1.0132 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [1] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK.....	227
Σχήμα V.4: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα iC ₅ /2M2B= σε P=1.0132 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [3] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK.....	227
Σχήμα V.5: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ETBE σε P=1,0132 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [4] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 VIST-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK	227
Σχήμα V.6: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα iC ₅ /nC ₆ σε P=1.0133 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [5](κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της Databank APV88 VLE-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK.....	227
Σχήμα V.7: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/1-C ₄ = σε T=326.16 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [6](κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac	228
Σχήμα V.8: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/CYC-C ₅ = σε T=373.4 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [7](κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK	228
Σχήμα V.9: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/1-C ₆ = σε T=332.98 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [8] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK.....	228
Σχήμα V.10: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAAE/TAA σε T=358.1 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [9](κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK	228
Σχήμα V.11: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/2M2B= σε T=298.15K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [10] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK	228
Σχήμα V.12: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα iC ₄ =/ETBE σε T=298.14 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους [11](κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac (συνεχείς γραμμές.....	228

Σχήμα V.13: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/nC5 σε T=343.15 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [12] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (συνεχείς γραμμές).....	229
Σχήμα V.14: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/nC6 σε P=0.9355 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [13] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (συνεχείς γραμμές).....	230
Σχήμα V.15: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/nC7 σε T=324,99 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [14] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με τις παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (συνεχείς γραμμές)	230
Σχήμα V.16: Διάγραμμα σχετικού σφάλματος πίεσης (% ARD P) συναρτήσει διαφόρων συστάσεων χ _{ΕΤΟΗ} για το μίγμα ΕΤΟΗ/1-C5= . Περιλαμβάνονται σφάλματα πρόβλεψης με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK με τα μοντέλα Uniquac-RK (μπλε ράβδοι) & NRTL-RK (μαύρες ράβδοι)	230
Σχήμα V.17: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα iC5/1-C5= σε T=363.44 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [15] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (συνεχείς γραμμές)	230
Σχήμα V.18: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα iC4/ΕΤΟΗ σε T=323.21 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [16] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 VIST-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK	230
Σχήμα V.19: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/nC5 σε T=372.6 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες) [17], πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK	231
Σχήμα V.20: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/nC4 σε T=345.65 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [18] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK	231
Σχήμα V.21: Διάγραμμα σχετικού σφάλματος σύστασης ατμώδους φάσης (% ARD γ) συναρτήσει διαφόρων συστάσεων χ _{ΕΤΟΗ} για το μίγμα nC5/nC7 . Περιλαμβάνονται σφάλματα πρόβλεψης με παραμέτρους των databank APV88 VLE-RK για την Uniquac-RK (μπλε ράβδοι) και NISTV88 NIST-RK για την NRTL-RK μαύρες ράβδοι).....	231
Σχήμα V.22: Διάγραμμα σχετικού σφάλματος πίεσης (% ARD P) συναρτήσει διαφόρων συστάσεων χ _{ΕΤΟΗ} για το μίγμα nC5/nC7 . Περιλαμβάνονται σφάλματα πρόβλεψης με παραμέτρους των databank APV88 VLE-RK για την Uniquac-RK (μπλε ράβδοι) και NISTV88 NIST-RK για την NRTL-RK μαύρες ράβδοι).....	231
Σχήμα VIII.1: Μετατροπή _{IA} ισοαμυλενίων συναρτήσει του λόγου αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	
Σχήμα VIII.2: Καθαρότητα TAEΕ στη στήλη απόσταξης στον προϊόν πυθμένα με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής.....	232
Σχήμα VIII.3: Καθαρότητα C5's στη στήλη απόσταξης στον προϊόν πυθμένα με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής	
Σχήμα VIII.4: Προφίλ συγκεντρώσεων ΕΤΟΗ στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής.....	232
Σχήμα VIII.5: Προφίλ συγκεντρώσεων TAEΕ στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής.....	232
Σχήμα VIII.6: Φορτίο αναβραστήρα (10 ⁶ cal/sec) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής.....	232
Σχήμα VIII.7: Μετατροπή _{IA} ισοαμυλενίων αρχικού αδιαβατικού συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR.	233
Σχήμα VIII.8: Μετατροπή _{IA} ισοαμυλενίων στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR.	233
Σχήμα VIII.9: Μετατροπή _{IA} ισοαμυλενίων τελικού αδιαβατικού συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR.	233

Σχήμα VIII.10: Συνολική Μετατροπή _{ΙΑ} συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR.....	234
Σχήμα VIII.11: Μαζική ροή (kg/h) TAA συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου.....	233
Σχήμα VIII.12: Μαζική ροή (kg/h) THEE συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου.....	233
Σχήμα VIII.13: Μαζική ροή (kg/h) DEE συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου.....	234
Σχήμα VIII.14: Μαζική ροή (kg/h) ETBE συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου.....	234
Σχήμα VIII.15: Προφίλ συγκεντρώσεων στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για το συστατικό TΑΕΕ συναρτήσει του.....	234
Σχήμα VIII.16: Φορτίο αναβραστήρα (10 ⁶ cal/sec) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια στην είσοδο του αρχικού αντιδραστήρα (PR)	234
Σχήμα VIII.17: % Μετατροπή _{ΙΑ} ισοαμυλενίων συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	234
Σχήμα VIII.18: Καθαρότητα TΑΕΕ στο προϊόν πυθμένα στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης.....	234
Σχήμα VIII.19: Καθαρότητα C5's στον προϊόν πυθμένα στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης.....	235
Σχήμα VIII.20: Θερμοκρασιακό προφίλ (°C) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της πίεσης της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)	235
Σχήμα VIII.21: Μετατροπή _{ΙΑ} στον αρχικό (PR) και τελικό (FR) αδιαβατικό αντιδραστήρα συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης.....	235
Σχήμα VIII.22: Μετατροπή _{ΙΑ} στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης.....	235
Σχήμα VIII.23: Περιεκτικότητα % κ.β TAA στο προϊόν πυθμένα της στήλης RD συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης.....	235
Σχήμα VIII.24: Περιεκτικότητα % κ.β TΑΕΕ στο προϊόν πυθμένα της στήλης RD συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης.....	235

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1: Απλοποιημένο Διάγραμμα Ροής για τη διεργασία της παραγωγής ΤΑΕΕ όπως πραγματοποιείται στη μονάδα U-4900 στο διυλιστήριο ΕΛΠΕ	28
Εικόνα 1.2: Σύστημα αιθεροποίησης. (α) ΕΤΒΕ, ΤΑΕΕ, ΤΗΕΕ1, ΤΗΕΕ2. Το ισοβουτυλένιο δεν υφίσταται ισομερισμό. (β) ΤΗΕΕ3, περιλαμβάνοντας ισομερισμό μεταξύ των C3M2P, T3M2P, 2E1B [5]	31
Εικόνα 1.3: Τριτοταγείς C4-C6 ολεφίνες και οι σχηματιζόμενοι αιθέρες με αιθανόλη [5]	32
Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμών αντίδρασης στην καταλυτική επιφάνεια (άνω LHHW, κάτω ER) [15]..	43
Εικόνα 1.5: Όξινη Ρητίνη Ιοντοεναλλαγής [19]	45
Εικόνα 1.6: Δομή ρητίνης Ιοντοεναλλαγής [19]	45
Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός πληρωτικού υλικού με καταλύτη που περιλαμβάνεται μέσα σε μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση	48
Εικόνα 1.8: Βασικό Μεθοδολογικό Διάγραμμα Ροής (PFD) για τη διεργασία παραγωγής ΤΑΕΕ όπως πραγματοποιείται στη μονάδα U-4900 στα διυλιστήρια ΕΛΠΕ. Παραλείπονται εναλλάκτες θερμότητας, συμπυκνωτήρες, αντλίες, βάνες	54
Εικόνα 4.1: Διάγραμμα Ροής της μονάδας U-4900 όπως προσομοιώνεται στο Aspen Plus V8.8 (ΜΕΡΟΣ II.).....	129
Εικόνα 4.2: Μεγέθυνση Διαγράμματος Ροής της μονάδας U-4900 όπως προσομοιώνεται στο Aspen Plus V8.8 (ΜΕΡΟΣ II.) (α) PR-FR, (β)ΕΤΟΗ FR, ΕΤΟΗ EXTR.....	130
Εικόνα 4.3: Διάγραμμα αδιαβατικού αντιδραστήρα K-4901 (PR), περιλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης πίεσης και θερμοκρασίας.....	131
Εικόνα 4.4: Διάγραμμα ροής διεργασίας απόσταξης με χημική αντίδραση (RD - στήλες N4903, N4904) όπως πραγματοποιείται στο διυλιστήριο των ΕΛΠΕ. Περιλαμβάνονται όργανα μέτρησης πίεσης, θερμοκρασίας & ροής.	149
Εικόνα 4.5: Διάγραμμα αδιαβατικού αντιδραστήρα K-4902 (FR), περιλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης πίεσης και θερμοκρασίας.....	173
Εικόνα 4.6: Διάγραμμα στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR), περιλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης πίεσης και θερμοκρασίας.....	178
Εικόνα 4.7: Διάγραμμα στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR), περιλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης πίεσης, θερμοκρασίας και ροής.	187

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΣΚΟΠΟΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η προσομοίωση της υφιστάμενης μονάδας παραγωγής αίθυλο-τριτοταγούς αμυλαιθέρα (ΤΑΕΕ) των ΕΛΠΕ Α.Ε. Διυλιστηρίων Ασπροπύργου. Ο αιθέρας χρησιμοποιείται για την αύξηση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης. Παράγεται με χρήση βιοαιθανόλης και η παραγωγή του αντικατέστησε την παραγωγή ΤΑΜΕ με σκοπό την τήρηση των ευρωπαϊκών προδιαγραφών περί ποσοστού βιοκαυσίμων στην παραγόμενη βενζίνη (Renewable Energy Directive –RED II). Η ανάπτυξη της προσομοίωσης βασίζεται στο ισοζύγιο μάζας της μονάδας και σε πραγματικά λειτουργικά δεδομένα και πραγματοποιείται στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus V8.8. Η προσομοίωση λειτουργεί ως εργαλείο για την ανάλυση της επίδρασης των λειτουργικών παραμέτρων με στόχο την αύξηση της παραγωγικότητας και της καθαρότητας σε ΤΑΕΕ.

1.2 ΑΙΘΥΛΟ-ΤΡΙΤΟΤΑΓΗΣ-ΑΜΥΛΑΙΘΕΡΑΣ (ΤΑΕΕ)

Οι σύγχρονοι βενζινοκινητήρες απαιτούν υψηλής ποιότητας καύσιμα για τη βέλτιστη και αποδοτικότερη λειτουργία τους. Στο παρελθόν, ως αντικροτικά πρόσθετα χρησιμοποιούνταν ενώσεις μολύβδου, οι οποίες όμως είναι τοξικές με αποτέλεσμα την απαγόρευση της χρήσης τους. Οξυγονούχες ενώσεις όπως αλκοόλες και αιθέρες χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά ως υποκατάστατα του τοξικού μολύβδου για τη βελτίωση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης. Οι αιθέρες υπερτερούν έναντι των αλκοολών, καθώς οι τελευταίες οδηγούν σε αυξημένη τάση ατμών κατά Reid (RVP) και είναι περισσότερο υδρόφιλες, χαρακτηριστικά ανεπιθύμητα για τη βενζίνη [1]. Τον παραπάνω σκοπό εξυπηρετεί η οικογένεια των τριτοταγών αιθέρων: 2-μεθόξυ-2-μεθυλοπροπάνιο (ΜΤΒΕ), 2-αιθόξυ-2-μεθυλοπροπάνιο (ΕΤΒΕ), 2-μεθόξυ-2-μεθυλοβουτάνιο (ΤΑΜΕ), 2-αιθόξυ-2-μεθυλοβουτάνιο (ΤΑΕΕ), 2-μέθυλ-2-αιθόξυ πεντάνιο (ΤΗΕΕ1), 2, 3-διμέθυλ-2-αιθόξυ βουτάνιο (ΤΗΕΕ2), 3-μέθυλ-3-αιθόξυ πεντάνιο (ΤΗΕΕ3). Έχει αποδειχθεί μάλιστα ότι τα παραπάνω πρόσθετα βελτιώνουν την καύση της βενζίνης και μειώνουν τις εκπομπές μονοξειδίου του άνθρακα (CO) [2].

Από τους παραπάνω, οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι αιθέρες είναι οι ΜΤΒΕ και ΕΤΒΕ που παράγονται με αντίδραση ισοβουτυλενίου με μεθανόλη και αιθανόλη αντίστοιχα. Η εκτεταμένη χρήση του ΜΤΒΕ έχει οδηγήσει σε περιπτώσεις μόλυνσης των υπογείων υδάτων με αποτέλεσμα ακόμα και σε απαγόρευση της χρήσης του σε ορισμένες πολιτείες της Αμερικής [2], [3]. Επιπλέον, η αυξημένη παραγωγή τόσο του ΜΤΒΕ όσο και του ΕΤΒΕ εξαντλεί τις διαθέσιμες ποσότητες ισοβουτυλενίων και συνεπώς υπάρχει αυξανόμενο ενδιαφέρον για βαρύτερους αιθέρες που παράγονται από C5 και C6 τριτοταγείς ολεφίνες. Στους αιθέρες αυτούς κατατάσσονται οι ΤΑΜΕ, ΤΑΕΕ & ΤΗΕΕ και είναι αποδεδειγμένα κατάλληλοι για την αύξηση του αριθμού οκτανίου [4], [5]. Αναφέρεται επίσης, πως οι C5 ολεφίνες συνεισφέρουν στην όξυνση του φωτοχημικού νέφους και στην αύξηση του τροποσφαιρικού όζοντος λόγω της υψηλής τους δραστηριότητας και της τάσης ατμών. Συνεπώς, η μείωση της περιεκτικότητας τους στην FCC νάφθα -είτε με μετατροπή σε αιθέρες είτε με διμερισμό- είναι μείζονος σημασίας [6], [7]. Το πλεονέκτημα των αιθέρων που παράγονται από αιθανόλη έναντι αυτών που παράγονται από μεθανόλη είναι πως η αιθανόλη παράγεται επίσης μέσω ζύμωσης από βιομάζα [8]. Η Ευρωπαϊκή νομοθεσία απαιτεί την αύξηση του ποσοστού χρήσεως βιοκαυσίμων στην παραγόμενη βενζίνη και οι πετρελαϊκές εταιρείες στρέφονται στην παραγωγή οξυγονωμένων αιθέρων από βιοαιθανόλη. Συνεπώς η παραγωγή του ΜΤΒΕ αντικαταστάθηκε σταδιακά από ΕΤΒΕ, ενώ παρουσιάζεται έντονο ενδιαφέρον για αντικατάσταση του ΤΑΜΕ

από ΤΑΕΕ. Από το 2020 στην Ελλάδα, οι πετρελαϊκές βιομηχανίες υποχρεούνται να προσθέτουν αιθέρες που παράγονται από αλκοόλες βιολογικής προέλευσης (βιοαιθέρες) [9].

Ορισμένες ιδιότητες των προαναφερθέντων αιθέρων παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Παρότι η μεθανόλη έχει χαμηλότερο κόστος, η δυνατότητα παραγωγής της αιθανόλης από βιομάζα καθιστού τους αιθέρες αιθανόλης ανταγωνιστική εναλλακτική [10]. Το 2-αιθόξυ-2-μεθυλοβουτάνιο (κατά IUPAC), ή εναλλακτικά ο αίθυλο-τριτοταγής αμυλαιθέρας (ΤΑΕΕ) παράγεται μέσω καταλυτικής αντίδρασης αιθανόλης με τις τριτοταγείς C5 ολεφίνες 2-μέθυλβουτ-2-ένιο (2M2B=) και 2-μέθυλβουτ-1-ένιο (2M1B=) (Ενότητα 1.5.1). Έχει χαμηλή τάση ατμών και η μεγάλη περιεκτικότητα της νάφθας καταλυτικής πυρόλυσης (FCC) στις C5 ολεφίνες καθιστούν τον αιθέρα ως κατάλληλο συστατικό που εξυπηρετεί τους παραπάνω σκοπούς. Συνολικά, η Ευρωπαϊκή νομοθεσία περί του ποσοστού χρήσης βιοκαυσίμων, περιβαλλοντικοί καθώς και ποιοτικοί λόγοι καθιστούν την παραγωγή του αιθέρα ΤΑΕΕ σε βιομηχανική κλίμακα σημαντική εναλλακτική που χρήζει ανάπτυξης.

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες τριτοταγών αιθέρων

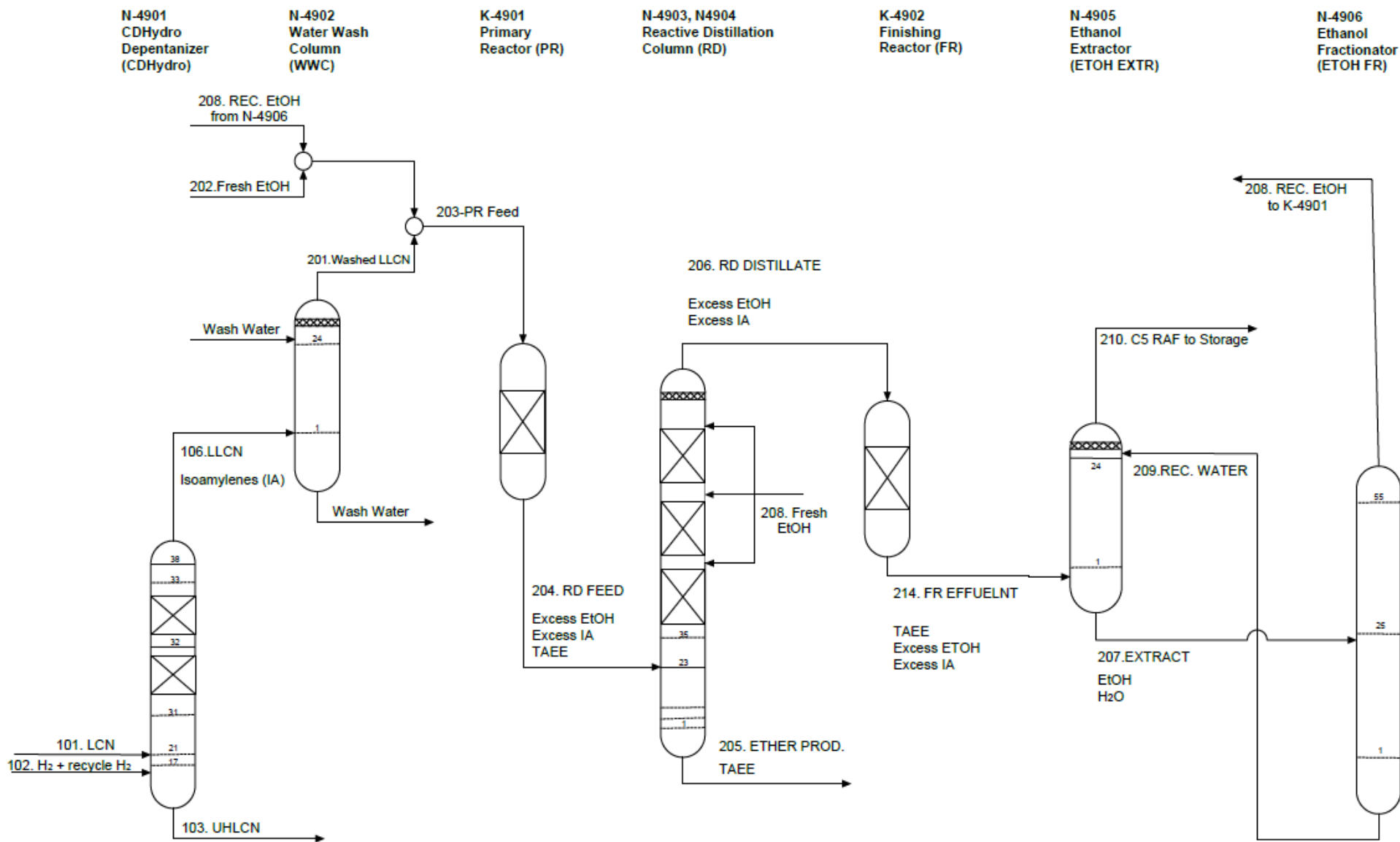
	MTBE	ETBE	TAME	TΑΕΕ	THEE
Μοριακός τύπος	C ₅ H ₁₂ O [11]	C ₆ H ₁₄ O [11]	C ₆ H ₁₄ O [11]	C ₇ H ₁₆ O [11]	C ₈ H ₁₈ O [11]
Μοριακό βάρος (g/mol)	88.15 [11]	102.17 [11]	102.17 [11]	116.2 [11]	130.23 [11]
Τάση ατμών ~ bar (T ~ K)	0.380 (301.17) [12]	0.209 (303.129) [13]	0.123 (302.8) [14]	0.072 (302.2) [14]	NA 105.9 ^a
RON	118 [9]	119 [9]	112 [15]	108 [16]	104.9 ^b 101.4 ^c
MON	102	103	99	95	93.1 ^a 91.9 ^b 91.5 ^c

^a 2-μέθυλ-2-αιθόξυ πεντάνιο (THEE1) , ^b 2,3-διμέθυλο-2-αιθόξυ βουτάνιο (THEE2) , ^c3-μέθυλ-3-αιθόξυ πεντάνιο (THEE3) [5]

1.3 ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΟΥ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΕΛΠΕ (ΜΟΝΑΔΑ U-4900)

Στο διυλιστήριο των ΕΛΠΕ του Ασπροπύργου, η αύξηση του αριθμού οκτανίου της βενζίνης γίνεται μέσω παραγωγής του ΤΑΕΕ σύμφωνα με τη διεργασία που απεικονίζεται απλοποιημένα στην Εικόνα 1.1. Η υφιστάμενη μονάδα χρησιμοποιούταν στο παρελθόν για την παραγωγή ΤΑΜΕ και από το Δεκέμβριο του 2019 πραγματοποιείται η μετατροπή της προς παραγωγή ΤΑΕΕ. Τα βασικά στοιχεία της μονάδας είναι ο Αποπεντανιωτής (CDHydro), ο πύργος έκπλυσης με νερό (WWC), ο αρχικός καταλυτικός αντιδραστήρας (PR), η στήλη απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση (RD), ο τελικός καταλυτικός αντιδραστήρας (FR), η στήλη εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ FR) και η στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης-νερού (ΕΤΟΗ FR). Αναλυτική περιγραφή της μονάδας εντοπίζεται στην Ενότητα 1.9. Η προσομοίωση της μονάδας στο Aspen Plus περιλαμβάνει το τμήμα της αιθεροποίησης, δηλαδή τα στοιχεία PR έως ΕΤΟΗ FR.

Στη στήλη CDHydro πραγματοποιείται διαχωρισμός του C5 κλάσματος από την ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης (LCN). Το ελαφρύ αυτό κλάσμα της νάφθας, καλούμενο ως LLCN διέρχεται από τον πύργο έκπλυσης (WWC) ώστε να γίνει απομάκρυνση συστατικών της LLCN (όπως νιτρίλια) που αποτελούν δηλητήριο για τον καταλύτη της διεργασίας. Ο ΤΑΕΕ παράγεται στους δύο αντιδραστήρες PR & FR και στη στήλη RD. Συγκεκριμένα, το μεγαλύτερο ποσοστό των ισοαμυλενίων της LLCN αντιδρά με περίσσεια αιθανόλης στον αρχικό καταλυτικό αντιδραστήρα σταθερής κλίνης (PR) προς παραγωγή ΤΑΕΕ. Όπως περιγράφεται στην ενότητα 1.5, οι αντιδράσεις αιθεροποίησης περιορίζονται από την ισορροπία και επομένως στην έξοδο του PR εντοπίζονται σημαντικές ποσότητες αντιδρώντων. Η ακόλουθη στήλη RD εξυπηρετεί στην απομάκρυνση των προϊόντων για μετακίνηση της ισορροπίας προς την κατεύθυνση κατανάλωσης των αντιδρώντων. Επιπλέον, ταυτόχρονα με την απόσταξη πραγματοποιείται και περαιτέρω αντίδραση μεταξύ των εναπομείναντων αντιδρώντων του πρώτου αντιδραστήρα, επί των καταλυτικών κλινών που περιέχονται στη στήλη. Η ανάκτηση των προϊόντων γίνεται στον πυθμένα και η εναπομείνουσα ποσότητα αντιδρώντων κατευθύνεται στον τελικό αντιδραστήρα ο οποίος εξυπηρετεί στην αύξηση της απόδοσης παραγωγής ΤΑΕΕ κατά ένα μικρό ποσοστό. Στη στήλη εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR πραγματοποιείται διαχωρισμός της αιθανόλης από το κλάσμα των C5 ραφινρισμένων υδρογονανθράκων (C5 Raffinate) με χρησιμοποιούμενο διαλύτη το νερό. Το κλάσμα C5 Raffinate περιλαμβάνει και την ποσότητα ΤΑΕΕ που παράγεται στον FR. Τέλος, η στήλη κλασμάτωσης ΕΤΟΗ FR επιτελεί το διαχωρισμό νερού και αιθανόλης, ανακυκλοφορώντας το νερό ως διαλύτη στη στήλη εκχύλισης και την αιθανόλη (δυσνητικά) στην τροφοδοσία αιθανόλης του αρχικού αντιδραστήρα PR. Σημειώνεται πως η LLCN περιέχει επίσης μικρές ποσότητες τριτοταγών C4 και C6 ολεφινών, με αποτέλεσμα να γίνεται συμπαραγωγή ETBE, ΤΑΕΕ, THEE στον αρχικό αντιδραστήρα. Αναλυτικά οι αντιδράσεις και οι επιμέρους διεργασίες περιγράφονται στην Ενότητα 1.5 & 1.9 αντίστοιχα.



Εικόνα 1.1: Απλοποιημένο Διάγραμμα Ροής για τη διεργασία της παραγωγής TAE όπως πραγματοποιείται στη μονάδα U-4900 στο διυλιστήριο ΕΛΠΕ

1.4 ΑΠΟΣΤΑΞΗ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ

Η απόσταξη με χημική αντίδραση συνδυάζει τη ταυτόχρονη αντίδραση με το διαχωρισμό, σε μια ενιαία μονάδα και χρησιμοποιείται για αντιδράσεις των οποίων η μετατροπή περιορίζεται από την ισορροπία. Διεργασίες όπως η παραγωγή εστέρων, αιθέρων, κουμηνίου, πετρελαϊκών προϊόντων απαιτούν αντιδραστήρες που ακολουθούνται από μονάδες διαχωρισμού (όπως απόσταξη) για την παραλαβή των τελικών προϊόντων. Στη περίπτωση αυτή, υπάρχουν πολλοί περιορισμοί όπως απαίτηση μεγάλου χώρου εγκαταστάσεων, αυξημένο κόστος, αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις και μειωμένη εκλεκτικότητα ως προς το προϊόν ενδιαφέροντος λόγω όμοιων πτητικότητας αντιδρώντων. Επιπλέον, ο βασικότερος περιορισμός είναι πως η μετατροπή των αμφίδρομων αντιδράσεων περιορίζεται λόγω ισορροπίας και μόλις επιτυγχάνεται η ισορροπία, τα αντιδρώντα δεν μπορούν να αντιδράσουν περαιτέρω. Συνεπώς, ο συνδυασμός της αντίδρασης και του διαχωρισμού σε μία στήλη δίνει λύση στους παραπάνω περιορισμούς, παρουσιάζοντας τα εξής πλεονεκτήματα: [17]

- ο Μετατόπιση ισορροπίας αντιδράσεων
- ο Βελτιωμένη εκλεκτικότητα [18]
- ο Αυξημένη ταχύτητα λειτουργίας
- ο Χαμηλότερο κόστος: μειωμένη χρήση εξοπλισμού, μειωμένη χρήση ενέργειας & ευκολότερος χειρισμός εξοπλισμού
- ο Λιγότερα απόβλητα και παραπροϊόντα
- ο Βελτιωμένη ποιότητα προϊόντος (μειωμένη πιθανότητα για υποβιβασμό, λόγω μικρότερων απαιτήσεων θερμότητας)

Η απόσταξη με ταυτόχρονη χημική αντίδραση παρουσιάζει πιθανές εφαρμογές στις παρακάτω αντιδράσεις ισορροπίας: Εστεροποίηση, μετεστεροποίηση, αιθεροποίηση, αλκυλίωση, συμπύκνωση αλδολών, αφυδάτωση, ακετυλίωση, ισομερισμό & ολιγομερισμό [17].

Στην περίπτωση της σύνθεσης ΤΑΕΕ από αιθανόλη και ισοαμυλένια υπάρχει περιορισμός από την μετατροπή ισορροπίας (Ενότητα 1.5.), παράγονται πολλά παραπροϊόντα και σχηματίζονται πολλαπλά αζεοτροπικά μίγματα μεταξύ των συστατικών της τροφοδοσίας και της αιθανόλης. Η στήλη απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση κάποιων από τους παραπάνω περιορισμούς. Συγκεκριμένα, η στήλη περιέχει στο τμήμα εμπλουτισμού τις καταλυτικές κλίνες όπου πραγματοποιείται περαιτέρω αντίδραση, και στο τμήμα εξάντλησης του συμβατικούς δίσκους απόσταξης. Στον πυθμένα απομακρύνεται το προϊόν αιθέρα με αποτέλεσμα η ισορροπία της αντίδρασης να μετακινείται προς τα προϊόντα σύμφωνα με την αρχή le Chatelier. Αποτέλεσμα είναι αυξημένη μετατροπή ισοαμυλενίων και κατ' επέκταση αυξημένη καθαρότητα σε ΤΑΕΕ. Επιπλέον, η ομοιότητα της πτητικότητας των δύο αντιδρώντων ισοαμυλενίων αλλά η διαφορά τους με τα υπόλοιπα αντιδρώντα της τροφοδοσίας είναι ευνοϊκή για την χρήση της συγκεκριμένη διεργασίας. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση των λιγότερο πτητικών C6 ολεφινών στον πυθμένα της στήλης, αποδεσμεύει ποσότητα αιθανόλης που καταναλώνεται για την παραγωγή ΤΗΕΕ, αφήνοντας μεγαλύτερα περιθώρια για αύξηση της απόδοσης σε ΤΑΕΕ. Η διεργασία συνεισφέρει επιπλέον στη μείωση του λειτουργικού κόστους καθώς οι αντιδράσεις αιθεροποίησης είναι εξώθερμες και η παραγόμενη ενέργεια χρησιμοποιείται για την εν μέρει εξάτμιση των συστατικών του μίγματος. Επιπλέον, η ελαφριά νάφθα LLCN περιέχει πληθώρα συστατικών που σχηματίζουν αζεότροπα με την αιθανόλη, δυσχεραίνοντας τις αντιδράσεις αιθεροποίησης [19], [20] και η ταυτόχρονη απόσταξη επιτελεί στο διαχωρισμό συστατικών που θα μπορούσαν να σχηματίσουν αζεότροπα.

1.5 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΜΟΝΑΔΑ U-4900

1.5.1 Αντιδράσεις παραγωγής ΤΑΕΕ

Το 2-αιθόξυ-2-μεθυλοβουτάνιο (κατά IUPAC), ή εναλλακτικά ο αίθυλο-τριτοταγής αμυλαιθέρας (ΤΑΕΕ) παράγεται μέσω εξώθερμης αντίδρασης ισορροπίας των ισοαμυλενίων 2-μεθυλοβουτ-1-ένιο (2Μ1Β=) και 2-μεθυλοβουτ-2-ένιο (2Μ2Β=) με την αιθανόλη (EtOH). Το 2Μ2Β= είναι το βασικό ισομερές ισοαμυλένιο. Η αντίδραση με το 2Μ1Β= αποδεικνύεται πως είναι πιο γρήγορη και η ενέργεια ενεργοποίησης μικρότερη [10]. Οι αντιδράσεις αιθεροποίησης περιορίζονται από την αντίδραση ισομερισμού του 2Μ1Β= προς 2Μ2Β= [4]. Η περιγραφόμενη τεχνολογία παραγωγής είναι αυτή που χρησιμοποιείται στο διυλιστήριο ΕΛΠΕ, και λαμβάνει χώρα στους αντιδραστήρες PR, FR και στο τμήμα αντίδρασης της στήλης RD.



Μια εναλλακτική τεχνολογία παραγωγής ΤΑΕΕ είναι μέσω αντίδρασης ισορροπίας της 2-μεθυλοβουταν-2-όλης (ΤΑΑ) με αιθανόλη, ενώ ταυτόχρονα παράγονται και ποσότητες νερού [18], [19]. Η εν λόγω αντίδραση δε χρησιμοποιείται στα διυλιστήρια ΕΛΠΕ.



1.5.2 Αντίδραση παραγωγής ΕΤΒΕ

Το 2-αιθόξυ-2-μεθυλοπροπάνιο (κατά IUPAC) ή εναλλακτικά ο αίθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας (ΕΤΒΕ) παράγεται με αντίδραση 2-μέθυλοπροπ-1-ενίου ή εναλλακτικά ισοβουτυλενίου με αιθανόλη λόγω του διπλού δεσμού στον τριτοταγή άνθρακα. Η ελαφριά νάφθα που τροφοδοτείται στον PR περιέχει μικροποσότητες ισοβουτυλενίων οδηγώντας στον σχηματισμό μικρών ποσοτήτων ΕΤΒΕ [5].

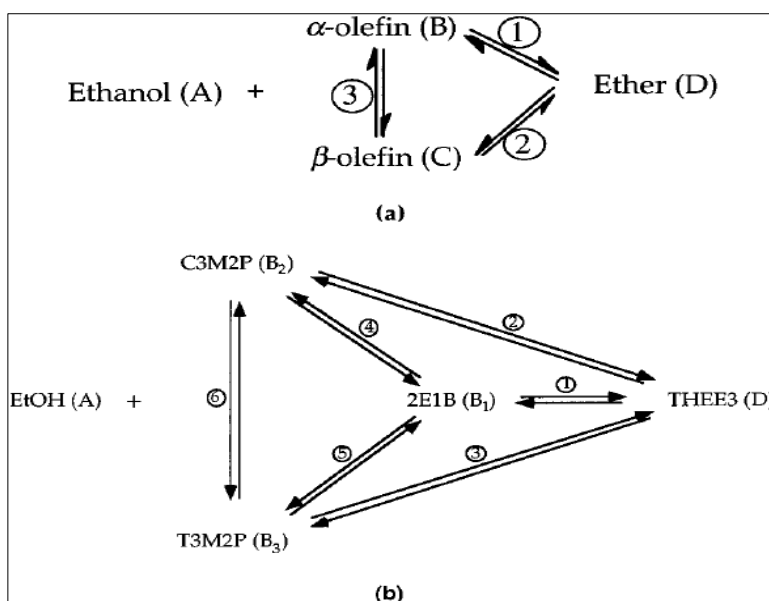


1.5.3 Αντίδραση παραγωγής ΤΗΕΕ

Η τροφοδοσία LLCN που τροφοδοτείται στον πρώτο καταλυτικό αντιδραστήρα περιέχει μικροποσότητες C6 δραστικών (τριτοταγών) ολεφινών που παράγουν ΤΗΕΕ. Ο τριτοταγής εξυλ-αιθυλαιθέρας ΤΗΕΕ εμφανίζεται σε 3 ισομερείς μορφές: 2-μέθυλ-2-αιθόξυ πεντάνιο (ΤΗΕΕ1), 2,3-διμέθυλ-2-αιθόξυ βουτάνιο (ΤΗΕΕ2), 3-μέθυλ-3-αιθόξυ πεντάνιο (ΤΗΕΕ3). Ο ΤΗΕΕ1 παράγεται είτε από αντίδραση αιθανόλης με 2-μεθυλοπεντ-1-ένιο (2Μ1Ρ) ή 2-μέθυλοπεντ-2-ένιο (2Μ2Ρ). Ο ΤΗΕΕ2 παράγεται με αντίδραση αιθανόλης είτε με 2,3-διμέθυλο-1-βουτένιο (2,3DM1Β) ή 2,3-διμέθυλο-2-βουτένιο (2,3DM2Β). Ο ΤΗΕΕ3 παράγεται με αντίδραση αιθανόλης είτε με cis ή trans 3-μέθυλο-2-πεντένιο (C3M2Ρ ή T3M2Ρ) ή 2-αιθυλο-1-βουτένιο (2Ε1Β) [1]. Τα παραπάνω αντιδρώντα κατατάσσονται στις C6 δραστικές ολεφίνες οι οποίες αποτελούν ένα υπολογίσιμο ποσοστό της τροφοδοσίας. Όπως συμβαίνει και στην παραγωγή του ΤΑΕΕ, οι ίσο-ολεφίνες υφίστανται ισομερισμό (ο οποίος περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 1.2).



Οι αναλύσεις στα χρωματογραφήματα της μονάδας δίνουν αποτελέσματα για το σύνολο των THEE αιθέρων ως μία ενιαία κορυφή και η μοντελοποίηση του παραπάνω συστήματος αντιδράσεων απλοποιείται με αναφορά σε THEE αιθέρες έναντι των THEE1, THEE2, THEE3, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 3.2. Οι αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερισμού του ισοβουτυλενίου, των ισοαμυλενίων και των C6 ολεφινών περιγράφονται παραστατικά σε γενική μορφή στην Εικόνα 1.2. Τα ολεφινικά αντιδρώντα και οι αντίστοιχοι παραγόμενοι αιθέρες από αιθανόλη παρουσιάζονται αναλυτικά στην Εικόνα 1.3.



Εικόνα 1.2: Σύστημα αιθεροποίησης. (α) ETBE, TAEE, THEE1, THEE2. Το ισοβουτυλένιο δεν υφίσταται ισομερισμό. (β) THEE3, περιλαμβάνοντας ισομερισμό μεταξύ των C3M2P, T3M2P, 2E1B [5]

Iso-olefins	Ethers fomed with Ethanol
isobutylene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-methyl-2-ethoxy propane ethyl tert-butyl ether ETBE $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-methyl-1-butene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-methyl-2-ethoxy butane tert-amyl ethyl ether TAEE $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-methyl-2-butene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	
2-methyl-1-pentene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_7\text{C}_3-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2-methyl-2-ethoxy pentane 1,1-dimethylbutyl ethyl ether THEE1 $\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2-methyl-2-pentene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	
2,3-dimethyl-1-butene $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	2,3-dimethyl-2-ethoxy butane 1,1,2-trimethylpropyl ethyl ether THEE2 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,3-dimethyl-2-butene $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	
cis-3-methyl-2-pentene $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH} \\ \backslash \quad / \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	3-methyl-3-ethoxy pentane 1-ethyl-1-methylpropyl ethyl ether THEE3 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
trans-3-methyl-2-pentene $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH} \end{array}$	
2-ethyl-1-butene $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{H}_5\text{C}_2-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	

Εικόνα 1.3: Τριτοταγείς C4-C6 ολεφίνες και οι σχηματιζόμενοι αιθέρες με αιθανόλη [5]

1.5.4 Αντιδράσεις παραπροϊόντων TAA, DIA, DEE

1.5.4.1 Παραγωγή 2-μεθυλοβουταν-2-όλης, TAA

Η παρουσία νερού ευνοεί την παράπλευρη εξώθερμη αντίδραση παραγωγής 2-μέθυλοβουταν-2-όλης, TAA, μέσω ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων 2M1B=, 2M2B=. Μια ένδειξη μάλιστα του περιεχομένου στο σύστημα νερού είναι η ανιχνευόμενη ποσότητα TAA [21]. Σε ορισμένες έρευνες δεν συνυπολογίζεται το εν λόγω παραπροϊόν επειδή δεν ανιχνεύεται στο ρεύμα εξόδου [7], [20], ενώ σε άλλες ανιχνεύονται μικροποσότητες [1]. Η TAA είναι ένα από τα βασικότερα παραπροϊόντα στην μονάδα παραγωγής TAEE στα ΕΛΠΕ Συγκεκριμένα, ο σχηματισμός αζεοτρόπων μεταξύ νερού και αιθανόλης δεν επιτρέπει τον άριστο διαχωρισμό τους στη στήλη κλασμάτωσης ΕΤΟΗ FR, το νερό επανεισέρχεται στη μονάδα μέσω της ανακυκλωμένης αιθανόλης και αντιδρά προς παραγωγή TAA στους αντιδραστήρες PR, FR και τη στήλη RD . Η παρουσία της TAA δυσχεραίνει τη διαδικασία διαχωρισμού στη στήλη ΕΤΟΗ FR και όπως αναφέρεται στην ενότητα 1.9 απομακρύνεται δυνητικά από πλευρική ροή.



1.5.4.2 Παραγωγή Διμερών

Για μικρές αναλογίες αιθανόλης/ισοαμυλενίων ευνοείται η παραγωγή διμερών [20] όπως περιγράφεται στις παρακάτω μονόδρομες αντιδράσεις (1.20) & (1.21). Αναφορικά με τις συνθήκες παραγωγής των διμερών σε όξινο καταλύτη Amberlyst-35, οι Cruz et al.(2005) [6] αναφέρουν πως υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλοί λόγοι ΕΤΟΗ/ΙΑ περιορίζουν την παραγωγή τετραμερών και τριμερών και ευνοούν την εκλεκτικότητα σε διμερή. Συγκεκριμένα σε T=353 K και P=19 bar η ποσότητα των τριμερών είναι μηδαμινή, και η ανίχνευση τους είναι εφικτή για μεγάλους χρόνους αντίδρασης. Όσον αφορά τη δομή τους, οι Cruz et al. [6] ανίχνευσαν 18 κορυφές στο χρωματογράφημα τους, 8 από τις οποίες αντιστοιχούσαν σε μεγάλες ποσότητες διμερών και 5 από τις οποίες αντιστοιχούσαν σε σημαντικά διμερή. Τα διμερή με περιεκτικότητα μεγαλύτερη από το 70% κ.β του μίγματος διμερών είναι τα: 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο, 2,3,4,4-τετραμέθυλο-1-εξένιο, 3,4,5,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο. Τα αποτελέσματα αυτά είναι σύμφωνα με άλλους ερευνητές. Τα διμερή μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως βελτιωτικά αριθμού οκτανίου καθώς εμφανίζουν μέση τιμή $(MON+RON)/2 = 96$ ([6], [22]–[24]). Στην μονάδα των ΕΛΠΕ η αιθανόλη προστίθεται σε περίσσεια. Συγκεκριμένα, η βέλτιστη τιμή για την επίτευξη μέγιστης απόδοσης και την ικανοποίηση της προδιαγραφής για περιεκτικότητα σε ΕΤΟΗ στο παραγόμενο προϊόν TAEE (<1% κ.β) είναι EtOH/IA = 1.3, σύμφωνα με τον κατασκευαστή της μονάδας. Συνεπώς, δεν ανιχνεύονται ποσότητες διμερών στα ρεύματα.



1.5.4.3 Παραγωγή διαιθυλαιθέρα DEE/ Αφυδάτωση αιθανόλης

Η αιθανόλη σε υψηλές συγκεντρώσεις αφυδατώνεται προς παραγωγή διαιθυλαιθέρα. Αποδεικνύεται πως η παραγωγή του DEE ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες και σε υψηλές αναλογίες EtOH/IA. Επιπλέον η ισορροπία είναι μετατοπισμένη προς τα δεξιά, οπότε δεν ευνοείται η αντίστροφη αντίδραση της ενυδάτωσης του DEE. Το παραγόμενο νερό μάλιστα πιθανώς αντιδρά με την υπάρχουσα ποσότητα ισοαμυλενίων παράγοντας περαιτέρω TAA [8]. Στα διυλιστήρια ΕΛΠΕ για την ανίχνευση του DEE απαιτείται περαιτέρω ανάλυση καθώς δεν υπάρχει ευδιάκριτη κορυφή στο GC χρωματογράφημα. Τέτοιου είδους αναλύσεις ανιχνεύουν ποσότητες διαιθυλαιθέρα που δεν ξεπερνά το 1% στην κορυφή της στήλης RD.



1.6 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για την ανάλυση της παραπάνω διεργασίας απαραίτητη είναι η χρήση ενός ακριβούς θερμοδυναμικού μοντέλου που είναι ικανό να περιγράψει την ισορροπία φάσεων σε ένα πολυσυστατικό σύστημα. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται το απαραίτητο θεωρητικό υπόβαθρο για τη θερμοδυναμική ανάλυση της εξεταζόμενης διεργασίας και προτείνονται τα κατάλληλα μοντέλα για τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση της. Η τελευταία περιγράφεται αναλυτικά στη ξεχωριστή Ενότητα 2.

1.6.1 Ισορροπία φάσεων [25]

Η θερμοδυναμική απαίτηση για ισορροπία μεταξύ δύο φάσεων είναι η ισότητα των τάσεων διαφυγής τους. Έτσι, για ισορροπία π.χ. ατμού-υγρού ενός πολυσυστατικού μίγματος ισχύει:

$$\begin{aligned}f^1 &= f^{v1} \\f^2 &= f^{v2} \\&\dots \\f^k &= f^{vk}\end{aligned}$$

όπου $i = 1, 2, \dots, k$ τα συστατικά του μίγματος.

και l, v οι εκθέτες αντίστοιχοι προς την υγρή και ατμώδη φάση.

Η τάση διαφυγής καθαρού συστατικού στην ισορροπία εκφράζεται ως:

$$f^{i0} = f^{l0} = f^{s0} = \phi^s P^s(Pe) \quad (1.6.1)$$

όπου s δείκτης που υποδεικνύει την κατάσταση κορεσμού και Pe η επίδραση Poynting, που εκφράζει την επίδραση της πίεσης στη τάση διαφυγής του καθαρού ρευστού από την πίεση κορεσμού μέχρι την πίεση του συστήματος. Η τάση διαφυγής, λοιπόν, προσδιορίζεται μέσω του συντελεστή τάση διαφυγής ϕ :

$$\ln \phi = (z-1) - \ln z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV \quad (1.6.2)$$

$$RT \ln \phi = G - G^{\circ} = (H - H^{\circ}) - T(S - S^{\circ}) \quad (1.6.3)$$

Ο υπολογισμός λοιπόν, της τάσης διαφυγής από πειραματικά δεδομένα PVT γίνεται είτε α. μέσω της εξίσωσης (1.6.2) με άμεση χρήση των δεδομένων ή έπειτα από προσαρμογή τους σε μία ΚΕ είτε β. μέσω της εξίσωσης (1.6.2) χρησιμοποιώντας τις τιμές ενθαλπίας και εντροπίας που προκύπτουν από την προσαρμογή των δεδομένων PVT.

Σε ένα μίγμα ωστόσο, οι διαμοριακές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των πολικών μορίων το καθιστούν μη ιδανικό και η περιγραφή του με τις συνήθεις ΚΕ και τους κανόνες ανάμιξης είναι ανεπιτυχής, ιδιαίτερα στην υγρή φάση λόγω εντονότερων αλληλεπιδράσεων. Η τάση διαφυγής, λοιπόν, του συστατικού i στην υγρή φάση ορίζεται ως συνάρτηση της τιμής σε κάποια κατάσταση αναφοράς που ονομάζεται τάση διαφυγής πρότυπης κατάστασης f_i° :

$$f_i = x_i \gamma_i f_i^{\circ} \quad (1.6.4)$$

όπου γ_i ο συντελεστής ενεργότητας και x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην αναφερόμενη φάση.

Συνεπώς, όταν η μη ιδανικότητα είναι χαρακτηριστικό του συστήματος, η περιγραφή του συστήματος με μια ΚΕ πρέπει να ενισχυθεί με ένα μοντέλο υπολογισμού των συντελεστών ενεργότητας ώστε η ισότητα των τάσεων διαφυγής για την ισορροπία (εξίσωση (1.6.5)) να περιγράφεται ικανοποιητικά.

$$f_i^l = f_i^v \Leftrightarrow x_i \gamma_i \phi^s P^s(P_e) = \gamma_i \phi^v P \quad (1.6.5)$$

1.6.2 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις [25]

Η ποσοτική περιγραφή ή/και πρόρρηση των ισορροπιών ατμού-υγρού, αερίου-υγρού, υγρού-υγρού είναι καθοριστική για τον ακριβή σχεδιασμό μονάδων απόσταξης, εκχύλισης κ.α. Οι κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις είναι τα βασικά εργαλεία για τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων, εάν και εφόσον τα συστήματα είναι μη/ελαφρώς πολικά. Οι Soave-Redlich-Kwong (SRK, Soave, 1972) και η Peng Robinson (PR, 1976) που είναι οι τροποποιήσεις της αρχικά αναπτυγμένης van der Waals (vdW), είναι οι συχνότερα χρησιμοποιούμενες κυβικές ΚΕ. Για την επιτυχή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων μια ΚΕ πρέπει να πληροί τις παρακάτω απαιτήσεις:

1. Να παρέχει αξιόπιστη πρόρρηση της τάσης ατμών των καθαρών ουσιών σε μία ευρεία περιοχή θερμοκρασιών.
2. Να αντανakλά την Αρχή αντιστοίχων Καταστάσεων τριών παραμέτρων, δηλαδή να προλέγει επιτυχώς τις τάσεις ατμών για μη/ελαφρώς πολικές ουσίες για τις οποίες είναι γνωστές οι τιμές T_c , P_c , ω .
3. Να παρέχει αξιόπιστες τιμές του όγκου κορεσμένων ατμών και κυρίως κορεσμένων υγρών.
4. Να παρέχει την επιτυχή περιγραφή και πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων.

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις αποτελούνται από έναν ελκτικό (P_A) και έναν απωστικό (P_R) όρο λαμβάνοντας τη μορφή:

$$P = P_R + P_A \quad (1.6.6)$$

Η πρώτη εξίσωση που παρουσιάζεται είναι η vdW και έχει τη μορφή:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1.6.7)$$

Όπου a, b παράμετροι εξαρτώμενοι από τις κρίσιμες ιδιότητες $T_c = T_r/T$, $P_c = P_r/P$.

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις που με επιτυχία περιγράφουν τις τάσεις ατμών και τους όγκους κορεσμένου υγρού καθαρών μη/ή ελαφρώς πολικών ουσιών είναι οι SRK, PR. Κύριο χαρακτηριστικό των εξισώσεων αυτών είναι πως η παράμετρος a στον ελκτικό όρο είναι συνάρτηση της ανηγμένης θερμοκρασίας T_r και του ακεντρικού παράγοντα ω :

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \\ m &= d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2 \\ \alpha_c &= \alpha_0 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \\ b &= b_0 \frac{RT_c}{P_c} \end{aligned} \quad (1.6.8)$$

όπου α_c η τιμή του α υπολογισμένη στο κρίσιμο σημείο.

1.6.2.1 Soave Redlich Kwong (SRK, 1972)

Παρακάτω παρουσιάζεται η εξίσωση που περιγράφει την SRK.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (1.6.9)$$

Όπου $\alpha_0 = 0.42748$, $b_0 = 0.08664$, $d_0 = 0.48508$, $d_1 = 1.55171$, $d_2 = -0.15613$

Οι τιμές των d_1 , d_2 , d_3 είναι από τους Graboski and Daubert (1978)

1.6.2.2 Peng Robinson (PR, 1976)

Παρακάτω παρουσιάζεται η εξίσωση που περιγράφει την PR.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (1.6.10)$$

Όπου $\alpha_0 = 0.45724$, $b_0 = 0.07780$, $d_0 = 0.37464$, $d_1 = 1.54226$, $d_2 = -0.26992$

Οι τιμές των d_1 , d_2 , d_3 είναι από τους Graboski and Daubert (1978)

1.6.3 Μοντέλα τοπικής σύστασης συντελεστή ενεργότητας

Για την πρόβλεψη του συντελεστή ενεργότητας προτάθηκαν τα μοντέλα τοπικής σύστασης. Πρώτος ο Wilson πρότεινε ότι για δεδομένο διάλυμα –έστω δυαδικό- σε μοριακό επίπεδο υπάρχουν δύο είδη «κυττάρων».

- Ένα το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 1 και
- Ένα, το οποίο σχηματίζεται από τα μόρια που περιβάλλουν ένα μόριο του συστατικού 2

Εξαιτίας των διαφορών στις δυνάμεις μεταξύ των ομοίων και ανόμοιων μορίων, οι παράμετροι της δυναμικής ενέργειας λ_{11} , λ_{22} και $\lambda_{12} = \lambda_{21}$ είναι διαφορετικές, οπότε οδηγούν σε τοπικές συστάσεις που δεν είναι όμοιες με την ολική σύσταση. Έτσι τα γραμμομοριακά κλάσματα x_{ij} των «κυττάρων», που αναφέρονται ως τοπικά γραμμομοριακά κλάσματα με το i να αντιπροσωπεύει το μόριο στο κέντρο του κυττάρου, διαφέρουν από τα ολικά.

Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στα μοντέλα τοπικής σύστασης μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά ένα εύρος 30-40°C χωρίς να λάβουν υπόψη θερμοκρασιακή εξάρτηση, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας. Τα μοντέλα τοπικής σύστασης περιγράφουν IAY χρησιμοποιώντας μόνο δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης. Αυτές οι παράμετροι με τη σειρά τους εκτιμώνται από τα αντίστοιχα δυαδικά δεδομένα και συνεπώς είναι δυνατή η πρόρρηση της πολυσυστατικής IAY για την οποία πολύ σπάνια υπάρχουν δεδομένα στη βιβλιογραφία. Αντιθέτως, τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας τύπου Wohl απαιτούν τουλάχιστον τριαδικές παραμέτρους. Η χρήση δυαδικών παραμέτρων σε μοντέλα τοπικής σύστασης δίνει καλά αποτελέσματα για τριαδική ισορροπία, ενώ δε συμβαίνει το ίδιο στη χρήση τους σε μοντέλα τύπου Wohl.

1.6.3.1 Η εξίσωση NRTL [25]

Οι Renon και Prausnitz (1968 και 1969) τροποποίησαν την εξίσωση του Wilson για τα τοπικά γραμμομοριακά κλάσματα εισάγοντας την παράμετρο α για να περιγράψει τη μη τυχαία κατανομή στα υγρά διαλύματα:

$$\frac{x_{ij}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} \exp\left(\frac{-a_{ij}(g_{ij}-g_{ii})}{RT}\right) \quad (1.6.11)$$

Όπου g_{ij} : υπόλοιπο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, και

$a_{ij} = a_{ji}$: η παράμετρος μη τυχαίας κατανομής

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω έκφραση -και τη θεωρία των δύο υγρών του Scott (1956)- αναπτύσσουν την έκφραση Non-Random Two Liquid (NRTL) από την οποία – για το συστατικό i ενός πολυσυστατικού μείγματος – υπολογίζεται το γ_i .

$$\ln \gamma_i = \sum \frac{x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum x_k G_{ki}} + \sum \frac{x_j G_{ij}}{\sum x_k G_{kj}} \tau_{ij} - \sum \frac{x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum x_k G_{kj}} \quad (1.6.12)$$

όπου $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT = \Delta g_{ij}/RT$, $G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})$

Ο αριθμός των προσαρμοσίμων παραμέτρων για δυαδικό σύστημα είναι 3: $\Delta g_{12} = g_{12} - g_{22}$, $\Delta g_{21} = g_{21} - g_{11}$, $\alpha_{12} = \alpha_{21}$

Η εξίσωση NRTL εφαρμόζεται τόσο σε αναμίξιμα όσο και σε μη αναμίξιμα συστήματα.

1.6.3.2 Η εξίσωση UNIQUAC [25]

Οι Abrams και Prausnitz (1975) συνδύασαν την quasi-chemical θεωρία του Guggenheim με την έννοια των τοπικών συστάσεων και αναπτύσσουν την έκφραση UNiversal QUAsi – Chemical (UNIQUAC) για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs. Εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις η εξίσωση που προκύπτει λαμβάνει υπόψη της – προσεγγιστικά- και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων, που λαμβάνονται από τα δεδομένα των καθαρών ουσιών.

Για ένα πολυσυστατικό μίγμα ο συντελεστής ενεργότητας, γ_i , δίνεται από την:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1.6.13)$$

όπου γ_i^C είναι το συνδυαστικό τμήμα που αντανακλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος και δίνεται από την:

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i - \frac{\Phi_i}{x_i} \sum x_j I_j \quad (1.6.14)$$

ενώ γ_i^R είναι το υπολειμματικό (residual) τμήμα, που αντανακλά τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μίγματος και δίνεται από την:

$$\ln \gamma_i^R = -q_i \ln(\sum \theta_j \tau_{ji}) + q_i - q_i \sum \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum \theta_k \tau_{kj}} \quad (1.6.15)$$

όπου Θ_i και Φ_i είναι τα κλάσματα επιφάνειας και όγκου αντίστοιχα.

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}, \Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j}, \tau_{ij} = \exp\left(\frac{-(u_{ij}-u_{jj})}{RT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{RT}\right), l_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (1.6.16)$$

Όπου z : ο αριθμός σύνταξης (ίσος με 10)

u_{ij} : ενεργειακές παράμετροι

q και r : παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους, που υπολογίζονται σύμφωνα με τη μέθοδο Bondi

Οι τιμές των παραμέτρων που χρησιμοποιούνται εδώ είναι κανονικοποιημένες και μπορούν να υπολογιστούν για κάθε ένωση ως άθροισμα των τιμών παραμέτρων όγκου (R_j) και επιφάνειας (Q_i) των δομικών ομάδων από τις οποίες αποτελείται.

Ο αριθμός των προσαρμόσιμων παραμέτρων για δυαδικό σύστημα είναι 2: $\Delta u_{12} = u_{12} - u_{22}$, $\Delta u_{21} = u_{21} - u_{11}$.

Η εξίσωση Uniquas εφαρμόζεται τόσο σε αναμίξιμα όσο και σε μη αναμίξιμα συστήματα.

1.6.4 Μέθοδος συνεισφοράς ομάδων-UNIFAC [25]

Η βασική παραδοχή της μεθόδου που γίνεται είναι πως οι ιδιότητες ενός ρευστού μπορούν να προσεγγιστούν από το άθροισμα των συνεισφορών των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων του. Οι αποκλίσεις ενός συστήματος από τον νόμο Raoult (την ιδανικότητα), δηλαδή οι συντελεστές ενεργότητας του περιγράφονται σύμφωνα με την ιδέα αυτή από:

1. Το μέγεθος και το σχήμα των χαρακτηριστικών ομάδων που απαρτίζουν τα μόρια του συστήματος και
2. Τις διαφορές των ενεργειών αλληλεπίδρασης τους

Εάν λοιπόν είναι διαθέσιμα ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων για τον συντελεστή ενεργότητας και πειραματικά δεδομένα για το σύστημα αυτό, τότε μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές των παραμέτρων.

Το μοντέλο Unifac βασίζεται στην εξίσωση Uniquas και χρησιμοποιεί την ίδια έκφραση για τους συντελεστές ενεργότητας. Το συνδυαστικό μέρος του συντελεστή ενεργότητας δίνεται και πάλι από την εξίσωση (1.6.14) (1.6.15). Το υπολειμματικό μέρος της εξίσωσης(1.6.15) (1.6.15) αντικαθίσταται βάσει της ιδέας του διαλύματος των ομάδων από:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (1.6.17)$$

όπου Γ_k είναι ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k και $\Gamma_k^{(i)}$ είναι ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα αναφοράς που περιέχει μόνο μόρια του συστατικού i . Στην εξίσωση 17 ο όρος $\ln \Gamma_k^{(i)}$ είναι απαραίτητος για την κανονικοποίηση του συντελεστή ενεργότητας γ_i , ώστε να είναι ίσος με τη μονάδα για $x_i = 1$. Ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k στο μόρια i εξαρτάται από τη δομή του μορίου i , μέρος του οποίου είναι η ομάδα k .

Ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k , Γ_k , υπολογίζεται από μία έκφραση αντίστοιχη της εξ.(1.6.15)

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) + q_j - \sum \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum \Theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (1.6.18)$$

Η εξίσωση (1.6.18) ισχύει και για το $\ln \Gamma_k^{(i)}$. Το Θ_m είναι το κλάσμα επιφάνειας της ομάδας m και η άθροιση γίνεται για όλες τις διαφορετικές ομάδες. Το Θ_m υπολογίζεται με τρόπο αντίστοιχο του Θ_i της εξίσωσης (1.6.16)

$$\Theta_i = \frac{Q_m X_m}{\sum Q_n X_n} \quad (1.6.19)$$

Όπου X_m είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μείγμα. Η παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n , Ψ_{mn} δίνεται από την:

$$\Psi_{mn} = \exp \frac{-(U_{mn} - U_{nn})}{RT} = \exp \frac{-a_{mn}}{RT} \quad (1.6.20)$$

Όπου U_{mn} είναι το μέτρο της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n . Οι τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, δύο ανά ζεύγος ομάδων, εκτιμώνται με ανάλυση παλινδρόμησης δεδομένων IAY.

Ωστόσο, το μοντέλο Unifac παρουσιάζει τα εξής μειονεκτήματα: Υπάρχει έλλειψη πειραματικών δεδομένων και κατ' επέκταση τιμών παραμέτρων αλληλεπίδρασης και δεν υπολογίζονται επαρκώς οι διαφορές των ισομερών, γεγονός που αποτελεί εμπόδιο στη σύνθεση του TAEΕ λόγω των ισομερών αντιδρώντων. Επιπλέον, από τη φύση του ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων δεν μπορεί να έχει ακρίβεια συγκρίσιμη με μοντέλα που προσαρμόζονται απευθείας στα πειραματικά δεδομένα. Οι αποκλίσεις μάλιστα γίνονται μεγαλύτερες όσο αυξάνεται η πολυπλοκότητα των μορίων. Άρα, η Unifac χρησιμοποιείται για προκαταρκτικούς υπολογισμούς και δε συνίσταται η χρήση της για τελικό σχεδιασμό και ιδίως σε δύσκολους διαχωρισμούς, όπως των αζεοτρόπων. Σε περίπτωση όπου τα περισσότερα δυαδικά δεδομένα ενός πολυσυστατικού συστήματος υπάρχουν, είναι δυνατόν να εκτιμηθούν τα λίγα που λείπουν με τη μέθοδο Unifac αρκεί αυτά τα προρρημένα συστήματα να μην περιέχουν τα συστατικά κλειδιά του διαχωρισμού. Εάν δε διατίθενται πειραματικά δεδομένα, τότε η μέθοδος unifac αποτελεί μία από τις λίγες εναλλακτικές.

1.6.5 Θερμοδυναμική στην Παραγωγή TAEΕ

Η ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης αποτελείται από μίγμα C4, C5, C6 υδρογονανθράκων (αλκανίων, κυκλοαλκανίων, ολεφινών, κυκλικών ολεφινών). Η αιθανόλη που τροφοδοτείται στον αντιδραστήρα είναι πολική ένωση, ενώ τα προϊόντα περιλαμβάνουν μίγματα των υδρογονανθράκων, αιθέρων (ETBE, TAEΕ, THEE, DEE), νερού και αλκοολών (EtOH, TAA). Η πολικότητα των προαναφερόμενων ενώσεων κατατάσσεται ως εξής:

Αλκοόλες > Αιθέρες > Αλκάνια

Όλα τα ασύμμετρα μόρια μη υδρογονανθράκων (κετόνες, αλκοόλες, αιθέρες) είναι δίπολα επειδή τα κέντρα των θετικών και αρνητικών φορτίων τους δε συμπίπτουν λόγω της ασυμμετρίας τους [25]. Συνεπώς, λόγω της διαφορετικής πολικότητας των εμπλεκόμενων ενώσεων στη σύνθεση του TAEΕ, το σύστημα είναι μη ιδανικό. Η παρουσία του νερού, της αλκοόλης και τα σχηματιζόμενα αζεότροπα είναι η κύρια αιτία της μη ιδανικότητας. Έχουν ερευνηθεί παλαιότερα από τους Subramaniam et al. (1987) [26], [27], [28], Rihko et al. (1994) [4], Panneman and Beenackers (1995a,b) [29], Parra et al. (1994) [30], Francoisse and Thyriou (1991) [31], όμοια συστήματα αιθεροποίησης (παραγωγής τριτοταγών αιθέρων MTBE, TAME, ETBE με αλκοόλη) τα οποία αποκλίνουν έντονα από την ιδανικότητα.

Για τη σύνθεση TAEΕ οι Kitchaiya & Datta (1995) [1], Linnekoski & Krause (1997) [21], Zhang et al. (1997) [5], Boz et al. (2005) [32], Saharatsombud et al. (2005) [18], Gonzalez et al. (2012) [20], Soto et al. (2014) [7] χρησιμοποιούν το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων Unifac για τα συστήματα όπου δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα IAY. Οι Rihko et al. (1994) [4] χρησιμοποιούν το μοντέλο Uniquac, , οι Ciornei et al. (2005) [33] το μοντέλο Uniquac για τους συντελεστές ενεργότητας και την καταστατική PRSV για τους συντελεστές τάσεως διαφυγής. Επιπλέον, οι Boz & Dogu (2005) [32] χρησιμοποιούν την καταστατική PRSV σε συνδυασμό με το NRTL με κανόνες ανάμιξης Wong Sandler και οι Zhao et al. (2015) [34] την Wilson. Ακόμη, οι Arce et al. (2005) [35] χρησιμοποίησαν τόσο το NRTL όσο και τη Uniquac, οι Semar & Sandler (1995) [36] την καταστατική vdW και κανόνα ανάμιξης Wong Sandler με NRTL & Uniquac. Τέλος, οι Everson & Jansen (2001) [37] χρησιμοποιούν τις Uniquac, NRTL & Wilson και οι Heine et al. (1999) [38] την NRTL.

Η φύση του εξεταζόμενου συστήματος και οι συνθήκες της μονάδας καθορίζουν και τα θερμοδυναμικά μοντέλα που θα χρησιμοποιηθούν ακολούθως για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού αλλά και υγρού-υγρού. Για υψηλές πιέσεις και άπολα μίγματα, χρησιμοποιούνται οι Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις (Cubic EoS), ενώ για χαμηλές πιέσεις και πολικά μίγματα χρησιμοποιούνται τα μοντέλα συντελεστή ενεργότητας (G^E). Για συνδυασμό υψηλών

πιέσεων και πολύπλοκων πολικών μιγμάτων χρησιμοποιούνται προηγμένοι κανόνες ανάμιξης (EoS/G^E). Στην παρούσα εργασία επιλέγεται η μεθοδολογία γ-φ σε συνδυασμό με μία καταστατική εξίσωση για την περιγραφή της μη-ιδανικότητας της ατμώδους φάσης. Όσον αφορά στην υγρή φάση, εξετάζονται τα μοντέλα U^{niquac} και NRTL. Η εξίσωση Wilson εφαρμόζεται μόνο σε αναμίξιμα συστήματα και δεν προβλέπει ισορροπία υγρού-υγρού, οπότε δε θα χρησιμοποιηθεί στην παρούσα διπλωματική.

Επιπλέον, στη μονάδα παραγωγής ΤΑΕΕ στα ΕΛ.ΠΕ οι αδιαβατικοί αντιδραστήρες λειτουργούν σε πιέσεις ~5 & 6 bar, η στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση σε ~ 4 bar ενώ η στήλη εκχύλισης σε ~7 bar. Συνεπώς θα χρησιμοποιηθούν καταστατικές εξισώσεις για την πρόβλεψη των συντελεστών τάσεως διαφυγής. Μεταξύ των SRK και PR επιλέγεται για την παρούσα διπλωματική η SRK καθώς προβλέπει με μεγαλύτερη επιτυχία τις τάσεις ατμών μη πολικών ουσιών έναντι της PR ενώ η PR υπερισχύει στην πρόρρηση των όγκων κορεσμένων υγρών μη πολικών ουσιών

1.7 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Για τη μελέτη των αντιδράσεων της διεργασίας, οι οποίες πραγματοποιούνται παρουσία καταλύτη, απαραίτητη είναι η ανάπτυξη των μηχανισμών που τις περιγράφουν. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ενεργά κέντρα (S) των καταλυτών ακολουθούν διάφορα στάδια. Αρχικά τα αντιδρώντα προσροφώνται φυσικά στα ενεργά κέντρα και ύστερα χημικά. Αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί και δημιουργείται ένα ασταθές ενδιάμεσο (AS). Εάν το προσροφημένο είδος A δεν εκροφηθεί μπορεί είτε να μεταβληθεί επί του ενεργού κέντρου σε (B) και το (B) να εκροφηθεί είτε να ακολουθήσει σειρά μετασχηματισμών του A με δημιουργία διαφόρων ενδιάμεσων και τέλος να σχηματισθεί το τελικό είδος (B) και να εκροφηθεί. Οι διάφορες ενδιάμεσες καταστάσεις είναι αντιστρεπτές στοιχειώδεις αντιδράσεις. Οι εκφράσεις του ρυθμού της αντίδρασης ακολουθούν 3 βασικά πρότυπα:

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

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι αναφερόμενοι μηχανισμοί στη γενική τους μορφή και γίνεται ανασκόπηση των χαρακτηριστικών του κατάλληλου για τη διεργασία καταλύτη καθώς και των παραγόντων απενεργοποίησης του. Λεπτομέρειες για τις κινητικές εκφράσεις στη βιβλιογραφία και τα προτεινόμενα για τη διεργασία μοντέλα παρουσιάζονται στην ενότητα 3: “ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ”.

1.7.1 Μηχανισμοί Χημικών Αντιδράσεων

1.7.1.1 Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW)

Τα πρότυπα αυτά βασίζονται στην περιγραφή των επιμέρους σταδίων ρόφησης των αντιδρώντων-επιφανειακής αντίδρασης – εκρόφησης προϊόντων ως συνάρτηση της κάλυψης της επιφάνειας, θ , από τα ενδιάμεσα των ελεύθερων ενεργών κέντρων. Η τελική μορφή του ρυθμού περιέχει μόνο συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων στο ρευστό που είναι σε άμεση επαφή με τον καταλύτη και είναι εύκολα μετρήσιμες. Στα πρότυπα αυτά, γίνεται η παραδοχή πως η δραστικότητα των ενεργών κέντρων δε μεταβάλλεται με την κάλυψη τους, οπότε η κάλυψη οποιουδήποτε S δεν επηρεάζει τη δραστικότητα ούτε των γειτονικών του S ούτε οποιουδήποτε άλλου πάνω στην καταλυτική επιφάνεια. Επιπλέον, θεωρείται πως οι ροφήσεις, εκροφήσεις και επιφανειακές αντιδράσεις μέσω των ροφημένων ενδιάμεσων/αντιδρώντων/προϊόντων είναι στοιχειώδεις αντιδράσεις. Όλες οι αντιδράσεις βρίσκονται σε ισορροπία και η επιφανειακή αντίδραση είναι το βραδύ στάδιο και άρα καθοριστική για τον ρυθμό. Κάθε συστατικό καταλαμβάνει ένα ενεργό κέντρο του καταλύτη. Στο πρότυπο αυτό, οι θέσεις των ενεργών κέντρων είναι ανταγωνιστικές για τα αντιδρώντα και όλα τους προσροφώνται και έπειτα τα προσροφημένα μόρια αντιδρούν μεταξύ τους.

1.7.1.2 Eley-Rideal (ER)

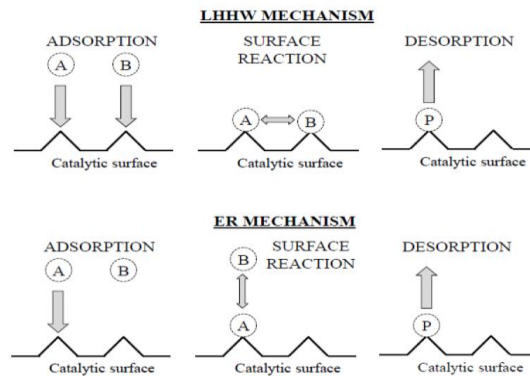
Ο τρόπος ανάπτυξης των προτύπων ER είναι ίδιος με αυτόν των LHHW και οι παραδοχές είναι οι ίδιες. Η μόνη διαφορά τους είναι ότι στα πρότυπα LHHW τα αντιδρώντα πρώτα ροφώνται σε ενεργά κέντρα της καταλυτικής επιφάνειας σχηματίζοντας ροφημένα ενδιάμεσα και μετά αυτά αντιδρούν μεταξύ τους για την παραγωγή του τελικού προϊόντος. Στα πρότυπα ER κάποιο ή κάποια από τα αντιδρώντα δεν επιτίθεται σε ενεργό κέντρο αλλά σε κάποιο ροφημένο

ενδιάμεσο. Για παράδειγμα στην περίπτωση της σύνθεσης ΤΑΕΕ ο μηχανισμός συμπεριφέρεται ως εξής: Η αιθανόλη προσροφάται στα ενεργά κέντρα και αργότερα οι ολεφίνες οδεύουν στα ίδια ενεργά κέντρα και αντιδρούν με την αιθανόλη που είχε προσροφηθεί [21].

1.7.1.3 Power Law (PL)

Σε αντίθεση με τα παραπάνω πρότυπα το εκθετικό μοντέλο δεν προβλέπει την πραγματοποίηση φαινομένων ρόφησης στην καταλυτική επιφάνεια. Αντίθετα, ο καταλύτης συμπεριφέρεται σαν να βρίσκεται στην ίδια φάση με το αντιδρών σύστημα, η οποία θεωρείται υγρή και αμελούνται τα φαινόμενα ανταγωνισμού των χημικών ειδών στα ενεργά κέντρα.

Οι μηχανισμοί LHHW και ER περιγράφονται παραστατικά στην *Εικόνα 1.4*



Εικόνα 1.4: Σχηματική απεικόνιση μηχανισμών αντίδρασης στην καταλυτική επιφάνεια (άνω LHHW, κάτω ER) [15]

1.7.2 Κινητική Σταθερά

Η εξάρτηση της κινητικής σταθεράς [kinetic factor] από τη θερμοκρασία εκφράζεται μέσω της εξίσωσης Arrhenius όπως αναφέρεται στην ενότητα 1.7.2:

$$k = A \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (1.24)$$

όπου A: ο εμπειρικός προεκθετικός παράγοντας

n: εκθέτης της θερμοκρασίας

E_a : η ενέργεια ενεργοποίησης

T_0 : θερμοκρασία αναφοράς, εάν προσδιορίζεται

Ο προεκθετικός παράγοντας είναι μια σταθερά που μπορεί να προκύψει είτε πειραματικά είτε αριθμητικά. Καλείται επίσης παράγοντας συχνότητας και περιγράφει τη συχνότητα σύγκρουσης δύο μορίων. Σε πρώτη προσέγγιση, θεωρείται σταθερά, αλλά στην πράξη εξαρτάται από τη θερμοκρασία επειδή εξαρτάται από τη συχνότητα των συγκρούσεων, η οποία είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τη θεωρία των συγκρούσεων, η σχέση που περιγράφει τον προεκθετικό παράγοντα μπορεί να εξαχθεί λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους που επηρεάζουν τη συχνότητα σύγκρουσης των μορίων. Μία παράμετρος είναι ο χώρος ή όγκος στον οποίο η αντίδραση λαμβάνει χώρα. Υπό αυτή την οπτική ο παράγοντας Z ορίζεται ως:

$$Z = \frac{(\text{Όγκος περιέκτη})(\text{Πυκνότητα σωματιδίων})}{(\text{Χρόνος})} \quad (1.25)$$

Θεωρώντας την αντίδραση $A + B \rightarrow \text{Προϊόντα}$, ο Z ορίζεται ως:

$$Z_{AB} = N_A N_B d_{AB}^2 \sqrt{\frac{8k_b T}{\mu}} \quad (1.26)$$

Όπου k_b η σταθερά Boltzmann, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$, $d_{AB} = \frac{1}{2}(d_A + d_B)$, d_i η διάμετρος του μορίου.

Η παραπάνω έκφραση ολοκληρώνεται με τον συνυπολογισμό του στερικού παράγοντα, P ($0 < P < 1$) που εκφράζει τη πιθανότητα σύγκρουσης δύο μορίων λόγω της ύπαρξης του κατάλληλου προσανατολισμού.

Η θεωρία των συγκρούσεων αφορά σε αέρια και δεν συνυπολογίζει δομικές πολυπλοκότητες των ατόμων και των μορίων. Η θεωρία της μεταβατικής κατάστασης, επιχειρεί να καλύψει αυτή την ασάφεια. Χρησιμοποιεί αρχές της θερμοδυναμικής για την περιγραφή του πιο ακριβούς προεκθετικού παράγοντα. Η εξίσωση που τον περιγράφει παράγεται με χρήση νόμων που αφορούν την ελεύθερη ενέργεια Gibbs, την ενθαλπία και την εντροπία, δίνοντας κινητική σταθερά:

$$k = \frac{k_b T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_0}{RT}\right) (M^{1-m}) \quad (1.27)$$

Είναι εμφανές, λοιπόν, η εξάρτηση του προεκθετικού παράγοντα από τη θερμοκρασία όπως περιγράφουν η θεωρίες συγκρούσεων και μεταβατικής κατάστασης. Ο εμπειρικός παράγοντας A εμφανίζει επίσης ευαισθησία στην T διότι καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, τα μόρια κινούνται ταχύτερα και συνεπώς αυξάνεται η πιθανότητα σύγκρουσης [39].

1.7.3 Καταλυτής

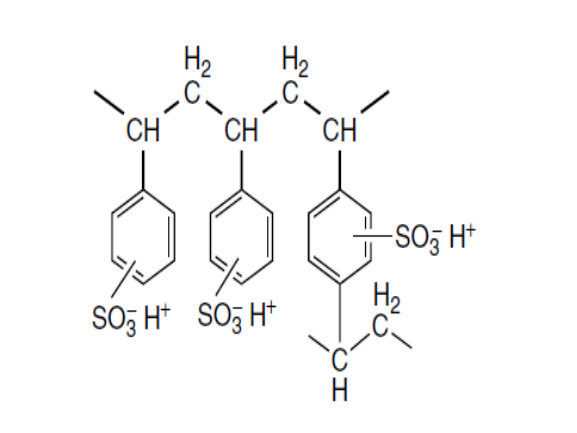
1.7.3.1 Είδος & ενεργότητα καταλύτη

Οι αντιδράσεις αιθεροποίησης ισοολεφινών απαιτούν όξινο μέσο για την πραγματοποίησή τους. Καταλύτες όξινης ρητίνης ιοντοεναλλαγής (κατιόντων) είναι αδιάλυτες σε νερό και οργανικούς διαλύτες και συνεπώς προτιμώνται στην παραγωγή των οξυγονούχων έναντι των υγρών οξέων [40], [21], [5], [8], [19], [10], [32], [33], [18], [41]. Τα πλεονεκτήματα των ρητινών έναντι των υγρών όξινων καταλυτών είναι: (i) η μεγαλύτερη τοπική συγκέντρωση των κατιόντων H^+ , (ii) αδυναμία διάβρωσης, (iii) δυνατότητα χρήσης σε συνεχείς διεργασίες, (iv) λιγότερες δευτερεύουσες αντιδράσεις και (v) ευκολότερος διαχωρισμός από το αντιδρών σύστημα λόγω ετερογένειας.

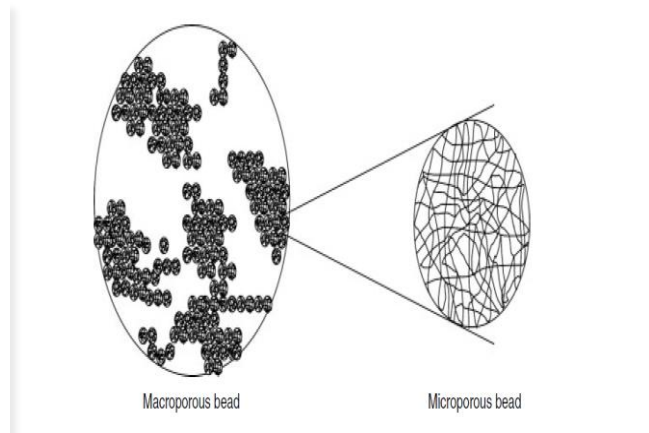
Ειδικότερα, χρησιμοποιούνται ρητίνες που περιέχουν σουλφονικές ομάδες προσδεσμένες σε οργανικά πολυμερή, η δομή των οποίων παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.5 & Εικόνα 1.6. Η πιο συνήθης βάση είναι το συμπολυμερές στυρενίου και διβυνιλοβενζενίου (DVB), η ποσότητα του οποίου καθορίζει και την ακαμψία του καταλύτη, την ειδική επιφάνεια και την κατανομή μεγέθους των πόρων. Καταλύτες με $DVB < 8\%$ κ.β χαρακτηρίζονται ως ζελατινώδους δομής και λειτουργούν μόνο υπό την παρουσία ισχυρά πολικών ενώσεων που προκαλούν διόγκωση του. Αντιθέτως, για $DVB > 12\%$ οι καταλύτες έχουν μακροπορώδη δομή με μικροπορώδη ζελατινώδη φάση. Οι καταλύτες που χρησιμοποιούνται στην αιθεροποίηση των ισοολεφινών έχουν μακροπορώδη δομή [42].

Οι όξινες σουλφονικές ομάδες – ενεργά κέντρα εντοπίζονται στους μακρόπορους που είναι εύκολα προσβάσιμοι αλλά και στους μικρόπορους. Οι ομάδες συνδέονται με ένα δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Οι πολικές ενώσεις (π.χ. αλκοόλες, νερό) διασπούν το δίκτυο και προκαλούν απόσπαση πρωτονίου των όξινων ομάδων. Η νέα δομή που περιλαμβάνει τις

σουλφονικές ομάδες στις οποίες έχει προσδεθεί το πολικό συστατικό, έχει πολύ μικρότερη δραστηριότητα από τη δομή των αρχικών όξινων σουλφονικών ομάδων καθώς διατίθενται λιγότερα πρωτόνια για εναλλαγή. Έρευνες που έχουν διεξαχθεί στην παραγωγή MTBE ανέδειξαν πως η κύρια παράμετρος της ενεργότητας του καταλύτη είναι η χωρητικότητα σε equiv. $H^+ / g_{dry\ cat}$ και διαδραματίζει μεγαλύτερο ρόλο συγκριτικά με την ειδική επιφάνεια ή τη μέση διάμετρο των πόρων [42].



Εικόνα 1.5: Όξινη Ρητίνη Ιοντοεναλλαγής [19]



Εικόνα 1.6: Δομή ρητίνης Ιοντοεναλλαγής [19]

Οι κύριοι παραγωγοί ρητινών ιοντοεναλλαγής είναι οι Cybron Chemicals (Lewatit^R ρητίνες), Dow Chemical (DowexTM ρητίνες), Purolite (Purolite^R ρητίνες) και Rohm and Hass (AmberlystTM ρητίνες) [42]. Στη διεργασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιείται καταλύτης AmberlystTM 35. Λεπτομέρειες για την ενεργότητα και τα χαρακτηριστικά αναφέρονται στην ενότητα 4.1.1.

1.7.3.2 Φαινόμενα Μεταφοράς Μάζας στον καταλύτη

Οι ρητίνες μακροπορώδους δομής που περιέχουν τόσο μακρόπορους όσο και μικρόπορους σε ζελατινώδη φάση παρουσιάζουν τα παρακάτω φαινόμενα διάχυσης. Το αντιδρών μίγμα διαχέεται αρχικά στους μακρόπορους έως την εξωτερική επιφάνεια των μικρόπορων και ύστερα διεισδύει εντός αυτών. Οι ετερογενείς καταλυτικές διεργασίες ελέγχονται από φαινόμενα μεταφοράς (εξωτερική και εσωτερική διάχυση), προσρόφηση και επιφανειακή αντίδραση, όπως αναφέρθηκε στην αρχή της ενότητας. Η μεταφορά μάζας σε καταλύτες διπλής διασποράς (μακρόποροι & μικρόποροι) αφορά σε μεταφορά μεταξύ του κυρίως ρευστού και την εξωτερική επιφάνειας της στατικής φάσης, στη διάχυση εντός των σωματιδίων του καταλύτη και στην επιφανειακή διάχυση. Η εσωτερική διάχυση στα σωματίδια του καταλύτη εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων, τη συγκέντρωση του προσροφηθείσας ένωσης κ.α. Λεπτομέρειες για τα φαινόμενα διάχυσης που λαμβάνονται υπόψη στην παρούσα διπλωματική αναφέρονται στην Ενότητα 3.3.1.12 [40].

1.7.3.3 Απενεργοποίηση Καταλύτη

1.7.3.3.1 Παράγοντες απενεργοποίησης

Η απενεργοποίηση του καταλύτη είναι ένα από τα βασικότερα προβλήματα στις καταλυτικές διεργασίες που συνιστά ειδικό χειρισμό και προεπεξεργασία του αντιδρώντος συστήματος. Συγκεκριμένα η απενεργοποίηση δύναται να είναι

είτε μόνιμη, λόγω δηλητηρίασης του καταλύτη είτε παροδική λόγω μείωσης της ενεργότητας του καταλύτη μέσω κάλυψης των ενεργών όξινων κέντρων του:

1. Τα όξινα ενεργά κέντρα δηλητηριάζονται εύκολα από βασικές ενώσεις που πιθανώς συνυπάρχουν στη τροφοδοσία ή μεταφέρονται στον αντιδραστήρα μέσω αναταράξεων στις μονάδες προεπεξεργασίας. Τόσο τα ιόντα νατρίου όσο και αμμωνίου (βασικά ιόντα) προσδένονται έντονα στα όξινα ενεργά κέντρα προκαλώντας συρρίκνωση του καταλύτη [42]. Αποδεικνύεται πως η ενεργότητα του καταλύτη δεν εξαρτάται από το είδος του ιόντος που προκαλεί την απενεργοποίηση αλλά από την ποσότητα των H^+ που έχουν παραμείνει στη ρητίνη [43].
2. Ενώσεις που περιέχουν άζωτο, όπως το ακετονιτρίλιο, αντιδρούν με τις όξινες σουλφονικές ομάδες της ρητίνης παράγοντας αιθαναμίδιο (ακεταμίδιο). Έρευνες δείχνουν πως υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ απόδοσης σε αιθαναμίδιο και απενεργοποίησης καταλύτη [44].
3. Τα διένια αποτελούν επίσης δηλητήριο για τον καταλύτη τα οποία αντιδρούν υπό τις ίδιες συνθήκες με την αιθεροποίηση, σχηματίζοντας κολλοειδή που φράζουν τους πόρους του καταλύτη. Η νάφθα LCN περιέχει σημαντική ποσότητα διενίων [42].
4. Μεταλλικά ιόντα (π.χ. Fe^{2+}/Fe^{3+}) αντικαθιστούν τα κατιόντα H^+ του καταλύτη προκαλώντας μόνιμη απενεργοποίηση του [42].
5. Περίσσεια νερού στο αντιδρών σύστημα μπορεί να προκαλέσει μείωση της ενεργότητας του καταλύτη καθώς προσδένεται ισχυρότερα στα ενεργά κέντρα του συγκριτικά με τις λιγότερο πολικές αλκοόλες. Το νερό αντιδρά με τα ισοαμυλένια της εν λόγω διεργασίας παράγοντας 2-μέθυλο-2-βουτανόλη (TAA) που αποτελεί επίσης μία ιδιαίτερα πολική αλκοόλη. Τόσο το νερό όσο και τα προϊόντα της αντίδρασης του με τους υδρογονάνθρακες καταλαμβάνουν ενεργά κέντρα μειώνοντας την ενεργότητα του καταλύτη [42]. Για την απομάκρυνση του νερού οι ερευνητές εκπλένουν τον καταλύτη με αιθανόλη πριν την πραγματοποίηση των πειραμάτων τους, αλλά σε βιομηχανική κλίμακα η διαχείριση αυτή θα απαιτούσε μεγάλο όγκο αιθανόλης και είναι εμφανώς μη βιώσιμη. Συνεπώς, στόχος είναι η ελαχιστοποίηση του περιεχόμενου νερού στην τροφοδοσία.
6. Η θερμοκρασία έχει καθοριστικό ρόλο στη σταθερότητα του καταλύτη. Συνήθως, οι έντονα όξινες ρητίνες κατιόντων είναι σταθερές σε θερμοκρασίες 390-400 K. Για μεγαλύτερες θερμοκρασίες παρατηρείται μείωση της ενεργότητας του καταλύτη λόγω υδρόλυσης των ενεργών σουλφονικών ομάδων [42].

Το διυλιστήριο διαθέτει τη στήλη έκπλυσης με νερό N-4902 για απομάκρυνση των ακετονιτριλίων, προπανονιτριλίων και μεταλλικών ιόντων που περιέχονται στην τροφοδοσία.

1.7.3.3.2 Το νερό ως «δηλητήριο» στην παραγωγή του TAEΕ

Οι Varisli et al. (2005) [45] μελετούν την ταυτόχρονη ενυδάτωση και αιθεροποίηση των ισοαμυλενίων σε στήλη απόσταξης με ταυτόχρονη χημική αντίδραση (RD) με καταλύτη Amberlyst-15. Δεν χρησιμοποιούν κάποιο κινητό μοντέλο για να εξάγουν εκφράσεις κινητικής. Μελετούν την απόδοση σε προϊόντα κατά μήκος της στήλης και συναρτήσει της θερμοκρασίας του αναβραστήρα. Συνέκριναν τα αποτελέσματα με τις προβλεπόμενες συστάσεις ισορροπίας σε TAA, TAEΕ & IA χρησιμοποιώντας τις εκφράσεις σταθερών ισορροπίας των Kitchaiya & Datta (1995) [1] για τον TAEΕ και των Aïouache & Goto (2003) [46] για την TAA. Προκύπτει πως η κατανάλωση των ισοαμυλενίων συνολικά είναι μεγαλύτερη της ισορροπίας (ως αναμενόταν σε στήλη RD), καθώς η απομάκρυνση των προϊόντων ευνοεί την μετατόπιση της ισορροπίας και κατ' επέκταση την απόδοση σε προϊόν. Ωστόσο, η απόδοση της TAA

αυξάνεται ενώ του ΤΑΕΕ μειώθηκε συγκριτικά με την ισορροπία. Αυτό εξηγείται, επειδή το νερό ως πολικότερο μόριο προσροφάται εντονότερα στον καταλύτη συγκριτικά με την αιθανόλη και συνεπώς η μεγαλύτερη ποσότητα ΙΑ αναλώνεται προς παραγωγή ΤΑΑ. Επιπλέον, παρατηρείται εμφάνιση μέγιστης απόδοσης ΤΑΕΕ συναρτήσει του χρόνου, ενώ θεωρητικά η συνάρτηση αναμένεται μονότονη. Αυτό, συνιστά την πραγματοποίηση της αντίδρασης του ΤΑΕΕ με το νερό όπως φαίνεται παρακάτω. Αυτό εξηγείται επειδή ο ΤΑΕΕ είναι πτητικότερος της ΤΑΑ και συνεπώς ο λόγος ΤΑΕΕ/ΤΑΑ στο τμήμα αντίδρασης της στήλης αυξάνεται. Συνέπεια αυτού είναι να ευνοείται θερμοδυναμικά η πρόσβαση της αντίδρασης (1.28).



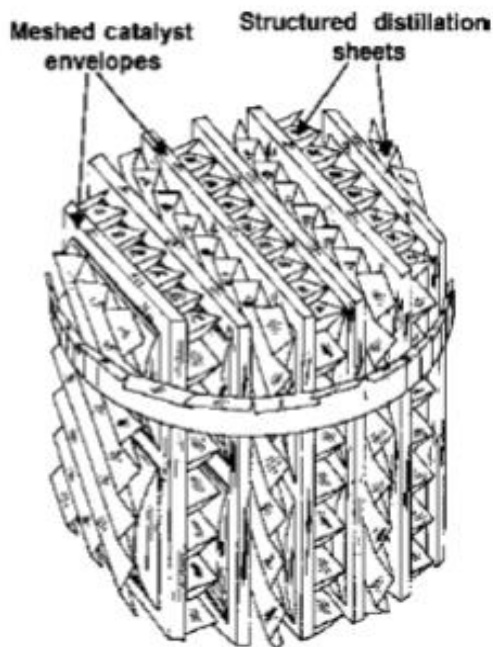
Οι Soto et al. (2014) [7] μελετούν την επίδραση της προσθήκης νερού σε ταυτόχρονη αιθεροποίηση ισοβουτενίου και ισοαμυλενίων σε καταλύτη Amberlyst-35. Οι λόγοι αιθανόλη/ολεφίνες και ισοβουτένια/ισοαμυλένια είναι σταθεροί και ίσοι με 0.5 και 1 αντίστοιχα, ώστε να μελετηθεί και η επίδραση στις αντιδράσεις διμερισμού. Όπως αναφέρεται και από τους Varisli et al. (2005) [45] η ενυδάτωση των ολεφινών ευνοείται και είναι περισσότερο ανταγωνιστική για τα ενεργά κέντρα του καταλύτη καθώς το νερό προσροφάται εντονότερα έναντι της λιγότερο πολικής αλκοόλης. Σύμφωνα με τους Cunnil et al. (1993) [47] αποτέλεσμα αυτού είναι να μειώνονται ο ρυθμός της αιθεροποίησης και η εκλεκτικότητα των αιθέρων με αύξηση του ποσοστού νερού [48]. Παρότι το νερό προκαλεί τη διόγκωση του καταλύτη και διευκολύνει τη πρόσβαση των αντιδρώντων στα ενεργά κέντρα προς παραγωγή των τριτοταγών αλκοολών, διαλύει παράλληλα τα ενεργά κέντρα $-\text{SO}_3\text{H}$ ενεργώντας ως δηλητήριο. Οι παραγόμενες τριτοταγείς αλκοόλες έχουν επιθυμητά χαρακτηριστικά καθώς έχουν χαμηλή τάση ατμών, και προκαλούν χαμηλότερες εκπομπές αλδευδών -συγκριτικά με τους τριτοταγείς αιθέρες. Επιπλέον, δρουν ως βελτιωτικά του αριθμού οκτανίου και της αντικροτικότητας της βενζίνης. Θα είναι ωφέλιμη λοιπόν η συμπαραγωγή αυτών των αλκοολών αλλά μόλις οι αντιδράσεις φτάσουν στην ισορροπία το εναπομένον νερό θα αποτελούσε πρόβλημα για τον καταλύτη. Αποδείχθηκε πως η αρχική ποσότητα νερού δεν επηρεάζει την σταθερά ισορροπίας -όπως ανέφεραν οι Cunnil et al. (1993) [48] για τους αιθέρες ETBE, MTBE- αλλά επηρεάζει την σύσταση του μίγματος στην ισορροπία καθώς ανταγωνίζεται με την αιθανόλη για τα ενεργά κέντρα και την αντίδραση με τις ολεφίνες. Η παραγωγή των τριτοταγών αλκοολών εμφανίζει μέγιστο συναρτήσει του χρόνου και στη συνέχεια η παραγωγή αναστέλλεται λόγω των ανταγωνιστικών αντιδράσεων αιθεροποίησης -και διμερισμού των ολεφινών. Όπως είναι αναμενόμενο, αύξηση της ποσότητας του νερού οδηγεί σε αύξηση των παραγόμενων τριτοταγών αλκοολών και μόλις παραχθούν οι ρυθμοί της αιθεροποίησης αυξάνονται ξανά.

Οι Linnekoski et al. (1998) [49] μελετούν ταυτόχρονα τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων και διαπιστώνουν πως όταν προστίθεται νερό στο μίγμα οι αποδόσεις σε προϊόντα και οι ρυθμοί της αιθεροποίησης μειώνονται αισθητά. Αυτό εξηγείται με 2 τρόπους: (1) το νερό και η αιθανόλη ανταγωνίζονται για την κατάληψη των ενεργών κέντρων του καταλύτη και το νερό ως πολικότερο υπερικχύει, (2) η μεγαλύτερη οξύτητα του νερού που οδηγεί σε περισσότερο βασικό διαλυμένο πρωτονιομένο ισοαμυλένιο μικρότερης ενεργότητας και κατ' επέκταση σε μικρότερη απόδοση.

1.7.3.4 Καταλυτικό racking στήλης Απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

Η δομή των καταλυτικών κλινών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πύργων Απόσταξης με Χημική Αντίδραση διαφέρουν σημαντικά από τη κλασική δομή καταλυτών εντός των αντιδραστήρων, διότι οι στήλες πρέπει να έχουν τέτοια χαρακτηριστικά ώστε να εξυπηρετείται και το κομμάτι της αντίδρασης αλλά και της απόσταξης. Έτσι, αναφορικά

με το είδος του πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιείται σε συστήματα Απόσταξης με Χημική αντίδραση για την παραγωγή αιθέρων όπως το MTBE , TAME και ETBE , ένας από τους βασικούς προμηθευτές αυτών των καταλυτικών κλινών (Sulzer ChemTech) αναφέρει ότι κυρίως χρησιμοποιείται το πληρωτικό υλικό ΚΑΤΑΡΑΚ-SP, του οποίου η δομή φαίνεται στην Εικόνα 1.7. Αυτό το είδος πληρωτικού υλικού που χρησιμοποιείται σε μια διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση περιέχει κάποια δομημένα τμήματα που αποσκοπούν στον διαχωρισμό , και κάποια τμήματα που περιέχουν καταλύτη . Ο προμηθευτής Sulzer ChemTech σημειώνει πως το φόρτωμα του καταλύτη σε ένα τέτοιου είδους racking είναι γύρω στο 20% της συνολικής φόρτωσης [15].



Εικόνα 1.7: Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός πληρωτικού υλικού με καταλύτη που περιλαμβάνεται μέσα σε μια στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση

1.8 ΤΥΠΙΚΗ ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ ΕΛΑΦΡΙΑΣ ΝΑΦΘΑΣ (LLCN) ΣΤΟ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟ ΕΛΠΕ

Η ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης της μονάδας FCC του διυλιστηρίου (Light Cut Naphtha , LCN) διέρχεται μέσω του αποπεντανιωτή της μονάδας U-4900 όπως περιγράφεται παρακάτω στην Ενότητα 1.9 και το ρεύμα των C5 υδρογονανθράκων, καλούμενο ως “Light Light Cut Naphtha , LLCN” έχει τυπική σύσταση όπως αναλύεται στον Πίνακα 1.2. Από τον Πίνακα παραλείπονται τα C6 διένια, τα οποία έχουν μηδενική συγκέντρωση στο ρεύμα. Επισημαίνονται τα αντιδρώντα συστατικά του ρεύματος, όπως αναλύονται στην Ενότητα 1.5. Ο συμβολισμός των συστατικών θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια της παρούσας διπλωματικής εργασίας για απλοποίηση των αναφορών.

Πίνακας 1.2: Τυπική τροφοδοσία ελαφριάς νάφθας LLCN στο διυλιστήριο των ΕΛΠΕ (20/05/2020-ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.). Περιλαμβάνονται τα πραγματικά συστατικά, ο συμβολισμός τους και ο χαρακτηριστικός αριθμός CAS Number. . Με έντονη γραφή υποδεικνύονται τα αντιδρώντα.

Συστατικό	Συμβολισμός	CAS Number	% κ.β Κλάσμα μάζας
Μεθάνιο	C1	74-82-8	0.00
Αιθάνιο	C2	74-84-0	0.01
Προπάνιο	NC3	74-98-6	0.03
Βουτα-1,2-διένιο	12C4==	590-19-2	0.00
Βουτα-1,3-διένιο	13C4==	106-99-0	0.00
(Z) Βουτ-2-ένιο	CIS2C4=	590-18-1	1.38
(E) Βουτ-2-ένιο	T2C4=	624-64-6	1.60
Βουτ-1-ένιο	1C4=	106-98-9	0.20
2-Μεθυλπροπ-1-ένιο	1C4=	115-11-7	0.11
2-Μεθυλπροπάνιο	1C4	75-28-5	0.08
κ-Βουτάνιο	NC4	106-97-8	0.51
Σύνολο C4's			3.88
2-Μέθυλβουτ-1-ένιο	2M1B=	563-46-2	5.42
2-Μέθυλβουτ-2-ένιο	2M2B=	513-35-9	16.25
3-Μέθυλβουτ-1-ένιο	3M1B=	563-45-1	0.61
3-Μέθυλ-1,2-βουταδιένιο	3M12B==	598-25-4	0.00
2-Μέθυλ-1,3-βουταδιένιο	2M1,3B==	78-79-5	0.01
(3Z)-Πεντα-1,3-διένιο	C13P==	1574-41-0	0.00
(3E)-Πεντα-1,3-διένιο	T13P==	2004-70-8	0.01
Κυκλοπεντα-1,3-διένιο	CYC-C5==	542-92-7	0.01
Πεντα-1,4-διένιο	1,4P==	13753-03-2	0.00
Σύνολο C5 διενίων			0.03
Πεντ-1-ένιο	1-C5=	109-67-1	1.18
(Z)-Πεντ-2-ένιο	CIS-2C5=	627-20-3	3.28
(E)-Πεντ-2-ένιο	T-2C5=	646-04-8	8.44
2,2-Διμεθυλπροπάνιο	2,2DMC3	463-82-1	0.01
Κυκλοπεντένιο	CYC-C5=	142-29-0	1.05
Κυκλοπεντάνιο	CYC-C5	287-92-3	3.27
2-Μεθυλβουτάνιο	1C5	78-78-4	29.46
Πεντάνιο	NC5	8031-35-4	3.70
2,3-Διμεθυλβουτ-1-ένιο	2,3DM1B=	563-78-0	0.00
2,3-Διμεθυλβουτ-2-ένιο	2,3DM2B=	563-79-1	0.00
2-Μέθυλπεντ-1-ένιο	2M1P=	763-29-1	0.79
2-Μέθυλπεντ-2-ένιο	2M2P=	625-27-4	1.82
(Z)-3-Μέθυλπεντ-2-ένιο	CIS3M2P=	922-62-3	0.71
(E)-3-Μέθυλπεντ-2-ένιο	T-3M2P=	616-12-6	0.91
3-Αιθυλβουτ-1-ένιο	2E1B=	760-21-4	0.15
Σύνολο C6 δραστικών ολεφινών			4.38

Πίνακας 1.2: Συνέχεια (...)

1-Μεθυλκυκλοπεντένιο	1MCYCLC5=	693-89-0	0.35
Εξ-1-ένιο	1-C6=	592-41-6	0.05
3-Μέθυλπεντ-1-ένιο	3M1P=	760-20-3	0.13
3-Μεθυλκυκλοπεντένιο	3MCYCLC5=	1120-62-3	0.00
4-Μέθυλπεντ-1-ένιο	4M1P=	691-37-2	0.14
(E)-4-Μέθυλπεντ-2-ένιο	4M2TP=	674-76-0	0.01
(Z)-Εξ-2-ένιο	C2C6=	7688-21-3	0.35
(Z)-Εξ-3-ένιο	C3C6=	7642-09-3	0.09
Κυκλοεξένιο	CYCLC6=	110-83-8	0.00
(E)-Εξ-2-ένιο	T2C6=	592-43-8	0.89
(E)-Εξ-3-ένιο	T3C6=	592-47-2	0.38
3,3-Διμέθυλβουτ-1-ένιο	33DM1B=	558-37-2	0.00
Σύνολο C6 ολεφινών			2.39
2,2-Διμέθυλβουτάνιο	22DMC4	75-83-2	0.07
2,3-Διμέθυλβουτάνιο	23DMC4	79-29-8	0.15
3-Μέθυλπεντάνιο	3MC5	96-14-0	4.47
Μεθυλκυκλοπεντάνιο	MCYCLC5	96-37-7	0.52
Κυκλοεξένιο	CYCLC6	110-82-7	0.00
2-Μέθυλπεντάνιο	2MC5	107-83-5	10.13
Βενζένιο	BENZENE	71-43-2	0.34
Κ-Εξάνιο	NC6	110-54-3	0.68
Σύνολο λοιπών C6's			16.36
2,4-Διμέθυλπεντ-1-ένιο	24DM1C5=	2213-32-3	0.00
3,3-Διμέθυλπεντ-1-ένιο	33DM1C5=	3404-73-7	0.00
3,4-Διμέθυλπεντ-1-ένιο	34DM1C5=	7385-78-6	0.00
Επτάνιο	C7/C7+	142-82-5	0.23
Σύνολο C7's			0.23
Αιθανόλη	ETOH	64-17-5	0.00
2-Αιθόξυ-2-μέθυλπροπάνιο	ETBE	637-92-3	0.00
2-Αιθόξυ-2-μεθυλβουτάνιο	TAE	919-94-8	0.00
2-Αιθόξυ-2-μεθυλπεντάνιο	THEE	203799-93-3	0.00
Αιθοξυαιθάνιο	DEE	60-29-7	0.00
2-Μέθυλ-2-βουτανόλη	TAA	75-85-4	0.00
Νερό	WATER	7732-18-5	0.00
3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο	DIA	39083-41-5	0.00
Σύνολο (kg/h)			39740

1.9 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ (ΜΟΝΑΔΑ U-4900)

Ακολουθεί περιγραφή των επί μέρους διεργασιών της μονάδας U-4900. Το Βασικό Μεθοδολογικό Διάγραμμα Ροής (PFD) παρουσιάζεται σε απλοποιημένη μορφή στην Εικόνα 1.8 (περιλαμβάνονται μόνο στήλες, αντιδραστήρες και αναμικτήρες). Απεικονίζονται λεπτομέρειες για την ποιότητα των ρευμάτων τροφοδοσίας και εξόδου καθώς και για τυπικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας βάσει δεδομένα του διυλιστηρίου για τις 20/05/2020.

Η μονάδα επεξεργασίας αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- N-4901: Αποπεντανιωτής /CDHydro Depentanizer (**CDHydro**)
- N-4902: Στήλη έκπλυσης με νερό/ Wash Water Column (**WWC**)
- K-4901: Αρχικός Αδιαβατικός αντιδραστήρας/ Primary Reactor (**PR**)
- N-4903, N-4904 : Στήλη Απόσταξης με χημική αντίδραση / Reactive Distillation Column (**RD**)
- K-4902: Τελικός Αδιαβατικός αντιδραστήρας/ Finishing Reactor (**FR**)
- N-4905: Στήλη Εκχύλισης Αιθανόλης/ Ethanol Extractor (**ETOH EXTR**)
- N-4906: Στήλη Κλασμάτωσης Αιθανόλης-Νερού/ Ethanol Fractionator (**ETOH FR**)

Αποπεντανιωτής N-4901

Η στήλη τροφοδοτείται με ελαφριά νάφθα καταλυτικής πυρόλυσης FCC του διυλιστηρίου (Light Cut Naphtha, LCN-101). Στη στήλη επιτελείται ο διαχωρισμός του κλάσματος των C5 και ελαφρύτερων υδρογονανθράκων (Light Light Cut Naphtha , LLCN-106) από το κλάσμα των C6+ υδρογονανθράκων (Unsweetened Heavy Light Cut Naphtha, UHLCN-103). Η στήλη τροφοδοτείται επιπλέον με H₂ για επιλεκτική υδρογόνωση των C5 διενίων. Το ρεύμα LLCN αποστέλλεται στη στήλη έκπλυσης με νερό N4902.

Στήλη έκπλυσης με νερό N-4902

Η στήλη τροφοδοτείται με απιονισμένο νερό κατ' αντιρροή με το ρεύμα LLCN για απομακρυνση των ακετονιτριλίων, προπανονιτριλίων, μεταλλικών ιόντων και άλλων αζωτούχων ενώσεων. Τα ακετονιτρίλια & προπανονιτρίλια αποτελούν δηλητήριο για τον καταλύτη των αντιδραστήρων και η εναπομείνασα ποσότητα πρέπει να είναι διαλυτή σε συγκεκριμένη ποσότητα αιθανόλης στο κάτω τμήμα αντίδρασης της στήλης RD.

Αρχικός Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4901 (PR)

Το ρεύμα εξόδου (201) της ελαφριάς νάφθας από τη στήλη N-4902, αναμιγνύεται με φρέσκια (202) αλλά και δυνητικά ανακυκλωμένη αιθανόλη (208), το μίγμα αποστέλλεται στους εναλλάκτες θερμότητας M4906 & M44907 και έπειτα στον αρχικό αδιαβατικό καταλυτικό αντιδραστήρα K-4901 (PR). Στον αντιδραστήρα πραγματοποιούνται οι εξώθερμες αντιδράσεις που περιγράφονται αναλυτικά στην Ενότητα 1.5 παρουσία καταλύτη Amberlyst 35 αυξάνοντας τη θερμοκρασία κατά μήκος του αντιδραστήρα. Μια τυπική τροφοδοσία LLCN αναφέρεται στην ενότητα 1.8 και στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Το ρεύμα της ανακυκλωμένης αιθανόλης προέρχεται από τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ETOH FR) και περιέχει μικρή ποσότητα νερού λόγω σχηματισμού αζεοτρόπου με την αιθανόλη, που επηρεάζει

αναλόγως και την ακόλουθη διεργασία. Το ρεύμα προϊόντος (204) περιέχει τα μη αντιδρώντα συστατικά, τη βασική ένωση ενδιαφέροντος ΤΑΕΕ σε μεγάλες ποσότητες καθώς και την αιθανόλη και τα ισοαμυλένια που δεν αντέδρασαν. Σε μικρότερες ποσότητες περιέχονται οι C6 δραστικές ολεφίνες που δεν αντέδρασαν και οι αιθέρες ΕΤΒΕ & ΤΗΕΕ. Επιπλέον, ανιχνεύονται μικροποσότητες παραπροϊόντων ΤΑΑ & ΔΕΕ. Το ρεύμα εξόδου τροφοδοτείται στον 23^ο δίσκο της στήλης RD.

Διεργασία Απόσταξης με Χημική Αντίδραση, στήλης N-4903/N-4904 (RD)

Η διεργασία της απόσταξης με χημική αντίδραση διαχωρίζεται για λόγους στατικότητας σε δύο στήλες, τη N-4903 και N-4904. Η N-4903 αποτελείται από 35 δίσκους, ενώ η N-4904 από 3 καταλυτικές κλίνες και structured packing στην κορυφή. Στο βαρύ κλάσμα του πυθμένα της N-4903 καταλήγουν οι αιθέρες ΤΑΕΕ, ΤΗΕΕ, ΕΤΒΕ και η ΤΑΑ καθώς και οι C6+ ενώσεις της τροφοδοσίας, ενώ στο ελαφρύ κλάσμα της κορυφής της στήλης N-4904 τα C4's, C5's και ο ΔΕΕ. Στις καταλυτικές κλίνες, τα ισοαμυλένια αντιδρούν περαιτέρω με την αιθανόλη και η αντίδραση ενισχύεται δυναμικά με πλευρικές παροχές φρέσκιας αιθανόλης. Τα επιπλέον παραγόμενα ΤΑΕΕ και ΤΑΑ απομακρύνονται στο βαρύ κλάσμα του πυθμένα. Τα ισοαμυλένια και η αιθανόλη που δεν αντέδρασε απομακρύνονται στην κορυφή. Σημειώνεται πως ο αιθέρας ΤΗΕΕ παράγεται κυρίως στον PR καθώς στη στήλη RD η μεγαλύτερη ποσότητα των C6 ολεφινών δε συναντά τις καταλυτικές κλίνες ώστε να αντιδράσει περαιτέρω. Στον πυθμένα ανιχνεύονται μικροποσότητες αιθανόλης λόγω σχηματισμού αζεοτρόπου με το ΤΑΕΕ και η προδιαγραφή σε αιθανόλη είναι <1% κ.β. Στην κορυφή της στήλης η περιεκτικότητα σε αιθανόλη είναι 8-10% κ.β και σχηματίζονται αζεότροπα C5's –EtOH. Η θερμοκρασία κορυφής καθορίζεται από τη θερμοκρασία του αζεοτρόπου στη δεδομένη πίεση και περιεκτικότητα σε αιθανόλη. Το ρεύμα κορυφής συμπυκνώνεται και μέρος του αποστάγματος επιστρέφει ως αναρροή στη στήλη και το υπόλοιπο τροφοδοτεί τον τελικό αντιδραστήρα FR.

Τελικός Αδιαβατικός αντιδραστήρας K-4902 (FR)

Το ρεύμα εισόδου (206) του τελικού αντιδραστήρα αποτελείται κυρίως από C4's, C5's και αιθανόλη. Ο αντιδραστήρας και ο περιεχόμενος καταλύτης είναι όμοια με τον αρχικό αντιδραστήρα. Το ρεύμα εξόδου (214) περιέχει ΤΑΕΕ, αιθανόλη & ισοαμυλένια που δεν αντέδρασαν, αδρανή C4's και C5's μικροποσότητες νερού και παραπροϊόντων ΤΑΑ & ΔΕΕ. Σημειώνεται πως δεν παράγεται επιπλέον ΤΗΕΕ λόγω απουσίας C6 δραστικών ολεφινών. Επιπλέον, η θερμοκρασιακή διαβάθμιση κατά μήκος του αντιδραστήρα είναι περιορισμένη λόγω περιορισμένης έκτασης των αντιδράσεων.

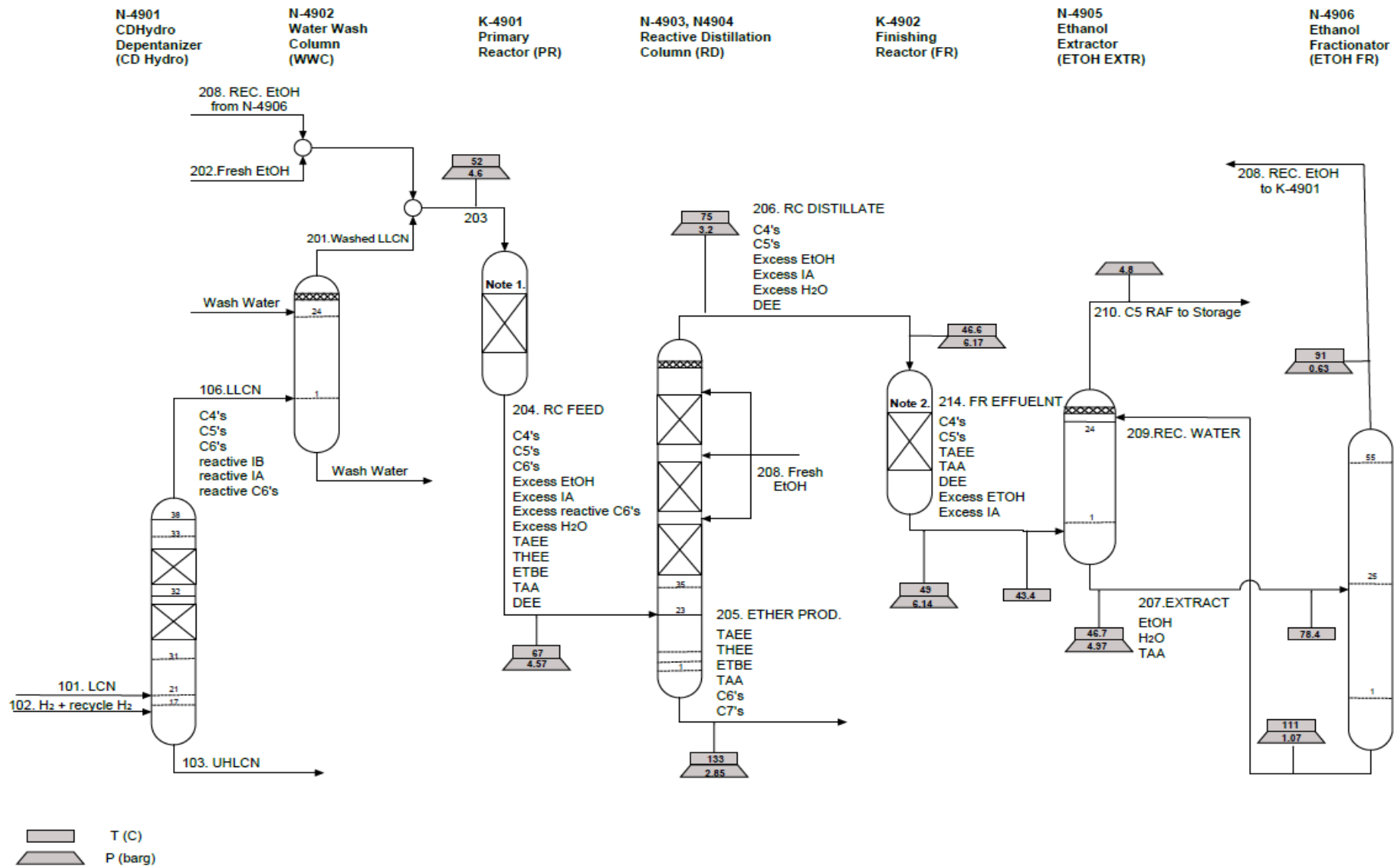
Στήλη Εκχύλισης Αιθανόλης N-4905 (ΕΤΟΗ EXTR)

Το προϊόν του FR ψύχεται με νερό στον M-4912 σε τελική θερμοκρασία ~43-44°C. Το προϊόν τροφοδοτεί τη στήλη εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR. Η στήλη αποτελείται από 24 δίσκους και χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση της αιθανόλης από το προϊόν με χρήση ανακυκλωμένου νερού κατ' ανιρροή που προέρχεται από τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης-νερού (ΕΤΟΗ FR). Στον πυθμένα (207) απομακρύνονται η αιθανόλη με το νερό καθώς επίσης και μικροποσότητες C5's,

TΑΕΕ, TΑΑ & DΕΕ. Στην κορυφή (210) απομακρύνεται το προϊόν ενδιαφέροντος TΑΕΕ μαζί με το C5 raffinate. Το νερό ανακυκλοφορίας περιέχει και αιθανόλη καθώς δεν επιτυγχάνεται σωστός διαχωρισμός λόγω της δυσκολίας διαχωρισμού του αζεοτροπικού μίγματος.

Στήλη Κλασμάτωσης Αιθανόλης/Νερού N-4906 (ΕΤΟΗ FR)

Το μίγμα αιθανόλης-νερού της στήλης ΕΤΟΗ ΕΧΤΡ θερμαίνεται στον εναλλάκτη θερμότητας M-4914, όπου προσδίδεται θερμότητα από το νερό ανακυκλοφορίας του πυθμένα της στήλης ΕΤΟΗ FR. Στη στήλη διαχωρίζεται η αιθανόλη από το νερό. Το νερό απομακρύνεται στον πυθμένα (209) και ανακυκλώνεται προς τη ΕΤΟΗ ΕΧΤΡ με χρήση της αντλίας J-4907 και θέρμανση του στον εναλλάκτη θερμότητας M4914 προτού εισέλθει. Στην κορυφή απομακρύνεται η αιθανόλη (208). Η περιεκτικότητα σε νερό και αιθανόλη στην κορυφή καθορίζεται από το αζεότροπο που σχηματίζεται στις δεδομένες συνθήκες. Η αιθανόλη της κορυφής ανακυκλοφορεί μερικώς στη στήλη και η υπόλοιπη μεταφέρεται δυνητικά στην τροφοδοσία του αρχικού αντιδραστήρα. Διατίθεται επιπλέον πλευρική ροή που απομακρύνει δυνητικά την περιεχόμενη στην τροφοδοσία TΑΑ. Στο νερό ανακυκλοφορίας συσσωρεύεται ποσότητα αιθανόλης και συνεπώς γίνεται άντληση του νερού ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Το νερό απορρίπτεται σε μονάδα διαχείρισης υδάτων και αντικαθίσταται με καθαρό.



Notes:
 1. Catalyst Amberlyst 35. Loading is 770 kg/m³. Catalyst weight per reactor is 57800 kg.
 2. Catalyst Amberlyst 35. Loading is 770 kg/m³. Catalyst weight per reactor is 57800 kg.

Εικόνα 1.8: Βασικό Μεθοδολογικό Διάγραμμα Ροής (PFD) για τη διεργασία παραγωγής TAAE όπως πραγματοποιείται στη μονάδα U-4900 στα διυλιστήρια ΕΛΠΕ. Παραλείπονται εναλλάκτες θερμότητας, συμπυκνωτήρες, αντλίες, βάνες

2 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Στο Κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται η διαδικασία της θερμοδυναμικής μοντελοποίησης σύμφωνα με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK. Τα μοντέλα επιλέγονται για τους λόγους που αναλύονται στην Ενότητα 1.6.

2.1 ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΣΤΟ ASPEN PLUS

Ο Πίνακας 1.2 περιέχει μια τυπική τροφοδοσία ελαφριάς νάφθας LLCN του διυλιστηρίου των ΕΛΠΕ και τον αντίστοιχο συμβολισμό των συστατικών στην παρούσα διπλωματική εργασία. Τα συστατικά που αναφέρονται εντοπίστηκαν αυτούσια στη βάση δεδομένων του Aspen Plus V8.8. Εξαιρέσεις αποτελούν:

Εξυλαιθέρας

Για τον εξυλαιθέρα πραγματοποιείται αρχικά ο ορισμός των τριτοταγών αιθέρων THEE1, THEE2, THEE3 σύμφωνα με την βιβλιογραφία των Zhang et al. (1997) [5]. Οι διαθέσιμες ιδιότητες των αναφερόμενων αιθέρων είναι περιορισμένες σε σύγκριση με τις υπάρχουσες για τον αιθέρα 1-αιθόξυ-εξάνιο (THEE), ο οποίος παρουσιάζει ομοιότητα σε δομή και ιδιότητες. Ο υπολογισμός των δυαδικών αλληλεπιδράσεων με την μέθοδο Unifac απαιτεί τις παραμέτρους T_c , P_c , OMEGA, UFGRP, GMUFQ, GMUFR [50]. Για τους τριτοταγείς εξυλαιθέρες THEE1, THEE2, THEE3 οι παράμετροι GMUFQ, GMUFR απουσιάζουν οδηγώντας σε κενά περιγραφής των δυαδικών αλληλεπιδράσεων. Συνεπώς χρησιμοποιείται στην προσομοίωση αντί αυτών ο αιθέρας THEE.

C6 διένια

Τα δεδομένα του διυλιστηρίου δίνουν μηδενική ανιχνευόμενη ποσότητα C6 διενίων και συνεπώς δε συμπεριλαμβάνονται στην προσομοίωση.

C7 επτένια

Τα C7 επτένια, 2,2-διμεθυλπεντ-1-ένιο & 3,3-διμεθυλπεντ-1-ένιο & 3,4-διμεθυλπεντ-1-ένιο εντοπίζονται στη βάση δεδομένων του Aspen Plus v8.8 αλλά δε συμπεριλαμβάνονται στην προσομοίωση λόγω αδυναμίας υπολογισμού των παραμέτρων unifac & Uniquac. Η παράλειψη τους δεν είναι μείζονος σημασίας καθώς τα συστατικά δεν ανιχνεύονται στις αναλύσεις του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ.

Διμερή ισοαμλενίων

Πολλοί ερευνητές έχουν αναφερθεί σε 8 ισομερή ως προϊόντα της αντίδρασης διμερισμού [51],[23]. Ωστόσο όλοι συμφωνούν πως τα τρία είναι τα κυρίαρχα – το 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο, το 2,3,4,4-τετραμέθυλο-1-εξένιο και το 3,4,5,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο. Στη βάση δεδομένων των συστατικών του Aspen εντοπίζεται το 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο. Λόγω της έλλειψης ιδιοτήτων για τα διμερή στη βιβλιογραφία, οι Gonzalez et al. (2012) [20] τα αντικαθιστούν στην προσομοίωση τους με το αλκένιο 2-μεθυλ-1-νονένιο, καθώς διαθέτει παρόμοιο μοριακό βάρος και σημείο βρασμού. Οι ιδιότητες του 2-μεθυλ-1-νονενίου και του 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξενίου είναι παραπλήσιες όπως ισχυρίζονται και οι Gonzalez et al. (2012) [20]. Οι διατιθέμενες ιδιότητες για το 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο είναι περιορισμένες σε σχέση με το 2-μεθυλ-1-νονένιο, καθώς δεν εντοπίζονται ιδιότητες σημαντικές για την ορθότητα της προσομοίωσης, όπως ΔH_f , GMUFQ, GMUFR κ.α. Επιπλέον, για το 2-μεθυλ-1-νονένιο διατίθενται παράμετροι για την

εκτεταμένη εξίσωση Antoine. Για το διμερές 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο διατίθενται 2 πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών (Stehman et al. (1950) [52], Withmore et al. (1950) [53]). Τα δεδομένα τάσης ατμών συγκρίνονται με την πρόβλεψη της εξίσωσης Antoine για το 2-μεθυλ-1-νονένιο (Πίνακας 1.2). Παρατηρείται απόκλιση της προβλεπόμενης τιμής για το 2-μέθυλο-1-νονένιο, που είναι όμως εντός αποδεκτών ορίων για μια τέτοια προσέγγιση συστατικών. Σημειώνεται πως η Extended Antoine προβλέπει επιτυχώς τα πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών για το 2-μέθυλ-1-νονένιο με μέσο σχετικό σφάλμα % AARD = 3.46% (Πίνακας 2.2). Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως το συστατικό 2-μέθυλ-1-νονένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην προσομοίωση. Ωστόσο, στην προκειμένη περίπτωση τα δεδομένα πεδίου του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ δεν καταγράφουν παραγωγή διμερών και το συστατικό δε θα επηρεάσει την προσομοίωση παρότι συμπεριλαμβάνεται στην λίστα των συστατικών.

Πίνακας 2.1: Πειραματική τάση ατμών για 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο και υπολογιζόμενη τάση ατμών από την Extended Antoine για το 2-μέθυλ-1-νονένιο

T (K)	P^S (bar) 3,4,4,5-τετραμέθυλο-2-εξένιο	P^S -Extended Antoine, 2-μέθυλ-1-νονένιο	%ARD
433	1.0132	0.81	19.98
436	1.0132	0.88	13.32

2.2 ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Το σύστημα φυσικών ιδιοτήτων στο Aspen (Aspen Physical Property System) έχει πολλά υπομοντέλα για τον υπολογισμό των φυσικών ιδιοτήτων καθαρών συστατικών. Για την τάση ατμών υγρού χρησιμοποιείται η εξίσωση DIPPR 101 και συγκεκριμένα την εκτεταμένη Antoine του Aspen η οποία περιγράφεται παρακάτω:

$$\ln p_i^{*l} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i} T^{C_{7i}} \text{ για } C_{8i} < T < C_{9i} \quad (2.21)$$

όπου T εκφρασμένη σε Κ.

Διατίθενται οι παράμετροι $C_{i,j}$ για κάθε συστατικό στη βάση δεδομένων του Aspen. Για τον έλεγχο της πρόρρησης της τάσης ατμών από την εκτεταμένη Antoine, επιλέγονται πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών που καλύπτουν ένα ικανό εύρος θερμοκρασιών και υπολογίζονται για το σύνολο των δεδομένων και το σύνολο των συστατικών η απόλυτη σχετική απόκλιση και η μέση τιμή της ως εξής:

$$\% \text{ARD } P^S = \frac{|P_{exp}^S - P_{calc}^S|}{P_{exp}^S} \quad (2.22)$$

$$\% \text{AARD } P^S = \text{Average } (\% \text{ARD}) \quad (2.23)$$

Ο έλεγχος πρόρρησης της τάσης ατμών γίνεται στα συστατικά της τροφοδοσίας (Πίνακας 1.2) που βρίσκονται σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (Πίνακας 2.2). Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν καλή συμπεριφορά της Antoine για την τάση ατμών των δεδομένων καθαρών συστατικών. Μικρή εξαίρεση αποτελούν το ισοπεντάνιο (iC5), το 1-εξένιο(1-C6=), ο αιθυλ-κ-εξυλαιθέρας (THEE), η 2-μεθυλο-2-βουτανόλη (TAA) & το 2-μέθυλο-1-νονένιο (DIA) με ελαφρώς μεγαλύτερα σφάλματα. Επιπλέον, τα μεγάλα

σφάλματα για τα T-2C5= & CIS-2C5= οφείλονται σε αλλαγή της παραμέτρου c_1 μέσω δοκιμής και σφάλματος έτσι ώστε να υπάρχει σύγκλιση με τα δεδομένα του διυλιστηρίου για τη στήλη RD. Προσαρμογή της παραμέτρου c_1 γίνεται επίσης για τα συστατικά 1-C4=, 2,3DM1B=, CIS3M2P= έτσι ώστε να μειωθούν τα %AARD P^S. Ο Πίνακας 2.2 περιλαμβάνει τα αποτελέσματα μετά την προσαρμογή. Αναλυτικά οι παράμετροι της εξίσωσης Antoine για όλα τα συστατικά της προσομοίωσης περιέχονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.

Πίνακας 2.2: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα AARD % τάσης ατμών καθαρών συστατικών

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	%AARD P^S	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΣΗΜΕΙΑ
C3	0.22	66
IC4=	0.75	32
NC4	0.22	35
1-C4=	0.68	53
2M1B=	0.19	24
2M2B=	0.73	41
3M1B=	0.41	33
2M1,3B==	0.09	44
IC5	1.44	85
NC5	0.16	91
1-C5=	1.39	43
T-2C5=	8.29	14
CIS-2C5=	7.15	14
CYC-C5	0.79	45
CYC-C5=	1.25	27
2,3DM2B=	0.28	36
2,3DM1B=	0.99	53
2M1P=	0.05	11
2M2P=	0.06	13
CIS3M2P=	1.16	15
T3M2P=	9.75	13
2E1B=	0.26	13
NC6	0.46	105
1-C6=	1.85	78
NC7	0.28	76
H ₂ O	0.60	77
ETOH	0.35	95
DEE	1.05	73
TAE	0.89	95
THEE	4.96	1
ETBE	0.99	168
TAA	1.42	86
DIA	3.46	3

2.3 ΠΡΟΡΡΗΣΗ ΤΗΣ ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΗΣ ΙΑΥ ΑΠΟ ΔΥΑΔΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

Η βιβλιογραφία δίνει κατά το 90% δεδομένα για δυαδικά συστήματα. Η χρήση των μοντέλων τοπικής σύστασης είναι η συνήθης προσέγγιση που εφαρμόζεται στις βιομηχανικές εφαρμογές. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ακρίβεια της πρόρρησης σε πολυσυστατικά συστήματα είναι:

1. Η μέθοδος εκτίμησης των απαραίτητων δυαδικών δεδομένων. Συνήθως υπολογίζονται με μέθοδο παλινδρόμησης των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων ΙΑΥ. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιείται μια υπορουτίνα όπου μεταβάλλει τις τιμές των παραμέτρων μέχρι να ελαχιστοποιηθεί η τιμή μιας αντικειμενικής συνάρτησης Q. Οι τιμές των συντελεστών ενεργότητας υπολογίζονται από τα μοντέλα (Wilson, NRTL κοκ). Ο Silverman ύστερα από χρήση οκτώ αντικειμενικών συναρτήσεων (Q), κατέληξε πως καλύτερα αποτελέσματα δίνει η Q που ορίζεται ως το άθροισμα των τετραγώνων των διαφόρων πειραματικών και υπολογισμένων συστάσεων των ατμών και των σχετικών διαφορών των πειραματικών και των υπολογισμένων πιέσεων. Επιπλέον, καλά αποτελέσματα δίνει και η Q που ορίζεται ως η σχετική διαφορά των υπολογισμένων και των πειραματικών τιμών συντελεστών ενεργότητας.
2. Η ποιότητα των δυαδικών δεδομένων. Ο Silverman απέδειξε πως δεν υπάρχει μεγάλη επίδραση της ποιότητας των δεδομένων στη πρόρρηση, αρκεί αυτά να μην είναι μη αποδεκτής ποιότητας.
3. Η θερμοκρασία τους σε σχέση με αυτήν του πολυσυστατικού συστήματος. Επειδή οι αποστακτικές στήλες απαιτούν συχνά δεδομένα σταθερής P το θερμοκρασιακό εύρος της πρόρρησης μπορεί συχνά να είναι διαφορετικό από εκείνο των δυαδικών συστημάτων που χρησιμοποιούνται. Στα μοντέλα τοπικής σύστασης, μπορεί να γίνει καλή συσχέτιση των δυαδικών δεδομένων, θεωρώντας ότι οι παράμετροι είναι ανεξάρτητες T. χρησιμοποιηθεί για πρόρρηση της πολυσυστατικής ισορροπίας, αρκεί να επιλεγεί το κατάλληλο θερμοκρασιακό εύρος.
4. Ο τύπος του συστήματος σε ό,τι αφορά τον αριθμό και την μοριακή φύση των συστατικών τους. Αποτελέσματα πρόρρησης του Silverman υποδεικνύουν πως επηρεάζει ο αριθμός των συστατικών του συστήματος και ο βαθμός μη ιδανικότητάς τους. Τα έντονα μη ιδανικά συστήματα όπως αυτά που περιέχουν αλκοόλες και νερό δίνουν τα χειρότερα αποτελέσματα, ενώ τα καλύτερα δίνουν εκείνα που προσεγγίζουν περισσότερο την ιδανικότητα όπως αυτά των υδρογονανθράκων. Τα πολυσυστατικά συστήματα δίνουν σχετικά καλά αποτελέσματα [25].

2.4 ΣΥΛΛΟΓΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ

Η θερμοδυναμική μοντελοποίηση που παρουσιάζεται παρακάτω λαμβάνει υπόψη πειραματικά δεδομένα για δυαδικά και τριαδικά συστήματα ισορροπίας ατμού-υγρού και υγρού-υγρού για αξιολόγηση των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης των μοντέλων Uniquac-SRK, NRTL-SRK.

Τα δυαδικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού (VLE) εξετάζονται ως προς τη συνοχή τους με χρήση των consistency tests (Herington, Van Ness, Point, Infinite Dillution, EOS, Endpoint) που προσφέρει ο προσομοιωτής Aspen Plus V8.8 και ο δείκτης 'Quality' υποδεικνύει την ποιότητα των δεδομένων, η οποία είναι τόσο καλύτερη, όσο ο δείκτης προσεγγίζει τη μονάδα. Για τα τριαδικά συστήματα δεν παρέχεται αυτή η δυνατότητα. Όπου διατίθενται περισσότερα του ενός σετ δεδομένων με κοινή σταθερή πίεση ή θερμοκρασία, τα δεδομένα συγκρίνονται μεταξύ τους ώστε να

εξασφαλιστεί η απουσία σταθερού πειραματικού σφάλματος που πιθανώς να δίνει κατά τα άλλα, δεδομένα με συνοχή και ικανοποιητικά consistency tests.

Τα πειραματικά δεδομένα που εξετάζονται για τα δυαδικά μίγματα VLE είναι είτε ισοβαρή T-x/T-x-y είτε ισοθερμοκρασιακά P-x/P-x-y. Όπου διατίθεται πληθώρα δεδομένων, επιλέγονται τα δεδομένα τα οποία παρουσιάζουν ικανοποιητικά consistency tests και καλύπτουν ένα ικανό εύρος συνθηκών T,P για την εξεταζόμενη διεργασία (T ≈300-400 K , P ≈1-6 bar). Όπου δεν υπάρχουν πειραματικές τιμές P,T για τις συστάσεις καθαρών συστατικών (x=0 ή 1), χρησιμοποιείται η Aspen Extended Antoine για την πρόβλεψη. Για τα τριαδικά μίγματα VLE & LLE και δυαδικά LLE δεν υπάρχει κάποιο θερμοδυναμικό τεστ αξιοπιστίας.

2.5 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Για την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων Uniquac-SRK και NRTL-SRK χρησιμοποιούνται τα πειραματικά δεδομένα και υπολογίζονται τα απόλυτα και σχετικά σφάλματα. Για τα δεδομένα ισορροπίας δυαδικών και τριαδικών συστημάτων ατμού-υγρού υπολογίζονται τα σφάλματα σε πίεση ή θερμοκρασία (ανάλογα με το είδος των δεδομένων) και στη σύσταση της αέριας φάσης μεταξύ των τιμών που προβλέπει το εκάστοτε μοντέλο και των πειραματικών, ενώ για τα δυαδικά και τριαδικά συστήματα υπολογίζονται τα σφάλματα σύστασης των συστατικών σε υδατική και οργανική φάση. Συγκεκριμένα υπολογίζονται τα παρακάτω:

Απόλυτο σφάλμα :

$$\Delta B = |B_{exp} - B_{calc}| \quad (2.24)$$

Απόλυτο σχετικό σφάλμα (Relative Absolute Deviation):

$$\% \text{ARD } B = \frac{|B_{exp} - B_{calc}|}{B_{exp}} \cdot 100 \quad (2.25)$$

Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (Average Relative Absolute Deviation):

$$\% \text{AARD } B = \text{Average } (\% \text{ARD } B) \quad (2.26)$$

Όπου B = T, P, γ, $X_{i,organic}$, $X_{i,aqueous}$

Τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα των μοντέλων πρόβλεψης παρουσιάζονται για κάθε σετ δεδομένων, σε ένα κοινό διάγραμμα ώστε να εντοπιστούν και οπτικά πιθανές αποκλίσεις. Για την περίπτωση των δυαδικών VLE μιγμάτων αυτά αντιστοιχούν σε διαγράμματα φάσεων T/P-x ή T/P-x-y. Τα πειραματικά δεδομένα σημειώνονται ως σημεία, ενώ τα δεδομένα πρόρρησης με τις υπάρχουσες παραμέτρους παρουσιάζονται με συνεχή γραμμή. Λαμβάνοντας όλα τα παραπάνω υπόψη, γίνεται μια εκτίμηση για την ανάγκη προσαρμογής ορισμένων μοντέλων σε πειραματικά σετ μετρήσεων. Τα δεδομένα πρόρρησης με προσαρμοσμένες παραμέτρους παρουσιάζονται με διακεκομμένη γραμμή.

Τα τριαδικά συστήματα ισορροπίας ατμού-υγρού αναλύονται με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με τις παραμέτρους που επιλέγονται στην ανάλυση που προηγήθηκε. Η ανάλυση πραγματοποιείται στο Aspen Plus ως εύρεση σημείου φυσαλίδας με ελεύθερη μεταβλητή την πίεση και ορισμό της θερμοκρασίας και της σύστασης υγρής

φάσης. Στην περίπτωση τριαδικών μιγμάτων τα διαγράμματα αντιστοιχούν σε parity plots. Τα δεδομένα πρόρρησης σημειώνονται ως σημεία, ενώ η διαγώνιος αφορά στην ιδανική περίπτωση όπου η εκτιμώμενη τιμή της μεταβλητής συμπίπτει με την πειραματική.

Τα συστήματα ισορροπίας υγρού-υγρού αναλύονται επίσης με τις επιλεγμένες VLE παραμέτρους των μοντέλων έτσι ώστε να διαπιστωθεί εάν η χρήση ενός σετ παραμέτρων είναι ικανό να χρησιμοποιηθεί σε ολόκληρη την προσομοίωση της διεργασίας που περιλαμβάνει τόσο ισορροπία ατμού-υγρού όσο και ισορροπία υγρού-υγρού. Στην ανάλυση των τριαδικών LLE μιγμάτων υπολογίσθηκε -όπου είναι απαραίτητο λόγω έλλειψης δεδομένων- μια τυπική αρχική σύσταση μίγματος προτού γίνει ο διαχωρισμός των φάσεων.

2.6 ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ (BINARY VLE)

Ο Πίνακας 2.3 περιλαμβάνει τα δυαδικά συστήματα ισορροπίας ατμού-υγρού που εξετάζονται στην παρούσα προσομοίωση. Στην πραγματικότητα τα δυαδικά συστήματα για τα οποία διατίθενται πειραματικά δεδομένα είναι περισσότερα. Ωστόσο, η επιλογή γίνεται με βάση τα εξής κριτήρια:

- (i) Συστατικά σε μεγάλη περιεκτικότητα στην τροφοδοσία.
- (ii) Κυρίαρχα αντιδρώντα και προϊόντα του συστήματος αντιδράσεων
- (iii) Συστατικά που επηρεάζουν τη λειτουργία της στήλης και σχηματίζουν αζεότροπα (π.χ. TAA, iC5)
- (iv) Συστατικά για τα οποία υπήρχε πληθώρα πειραματικών δεδομένων παρά τη μικρή περιεκτικότητά τους στη τροφοδοσία (nC3, nC4, nC7)

Πίνακας 2.3: Εξεταζόμενα δυαδικά συστήματα ισορροπίας ατμού-υγρού

ΕΤΟΗ	2M1B=	2M2B=	TAEΕ	H ₂ O	2M2P=	iC5	nC6	1-C5=	iC4=	ETBE	DEE	TAA	1-C4=	nC5	CYC-C5	CYC-C5=	1-C6=	nC3	nC4	nC7
ΕΤΟΗ	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
2M1B=		X	X																	
2M2B=						X						X								
TAEΕ												X								
H ₂ O										X		X								
2M2P=																				
iC5							X	X												
nC6												X		X						
1-C5=														X						
iC4=										X										
ETBE																				
DEE																				
TAA																				X
1-C4=																				
nC5																				X
CYC-C5																				
CYC-C5=																				
1-C6=																				
nC3																				
nC4																				
nC7																				

2.6.1 Αποτελέσματα Ανάλυσης με παραμέτρους των βάσεων του Aspen Plus

Παρατίθενται πληροφορίες για: ▪ τις πηγές δεδομένων ▪ τα διατιθέμενα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων ▪ τα εύρη μέσω σφαλμάτων που εμφανίζονται σε κάθε μοντέλο ύστερα από σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα ▪ την καλύτερη πρόβλεψη μεταξύ των Uniquac-SRK & NRTL-SRK καθώς και ▪ εάν κρίνεται αναγκαία η προσαρμογή του εκάστου μοντέλου με ▪ προτεινόμενα σετ πειραματικών δεδομένων για προσαρμογή (Πίνακας 2.4). Αναλυτικά οι παράμετροι εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΧ. Περαιτέρω πληροφορίες για το είδος το δεδομένων, τη χρήση ή όχι του μοντέλου συνεισφοράς ομάδων unifac για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης των βάσεων δεδομένων του Aspen κ.α. εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV.

Πίνακας 2.4: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Δυαδικό	ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΙΦΑΥ			ΣΦΑΛΜΑ UNIQUAC-SRK			ΣΦΑΛΜΑ NRTL-SRK			ΚΑΛΥΤΕΡΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΣΕ ΜΟΝΤΕΛΟ
	ΣΕΤ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	Εύρος Τ (Κ)	Εύρος Ρ (bar)	ΔΤ ή ΔΡ	% AARD Τ ή Ρ	100 Δγ	ΔΤ ή ΔΡ	% AARD Τ ή Ρ	100 Δγ		
2M2B=/ ΕΤΟΗ	1 [54]	312-352	1.0132	ΔΤ: 0.47	T: 0.14	-	ΔΤ: 0.05	T: 0.05	-	-	-
2M1B=/ 2M2B=	1 [55]	306-309	0.99	ΔΤ: 0.25	T: 0.08	4.45	ΔΤ: 0.08	T: 0.08	4.46	-	NRTL, UNIQUAC [55]
2M1B=/ ΕΤΟΗ	3 [37],[56]	298-348	0.87-7.48	ΔΤ: 2.29 ΔΡ: 0.06-0.39	T: 0.71 P: 3.42-5.99	2.95	ΔΤ: 2.15 ΔΡ: 0.05-0.33	T: 0.71 P: 2.79- 4.94	2.53	-	NRTL, UNIQUAC [56]
2M1B= / ΤΑΕΕ	1[56]	302 -366	0.87	ΔΤ: 0.79	T: 0.24	1.11	ΔΤ: 0.78	T: 0.2	1.12	-	-
ΕΤΟΗ/ ΤΑΕΕ	3[56],[38],[35]	347-365	0.70-1.65	ΔΤ: 0.16-0.73 ΔΡ: 0.01	T: 0.12-0.64 P: 0.81	0.62-1.82	ΔΤ: 0.73-0.74 ΔΡ: 0.01	T: 0.05-0.21 P: 0.73	0.62-1.65	-	-
ΕΤΟΗ / Η2Ο	14 [57], [58], [59], [35], [60], [61], [62], [63], [64], [65], [65], [66], [67]	298-373	0.03-1.0133	ΔΤ: 0.08-0.24 ΔΡ: 0.0007-0.005	T: 0.02-0.08 P: 0.44-1.17	0.28-1.14	ΔΤ: 0.03-0.22 ΔΡ: 0.0006-0.005	T: 0.02-0.07 P: 0.40-0.98	0.32-1.22	-	-
2M2P= / ΕΤΟΗ	1[68]	383	3.16-5.01	ΔΡ : 0.02	P: 0.45	0.82	ΔΡ: 0.02	P: 0.37	0.78	-	-
iC5 / ΕΤΟΗ	1[54]	302-352	1.0132	ΔΤ: 0.29	T: 0.1	-	ΔΤ: 0.33	T: 0.11	-	-	-
iC5 / 2M2B=	1[69]	301-312	1.0132	ΔΤ: 0.06	T: 0.02	-	ΔΤ: 0.06	T: 0.02	-	-	-
nC6 / ΕΤΟΗ	7 [70], [71], [72], [73]	308-351	0.4-0.89 . 24.53-48.85	ΔΤ: 0.45-0.66 ΔΡ: 0.01-0.02	T: 0.14-0.19 P: 1.39-3.24	1.36-2.72	ΔΤ: 0.26-0.31 ΔΡ: 0.002-0.007	T: 0.08-0.09 P: 1.05-1.28	0.61-1.27	NRTL	UNIQUAC [73]
1-C5=/ ΕΤΟΗ	1 [56]	324-374	1.14-7.63	ΔΡ: 0.05	P: 1.48	-	ΔΡ: 0.05	P: 1.05	-	-	-
iC5 /nC6	1 [74]	301-342	1.0133	ΔΤ: 0.12	T: 0.04	0.43	ΔΤ: 0.12	T: 0.04	0.43	-	-
iC4=/ ΕΤΟΗ	2 [75] [76]	323-34	0.29-15.192	ΔΡ: 0.09-0.16	P: 1.87-2.48	-	ΔΡ: 0.05-0.15	P: 1.07-2.31	-	-	-
ΕΤΒΕ/ ΕΤΟΗ	5 [35], [77], [78], [79]	313-351	0.18-1.0132	ΔΤ: 0.23-0.45 ΔΡ: 0.001-0.002	T: 0.07-0.13 P: 0.39-0.40	0.62-1.75	ΔΤ: 0.18-0.45 ΔΡ: 0.0008-0.002	T: 0.05-0.13 P: 0.27-0.29	0.58-1.69	-	-

Πίνακας 2.4: Συνέχεια(...)

ETBE/H ₂ O	7 [80], [81]	293-313	0.07-0.38	ΔP: 0.02-0.05	P: 12.5-27.8	-	ΔP: 0.02-0.16	P: 12.77-26.6	-	-	UNIQUAC NRTL [80]
DEE/ ETOH	7[82], [83]	273.15-351.5	0.016-1.67	ΔT: 0.3 ΔP: 0.005-0.025	T: 0.09 P: 1.01-4.96	0.18-3.93	ΔT: 0.3 ΔP: 0.007-0.024	T: 0.09-1.67 P: 0.99-4.72	0.16-3.93	-	-
TAA/ H ₂ O	5 [84],[75]	283 -375	0.008-1.0132	ΔT: 0.45 ΔP: 0.0003-0.0150	T: 0.12 P: 1.8-3.9	3.30	ΔT: 0.3 ΔP: 0.0006-0.0180	T: 0.09 P: 0.5-4.7	4	UNIQUA C	NRTL[63]
ETOH/ 1-C4=	2 [85]	326	0.344-6.447	ΔP: 0.05-0.09	P: 1.2-1.5	-	ΔP: 0.05-0.08	P: 1.3-1.6	-	-	-
ETOH/nC5	3 [86], [87]	372 -422	2.2-19.68	ΔP: 0.05-0.14	P: 0.9-1.14	0.5-1.5	ΔP: 0.06-0.36	P: 0.8-1.05	0.5-1.6	-	-
ETOH/ CYC-C5	2 [56]	323 - 373.5	0.299-5.7	ΔP: 0.03-0.08	P: 1.6-2.4	-	ΔP: 0.04-0.15	P: 2.9-3.5	-	-	NRTL, UNIQUAC [56]
ETOH/ CYC-C5=	2 [56]	323- 373	0.299-5.3	ΔP: 0.02-0.05	P: 0.9-1.7	-	ΔP: 0.02-0.03	P: 0.7-1.8	-	-	-
ETOH/ 1-C6=	1 [88]	333	0.466-1.175	ΔP: 0.01	P: 0.5	1.3	ΔP: 0.01	P: 0.9	1.4	-	-
TAA / TAEE	1 [89]	358	0.527-0.69	ΔP: 0.0016	P: 0.3	0.1	ΔP: 0.002	P: 0.2	0.08	-	-
TAA/ 2M2B=	2 [89]	298 -303	0.022-0.75	ΔP: 0.0067-0.0071	P: 1.4-1.4	0.8-0.9	ΔP: 0.007	P: 1.4	0.8-0.9	-	-
iC5/1-C5=	1 [75]	363	5.63-5.85	ΔP: 0.04	P: 0.8	-	ΔP: 0.04	P: 0.8	-	-	-
nC5/1-c5=	1 [90]	343-460	3.13-34.94	ΔP: 0.3	P: 1.2	-	ΔP: 0.31	P: 1.2	-	-	NRTL, UNIQUAC [90]
nC5/nC6	3 [91]	298-309	0.20-1.00	ΔP: 8E-4-0.04	P: 0.2-5.9	1.1-1.9	ΔP: 7E-4-0.04	P: 0.2-5.9	1.12-1.69	-	NRTL, UNIQUAC [91]
nC5/nC7	4 [92], [93], [94]	293 -526	6.51-33.4	ΔP: 0.3-0.5	P: 0.017-0.02	7.8-10.4	ΔP: 0.33-0.48	P: 0.016-0.02	5.9-6.8	NRTL	-
Ic4=/ ETBE	2 [95]	323-373	0.46-18.38	ΔP: 0.01-0.14	P: 0.6-1.4	0.1-0.3	ΔP: 0.01-0.08	P: 0.7-0.78	0.09-0.2	-	-
ETOH/ nC4	8 [96], [97], [75], [98]	298-373	0.079-15.7	ΔP: 0.03-0.21	P: 1.5-8.6	0.8-1.4	ΔP: 0.004-0.16	P: 0.4-2.4	0.8-1.4	NRTL	-
ETOH/ nC3	4 [99]-[101]	313.6-375	0.184-45.9	ΔP: 0.7-2.7	P: 9- 17	0.5-2.6	ΔP: 0.7-3.1	P: 9.3-19.5	0.5-2.6	UNIQUA C	NRTL, UNIQUAC [99]
ETOH/ nC7	3 [102], [103], [104]	336-371	0.53-1.0132	ΔT: 0.7-1.30	T: 0.2-0.4	2.1-2.9	ΔT: 0.3-1.3	T: 0.08-0.4	0.9-2.9	NRTL	NRTL [102], [103], [104]
TAA/ nC5	3 [36]	343-383	0.27-7.37	ΔP: 0.02-0.03	P: 0.5-0.9	-	ΔP: 0.02-0.03	P: 0.6-1.2	-	-	-
TAA/nC6	2 [105]	305-373	0.27 & 0.94	ΔT: 0.22-0.27	T: 0.07-0.08	0.5-0.8	ΔT: 0.3-1.3	T: 0.06-0.07	0.5-0.8	-	-
TAA/nC7	4 [106], [107]	313-348	0.0566-0.5315	ΔP: 0.001-0.002	P: 0.4-1	0.7-0.9	ΔP: 0.0009-0.002	P: 0.3-0.8	0.7-0.9	-	-

2.6.2 Αποτελέσματα Ανάλυσης με προσαρμοσμένες παραμέτρους

Ο Πίνακας 2.5 περιέχει τα αποτελέσματα μετά την προσαρμογή των παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-RK και NRTL-RK. Συγκεκριμένα, εμφανίζονται τα απόλυτα και σχετικά σφάλματα πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης αέριας φάσης, όπου έχουν υπολογισθεί. Επιπλέον, παρέχεται η πληροφορία για τη θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων (TD: Temperature dependent). Τέλος, δίνεται το πόρισμα για την επιλογή των καταλληλότερων παραμέτρων ανά μοντέλο και ανά δυαδικό σύστημα καθώς και η πληροφορία για την καλύτερη παρεχόμενη πρόβλεψη μεταξύ Uniquac-RK & NRTL-RK ύστερα από την επιλογή των παραμέτρων. Αναλυτικότερα τα αποτελέσματα πριν και μετά τη προσαρμογή παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV.

Πίνακας 2.5: Αποτελέσματα Ανάλυσης προσαρμογής παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε δυαδικά συστήματα ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

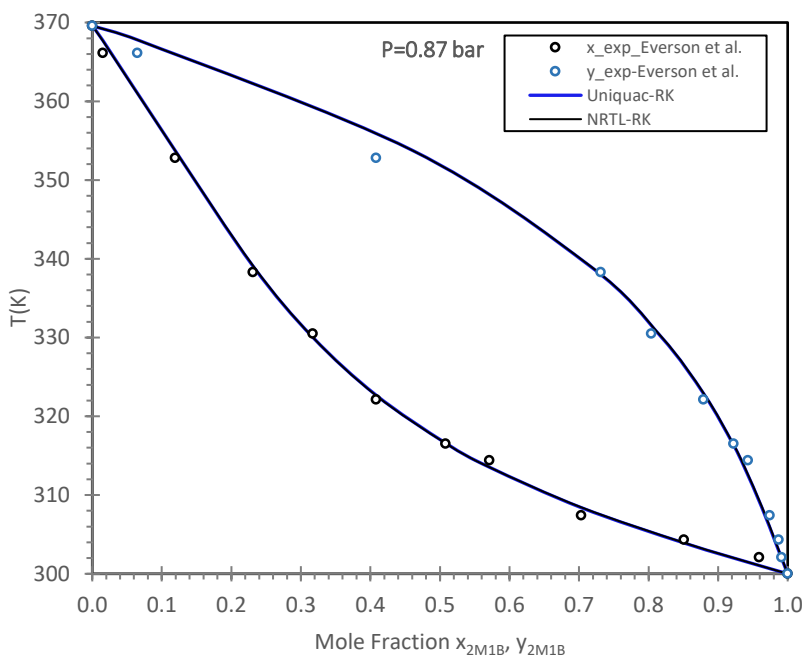
ΔΥΑΔΙΚΟ	ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ										ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΚΑΛΥΤΕΡΟ ΜΟΝΤΕΛΟ
	ΣΦΑΛΜΑ UNIQUAC-SRK					ΣΦΑΛΜΑ NRTL-SRK						
2M1B=/2M2B=	ΔT: 0.3	T: 0.1	4.1	8.4	-	ΔT: 0.3	T: 0.1	4.1	8.4	-	ASPEN	-
2M1B=/ΕΤΟΗ	ΔT: 1.9 ΔP: 0.04-0.4	T: 0.6 P: 2-5.4	2	5.4	-	ΔT: 2 ΔP: 0.03	T: 0.6 P: 1.9-3.8	2.1	5.9	-	REGRESSED	-
nC6/ΕΤΟΗ	ΔT: 0.5 ΔP: 0.01	T: 0.1-0.2 P: 1.05-3.5	1.3-3	4.1-12.9	-	-	-	-	-	-	REGRESSED	NRTL-SRK
ΕΤΒΕ/Η ₂ O	ΔP: 0.002	P: 0.9-6.6	-	-	-	ΔP: 0.002	P: 1-7.8	-	-	-	REGRESSED	-
ΤΑΑ/Η ₂ O	-	-	-	-	-	ΔT: 0.3 ΔP: 8E-4-0.02	T: 0.07 P: 2.2-5.3	4.1	8.9	-	REGRESSED	Uniquac-SRK
ΕΤΟΗ/CYC-C5	ΔP: 0.05	P: 1.6-2.3	-	-	X	ΔP: 0.06	P: 1.6-2.4	-	-	X	REGRESSED	-
nC5/1-C5=	ΔP: 0.06	P: 0.2	-	-	X	ΔP: 0.06	P: 0.2	-	-	X	REGRESSED	-
nC5/nC6	ΔP: 0.005-0.01	P: 1.3-2	0.9-1.10	2.3-27	-	ΔP: 0.01	P: 1.3-2.1	1.1	2.4-2.7	-	REGRESSED	-
ΕΤΟΗ/nC3	ΔP: 0.5-1.5	P: 3.7	0.9-1.6	18-19	-	ΔP: 0.35-0.44	P: 3.6	0.9-1.6	17.9-18.7	-	REGRESSED	-
ΕΤΟΗ/nC7	-	-	-	-	-	ΔT: 0.2-0.6	T: 0.06-0.2	0.6-2	1.5-8.5	X	REGRESSED	NRTL

2.6.3 Περιγραφή Ανάλυσης

Ακολουθεί περιγραφή της ανάλυσης ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού των δυαδικών συστημάτων. Από τα δυαδικά στα οποία η πρόβλεψη των μοντέλων εμφανίζεται ικανοποιητική επιλέγεται να παρουσιασθούν ενδεικτικά ορισμένα από αυτά. Διαγράμματα φάσεων για όσα δεν περιγράφονται στην παρούσα ενότητα εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V. Από τα δυαδικά συστήματα στα οποία πραγματοποιείται προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης, δεν εξαιρέθηκε κάποιο από την παρούσα ανάλυση.

2.6.3.1 Δυαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/2Μ1Β=

Για το δυαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/2Μ1Β= διατίθεται ένα σετ Τ-χ-γ πειραματικών δεδομένων πίεσης $P=0.87$ bar και οι τάσεις ατμών των καθαρών υπολογίζονται από την εκτεταμένη εξίσωση Antoine. Είναι διαθέσιμες θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι της βάσης NISTV88 NIST-RK για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-RL. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης εικονίζονται στο Σχήμα 2.1. Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με τις αντίστοιχες καμπύλες να συμπίπτουν. Τα μέσα απόλυτα και σχετικά σφάλματα θερμοκρασίας (ΔT & %AARD T) δεν υπερβαίνουν την μονάδα και τα σφάλματα της σύστασης της ατμώδους φάσης κυμαίνονται επίσης σε χαμηλές τιμές (%AARD $\gamma < 2$ %) και για τα δύο μοντέλα. Κρίνεται πως δεν απαιτείται προσαρμογή των μοντέλων και οι παράμετροι της βάσης NISTV88 NIST-RK είναι οι κατάλληλες για την προσομοίωση.



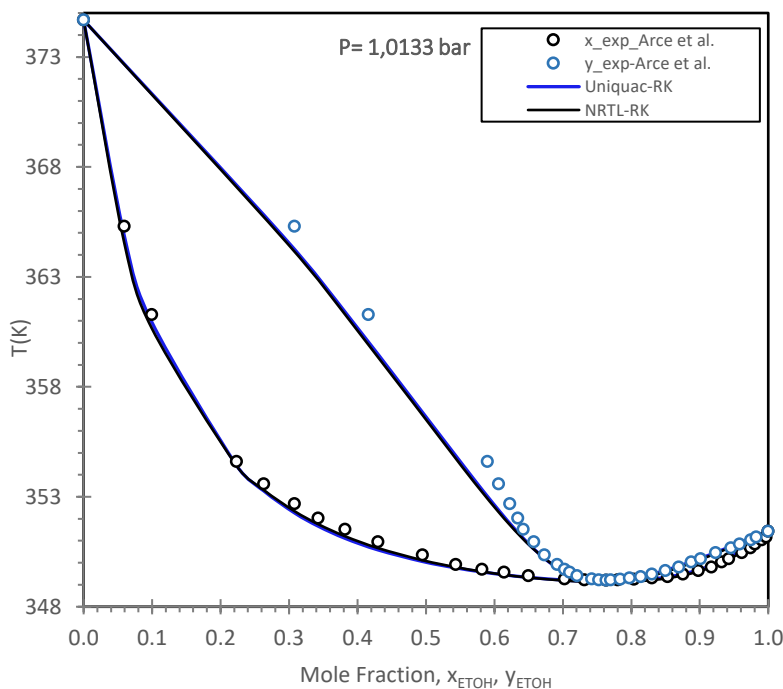
Σχήμα 2.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΤΑΕΕ/ 2Μ1Β= σε $P=0.87$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [37] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank NISTV88 NIST-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK

2.6.3.2 Δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ

Για το δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ διατίθεται θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι της βάσης NISTV88 NIST-RK για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK. Οι παράμετροι επιλέγονται ανάμεσα σε άλλες βάσεις δεδομένων, επειδή

παρουσιάζουν εγγύτερα αποτελέσματα προς τα πειραματικά δεδομένα. Είναι διαθέσιμα τόσο ισοβαρή όσο και ισοθερμοκρασιακά δεδομένα. Οι τάσεις ατμών των καθαρών υπολογίζονται από την εκτεταμένη εξίσωση Antoine όπου απαιτείται.

Στο Σχήμα 2.2 απεικονίζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα που εμφάνιζαν την καλύτερη ποιότητα (Arce et al. (2005) [35]). Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με τις αντίστοιχες καμπύλες να συμπίπτουν. Τα μέσα απόλυτα και σχετικά σφάλματα θερμοκρασίας & πίεσης δεν υπερβαίνουν την μονάδα και της σύστασης της ατμώδους φάσης κυμαίνονται επίσης σε χαμηλές τιμές (%AARD $\gamma < 2\%$) και για τα δύο μοντέλα (Πίνακας 2.4). Κρίνεται πως δεν απαιτείται προσαρμογή των μοντέλων και οι παράμετροι της βάσης NISTV88 NIST-RK είναι οι κατάλληλες για την προσομοίωση.

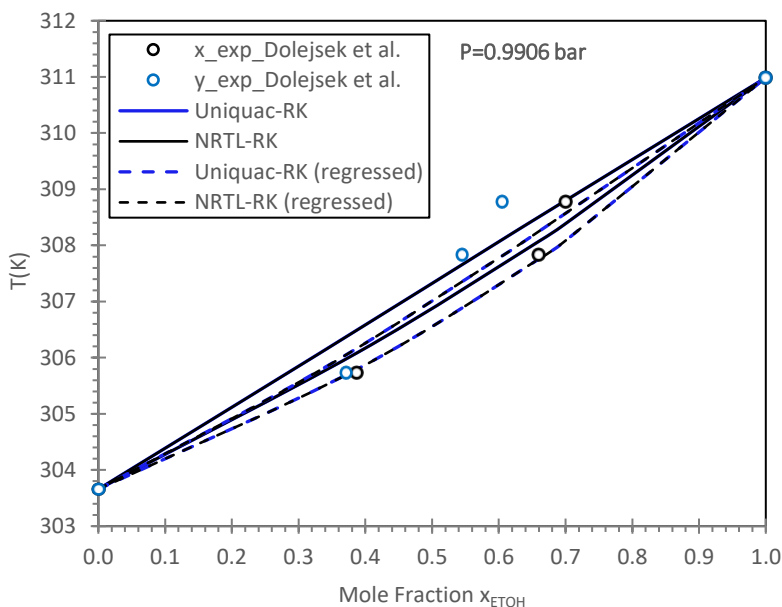


Σχήμα 2.2 : Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ TAE σε $P=1,0133$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [35] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank NISTV88 NIST-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK.

2.6.3.3 Δυαδικό σύστημα 2M2B=/2M1B=

Για το δυαδικό σύστημα 2M2B=/2M1B= διατίθεται ένα σετ T-x-y πειραματικών δεδομένων πίεσης $P=0,9906$ με τρία σημεία, ενώ οι τάσεις ατμών των καθαρών υπολογίζονται από την εξίσωση Antoine. Είναι διαθέσιμες παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-RL και τα αποτελέσματα της ανάλυσης εικονίζονται στο Σχήμα 2.3. Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με τις αντίστοιχες καμπύλες να συμπίπτουν. Η πρόβλεψη των μοντέλων απέχει εμφανώς από τα πειραματικά σημεία. Η χειροκίνητη προσαρμογή των παραμέτρων b_{ij} ή/και b_{ji} για τις Uniquac-SRK, NRTL-SRK (θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι) δίνει αποτελέσματα παρόμοια με την προσαρμογή των b_{ij} ή b_{ji} με χρήση του Aspen Plus. Δεν παρατηρείται 'άνοιγμα' μεταξύ των καμπυλών σημείων δρόσου και φυσαλίδας και τα σφάλματα θερμοκρασίας και σύστασης ατμώδους φάσης δεν βελτιώνονται σημαντικά (Πίνακας 2.5). Έχει αξιολογηθεί η χρήση της Antoine για την πρόρρηση της τάσης ατμών

τόσο του 2M1B= όσο και του 2M2B= και τα σφάλματα προσέγγισης είναι μικρά και στις δύο περιπτώσεις (Πίνακας 2.2). Οι προϋπάρχουσες παράμετροι για το εν λόγω δυαδικό είναι υπολογισμένες με προσαρμογή σε data sets με παραπάνω από 11 σημεία με αποδεκτές τιμές τυπικής απόκλισης. Επιπλέον, η ποιότητα των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων είναι χαμηλή με «quality» που ανέρχεται σε 0.2 (Πίνακας 2.4). Συνεπώς κρίνεται πως οι προϋπάρχουσες παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK είναι οι κατάλληλες τόσο για την Uniquac-SRK όσο και για την NRTL-SRK.

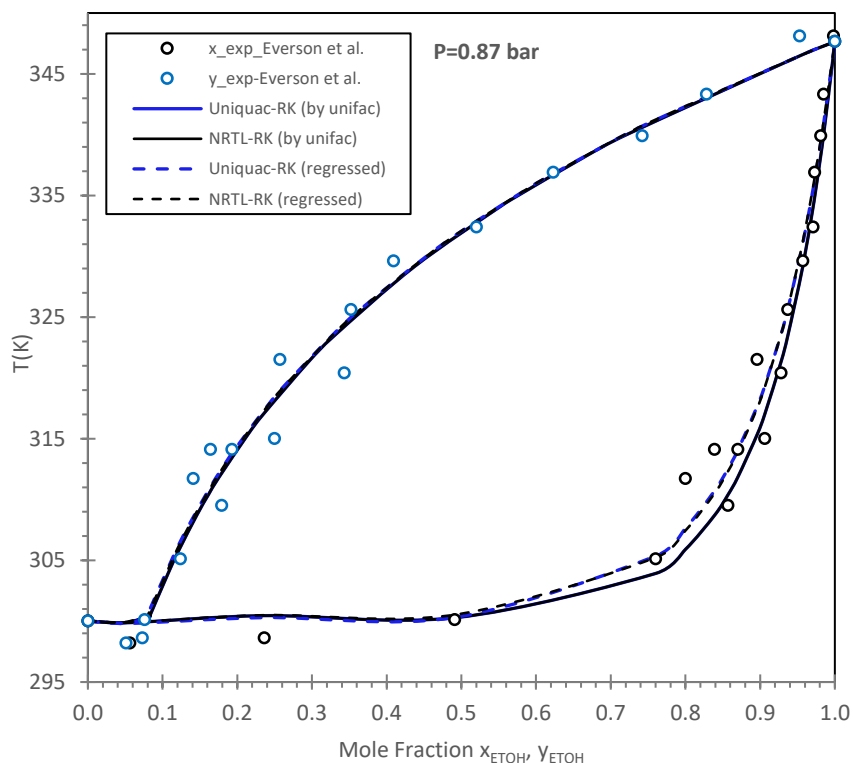


Σχήμα 2.3: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα 2M1B=/ 2M2B= σε $P=0.9906$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [55] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank APV88 VLES για Uniquac-SRK & NRTL-SRK (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές).

2.6.3.4 Δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2M1B=

Για το δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2M1B= είναι διαθέσιμες θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι που προβλέπονται από το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων Unifac. Εάν οι χαρακτηριστικές ομάδες των μορίων δεν συμπεριλαμβάνονται στη βάση δεδομένων για την Unifac τότε προκύπτουν μεγάλες αποκλίσεις από πειραματικά δεδομένα. Τα σετ πειραματικών δεδομένων είναι τρία (ισοβαρή και ισοθερμοκρασιακά), με consistency tests που άλλοτε αποτυγχάνουν και άλλοτε δεν εφαρμόζονται. Η τάση ατμών των καθαρών συστατικών έχει υπολογισθεί με τη χρήση της εκτεταμένης εξίσωσης Antoine. Τα μοντέλα δίνουν συστάσεις που διέρχονται μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και αποτυγχάνουν να δώσουν ακριβή αποτελέσματα για το αζεότροπο που σχηματίζεται. Το ίδιο συμβαίνει και στα ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα των Verazzi et al. (1998) [56]. Τα ισοβαρή πειραματικά δεδομένα (Σχήμα 2.4), υποδεικνύουν την ύπαρξη αζεοτρόπου για σύσταση υγρής και ατμώδους φάσης προσεγγιστικά $x_{\text{ΕΤΟΗ}} = y_{\text{ΕΤΟΗ}} = 0.05$, διαφορετική από την προβλεπόμενη από τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK. Τα σχετικά σφάλματα σε T & γ δείχνουν καλή σύγκλιση των μοντέλων, αλλά τα απόλυτα φανερώνουν διαφορές σε T έως και 6 βαθμούς (Πίνακας 2.4). Συνεπώς παρότι τα μοντέλα προβλέπουν τις τάσεις ατμών των καθαρών και διέρχονται

των πειραματικών δεδομένων, κρίνεται απαραίτητο να γίνει προσαρμογή τους προκειμένου να υπάρξει σαφέστερη εικόνα για το αζεότροπο.



Σχήμα 2.4: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/ 2M1B= σε $P=0.87$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [37] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac για Uniquac-SRK & NRTL-SRK (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές).

Πραγματοποιείται προσαρμογή των παραμέτρων των μοντέλων με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους αλλά και με θερμοκρασιακά εξαρτημένες, στα πειραματικά δεδομένα των Everson et al. (2001) [37] που καλύπτουν το θερμοκρασιακό εύρος T : 299-347 K. Στο Σχήμα 2.4 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους, η οποία μάλιστα δίνει μικρότερα σφάλματα σε σύγκριση με τις παραμέτρους unifac αλλά και με τις θερμοκρασιακά εξαρτώμενες. Στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δύο είδη προσαρμογής όπου είναι εμφανής η υπεροχή του TI (T independent) μοντέλου καθώς παρέχει μικρότερα σφάλματα στην πρόβλεψη των πιέσεων (%AARD P). Η TI προσαρμογή προσέφερε, σε σύγκριση με τις προϋπάρχουσες unifac παραμέτρους, ελαφρά μείωση σφαλμάτων πίεσης και θερμοκρασίας, αλλά και μία μείωση κατά ~3% στα σχετικά σφάλματα ατμώδους σύστασης (% AARD y). Παρατηρώντας το Σχήμα 2.4 το πειραματικό αζεότροπο δεν προσεγγίζεται ούτε έπειτα από την προσαρμογή των παραμέτρων. Επιπλέον, διαπιστώνεται πως τα έντονα αποκλίνοντα πειραματικά σημεία δεν επηρεάζουν τα αποτελέσματα. Οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών προσεγγίζονται με ικανοποιητική ακρίβεια από την extended Antoine (Πίνακα 2.2). Κρίνεται πως οι παράμετροι που προκύπτουν από προσαρμογή με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους είναι καταλληλότερες για την προσομοίωση τόσο για την Uniquac-SRK όσο και για την NRTL-SRK. Ο Πίνακας 2.7 περιλαμβάνει τις παραμέτρους σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων Uniquac & NRTL του Aspen.

Πίνακας 2.6: Αποτελέσματα ανάλυσης δυαδικού συστήματος ΕΤΟΗ/2Μ1Β= με προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης (T dependent & T independent) για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK.

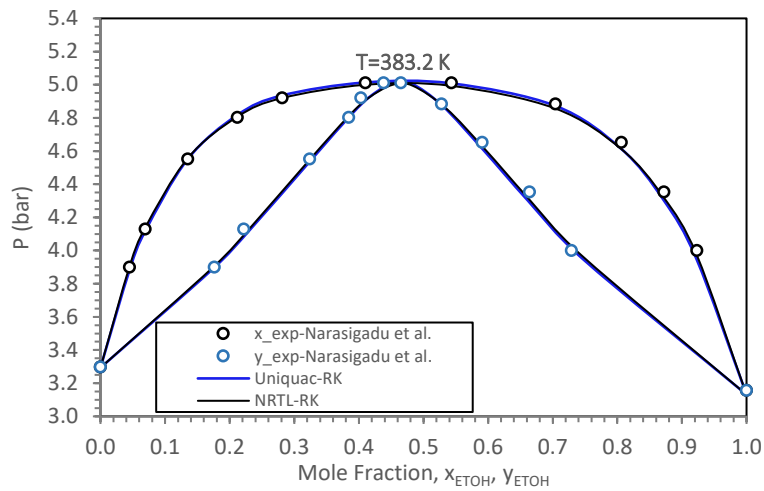
Μοντέλο	Είδος Προσαρμογής	Πειραματικό σετ προσαρμογής	ΔT ή ΔP	% AARD T ή P	100 Δγ	% AARD γ	Επιλεγμένες παράμετροι
Uniquac-SRK	T independent (TI)	Everson et al. [37]	ΔT: 1.9 ΔP: 0.04-0.4	T: 0.6 P: 2.04-5.4	2.1	5.4	X
	T dependent (TD)	Everson et al. [37]	ΔT: 1.8 ΔP: 0.08-1.8	T: 0.6 P: 4.2-26.8	1.9	4.8	
NRTL-SRK	T independent (TI)	Everson et al. [37]	ΔT: 2 ΔP: 0.03-0.3	T: 0.6 P: 1.9-3.8	2.1	5.9	X
	T dependent (TD)	Everson et al. [37]	ΔT: 1.8 ΔP: 0.09-1.9	T: 0.6 P: 4.9-28.8	1.9	4.8	

Πίνακας 2.7: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ΕΤΟΗ/2Μ1Β= για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	TLOWER	TUPPER	Επιλεγμένες παράμετροι
Uniquac-SRK	USER	ΕΤΟΗ	2Μ1Β=	K	0	0	71.55	-497.97	0	299.914	347.64	X
	R-PCES	ΕΤΟΗ	2Μ1Β=	K	0	0	47.61	-458.14	0	298.15	298.15	
NRTL-SRK	USER	ΕΤΟΗ	2Μ1Β=	K	0	0	198.09	599.02	0.3	299.91	347.64	X
	R-PCES	ΕΤΟΗ	2Μ1Β=	K	0	0	229.08	586.49	0.3	298.15	298.15	

2.6.3.5 Δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2Μ2Ρ=

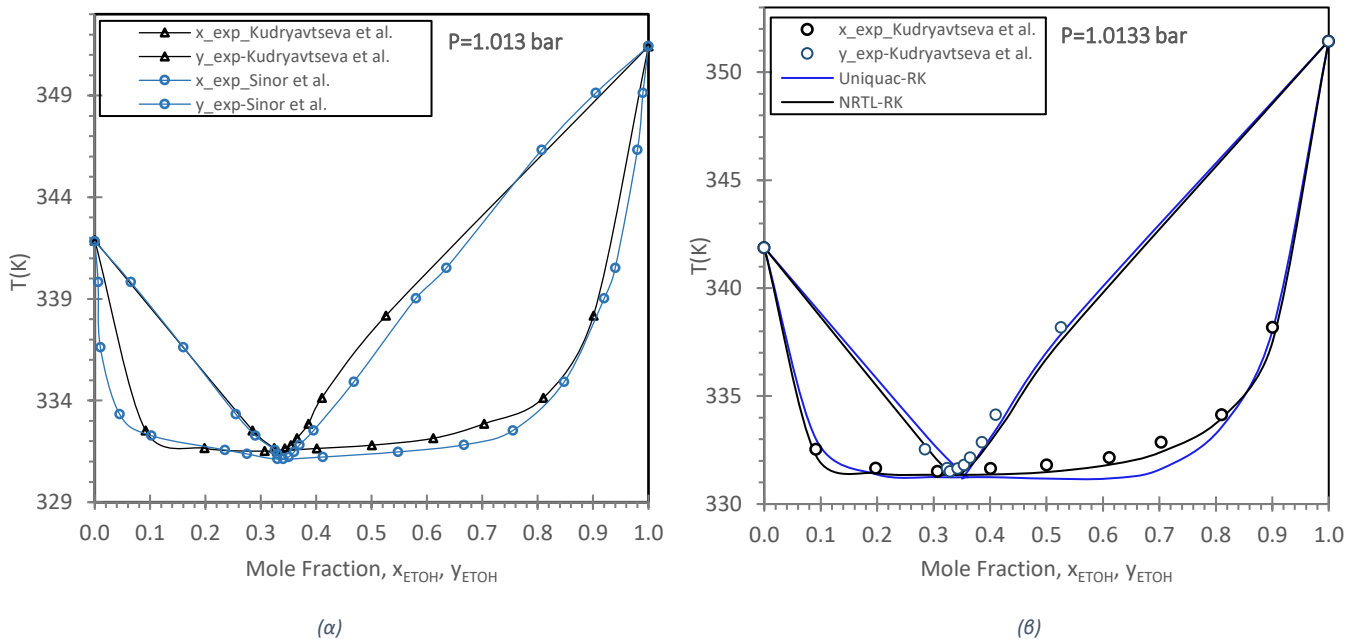
Για το δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/2Μ2Ρ= διατίθεται θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι της βάσης NISTV88 NIST-RK για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK. Οι παράμετροι επιλέγονται ανάμεσα σε άλλες βάσεις δεδομένων, επειδή παρουσιάζουν εγγύτερα αποτελέσματα προς τα πειραματικά δεδομένα. Διατίθεται μόνο ένα σετ ισοθερμοκρασιακών πειραματικών δεδομένων σε T= 383.2 Κ. Στο σχήμα 2.5 απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα των Narasigadu et al. (2013) [68]. Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με τις αντίστοιχες καμπύλες να συμπίπτουν. Τα μέσα απόλυτα και σχετικά σφάλματα πίεσης δεν υπερβαίνουν την μονάδα και της σύστασης της ατμώδους φάσης κυμαίνονται επίσης σε χαμηλές τιμές (%AARD γ≈ 1-2%) και για τα δύο μοντέλα (Πίνακας 2.4) Κρίνεται πως δεν απαιτείται προσαρμογή των μοντέλων και οι παράμετροι της βάσης NISTV88 NIST-RK είναι οι κατάλληλες για την προσομοίωση.



Σχήμα 2.5: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/ 2Μ2Ρ= σε $T=383.2$ Κ. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμών φάσης [68] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK.

2.6.3.6 Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC6

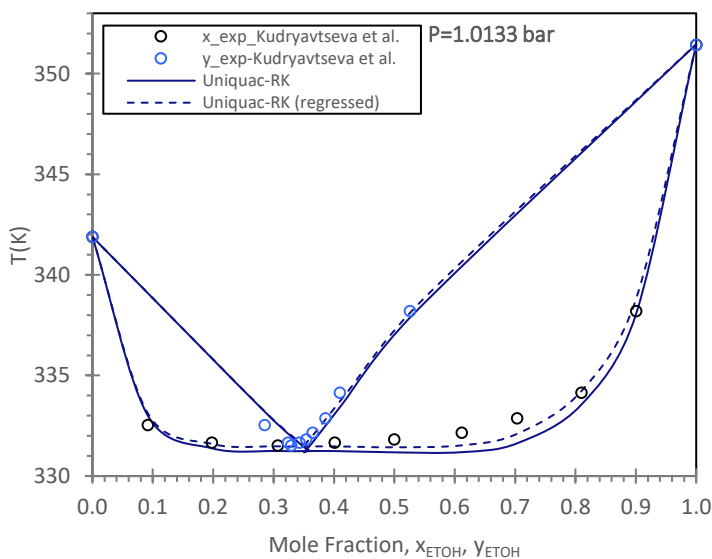
Για το δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC6 είναι διαθέσιμες θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK. Διατίθενται ισοθερμοκρασιακά και ισοβαρή πειραματικά δεδομένα. Προτού γίνει ανάλυση με τα μοντέλα ελέγχονται τα δύο διαθέσιμα πειραματικά σενάκια πίεσης $P=1,013$ bar των Sinor et al. (1960) [70] & Kudryavtseva et al. (1963) [73] (Σχήμα 2.6). Εμφανείς είναι οι αποκλίσεις μεταξύ των 2 πειραματιστών. Οι τάσεις ατμών καθαρών συστατικών συμπίπτουν, ενώ διαφορές παρουσιάζονται στο αζεότροπο ελαχίστου πίεσης. Με εξέταση πειραματικών αζεοτροπικών δεδομένων από τη βάση NIST του Aspen για τη δεδομένη πίεση προκύπτει πως τα πειραματικά δεδομένα των Sinor et al. (1960) [70] δεν είναι αξιόπιστα και συνεπώς εξαιρούνται από την ανάλυση.



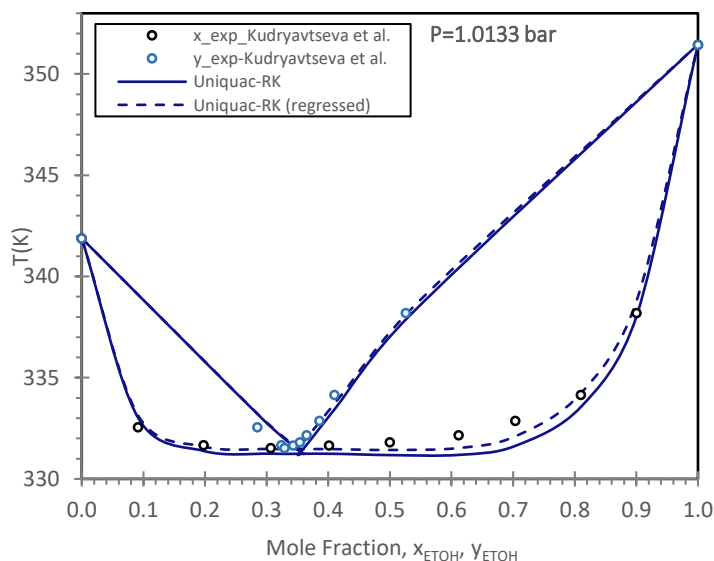
Σχήμα 2.6: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/ηC6 σε $P=1.013$ bar. (α) Σύγκριση στα πειραματικά σημεία των Sinor et al. (1960) [70] & Kudryavtseva et al. (1963) [73] (β) πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK

Για την εξέταση των προυπαρχουσών παραμέτρων έχουν επιλεγθεί πειραματικά δεδομένα που καλύπτουν ικανό εύρος T για τη διεργασία (308-351 K). Η ποιότητα όλων των πειραματικών δεδομένων που επιλέγονται για το δεδομένο σύστημα είναι ιδιαίτερα καλή. Η ανάλυση δίνει αποδεκτά απόλυτα και σχετικά σφάλματα για την NRTL-SRK (%AARD T , $P < 1.5\%$, % AARD $\gamma < 6\%$). (Πίνακας 2.4). Ενδεικτικά παρατίθεται το Σχήμα 2.6 (β) για $P=1.0133$ bar. Για τα ισοθερμοκρασιακά δεδομένα παρατηρείται όμοια σύγκλιση της NRTL και όμοια απόκλιση της Uniquac-SRK ιδίως για τις μεγάλες συστάσεις αιθανόλης $x_{\text{ΕΤΟΗ}}$. Εν γένει, η NRTL-SRK δείχνει καλύτερη συμπεριφορά, ενώ για τη Uniquac προκύπτει τετριμμένη λύση στο αζεότροπο καθώς αδυνατεί να πετύχει τον ακριβή προσδιορισμό του. Τα μέσα σφάλματα που δίνει κυμαίνονται σε τιμές % AARD $P \approx 1,39-3,24$ & %AARD $\gamma \approx 4-13\%$ για την πίεση και τη σύσταση ατμών φάσης αντίστοιχα. Κρίνεται απαραίτητη, λοιπόν, η προσαρμογή του μοντέλου Uniquac-SRK.

Αρχικά πραγματοποιείται προσαρμογή των μοντέλων στα επιλεγμένα πειραματικά δεδομένα (ισοβαρή & ισοθερμοκρασιακά) ([71]–[73]) που καλύπτουν εύρος T : 308-351 K, με θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους (a_{ij} , $a_{ji} \neq 0$). Το προσαρμοσμένο μοντέλο δεν αποκλίνει σημαντικά από το προϋπάρχον (Σχήμα 2.7 (β)) και η προσαρμογή κρίνεται ανεπιτυχής. Αντιθέτως, η προσαρμογή του μοντέλου στα ισοβαρή πειραματικά δεδομένα των Kudryavtseva et al. [73] με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους (a_{ij} , $a_{ji} = 0$) προσεγγίζει πιο ικανοποιητικά όλα τα επιλεγμένα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, για την εν λόγω προσαρμογή δίνεται βαρύτητα σε συγκεντρώσεις αιθανόλης $x_{\text{ΕΤΟΗ}} < 0.3$. Ενδεικτικά στο Σχήμα 2.7 (α) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα συγκεκριμένα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας 2.8 περιλαμβάνει τα απόλυτα και σχετικά σφάλματα για τις δύο περιπτώσεις προσαρμογής. Από τις τιμές των σφαλμάτων δεν αποφαίνεται η υπεροχή κάποιας μεθόδου προσαρμογής. Από τα διαγράμματα ωστόσο, κρίνεται πως η προσαρμογή με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους στα ισοβαρή πειραματικά δεδομένα των Kudryavtseva et al. [73] είναι καταλληλότερη (Σχήμα 2.7 (α)). Ο Πίνακας 2.9 περιλαμβάνει τις παραμέτρους σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων Uniquac & NRTL του Aspen.



(α)



(β)

Σχήμα 2.7: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/ηC6 σε $P=1.0133 \text{ bar}$. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα *Uniquac-SRK* με παραμέτρους των *databank APV88 VLE-RK* (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές). (α) θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι με προσαρμογή στα πειραματικά των Kudryavtseva et al. [73] (β) θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι με προσαρμογή σε ισοβαρή και ισοθερμοκρασιακά δεδομένα εύρους $T:308-351 \text{ K}$ [71]–[73].

Πίνακας 2.8: Αποτελέσματα ανάλυσης δυαδικού συστήματος ΕΤΟΗ/ηC6 με προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης (T dependent & T independent) για το μοντέλο *Uniquac-SRK*

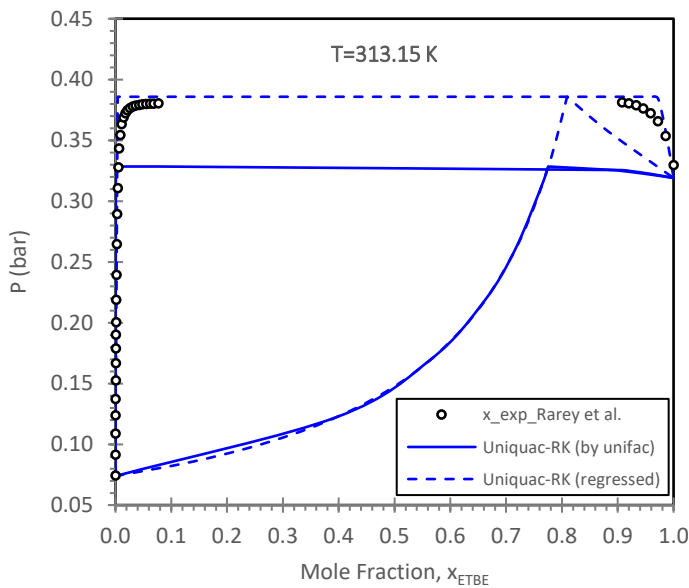
Μοντέλο	Είδος Προσαρμογής	Πειραματικό σετ προσαρμογής	ΔT ή ΔP	% AARD T ή P	100 Δy	% AARD y	Επιλεγμένες παράμετροι
<i>Uniquac-SRK</i>	TI	Kudryavtseva et al. [73] (βαρύτητα για $x_{\text{ΕΤΟΗ}} < 0.3$)	$\Delta T: 0.59-0.70$ $\Delta P: 0.01-0.02$	$T: 0.17-0.21$ $P: 1.41-3.27$	1.65-2.76	4.76-12.55	X
	TD	Kudryavtseva et al. [73] O' Shea et al. [71] Diaz Pena et al. [72] (βαρύτητα για $x_{\text{ΕΤΟΗ}} < 0.3$)	$\Delta T: 0.31-0.79$ $\Delta P: 0.01-0.02$	$T: 0.09-0.23$ $P: 1.05-3.53$	1.31-3.02	4.09-12.94	

Πίνακας 2.9: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ΕΤΟΗ/ηC6 για το μοντέλο *Uniquac-SRK*

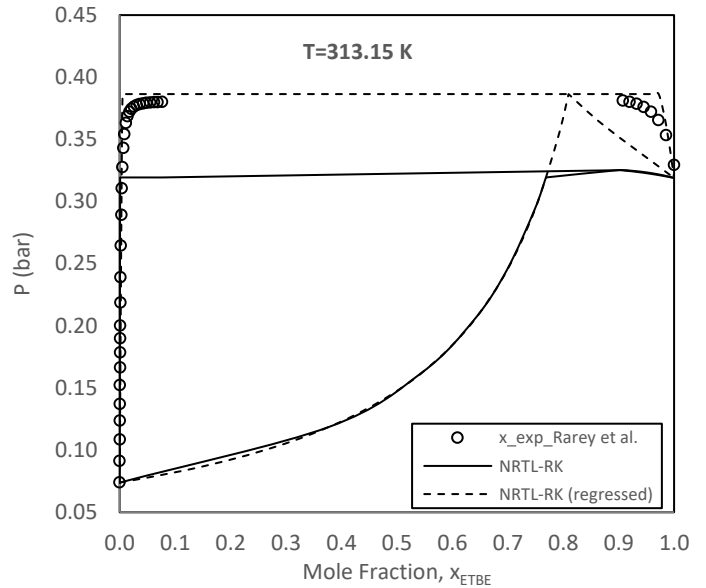
Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A_{ij}	A_{ji}	B_{ij}	B_{ji}	C_{ij}	T_{LOWER}	T_{UPPER}	Επιλεγμένες παράμετροι
<i>Uniquac-SRK</i>	USER	ΕΤΟΗ	ηC6	K	0	0	73.70	-535.21	0	331.28	351.46	X
	APV88 VLE-RK	ΕΤΟΗ	2M1B=	K	0	0	63.02	-521.24	0	313.15	351.45	

2.6.3.7 Δυαδικό σύστημα ΕΤΒΕ/Η₂Ο

Για το δυαδικό σύστημα ΕΤΒΕ/Η₂Ο διατίθεται θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι που προβλέπονται από το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων *Unifac*. Διατίθενται ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα χαμηλής ποιότητα σε $T=293.4, 298.15, 312.25 \text{ \& } 313.15 \text{ K}$. Στο Σχήμα 2.8 απεικονίζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης για ισορροπία ατμού-υγρού σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα των Rarey et al. (1999) [81] για θερμοκρασία $T=313.15 \text{ K}$. Το σύστημα παρουσιάζει και ισορροπία υγρού-υγρού λόγω χαμηλής διαλυτότητας του αιθέρα στο νερό, η οποία σηματοδοτείται από την ευθεία γραμμή του VLE διαγράμματος. Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν παραπλήσια συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα πρόβλεψης παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις από τα πειραματικά. Προς σύγκριση, χρησιμοποιούνται οι προσαρμοσμένες παράμετροι της Μάνου [9] για το μοντέλο *Uniquac*. Τα αποτελέσματα είναι σαφώς πλησιέστερα προς τα πειραματικά και συνεπώς χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση. Συγκεκριμένα τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης καλύπτουν εύρος 0.9-20.59% με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους *Uniquac-SRK* έναντι 12.54-37.9% με τις προϋπάρχουσες παραμέτρους Πίνακας 2.5. Για το NRTL πραγματοποιείται προσαρμογή παραμέτρων στην ίδια βάση δεδομένων με της Μάνου [9], δηλαδή στα πειραματικά δεδομένα LLE των Quitan et al. (1998) [80] για $T= 288.15, 298.15, 308.15 \text{ K}$. Οι παράμετροι είναι θερμοκρασιακά ανεξάρτητες και προσεγγίζουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα VLE των Rarey et al. (1999) [81] με σφάλματα προσέγγισης όμοια με την προσαρμοσμένη *Uniquac-SRK* (Ενότητα 2.6.2). Ο Πίνακας 2.10 περιλαμβάνει τις παραμέτρους σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων *Uniquac* & NRTL του Aspen.



(α)



(β)

Σχήμα 2.8: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETBE/H₂O σε T=313.15 K bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [81] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα (α) Uniquac-SRK, (β) NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac για Uniquac-SRK & NRTL-SRK και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα LLE.

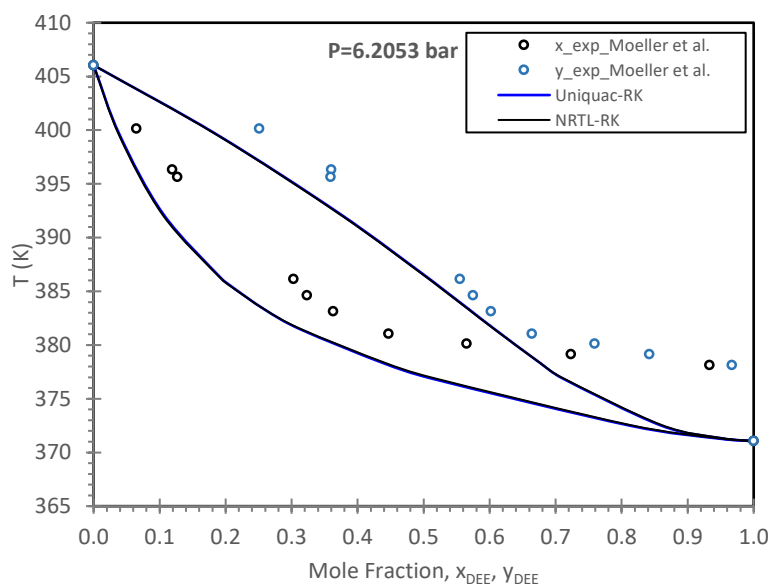
Πίνακας 2.10: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ETBE/H₂O για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	T _{LOWER}	T _{UPPER}	Επιλεγμένες παράμετροι
Uniquac-SRK	USER	WATER	ETBE	K	0	0	-36.58	-817.54	0	298.15	298.15	X
	R-PCES	WATER	ETBE	K	0	0	-299.24	-179.34	0	298.15	298.15	
NRTL-SRK	USER	WATER	ETBE	K	0	0	1338.69	867.72	0.3	298.15	298.15	X
	R-PCES	WATER	ETBE	K	0	0	1990.49	261.42	0.3	298.15	298.15	

2.6.3.8 Δυαδικό σύστημα ETOH/DEE

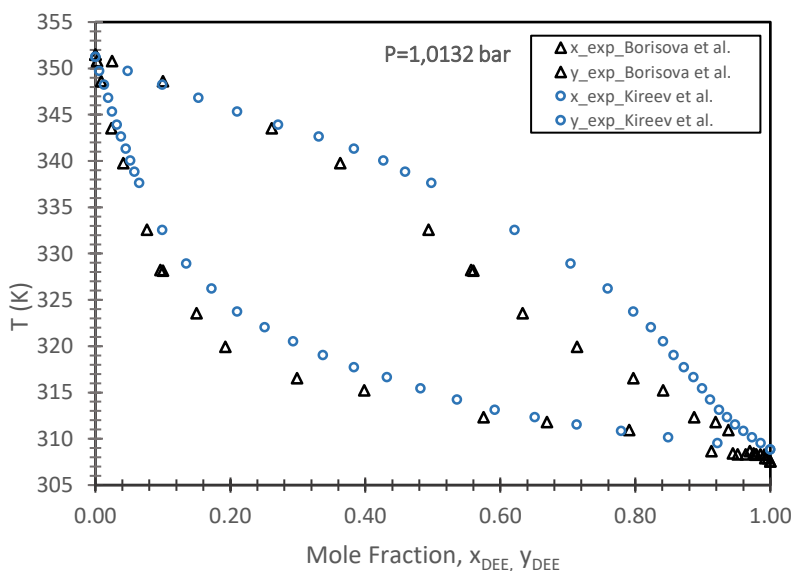
Για το δυαδικό σύστημα ETOH/DEE διατίθεται θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK. Υπάρχουν ισοβαρή και ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα που καλύπτουν ένα εύρος θερμοκρασιών 273-351,5 K και εύρος πιέσεων 0.01-1.67 bar. Ωστόσο διατίθενται και ισοβαρή δεδομένα από τους Moeller et al. (1951) [108] για πιέσεις 2.55, 4.13 & 6.20 bar που προσομοιάζουν περισσότερο την πραγματική πίεση της διεργασίας στην στήλη N-4903, N-4904 (Ενδεικτικά Σχήμα 2.9 για P=6.2053 bar). Τα πειραματικά δεδομένα των Moeller et al., θεωρούνται μη αξιόπιστα λόγω της χαμηλής ποιότητάς τους. Αποδεικνύεται ότι οι εν λόγω πειραματιστές κάνουν υπερεκτίμηση της τάσης ατμών του διαιθυλαιθέρα σε σύγκριση με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα των τάσεων ατμών του καθαρού διαιθυλαιθέρα, αλλά και με την πρόβλεψη της από την εκτεταμένη εξίσωση Antoine. Ενδεικτικά, οι πειραματιστές Moeller et al. δίνουν προσεγγιστικά τάση ατμών του DEE P=6.2053 bar σε T≈378 K, η Antoine σε T≈ 371.05 K και άλλοι ερευνητές (Ambrose et al. (1972), Ismagilov et al. (1982) σε T≈ 371.09 K. Συνεπώς τα πειραματικά δεδομένα των Moeller et al. εξαιρούνται από την παρούσα

ανάλυση. Σημειώνεται ότι η τάση ατμών του καθαρού DEE στο Σχήμα 2.9 έχει υπολογισθεί με την εκτεταμένη εξίσωση Antoine.



Σχήμα 2.9: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ DEE σε $P=6.023$ bar (Moeller et al.) [108]. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank AV88 VLE-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK

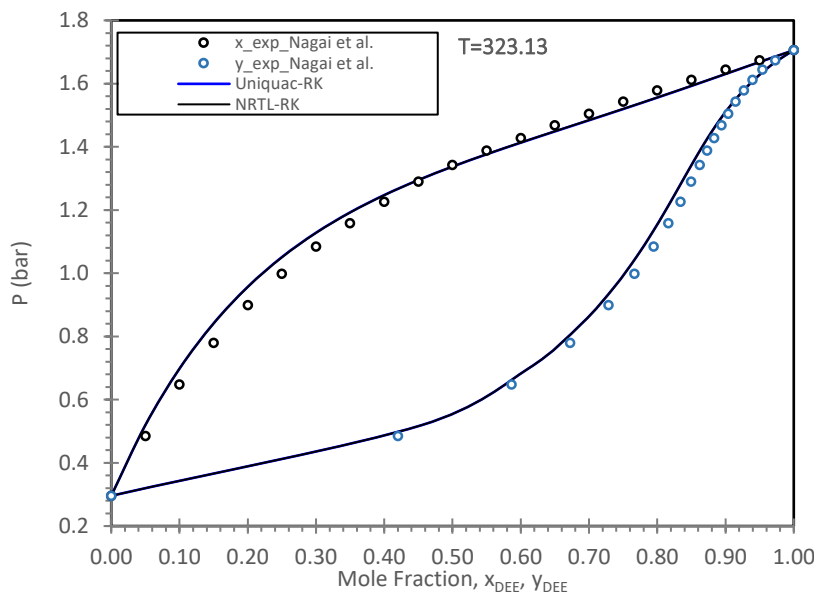
Επιπλέον, για πίεση $P=1,0133$ bar διατίθενται δύο σετ πειραματικών δεδομένων, τα οποία αποκλίνουν σημαντικά μεταξύ τους όπως εικονίζεται στο Σχήμα 2.10. Η επιλογή των πιο αξιόπιστων δεδομένων γίνεται σε σύγκριση με άλλα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και προκύπτει πως τα δεδομένα των Kireev et al. [82] είναι πιο αξιόπιστα έναντι των Borisova et al. [109].



Σχήμα 2.10: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ DEE σε $P=1,0132$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης από δύο πειραματικά σετ διαφορετικών πειραματιστών (Borisova et al. (1982) [20], Kireev et al. (1934) [21])

Στο Σχήμα 2.11 απεικονίζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα των Nagai et al. (2003) [83] για $T=323.13$ K. Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με τις

αντίστοιχες καμπύλες να συμπίπτουν. Όμοια αποτελέσματα με αυτά στο Σχήμα 2.11 λαμβάνονται και για τα υπόλοιπα ισοθερμοκρασιακά και ισοβαρή πειραματικά δεδομένα. Τα μέσα απόλυτα και σχετικά σφάλματα θερμοκρασίας δεν υπερβαίνουν την μονάδα ενώ τα σχετικά σφάλματα πίεσης κυμαίνονται μεταξύ %AARD $P \approx 1-5\%$. Τα μέσα σχετικά σφάλματα ατμώδους σύστασης δεν υπερβαίνουν το 5% (Πίνακας 2.4). Κρίνεται ότι δεν απαιτείται προσαρμογή των παραμέτρων των μοντέλων αλλά οι παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK είναι οι κατάλληλες για την προσομοίωση.

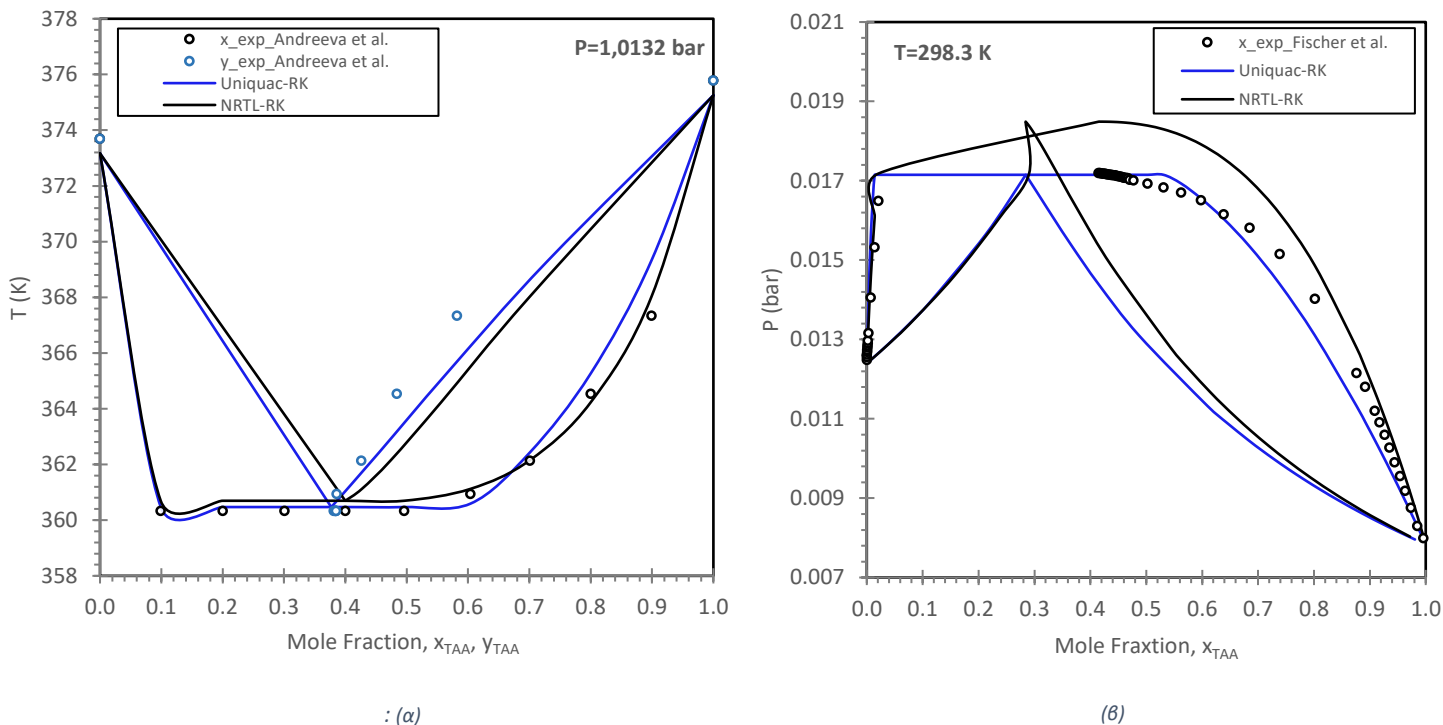


Σχήμα 2.11: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ DEE σε $T=323.13$ K (Nagai et al.) (1935)[83]. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank AV88 VLE-RK για Uniquac-SRK & NRTL-SRK

2.6.3.9 Δυαδικό σύστημα TAA/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα TAA/H₂O είναι διαθέσιμες θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι της βάσης APV88 LLE ASPEN για την Uniquac-SRK και θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK για την NRTL-SRK. Διατίθενται ισοβαρή και ισοθερμοκρασιακά δεδομένα που καλύπτουν εύρος $T = 283.33-367.33$ K. Το σύστημα παρουσιάζει πέραν της ισορροπίας ατμού-υγρού και ισορροπία υγρού-υγρού σχηματίζοντας ετεροαζεότροπο. Για την Uniquac-SRK η databank APV88 LLE ASPEN δίνει παραμέτρους που προσεγγίζουν με ικανοποιητική ακρίβεια την VLE ισορροπία. Ενδεικτικά παρατίθεται στο Σχήμα 2.12 η προσέγγιση των μοντέλων για ισοβαρή δεδομένα σε $P=1.0132$ bar και ισοθερμοκρασιακά σε $T=298.3$ K, όπου είναι εμφανής η σύγκλιση της Uniquac-SRK με τις προϋπάρχουσες παραμέτρους. Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις υπόλοιπες εξεταζόμενες θερμοκρασίες. Η NRTL-SRK αποτυγχάνει να προσεγγίσει την VLE ισορροπία με τις δεδομένες παραμέτρους APV88 VLE-RK. Και τα δύο μοντέλα δεν προβλέπουν με επιτυχία τη σύσταση της ατμώδους φάσης. Για το δεδομένο δυαδικό μίγμα ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει το θερμοκρασιακό εύρος 300-400 K, καθώς σε αυτές τις θερμοκρασίες λειτουργεί η στήλη εκχύλισης ETOH EXTR. Η πρόβλεψη σωστής LLE ισορροπίας με την επιλογή κατάλληλων παραμέτρων είναι σημαντική για την προσομοίωση, διότι η TAA επηρεάζει έντονα τη λειτουργία της στήλης κλασμάτωσης που ακολουθεί (ETOH FR).

Η προσαρμογή των παραμέτρων της Uniquac δεν βελτιώνει τη σύγκλιση στις συστάσεις ατμώδους φάσης και συνεπώς, κρίνεται πως οι κατάλληλες παράμετροι για την Uniquac-SRK για την πρόβλεψη VLE είναι οι προϋπάρχουσες.

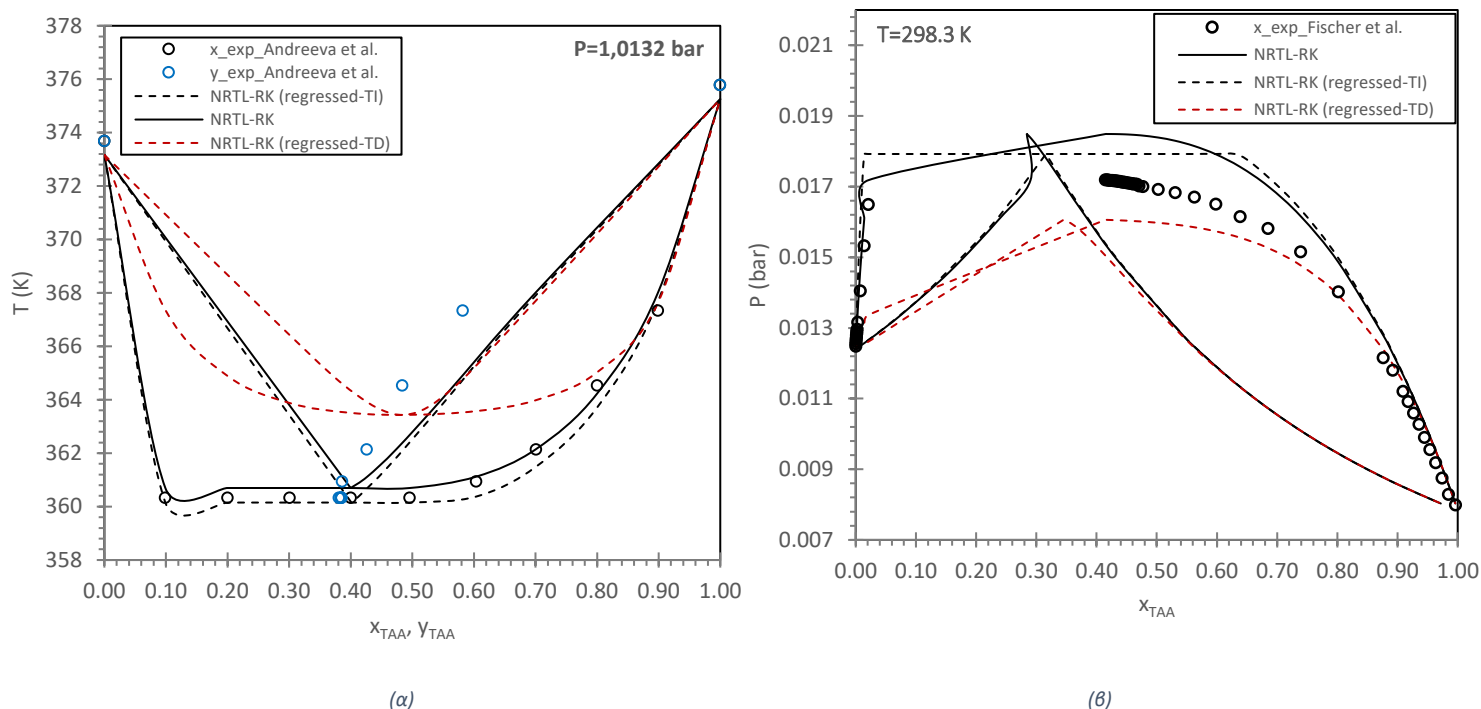


Σχήμα 2.12: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/H₂O σε (α) $P=1,0132$ bar, (β) $T=298.3$. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα UniQuac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank APV88 LLE-ASPEN για την UniQuac-SRK και APV88 VLE-RK για την NRTL-SRK.

Στη συνέχεια περιγράφεται η προσαρμογή παραμέτρων για την NRTL-SRK. Αρχικά, πραγματοποιείται προσαρμογή θερμοκρασιακά ανεξάρτητων παραμέτρων στα VLE ισοβαρή δεδομένα των Andreeva et al ($P=1,0132$ bar) [84]. Για τον σκοπό αυτό αφαιρέθηκαν τα σημεία στα οποία εμφανίζεται LLE ισορροπία. Η προσαρμογή δίνει εμφανώς πλησιέστερα αποτελέσματα έναντι των παραμέτρων της βάσης APV88 VLE-RK. Η πρόβλεψη της ισορροπίας σε θερμοκρασίες $T=298, 303, 328, 343$ K με τις νέες παραμέτρους οδηγεί σε ελαφρώς μεγαλύτερα σφάλματα Πίνακας 2.11). Ωστόσο προσεγγίζει ποιοτικά καλύτερα τη συμπεριφορά του συστήματος υπό την παρουσία LLE (Σχήμα 2.13- μαύρες διακεκομμένες γραμμές).

Έπειτα, πραγματοποιείται προσαρμογή θερμοκρασιακά εξαρτημένων παραμέτρων ($A_{ij}, A_{ji} \neq 0$) σε όλα τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα (ισοβαρή & ισοθερμοκρασιακά) [75] αποκλείοντας τα LLE σημεία. Τα σφάλματα είναι πολύ μεγαλύτερα από την προηγηθείσα προσαρμογή (Σχήμα 2.13-κόκκινες διακεκομμένες γραμμές). Κρίνεται, λοιπόν, πως οι θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι είναι οι καταλληλότερες. Στον Πίνακα 2.12 παρουσιάζονται οι παράμετροι σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων UniQuac & NRTL του Aspen.

Παρατηρείται επιπλέον πως η τάση ατμών των καθαρών συστατικών αποκλίνει από την προβλεπόμενη από τα μοντέλα. Αξιολογώντας την πρόβλεψη που παρέχει η Extended Antoine για την τάση ατμών, με χρήση 86 πειραματικών δεδομένων σε θερμοκρασιακό εύρος $T: 275-375$ K, προκύπτει μέσο σχετικό σφάλμα 1,42%. Συνεπώς τα σφάλματα πρόβλεψης τάσης ατμών από την Extended Antoine θεωρητικά δεν είναι υπολογίσιμα, αλλά επιδέχονται βελτίωση. Στην προκειμένη περίπτωση, η απόκλιση ίσως να οφείλεται και στην μικρή συνάφεια (consistency tests) που παρουσιάζει το σετ των δεδομένων.



Σχήμα 2.13: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/H₂O σε (α) P=1.0132 bar, (β) T=298.3 K Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης (κουκκίδες) [84], πρόβλεψη ισορροπίας με το μοντέλο NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές).

--- Προσαρμογή με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους (TI) στα δεδομένα των Andreeva et al. [84]
 - - - Προσαρμογή με θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους (TD) σε πλήθος ισοθερμοκρασιακών και ισοβαρών δεδομένων.

Πίνακας 2.11: Αποτελέσματα ανάλυσης δυαδικού συστήματος TAA/H₂O με προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης (T dependent & T independent) για το μοντέλο NRTL-SRK.

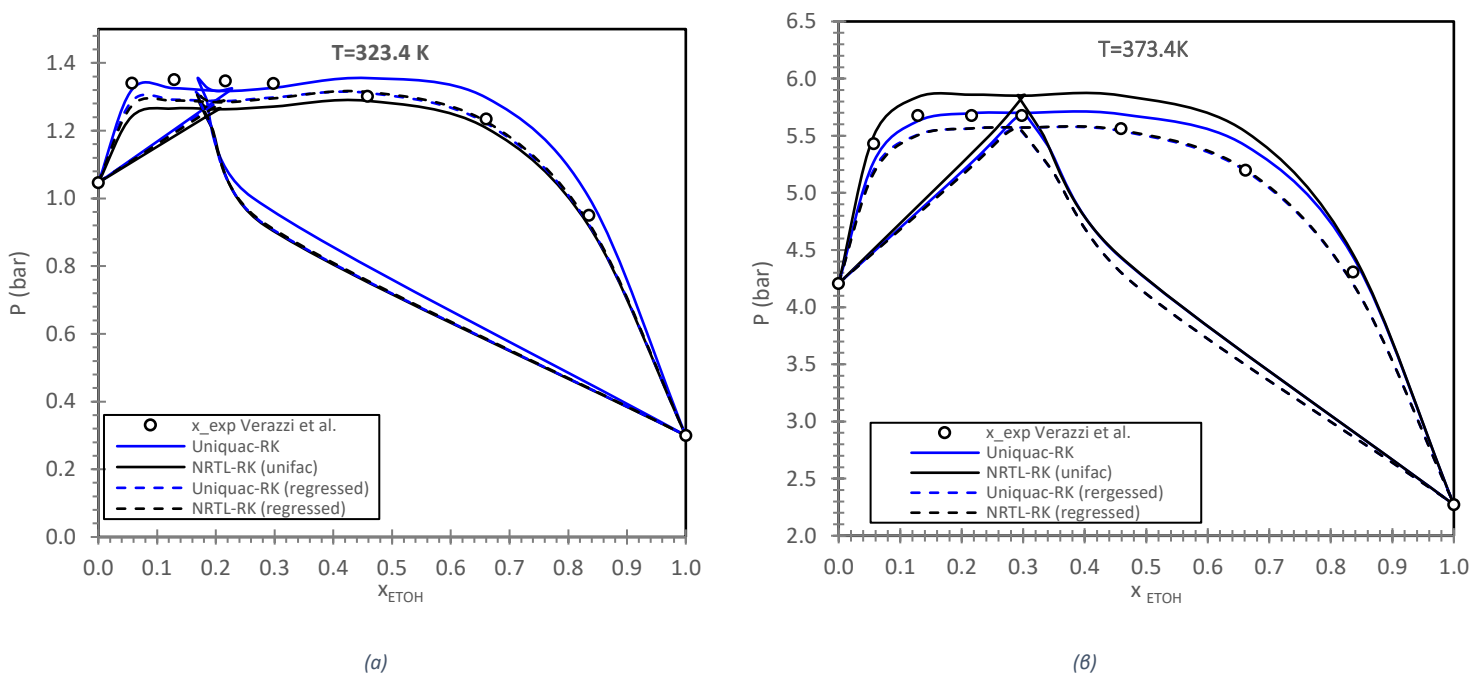
Μοντέλο	Είδος Προσαρμογής	Πειραματικό σετ προσαρμογής	ΔT ή ΔP	% AARD T ή P	100 Δy	% AARD y	Επιλεγμένες παράμετροι
NRTL-SRK	T Independent (TI)	Andreeva et al. [84]	ΔT: 0.25 ΔP: 0.0008-0.02	T: 2.19 P: 2.19-5.27	4.05	8.93	X
	T Dependent (TD)	Andreeva et al. [84] Fischer et al. (283-343 K) [75]	ΔT: 2.15 ΔP: 0.008-0.04	T: 0.60 P: 2.19-10.30	7.83	18.5	-

Πίνακας 2.12: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος TAA/H₂O για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	TLOWER	TUPPER	Επιλεγμένες παράμετροι
Uniquac-SRK	APV88	TAA	WATER	K	0.719	-	-	565.32	0	293.15	303.15	X
	LLE-ASPEN	TAA	WATER	K	0	0	89.76	1147.87	0.30	362.60	375.25	X
NRTL-SRK	APV88	TAA	WATER	K	0	0	84.221	1009.09	0.3	298.15	298.15	
	VLE-RK	TAA	WATER	K	0	0	84.221	1009.09	0.3	298.15	298.15	

2.6.3.10 Δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/СУС-С5

Για το δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/СУС-С5 διατίθενται θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι της βάσης ΝΙSΤV88 ΝΙSΤ-
 RΚ για τη Uniquac-SRK και θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι από το μοντέλο unifac για την NRTL-SRK.
 Επιπλέον, ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα είναι διαθέσιμα ($T=323.4$ & 373.4 K). Σύμφωνα με το Σχήμα
 2.14 (β) για $T=373.4$ K η Uniquac-SRK προβλέπει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, έναντι της NRTL-SRK. Για
 $T=323.4$, η NRTL-SRK αστοχεί για χαμηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης, ενώ η Uniquac-SRK για υψηλές. Τα απόλυτα
 σφάλματα πίεσης κυμαίνονται μεταξύ 1-4% ενώ. Κρίνεται πως είναι αναγκαία η προσαρμογή των μοντέλων με
 θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους για $T: 323.4-373.4$ K. Όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.14 η σύγκλιση
 είναι μεγαλύτερη με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους ιδίως για $x_{ΕΤΟΗ} > 0.5$. Κρίνεται πως οι προσαρμοσμένες
 θερμοκρασιακά εξαρτώμενες παράμετροι είναι κατάλληλες τόσο για την Uniquac-SRK όσο και για την NRTL-SRK. Στον
 Πίνακας 2.13 παρουσιάζονται οι παράμετροι σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων Uniquac & NRTL του Aspen.



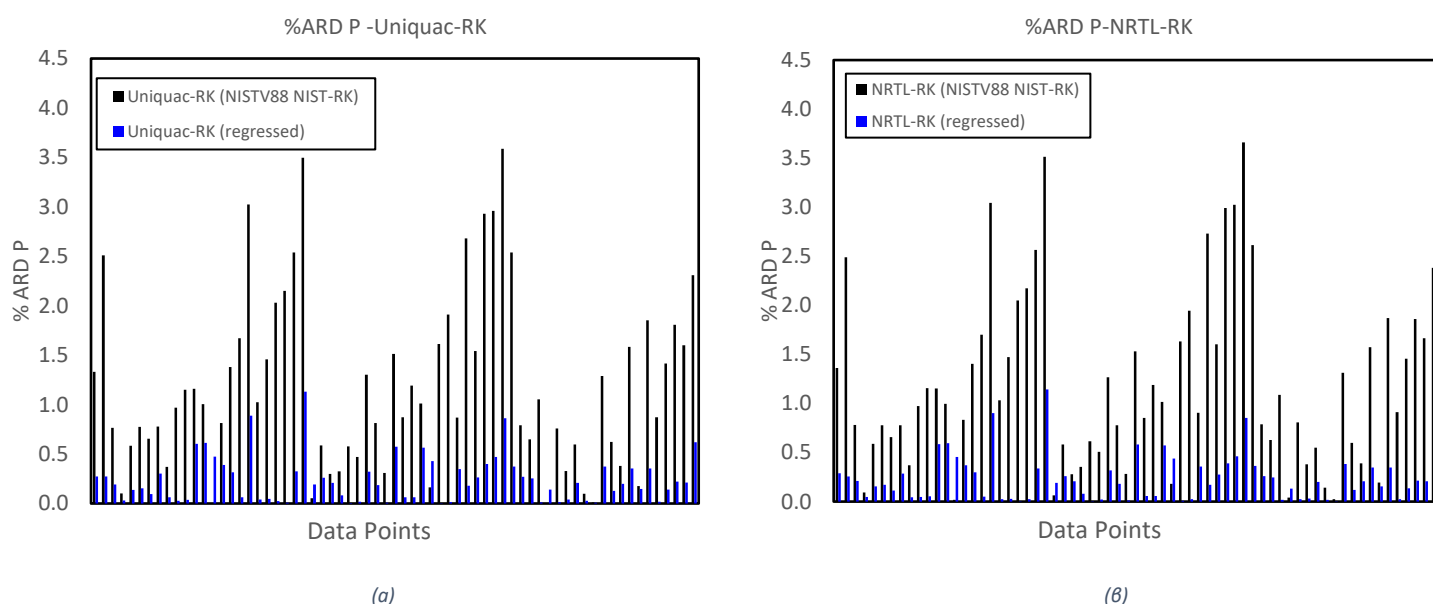
Σχήμα 2.14: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/СУС-С5 σε (Α) $T=32.4$ K και (Β) $T=373.4$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία
 σύστασης υγρής φάσης [56] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank ΝΙSΤV88 ΝΙSΤ-
 RΚ και με
 μέσω του μοντέλου πρόβλεψης Unifac αντίστοιχα (συνεχείς γραμμές) και με προσαρμοσμένες θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους (διακεκομμένες
 γραμμές)

Πίνακας 2.13: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ΕΤΟΗ/СУС-С5 για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A_{11}	A_{12}	B_{11}	B_{12}	C_{11}	T_{LOWER}	T_{UPPER}	Επιλεγμένες παράμετροι
Uniquac-SRK	USER	ΕΤΟΗ	СУС-С5	K	0.2047	2.0853	23.4270	-	0	323.4	373.4	X
	NISTV88 NIST-RK	ΕΤΟΗ	СУС-С5	K	0.10415	2.4345	34.9193	-1493.5	0	298.14	373.58	
NRTL-SRK	USER	ΕΤΟΗ	СУС-С5	K	-0.64	-3.16	351.98	2025.55	0.3	323.4	373.4	X
	R-PCES	ΕΤΟΗ	СУС-С5	K	0	0	148.39	937.5	0.3	298.2	298.2	

2.6.3.11 Διαδικό σύστημα nC5/1-C5=

Για το διαδικό σύστημα nC5/1-πεντένιο διατίθενται θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι της βάσης NISTV88 NIST-RK για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK. Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα περιλαμβάνουν ποικίλες θερμοκρασίες και πιέσεις. Από τις προϋπάρχουσες παραμέτρους, δοκιμές έδειξαν πως η databank NISTV88 NIST-RK δίνει τα πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο για την Uniquac-SRK όσο και για την NRTL-SRK. Ωστόσο, πραγματοποιείται προσαρμογή των παραμέτρων στα διαθέσιμα 67 πειραματικά δεδομένα που κάλυπταν εύρος θερμοκρασιών 343-460 K και εύρος πιέσεων 3.13-34.94 bar. Υπήρχε εμφανής βελτίωση των σφαλμάτων όπως εικονίζεται στο Σχήμα 2.15 (α) & (β), οπότε κρίνεται πως οι καταλληλότερες παράμετροι για την προσομοίωση είναι οι προσαρμοσμένες. Ο Πίνακας 2.14 περιλαμβάνει τις παραμέτρους σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων Uniquac & NRTL του Aspen.



Σχήμα 2.15: Διάγραμμα σχετικού σφάλματος πίεσης (% ARD P) συναρτήσει διαφόρων συστάσεων x nC5 για το μίγμα nC5/1-C5=. Περιλαμβάνονται σφάλματα πρόβλεψης με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (μαύρες ράβδοι) και με προσαρμοσμένες παραμέτρους (μπλε ράβδοι). (Α) Uniquac-SRK, (Β) NRTL-SRK

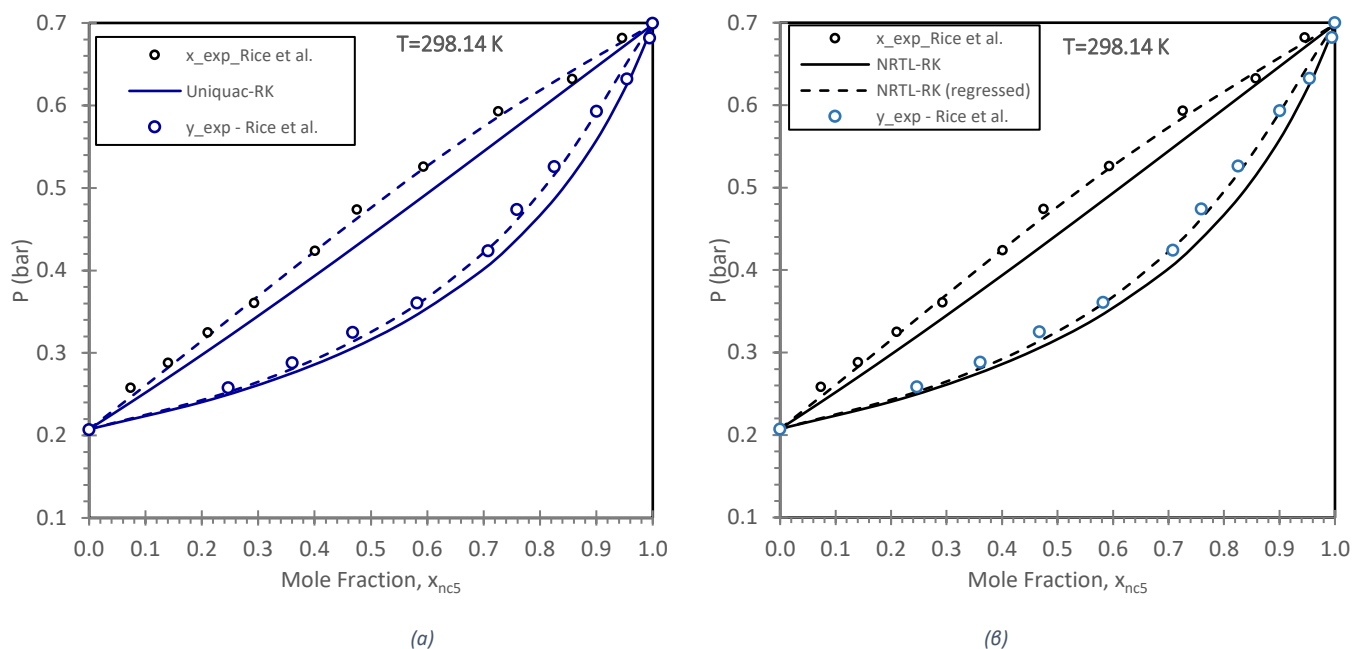
Πίνακας 2.14: Παράμετροι αλληλεπίδρασης διαδικού συστήματος nC5/1-C5= για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A _{1J}	A _{1I}	B _{1J}	B _{1I}	C _{1J}	TOWER	TUPPER	Επιλεγμένες παράμετροι	
Uniquac-SRK	USER	NC5	1-C5=	K	0.4085	-0.34	-	24.67	-46.60	0	344.85	465.82	X
	NISTV88 NIST-RK	NC5	1-C5=	K	0.2029	0.0241	-	16.49	-92.84	0	343.48	423.66	
NRTL-SRK	USER	NC5	1-C5=	K	-	1.0405	79.49	145.72	0.187	344.85	465.82	X	
	NISTV88 NIST-RK	NC5	1-C5=	K	-	0.2587	-0.550	74.46	455.17	0.187	343.48	423.66	

2.6.3.12 Διαδικό σύστημα nC5/nC6

Για το δυαδικό σύστημα nC5/nC6 είναι διαθέσιμες θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK. Διατίθενται ισοθερμοκρασιακά δεδομένα για T=298, 303, 308 K. Από το Σχήμα 2.16 είναι εμφανές πως τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK κάνουν υποεκτίμηση των πειραματικών δεδομένων και μεταξύ τους συμπύκνουν στις προσεγγίσεις τους. Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και για τις θερμοκρασίες 303 & 308 K. Πραγματοποιείται προσαρμογή τους στα διαθέσιμα δεδομένα με θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους καθώς το εύρος T είναι μικρό. Στο Σχήμα 2.16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής για T= 298.14 K και η σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα είναι εμφανής. Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται και τις υπόλοιπες T. Κρίνεται λοιπόν η χρήση των προσαρμοσμένων παραμέτρων καταλληλότερη. Στον

Πίνακα 2.15 παρουσιάζονται οι παράμετροι σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων Uniquac & NRTL του Aspen.



Σχήμα 2.16: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα nC5/nC6 σε T=298.14 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK (συνεχείς γραμμές) & ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα (διακεκομμένες γραμμές). (A) Uniquac-SRK, (B) NRTL-SRK

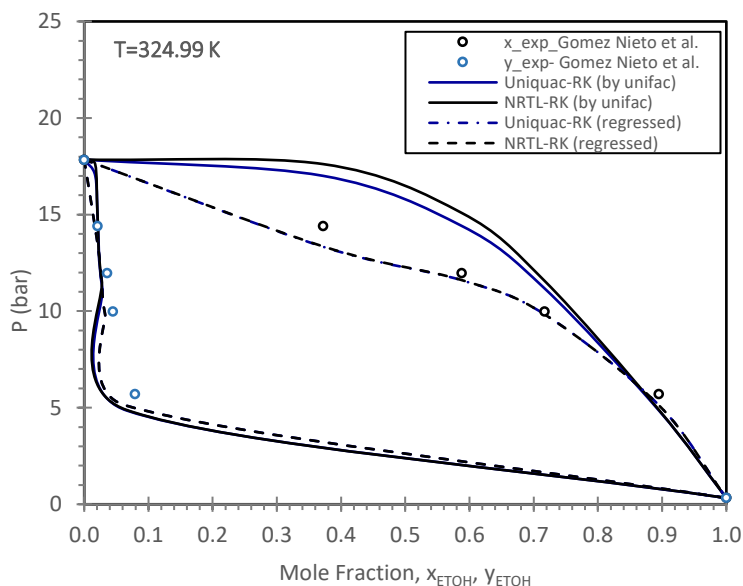
Πίνακας 2.15: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος nC5/nC6 για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A ₁₁	A ₁₂	B ₁₁	B ₁₂	C ₁₁	TLOWER	TUPPER	Επιλεγμένες παράμετροι	
Uniquac-SRK	USER	NC5	NC6	K	0	0	-	243.13	160.02	0	298.15	308.7	X
	APV88 VLE-RK	NC5	NC6	K	0	0	-	134.71	113.66	0	298.15	341.35	
NRTL-SRK	USER	NC5	NC6	K	0	0	459.87	-	273.03	0.3	298.15	308.7	X
	APV88 VLE-RK	NC5	NC6	K	0	0	246.76	-	213.82	0.3	298.15	341.35	

2.6.3.13 Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC3

Για το δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC3 διατίθενται θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι που προβλέπονται από το μοντέλο Unifac. Είναι διαθέσιμα ισοθερμοκρασιακά πειραματικά δεδομένα και επιλέγονται προς ανάλυση τόσα ώστε να καλύπτουν ένα εύλογο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων και με την καλύτερη ποιότητα (consistency). Η πρόβλεψη των δεδομένων με τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK δεν είναι ικανοποιητική για όλο το εύρος T, όπως εικονίζεται ενδεικτικά στο Σχήμα 2.17 για T=324.99 K.

Λαμβάνοντας υπόψη την χαμηλή ποιότητα των δεδομένων για T= 313.58 & T=375 K, τα εν λόγω πειραματικά δεδομένα των Joung et al. [101], & Horizoe et al. [100] απορρίπτονται και συνεπώς πραγματοποιείται προσαρμογή για τα εναπομείναντα πειραματικά δεδομένα σε T= 324.99 & 349.98 K (Gomez-Nieto et al. [99]) που διαθέτουν και πιο ικανοποιητικά consistency tests. Η νέα προσαρμογή αφορά σε θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παραμέτρους λόγω του μικρού εύρους T των χρησιμοποιούμενων δεδομένων. Κρίνεται πως οι προσαρμοσμένες παράμετροι είναι καταλληλότερες για τη διεργασία όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 2.17. Ο Πίνακας 2.16 περιλαμβάνει τις παραμέτρους σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων Uniquac & NRTL του Aspen.



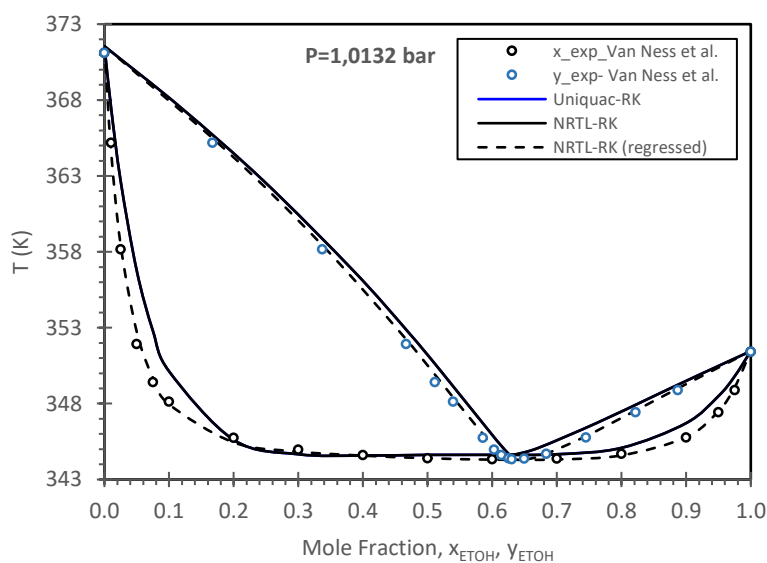
Σχήμα 2.17: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/ηC3 σε T=324,99 K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [99] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή (διακεκομμένες γραμμές)

Πίνακας 2.16: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ΕΤΟΗ/ηC3 για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	T _{LOWER}	T _{UPPER}	Επιλεγμένες παράμετροι
Uniquac-SRK	USER	ΕΤΟΗ	NC3	K	0	0	-41.146	-231.02	0	298.15	298.15	X
	R-PCES	ΕΤΟΗ	NC3	K	0	0	99.233	-627.74	0	298.15	298.15	
NRTL-SRK	USER	ΕΤΟΗ	NC3	K	0	0	198.45	366.59	0.3	298.15	298.15	X
	R-PCES	ΕΤΟΗ	NC3	K	0	0	-3.8653	1007.84	0.3	298.15	298.15	

2.6.3.14 Διαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC7

Για το δυαδικό σύστημα ΕΤΟΗ/ηC7 διατίθενται θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK. Για το σύστημα είναι διαθέσιμα πληθώρα πειραματικών δεδομένων, ισοβαρών και ισοθερμοκρασιακών. Επιλέγονται τα ισοβαρή δεδομένα που καλύπτουν ένα ικανό εύρος T για τη διεργασία. (327-371 K) και που παρουσιάζουν τα καλύτερα consistency tests. Τα μοντέλα παρέχουν όμοια πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων μεταξύ τους (συμπίπτουσες καμπύλες) και κάνουν υπερεκτίμηση σημείων φυσαλίδας και δρόσου με τα σχετικά σφάλματα ατμώδους σύστασης να κυμαίνονται σε τιμές % AARD $\gamma \approx 2-8 \%$ (Πίνακας 2.4). Οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών έχουν υπολογισθεί με την εξίσωση Antoine, η οποία παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα (Ενότητα 2.2). Με προσαρμογή των μοντέλων με θερμοκρασιακά εξαρτημένες παραμέτρους, η NRTL-SRK εμφανίζει ικανοποιητική σύγκλιση στα πειραματικά δεδομένα όπως φαίνεται ενδεικτικά στο Σχήμα 2.18 για P=1.0132 bar. Ο Πίνακας 2.17 περιλαμβάνει τις παραμέτρους σύμφωνα με τις εκφράσεις των μοντέλων Uniquac & NRTL του Aspen.



Σχήμα 2.18: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/ηC7 σε P=1.0132 bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [102] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK (συνεχείς γραμμές) και ύστερα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα για την Uniquac-SRK (διακεκομμένες γραμμές)

Πίνακας 2.17: Παράμετροι αλληλεπίδρασης δυαδικού συστήματος ΕΤΟΗ/ηC7 για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

Μοντέλο	Πηγή	Συστατικό i	Συστατικό j	T μονάδες	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	T _{LOWER}	T _{UPPER}	Επιλεγμένες παράμετροι
NRTL-SRK	USER	ΕΤΟΗ	ηC7	K	-2.068	-1.188	1255.53	1079.65	0.47	327.88	371.55	χ
	APV88 VLE-RK	ΕΤΟΗ	ηC7	K	-0.892	-5.374	837.253	2475.82	0.47	309.45	371.15	

2.7 ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ (TERNARY VLE)

Οι παράμετροι που επιλέγονται στην ανάλυση δυαδικών συστημάτων ισορροπίας ατμού-υγρού χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη ισορροπίας ατμού-υγρού τριαδικών συστημάτων για σύγκριση με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας 2.18 περιέχει τα τριαδικά δεδομένα που εντοπίζονται στη βάση NIST, συνοπτικές πληροφορίες για τις πηγές δεδομένων και το είδος τους, τα διατιθέμενα εύρη θερμοκρασιών και πίεσης, τα εύρη μέσων σφαλμάτων που εμφανίζονται σε κάθε μοντέλο ύστερα από σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος επισημαίνεται ποιο μοντέλο λειτουργεί ευνοϊκότερα για τα συστήματα.

2.7.1 Αποτελέσματα Ανάλυσης με τις επιλεγμένες παραμέτρους

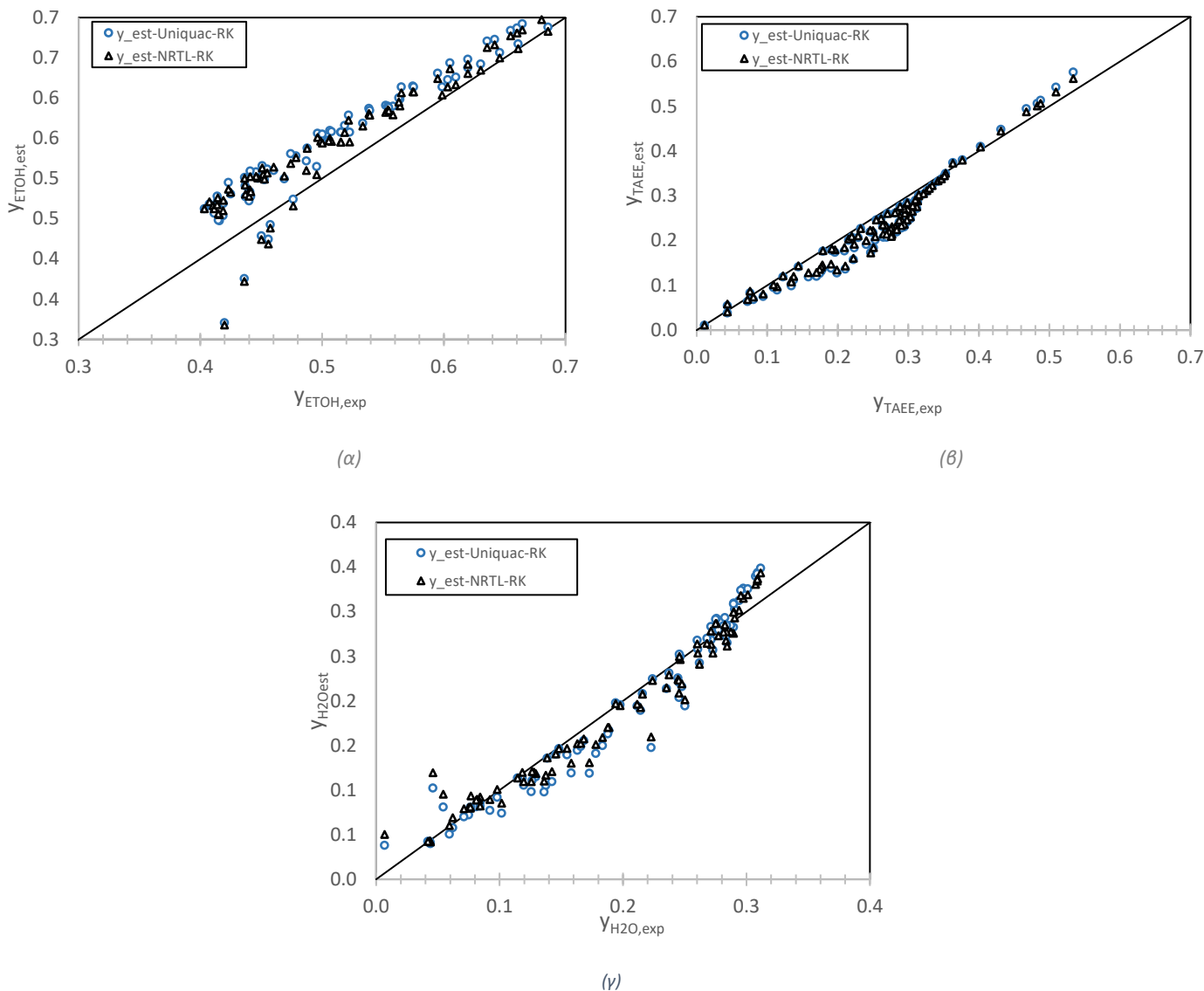
Πίνακας 2.18: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών τριαδικών συστημάτων ισορροπίας ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

ΤΡΙΑΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ	ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΙΦΑΥ			UNIQUAC-SRK				NRTL-SRK				ΚΑΛΥΠΤΕΟ ΜΟΝΤΕΛΟ
	ΣΕΤ	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	ΔP	% AARD P	100 Δγ	% AARD γ	ΔP	% AARD P	100 Δγ	% AARD γ	
ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ/Η ₂ Ο	1 [35]	347-372	1.0132	0.04	4.29	1.66-3.68	8.22-15.09	0.04	4.31	1.42-4.28	8.71-16.34	-
2Μ1Β=ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ	1 [37]	307-344	0.87	0.05	5.22	1.57-5.80	13.20-17.74	0.04	5.16	1.48-6.54	15.54-17.48	Uniquac-SRK
ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο/ηC6	1 [110]	329-349	1.0133	0.05	4.51	1.23-2.65	4.57-33.53	0.11	10.46	1.40-3.15	6.89-41.55	Uniquac-SRK
ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο/ηC7	1 [110]	342-348	1.0132	0.04	3.68	2.25-2.63	4.40-19.24	0.02	2.05	1.11-1.28	2.24-9.02	NRTL-SRK
ηC6/ΕΤΒΕ/ηC7	1 [12]	340-354	0.94	0.02	1.75	0.47-0.92	2.38-3.19	0.01	0.58	0.61-1.03	2.72-6.39	•NRTL-SRK (P) •Uniquac-SRK (γ)
1-C6=ΕΤΒΕ/ηC7	1 [111]	313	0.1231-0.4496	0.01	3.60	0.1-0.37	0.69-1.17	0.002	0.71	0.07-0.45	0.33-1.48	NRTL-SRK
ηC3/ΕΤΟΗ/Η ₂ Ο	1 [100]	333-383	6.57-40.83	6.42	29.55	0.79-2.85	3.32-56.61	5.83	26.95	0.82-2.98	3.33-53.33	-

2.7.2 Περιγραφή Ανάλυσης

2.7.2.1 Τριαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/ΕΤΟΗ/Η₂Ο

Διατίθενται δεδομένα πίεσης $P=1.0132$ bar σε εύρος θερμοκρασιών $T \approx 347-372$ K για το τριαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/ΕΤΟΗ/Η₂Ο (Arce et al. (2005) [35]). Γίνεται πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το τριαδικό σύστημα με τις επιλεγμένες παραμέτρους από την ανάλυση των επί μέρους δυαδικών συστημάτων. Τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης είναι έως και $\sim 4.3\%$ για την Uniquac-SRK & NRTL-SRK. Τα σχετικά σφάλματα στα γ είναι μικρότερα για την αιθανόλη ($\sim 8.5\%$), και μεγαλύτερα για το νερό ($\sim 15-16\%$) (Πίνακας 2.18). Ωστόσο πρέπει να ληφθεί υπόψη πως η αέρια φάση δεν είναι πλούσια σε νερό και οι μικρές ποσότητες του οδηγούν και σε μεγαλύτερα σχετικά σφάλματα. Στο Σχήμα 2.19 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις ατμώδους φάσης $\gamma_{\text{ΕΤΟΗ}}$, $\gamma_{\text{ΤΑΕΕ}}$, $\gamma_{\text{Η}_2\text{Ο}}$.

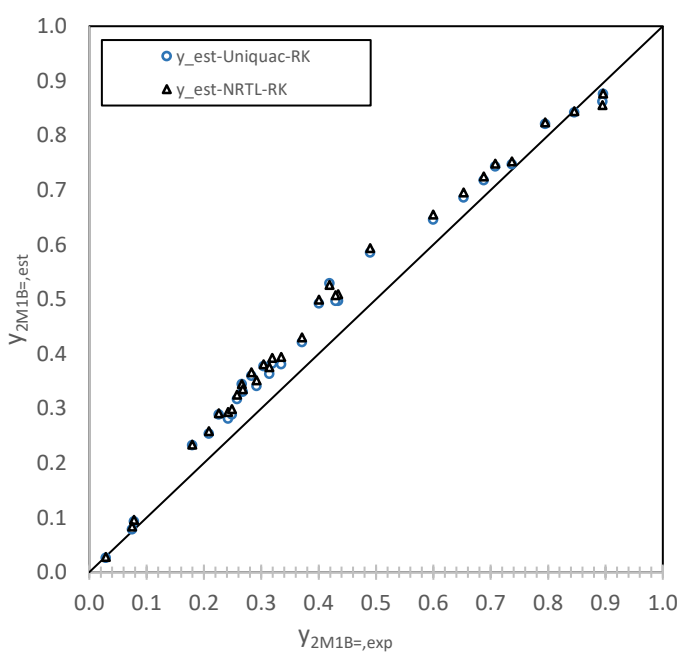


Σχήμα 2.19: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος ΤΑΕΕ/ΕΤΟΗ/Η₂Ο. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα Uniquac-RK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-RK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεως της πειραματικής σύστασης. (Α) $\gamma_{\text{ΕΤΟΗ}}$, (Β) $\gamma_{\text{ΤΑΕΕ}}$, (Γ) $\gamma_{\text{Η}_2\text{Ο}}$

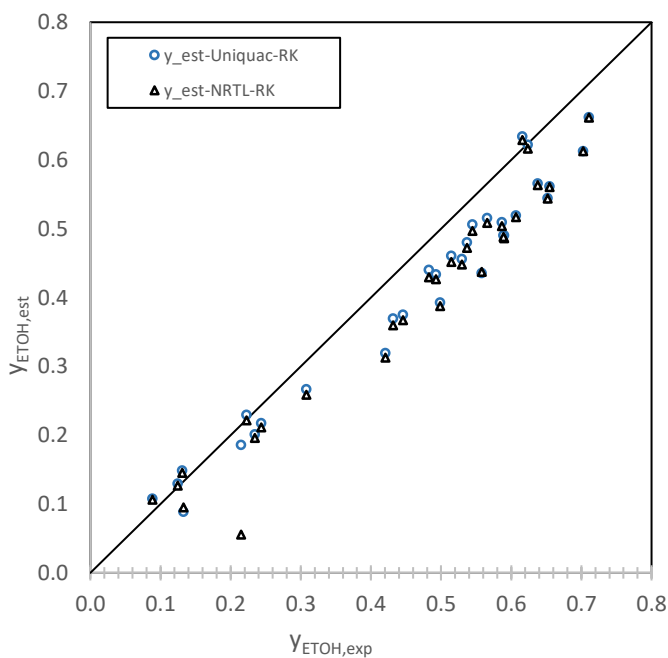
Δεν υπάρχει εμφανής υπεροχή κάποιου μοντέλου για τις προβλέψεις. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα μέσα απόλυτα και σχετικά σφάλματα του (Πίνακας 2.18) αλλά και από το Σχήμα 2.19. Επιπλέον, από το Σχήμα 2.19 (γ) επιβεβαιώνεται πως τα μεγαλύτερα σφάλματα στις συστάσεις του νερού οφείλονται στις μικρές τιμές περιεκτικότητας του στην αέρια φάση και όχι σε εξαιρετικά μεγάλες αποκλίσεις. Συνολικά, η πρόβλεψη των μοντέλων είναι παρόμοια και ικανοποιητική, ειδικά εφόσον το σύστημα παρουσιάζει μικρή αναμιξιμότητα (VLLE) λόγω της παρουσίας νερού.

2.7.2.2 Τριαδικό σύστημα 2M1B=/ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ

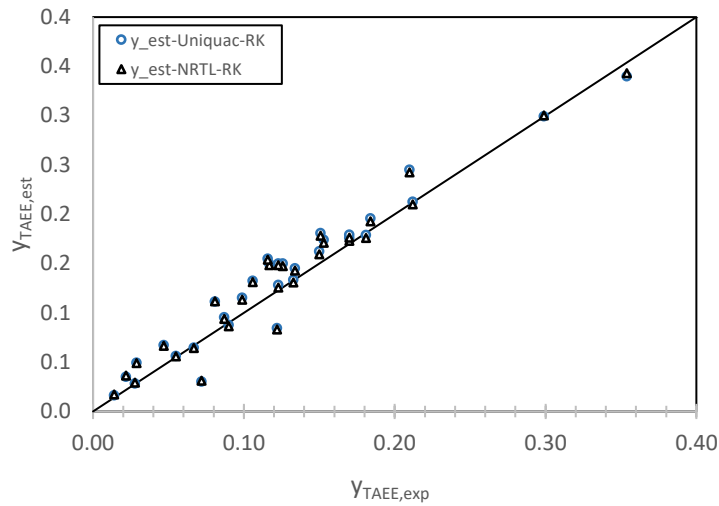
Διατίθενται δεδομένα πίεσης $P=0.87\text{bar}$ σε εύρος θερμοκρασιών $T \approx 310.5\text{-}344.3\text{ K}$ για το τριαδικό σύστημα 2M1B=/ΕΤΟΗ/ΤΑΕΕ (Everson et al. (2001) [37]). Πραγματοποιείται πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το τριαδικό σύστημα με τις επιλεγμένες παραμέτρους από την ανάλυση των επί μέρους δυαδικών συστημάτων. Τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης είναι έως και $\sim 5.1\%$ για την Uniquac-SRK & NRTL-SRK. Τα σχετικά σφάλματα στα γ είναι μικρότερα για την αιθανόλη ($\sim 13\text{-}15\%$), και μεγαλύτερα για τον αιθέρα ($\sim 17\%$) (Πίνακας 2.18). Μεταξύ τους τα μοντέλα παρουσιάζουν ομοιότητα ως προς την πρόβλεψη των πιέσεων, ενώ για τα γραμμομοριακά κλάσματα γ προκύπτουν ελαφρώς μεγαλύτερα σφάλματα από την NRTL. Στο Σχήμα 2.20 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις ατμών φάσης $\gamma_{\text{ΕΤΟΗ}}$, $\gamma_{2\text{M1B}}$, $\gamma_{\text{ΤΑΕΕ}}$. Παρατηρώντας τα διαγράμματα προκύπτει υποεκτίμηση των $\gamma_{\text{ΕΤΟΗ}}$, και υπερεκτίμηση των $\gamma_{2\text{M1B}}$ και με τα δύο μοντέλα λαμβάνοντας υπόψη τις αλληλεπιδράσεις του συγκεκριμένου τριαδικού συστήματος. Τα σφάλματα ωστόσο είναι αποδεκτά και για τα δύο μοντέλα, με οριακή υπεροχή του μοντέλου Uniquac-SRK.



(α)



(β)

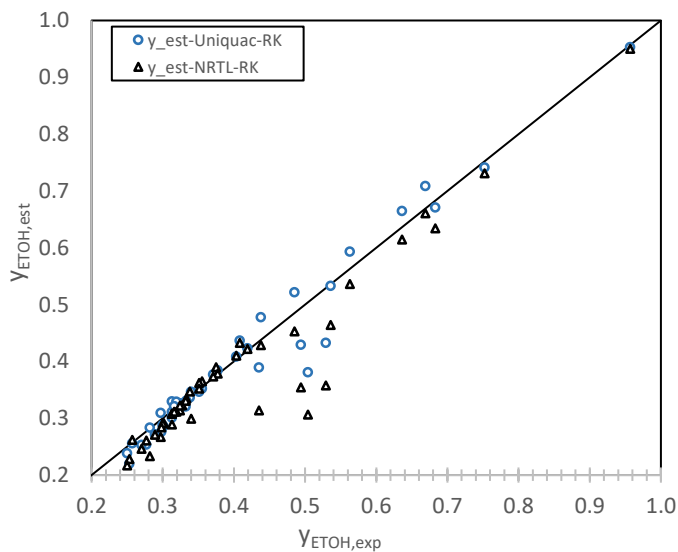


(γ)

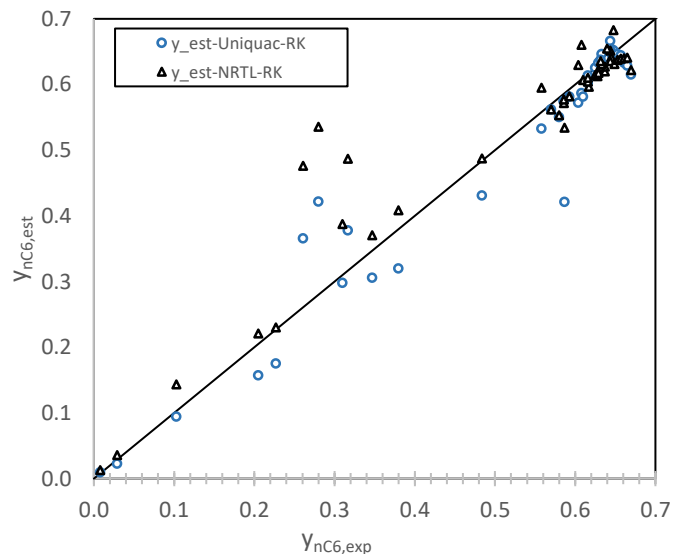
Σχήμα 2.20: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος 2M1B=ETOH/TAEE. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσει της πειραματικής σύστασης. (Α) γ_{2M1B} , (Β) γ_{ETOH} , (Γ) γ_{TAE}

2.7.2.3 Τριαδικό σύστημα ETOH/H₂O/nC₆

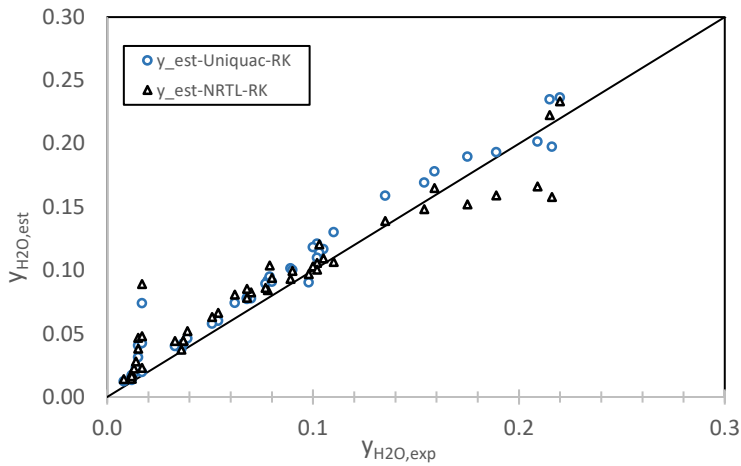
Διατίθενται δεδομένα πίεσης $P=1.0133$ bar σε εύρος θερμοκρασιών $T \approx 329-351$ K για το τριαδικό σύστημα ETOH/H₂O/nC₆ (Gomis et al. (2007) [110]). Η NRTL-SRK παρουσιάζει μεγαλύτερα σφάλματα τόσο πίεσης όσο και σύστασης ατμώδους φάσης με τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης να είναι έως και $\sim 10\%$... Τα σφάλματα στα γ είναι μικρότερα για την αιθανόλη ($\sim 4.5-7\%$), και μεγαλύτερα για το νερό ($\sim 32.5-41.5\%$) (Πίνακας 2.18). Στο Σχήμα 2.21 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις ατμώδους φάσης γ_{ETOH} , γ_{H_2O} , γ_{nC_6} . Παρατηρώντας τα διαγράμματα είναι εμφανής η συνολική υπεροχή του μοντέλου Uniquac-SRK, καθώς για κάθε συστατικό οι προβλεπόμενες από την NRTL-SRK τιμές αποκλίνουν περισσότερο. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις (Πίνακας 2.18) εμφανίζονται για την πρόβλεψη του γ_{H_2O} , που ωστόσο δεν είναι ευδιάκριτη στα διαγράμματα, λόγω των μικρών τιμών περιεκτικότητας του στην αέρια φάση.



(α)



(β)

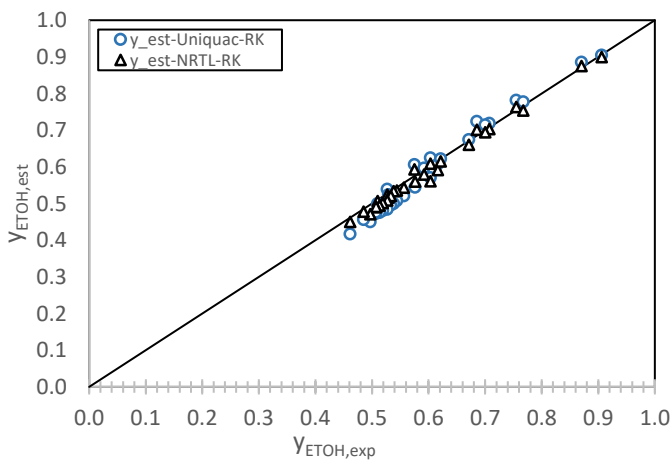


(γ)

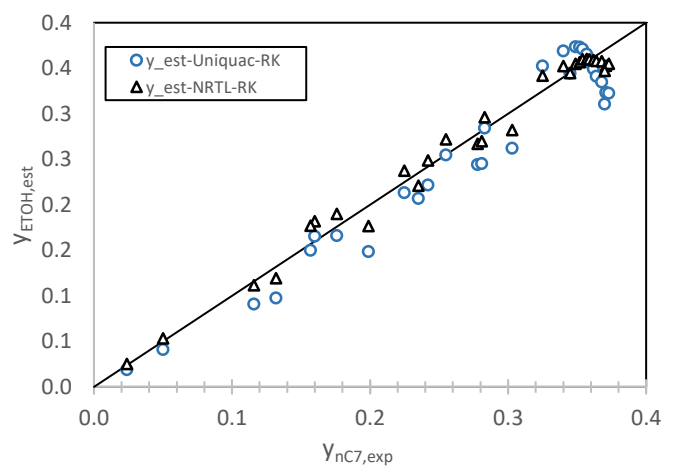
Σχήμα 2.21: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος $ETOH/H_2O/nC_6$. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα $Uniquac-SRK$ (μπλε κουκκίδες) & $NRTL-SRK$ (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσει της πειραματικής σύστασης. (Α) γ_{ETOH} , (Β) γ_{nC6} , (Γ) γ_{H_2O}

2.7.2.4 Τριαδικό σύστημα $ETOH/H_2O/nC_7$

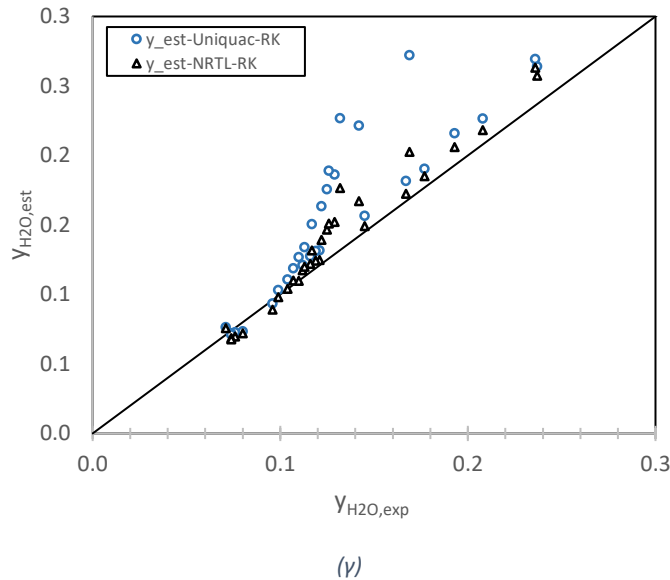
Διατίθενται δεδομένα πίεσης $P=1.0132$ bar σε εύρος θερμοκρασιών $T \approx 342-350$ K για το τριαδικό σύστημα $ETOH/H_2O/nC_7$ (Gomis et al. (2007) [22]). Πραγματοποιείται πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού. Η $Uniquac-SRK$ παρουσιάζει μεγαλύτερα σφάλματα τόσο πίεσης όσο και σύστασης ατμώδους φάσης με τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης να είναι αποδεκτά με τιμές έως και $\sim 3.6\%$. Τα σφάλματα στα γ είναι μικρότερα για την αιθανόλη ($\sim 2.2-4.4\%$), και μεγαλύτερα για το νερό ($\sim 9-19.2\%$) (Πίνακας 2.18). Στο Σχήμα 2.22 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις ατμώδους φάσης γ_{ETOH} , γ_{H_2O} , γ_{nC_7} . Παρατηρώντας τα διαγράμματα είναι εμφανής η συνολική υπεροχή του μοντέλου $NRTL-SRK$. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις σύμφωνα με τον Πίνακα 2.18 αλλά και με το αντίστοιχο parity plot, εμφανίζονται για την πρόβλεψη του γ_{H_2O} . Για το τριαδικό αυτό σύστημα, όπου εμφανίζεται μικρή αναμιξιμότητα λόγω παρουσίας του νερού, τα αποτελέσματα με τις χρησιμοποιούμενες παραμέτρους είναι αποδεκτά. Πρέπει να ληφθεί υπόψη πως τα επτάνια (C_7 's) είναι σε μικρή περιεκτικότητα στην τροφοδοσία και δεν θα επηρεάσουν ιδιαίτερα τη θερμοδυναμική ισορροπία.



(α)



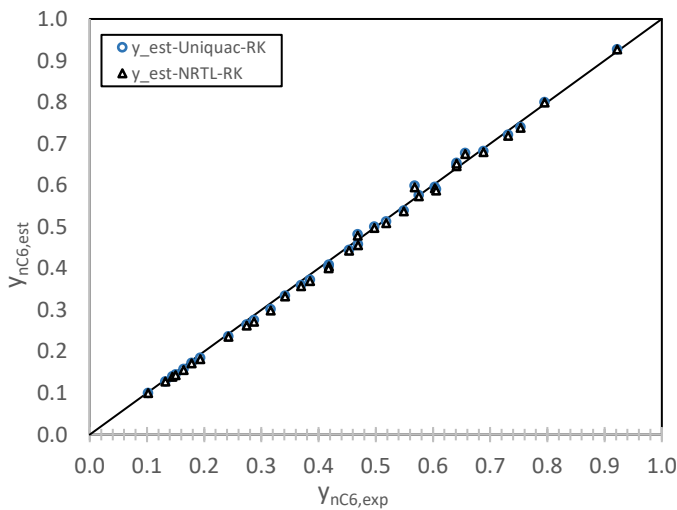
(β)



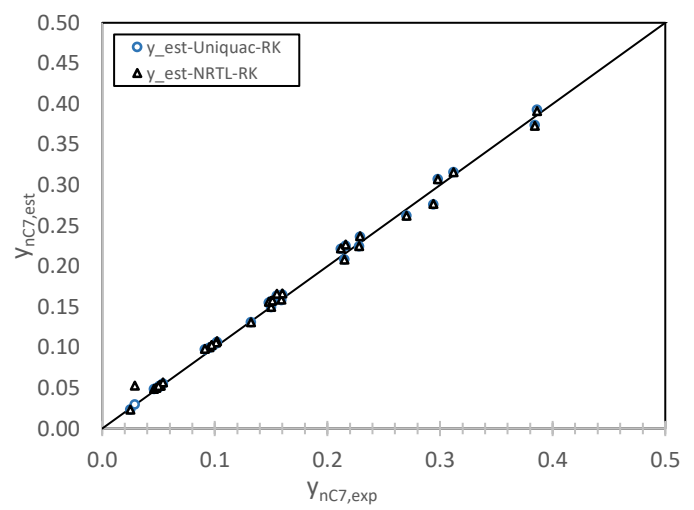
Σχήμα 2.22: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος $\text{ΕΤΟΗ}/\text{H}_2\text{O}/\text{nC6}$. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα UniQuac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσει της πειραματικής σύστασης. (α) $\gamma_{\text{ΕΤΟΗ}}$, (β) γ_{nC7} , (γ) $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$

2.7.2.5 Τριαδικό σύστημα $\text{nC6}/\text{ETBE}/\text{nC7}$

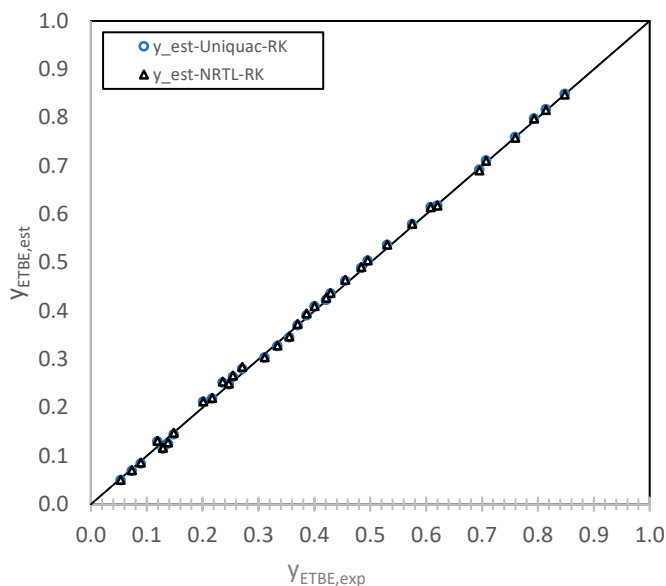
Διατίθενται πίεσης δεδομένα $P=0.94$ bar με εύρος θερμοκρασιών $T \approx 342\text{-}354$ K για το τριαδικό σύστημα $\text{nC6}/\text{ETBE}/\text{nC7}$ (Reich et al. (1999) [12]). Πραγματοποιείται πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το τριαδικό σύστημα με τις επιλεγμένες παραμέτρους από την ανάλυση των επί μέρους δυαδικών συστημάτων. Τα αποτελέσματα πρόβλεψης τόσο με τη UniQuac-SRK όσο και την NRTL-SRK παρουσιάζουν εξαιρετική σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα με τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης να είναι παίρνουν τιμές που δεν υπερβαίνουν το 2% και μέσα σχετικά σφάλματα στα γ να κυμαίνονται μεταξύ 2-6.5%. Στο Σχήμα 2.23 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις ατμώδους φάσης $\gamma_{\text{ΕΤΟΗ}}$, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$, γ_{nC7} . Είναι εμφανής η ομοιότητα πρόβλεψης μεταξύ των δύο μοντέλων καθώς και η σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα. Τα μεγαλύτερα σφάλματα εμφανίζονται για τα γ_{nC7} , χωρίς ωστόσο να είναι σημαντικά.



(α)



(β)

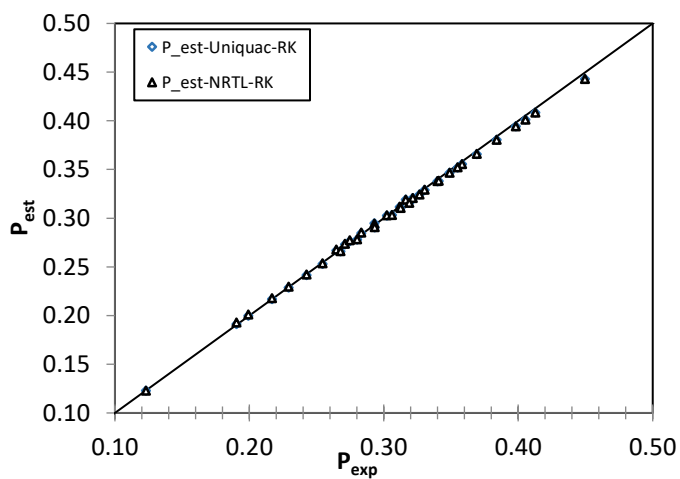


(γ)

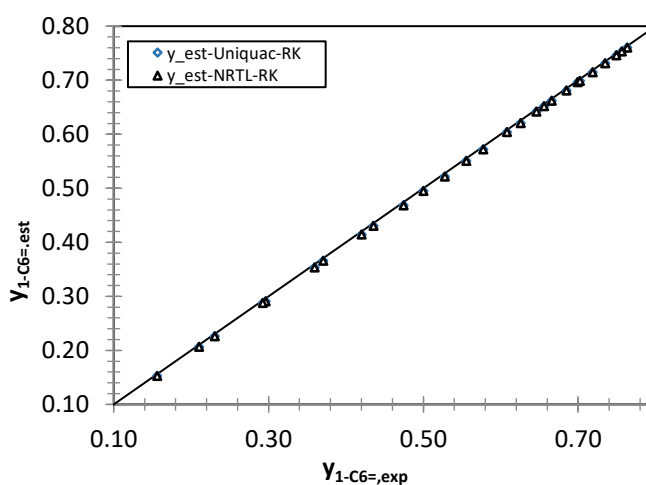
Σχήμα 2.23: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος $nC6/ETBE/nC7$. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενης σύστασης ατμώδους φάσης από τα μοντέλα *Uniquac-SRK* (μπλε κουκκίδες) & *NRTL-SRK* (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσει της πειραματικής σύστασης. (Α) y_{nC6} , (Β) y_{nC7} , (Γ) y_{ETBE}

2.7.2.6 Τριαδικό σύστημα 1-C6=/*ETBE*/*nC7*

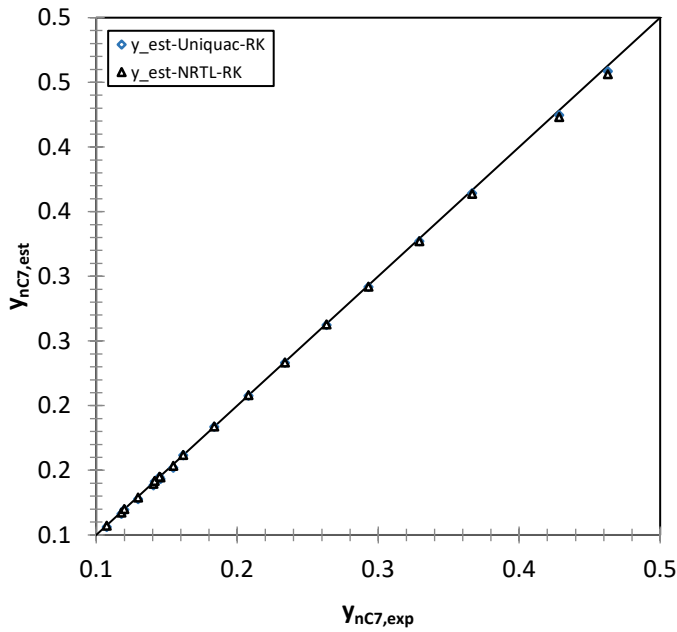
Διατίθενται δεδομένα θερμοκρασίας $T=313.15$ K σε εύρος πιέσεων $P \approx 0.1231-0.4496$ bar για το τριαδικό σύστημα 1-C6=/*ETBE*/*nC7* (Villamanan et al. (2008) [111]). Τα αποτελέσματα πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το τριαδικό σύστημα με τις επιλεγμένες παραμέτρους από την ανάλυση των επί μέρους δυαδικών συστημάτων τόσο με τη *Uniquac-SRK* όσο και την *NRTL-SRK* παρουσιάζουν εξαιρετική σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα, με τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης να παίρνουν τιμές που δεν υπερβαίνουν το 1% και μέσα σχετικά σφάλματα στα γ το 2%. Στο Σχήμα 2.24 απεικονίζονται τα parity plots πίεσης και συστάσεων ατμώδους φάσης y_{ETOH} , y_{H_2O} , y_{nC7} . Είναι εμφανής η ομοιότητα πρόβλεψης μεταξύ των δύο μοντέλων καθώς και η σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα.



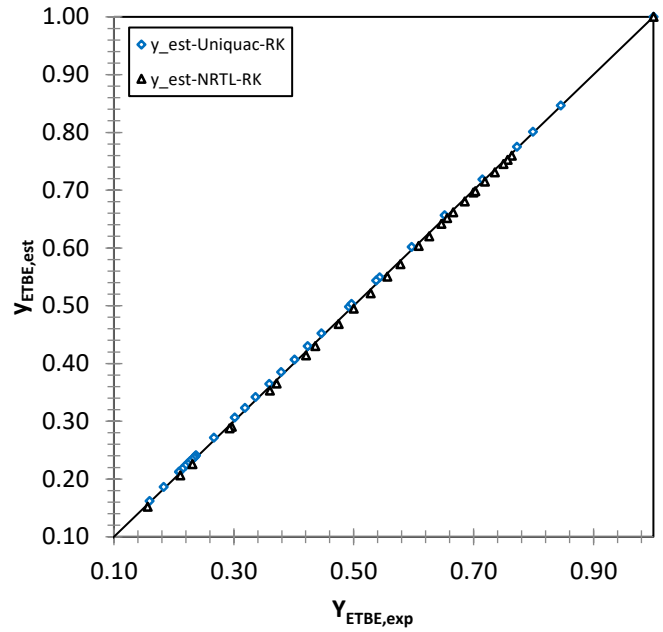
(α)



(β)



(γ)

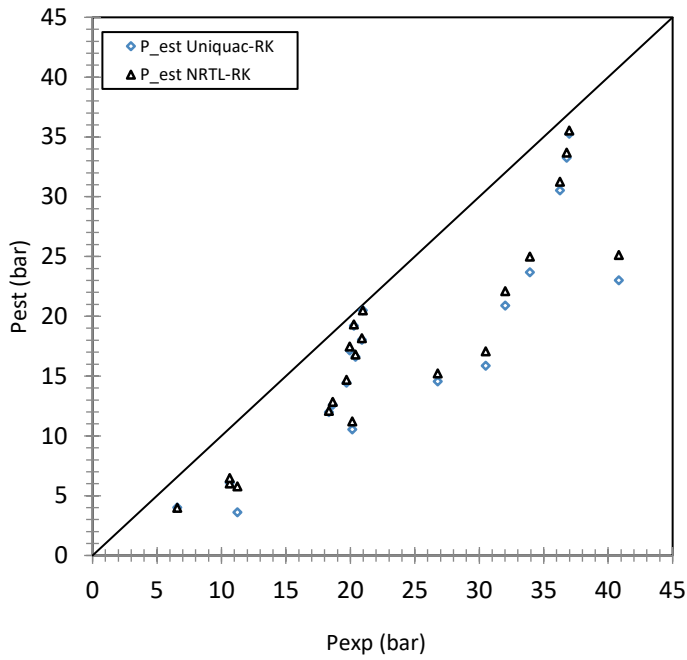


(δ)

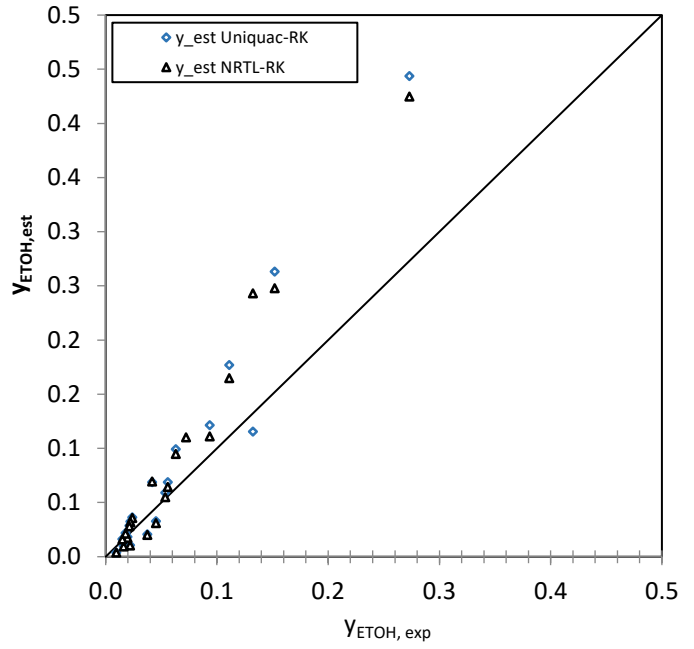
Σχήμα 2.24: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος 1-C6/ETBE/nC7. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσει των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) P (β) y_{1-C6} , (γ) y_{nC7} , (δ) y_{ETBE}

2.7.2.7 Τριαδικό σύστημα nC3/ΕΤΟΗ/H₂O

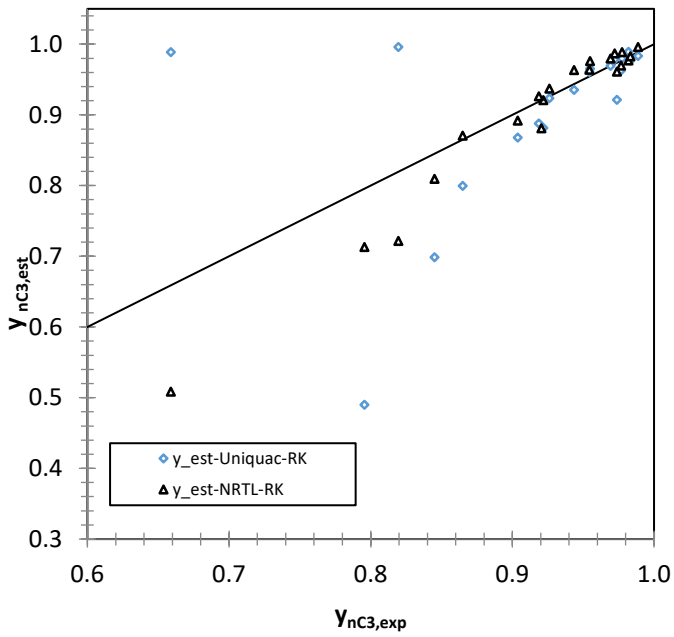
Διατίθενται δεδομένα θερμοκρασιών T=333, 363, 383 K σε εύρος πιέσεων P ≈ 6-40 bar για το τριαδικό σύστημα nC3/ΕΤΟΗ/H₂O (Horizoe et al. (1993) [100]). Πραγματοποιείται πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το τριαδικό σύστημα με τις επιλεγμένες παραμέτρους από την ανάλυση των επί μέρους δυαδικών συστημάτων ή με τις προϋπάρχουσες παραμέτρους όπου δεν εξετάζονται τα επί μέρους. Αναλυτικά οι παράμετροι εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΧ. Τα μέσα σχετικά σφάλματα πίεσης είναι έως και ~29.5% για την Uniquac-SRK και ~26.5% για την NRTL-SRK. Τα σχετικά σφάλματα στα γ είναι μικρότερα για το προπάνιο (~3.5%), και πολύ μεγάλα για το νερό (~55%) (Πίνακας 2.18). Ωστόσο πρέπει να ληφθεί υπόψη πως το νερό βρίσκεται σε πολύ μικρές αναλογίες στο εξεταζόμενο μίγμα και συνεπώς τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα. Στο Σχήμα 2.25 απεικονίζονται τα parity plots για την πίεση P και τις συστάσεις ατμώδους φάσης y_{nC3} , $y_{ΕΤΟΗ}$, y_{H2O} . Εμφανής είναι η μεγαλύτερη απόκλιση που παρουσιάζουν τα προβλεπόμενα από τη Uniquac-SRK σημεία (Πίνακας 2.18). Για την πίεση και τις συστάσεις $y_{ΕΤΟΗ}$, y_{H2O} οι αποκλίσεις αυξάνονται και για τα δύο μοντέλα, αυξανομένων των τιμών των μεγεθών. Αντιθέτως, αντίθετη πορεία ακολουθεί η συμπεριφορά των συστάσεων y_{nC3} .



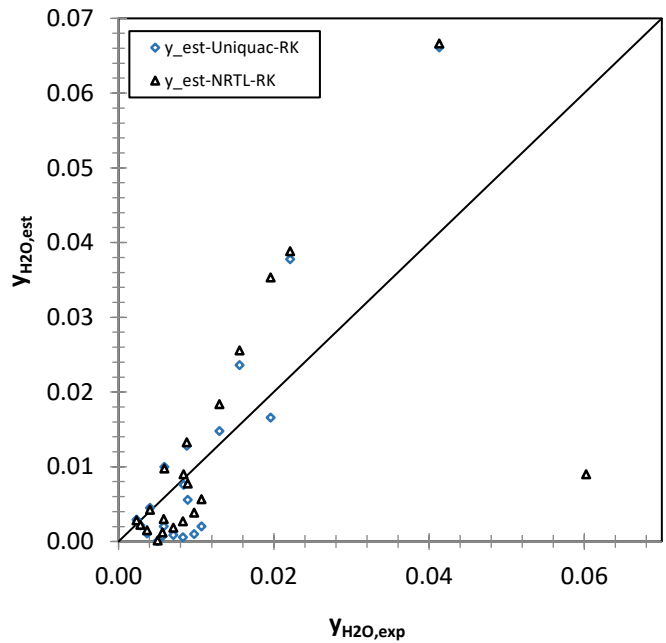
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 2.25: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού μίγματος $nC_3/ΕΤΟΗ/H_2O$. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών από τα μοντέλα *Uniquac-SRK* (μπλε κουκκίδες) & *NRTL-RK* (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσει των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) P (β) $Y_{ΕΤΟΗ}$, (γ) Y_{nC_3} , (δ) Y_{H_2O}

2.8 ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ (BINARY LLE)

Οι παράμετροι που επιλέγονται στην ανάλυση δυαδικών συστημάτων ισορροπίας ατμού-υγρού χρησιμοποιούνται επίσης και για την πρόβλεψη ισορροπίας υγρού-υγρού δυαδικών συστημάτων για σύγκριση με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας 2.19 περιλαμβάνει τα δυαδικά συστήματα που εξετάζονται και έχουν εντοπισθεί στη βάση NIST, συνοπτικές πληροφορίες για τις πηγές δεδομένων, τα διατιθέμενα εύρη θερμοκρασιών και πίεσης, τα εύρη μέσων σχετικών σφαλμάτων που εμφανίζονται σε κάθε μοντέλο ύστερα από σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος επισημαίνεται ποιο μοντέλο λειτουργεί ευνοϊκότερα για τα συστήματα. Αναλυτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στις ακόλουθες ενότητες. Αναλυτικά οι παράμετροι εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΧ.

2.8.1 Αποτελέσματα Ανάλυσης με τις επιλεγμένες παραμέτρους

Πίνακας 2.19: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών δυαδικών συστημάτων ισορροπίας υγρού-υγρού με τα μοντέλα *Uniquac-SRK*, *NRTL-SRK*

ΔΥΑΔΙΚΟ	ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΙΦΥΥ			UNIQUAC-SRK				NRTL-SRK				ΚΑΛΥΤΕΡΟ ΜΟΝΤΕΛΟ
	ΣΕΤ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	100 $\Delta X_{1,organic}$	% AARD $X_{1,organic}$	100 $\Delta X_{1,aqueous}$	% AARD $X_{1,aqueous}$	100 $\Delta X_{1,organic}$	% AARD $X_{1,organic}$	100 $\Delta X_{1,aqueous}$	% AARD $X_{1,aqueous}$	
<i>iC5/H₂O</i>	9 [112]– [118]	273-333	1.0133	9E-4-0.03	9E-4-0.03	3.4E-6-5.5E-5	0.28-10.8	9E-4-0.03	9E-4-0.03	1.01E-5-1.2E-3	0.8472-10.56	–
<i>1-C5=/H₂O</i>	1 [114]	298	1.01	–	–	1.65E-6	0.04	–	–	2.4E-6	0.06	–
<i>ETBE/H₂O</i>	3 [119], [120]	279-348	1.0133	0.97-4.65	0.98-5.11	0.32	42.95	0.95-4.9	0.96-5.4	0.29	37.5	NRTL-SRK
<i>TAA (1) /H₂O (2)</i>	9 [121]– [128]	282-353	1.0132	8.02-16.23	18.2-42	0.7-1.5	45.6-62.7	0.03-8.07	0.07-15.1	0.01-0.49	0.22-11.44	NRTL-SRK
<i>TAEE(1) /H₂O(2)</i>	4 [119] [35] [126]	288-363	1.0132	19.64-21.56	20.1- 21.6	0.01-0.04	48.8-133.1	29.9-33.6	30.7-33.7	0.02-0.04	43.94-177.08	UNIQUAC-SRK
<i>2M2B=(1)/H₂O(2)</i>	2 [112]	293-333	1.0133	0.02	0.02	0.16-1.04	16207-2903.54	0.02	0.02	0.16-2.74	2902-42662	UNIQUAC-SRK
<i>CYC-C5(1)/H₂O (2)</i>	5 [114], [116], [117], [127], [128]	276-426	1.0133	–	–	9E-4-0.003	19.5-45.6	–	–	1.42E-5-0.0048	0.35-54.4	UNIQUAC-SRK
<i>2M1P=(1) /H₂O (2)</i>	1[114]	298	1.01	–	–	3.0E-05	1.80	–	–	2.9E-5	1.8	–
<i>nC6(1) /H₂O (2)</i>	20 [113], [129]–[132]	288-410	1.0133-9.23	1.2E-3-0.87	5.31E-4-0.08	1.19E-03-0.88	70.7-99.5	0.1-0.8	0.1-0.8	3.2E-4-0.08	42.4-98.9	UNIQUAC-SRK
<i>1-C6=/H₂O</i>	3 [114], [133], [134]	293-298	1.01	–	–	2.4E-5-7.5E-5	2.37-7.01	–	–	2.8E-5-7.4E-5	2.8-6.9	–

2.8.2 Περιγραφή Ανάλυσης

2.8.2.1 Δυαδικό σύστημα iC5/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα iC5/H₂O διατίθενται 9 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού που καλύπτουν θερμοκρασιακό εύρος T=273.1-333.12 K. Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά και τα απόλυτα και σχετικά σφάλματα προσέγγισης των συστάσεων ισοπεντανίου στην υδατική και οργανική φάση είναι αποδεκτά. Τα σφάλματα για x_{organic} ισοπεντανίου είναι ως αναμένεται μικρότερα λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του (Πίνακας 2.19).

2.8.2.2 Δυαδικό σύστημα 1-C5=/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα iC5/H₂O διατίθεται 1 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού για P=1,01 bar & T=298.15K. Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά και η σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα είναι εξαιρετικής ακρίβειας (Πίνακας 2.19).

2.8.2.3 Δυαδικό σύστημα ETBE/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα iC5/H₂O διατίθενται 3 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού για P=1,01 bar & T= 279.05-348.15 K. Τα μοντέλα μεταξύ τους παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με εξαίρεση την πρόβλεψη σύστασης ETBE στην υδατική φάση, όπου η NRTL-SRK υπερέρχει ελαφρώς (Πίνακας 2.19: % AARD_{NRTL} = 37.45 < % AARD_{Uniquac} = 42.95%). Τα σφάλματα για την σύσταση ETBE στην οργανική φάση είναι εντός αποδεκτών ορίων. Τα αποτελέσματα προκύπτουν μέσω προσαρμοσμένων παραμέτρων στα LLE πειραματικά δεδομένα των Quitan et al. (1998) [80].

2.8.2.4 Δυαδικό σύστημα TAA/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα TAA/H₂O διατίθενται 9 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού για P=1,0132 bar & T= 282.95-353.23K. Μεταξύ των μοντέλων παρατηρείται υπεροχή της NRTL-SRK όπου η πρόβλεψη γίνεται με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους. Τα μεγαλύτερα σφάλματα εμφανίζονται στην πρόβλεψη σύστασης TAA στην υδατική φάση. Οι τιμές των σφαλμάτων είναι αποδεκτές για την NRTL-SRK, ενώ για την Uniquac-SRK εμφανίζουν υψηλές τιμές (έως και ~60%) . Ωστόσο, οι χρησιμοποιούμενες για την Uniquac-SRK παράμετροι προβλέπουν ικανοποιητικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού, που αποτελεί βασικό γνώμονα για την εν λόγω διεργασία.

2.8.2.5 Δυαδικό σύστημα TAEH/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα TAEH/H₂O διατίθενται 4 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού για P=1,0132 bar & T= 288.23-363.65 K . Μεταξύ των μοντέλων παρατηρείται υπεροχή της Uniquac-SRK. Ωστόσο τα σφάλματα πρόβλεψης από την Uniquac-SRK των συστάσεων TAEH οργανικής και υδατικής φάσης είναι επίσης μεγάλα. Η ποσότητα TAEH στο ρεύμα εισόδου της στήλης εκχύλισης ETOH EXTR αποτελεί περίπου το ~7 % κ.β. σύμφωνα με υπάρχουσα προσομοίωση της CDTech. Προβλήματα στη πρόβλεψη της ισορροπίας και του διαχωρισμού των συστατικών στην παρούσα προσομοίωση στη στήλη εκχύλισης θα καθορίσουν εάν είναι απαραίτητη η προσαρμογή των παραμέτρων του μίγματος σε LLE δεδομένα.

2.8.2.6 Δυαδικό σύστημα 2M2B=/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα 2M2B=/H₂O διατίθενται 2 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού για P=1,0132 bar & T= 293.13-333.124 K . Μεταξύ των μοντέλων παρατηρείται υπεροχή της Uniquac-SRK. Ωστόσο τα

σφάλματα πρόβλεψης των συστάσεων TAEΕ υδατικής φάσης είναι μεγάλα και για τα δύο μοντέλα, σε μη αποδεκτές τιμές. Η ποσότητα 2M2B= στο ρεύμα εισόδου της στήλης εκχύλισης αποτελεί περίπου το ~3.5 % κ.β. σύμφωνα με υπάρχουσα προσομοίωση της CDTech. Προβλήματα στη πρόβλεψη της ισορροπίας και του διαχωρισμού των συστατικών στην παρούσα προσομοίωση στη στήλη εκχύλισης θα καθορίσουν εάν είναι απαραίτητη η προσαρμογή των παραμέτρων του μίγματος σε LLE δεδομένα.

2.8.2.7 Δυαδικό σύστημα CYC-C5/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα CYC-C5/H₂O διατίθενται 5 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού για P=1,0133 bar & T= 276.5-426.21 K. Μεταξύ των μοντέλων παρατηρείται υπεροχή της Uniquac-SRK. Τα πειραματικά δεδομένα αφορούσαν σύσταση CYC-C5 στην υδατική φάση, όπου ανιχνεύονται μικροποσότητες. Η περιεκτικότητα τους στη φάση αυτή δικαιολογεί και τα μεγάλα σχετικά σφάλματα (έως και 45% & 55% αντίστοιχα προς Uniquac-SRK και NRTL-SRK) αποτελώντας αποδεκτή προσέγγιση.

2.8.2.8 Δυαδικό σύστημα 2M1P=/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα 2M1P=/H₂O διατίθεται 1 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού για P=1,0132 bar & T= 298.1 K. Μεταξύ των μοντέλων παρατηρείται όμοια συμπεριφορά πρόβλεψης. Τα απόλυτα και σχετικά σφάλματα πρόβλεψης σύστασης 2M1P= στην υδατική φάση είναι ικανοποιητικά μικρά και η προσέγγιση θεωρείται επιτυχής και από τα δύο μοντέλα. Οι C6 δραστικές ολεφίνες αποτελούν συνολικά το ~0.07% κ.β. του ρεύματος εισόδου στην στήλη ETOH EXTR σύμφωνα με υπάρχουσα προσομοίωση της CDTech, όπου προβλέπεται διφασική ισορροπία με το παρεχόμενο νερό. Επιπλέον, η 2M1P= δεν είναι το κυρίαρχο συστατικό μεταξύ των C6 δραστικών ολεφινών. Συνεπώς το σύστημα 2M1P=/H₂O δεν θα επηρεάσει τα αποτελέσματα της προσομοίωσης.

2.8.2.9 Δυαδικό σύστημα nC6/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα nC6/H₂O διατίθενται 20 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού και εξετάζονται ενδεικτικά 7 από αυτά για P=1,013-9.23 bar & T= 288.64-410-92 K. Μεταξύ των μοντέλων παρατηρείται ευνοϊκότερη πρόβλεψη από την Uniquac-SRK για την σύσταση nC6 στην οργανική φάση, χωρίς όμως αυτό να καθιστά τις προβλεπόμενες από την NRTL-SRK συστάσεις ανακριβείς. Για τις συστάσεις nC6 στην υδατική φάση τα σφάλματα προσεγγίζουν το 100% και για τα δύο μοντέλα, γεγονός που δικαιολογείται από την μικρή περιεκτικότητα του εξανίου στη φάση αυτή. Οι C6 παραφίνες αποτελούν ~5% κ.β. του ρεύματος εισόδου στην στήλη εκχύλισης ETOH EXTR σύμφωνα με υπάρχουσα προσομοίωση της CDTech, όπου προβλέπεται διφασική ισορροπία με το παρεχόμενο νερό.

2.8.2.10 Δυαδικό σύστημα 1-C6=/H₂O

Για το δυαδικό σύστημα 1-c6/H₂O διατίθενται 3 σετ πειραματικών δεδομένων ισορροπίας υγρού-υγρού για P=1,013 bar & T= 293.14-298.14 K. Μεταξύ των μοντέλων παρατηρείται όμοια συμπεριφορά πρόβλεψης και τα σφάλματα δίνουν ικανοποιητικές τιμές συνιστώντας επιτυχή πρόβλεψη. Αξίζει να σημειωθεί πως οι C6 ολεφίνες αποτελούν το 0.13% του ρεύματος εισόδου στην στήλη εκχύλισης ETOH EXTR σύμφωνα με υπάρχουσα προσομοίωση της CDTech, όπου προβλέπεται διφασική ισορροπία με το παρεχόμενο νερό και συνεπώς δεν θα επηρεάσει τα αποτελέσματα.

2.9 ΤΡΙΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΥΓΡΟΥ-ΥΓΡΟΥ (TERNARY LLE)

2.9.1 Αποτελέσματα ανάλυσης με τις επιλεγμένες παραμέτρους

Οι παράμετροι που επιλέγονται στην ανάλυση δυαδικών συστημάτων ισορροπίας ατμού-υγρού χρησιμοποιούνται επίσης και για την πρόβλεψη ισορροπίας υγρού-υγρού τριαδικών συστημάτων για σύγκριση με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Ο Πίνακας 2.20 περιλαμβάνει τα τριαδικά δεδομένα που εξετάζονται και έχουν εντοπισθεί στη βάση NIST. Ο Πίνακας 2.20 περιλαμβάνει τα τριαδικά δεδομένα που εξετάζονται και έχουν εντοπισθεί στη βάση NIST, συνοπτικές πληροφορίες για τις πηγές δεδομένων, τα διατιθέμενα εύρη θερμοκρασιών και πίεσης, τα εύρη μέσων σχετικών σφαλμάτων που εμφανίζονται σε κάθε μοντέλο ύστερα από σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος επισημαίνεται ποιο μοντέλο λειτουργεί ευνοϊκότερα για τα συστήματα. Αναλυτικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στις ακόλουθες ενότητες. Αναλυτικά οι παράμετροι εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΧ.

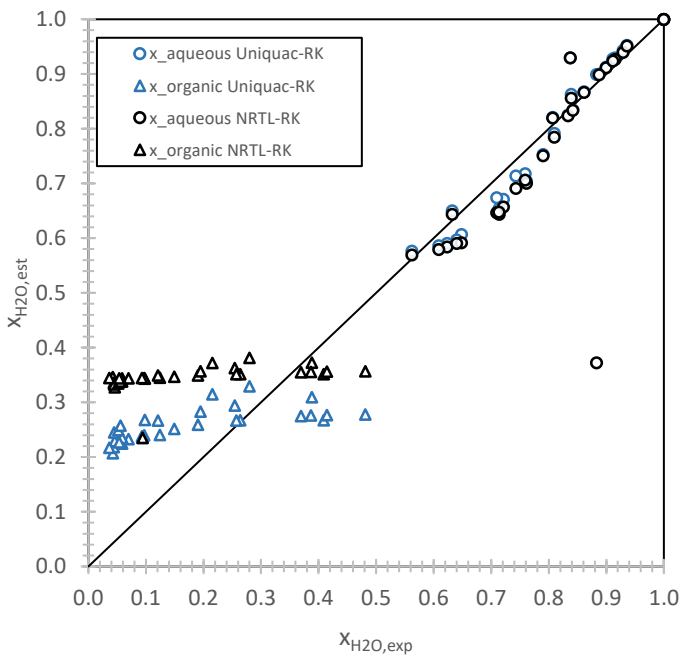
Πίνακας 2.20: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών τριαδικών συστημάτων ισορροπίας υγρού-υγρού με τα μοντέλα *Uniquac-SRK*, *NRTL-SRK*

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΙΦΥΥ				UNIQUAC-SRK						NRTL-SRK						ΚΑΛΥΤΕΡΟ ΜΟΝΤΕΛΟ
ΤΡΙΑΔΙΚΟ	ΣΕΤ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	
				AARD $X_{1,aqua}$	AARD $X_{2,aqua}$	AARD $X_{3,aqua}$	AARD $X_{1,organic}$	AARD $X_{2,organic}$	AARD $X_{3,organic}$	AARD $X_{1,aqua}$	AARD $X_{2,aqua}$	AARD $X_{3,aqua}$	% AARD $X_{1,organic}$	% AARD $X_{2,organic}$	% AARD $X_{3,organic}$	
<i>TAEE(1)/ ETOH(2)/ H₂O(3)</i>	2 [35], [126]	298-318	1.0133	29.18- 32.47	15.32- 16.49	3.40- 3.93	21.64- 57.78	13.63- 14.95	131.03- 187.11	38.48- 50.03	15.26- 15.69	4.27- 6.49	27.89-42.46	13.06- 14.12	209.13- 293.97	UNIQUAC-SRK
<i>nC4 (1)/ ETOH (2)/ H₂O(3)</i>	1 [100]	313-433	99.05	39.01	10.17	2.65	24.11	29.5	208.05	456.77	10.79	3.5	4.73	11.99	44.3	•UNIQUAC-SRK (υδατική φάση) •NRTL-SRK (οργανική φάση)
<i>H₂O (1)/ ETOH(2)/ nC5(3)</i>	1[135]	278	1.0133	29.05	1221	-	98.46	96.62	793.94	29.19	1173	-	98.63	97.44	797.02	-
<i>H₂O(1)/ TAA(2)/ nC6(3)</i>	1[135]	278	1.0132	57.49	1.32	-	11.3	21.95	12.95	58.91	1.36	-	22.86	47.68	23.26	UNIQUAC-SRK

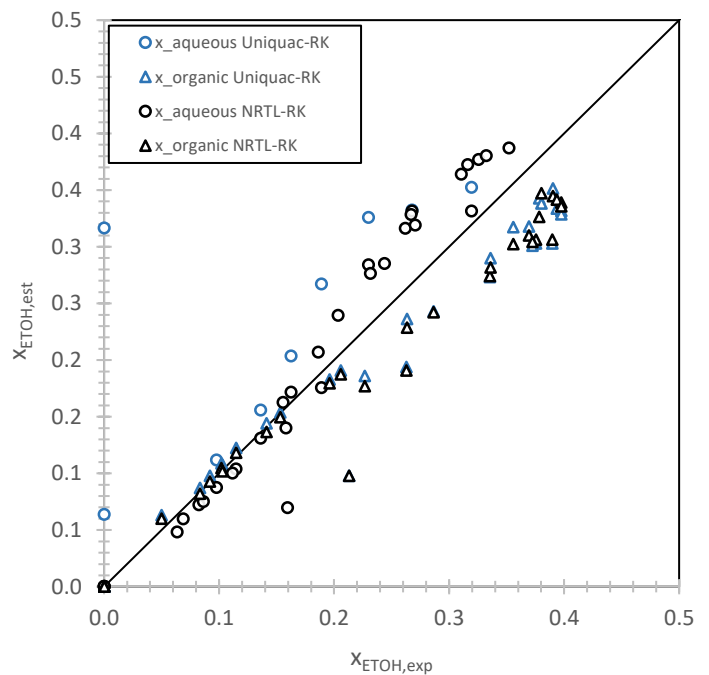
2.9.2 Περιγραφή ανάλυσης

2.9.2.1 Τριαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/ΕΤΟΗ/ H_2O

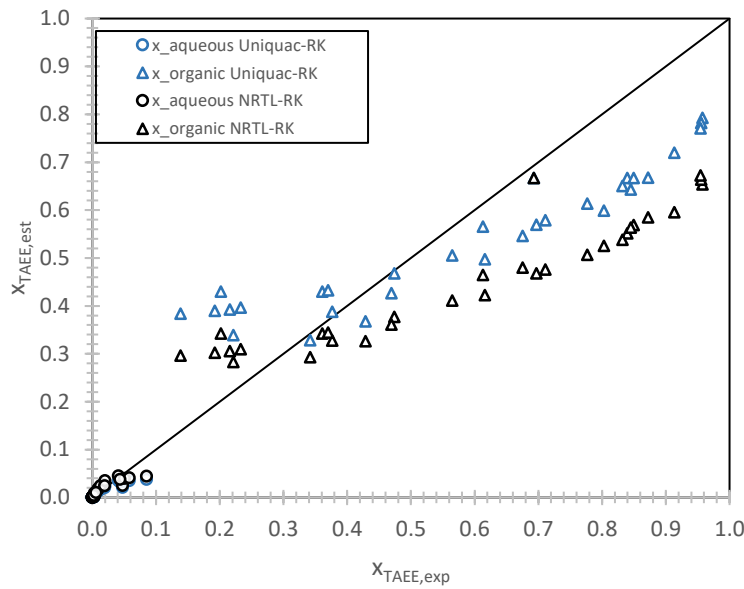
Διατίθενται δεδομένα πίεσης $P=1,0133$ bar με εύρος θερμοκρασιών $T \approx 298,15-318,15$ για το τριαδικό σύστημα ΤΑΕΕ/ΕΤΟΗ/ H_2O (Arce et al. (2005) [35]). Τα αποτελέσματα πρόβλεψης με τη Uniquac-SRK είναι εγγύτερα προς τα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με την NRTL-SRK τόσο για την οργανική όσο και την υδατική φάση. Τα συστατικά που βρίσκονται σε μικρότερη περιεκτικότητα οδηγούν και σε μεγαλύτερα σχετικά σφάλματα στις περισσότερες των περιπτώσεων. Συγκεκριμένα, ιδιαίτερα μεγάλα είναι τα σφάλματα προσέγγισης σύστασης του νερού στην οργανική φάση τόσο για την NRTL-SRK όσο και τη Uniquac-SRK (>100%). Στο Σχήμα 2.26 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις οργανικής και υδατικής φάσης (σε κοινό διάγραμμα για το κάθε συστατικό). Εμφανής είναι η καλή συμπεριφορά του μοντέλου για πρόβλεψη συστάσεων των πλούσιων συστατικών σε κάθε φάση (H_2O στην υδατική, ΕΤΟΗ στην οργανική). Για τον αιθέρα ΤΑΕΕ, η πρόβλεψη των συστάσεων στην υδατική φάση είναι ακριβέστερη συγκριτικά με την οργανική. Συνολικά η υπεροχή της Uniquac-SRK έναντι της NRTL-SRK είναι εμφανής και στο Σχήμα 2.26 (α) και στο (β).



(α)



(β)

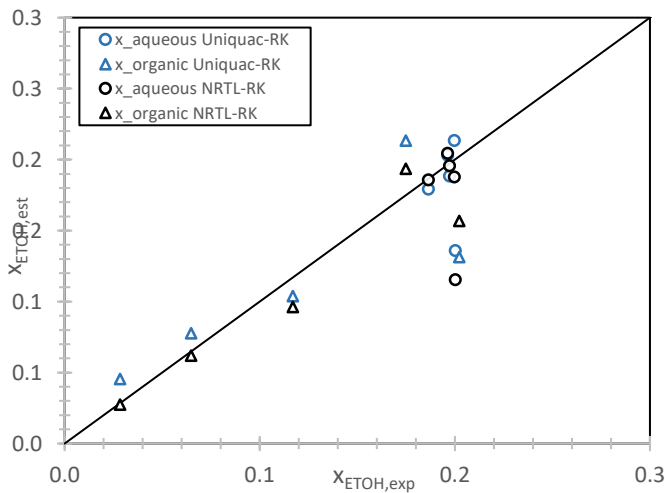


(γ)

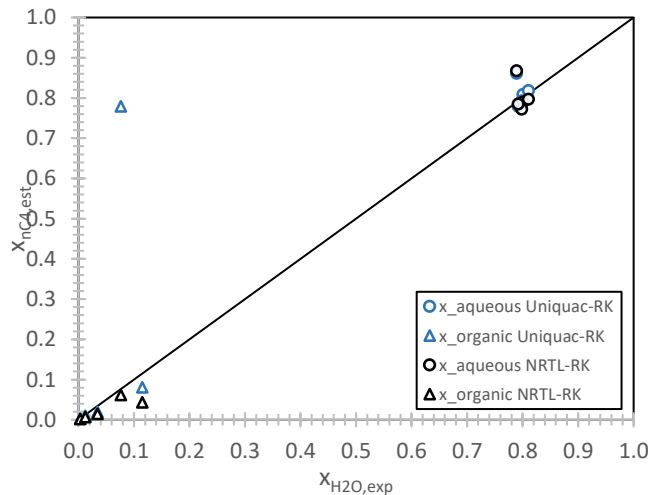
Σχήμα 2.26: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού μίγματος TAAE/ΕΤΟΗ/Η₂Ο. Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών για τη σύσταση οργανικής και υδατικής φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεως των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) x_{H_2O} , (β) x_{ETOH} , (γ) x_{TAAE}

2.9.2.2 Τριαδικό σύστημα nC₄/ΕΤΟΗ/Η₂Ο

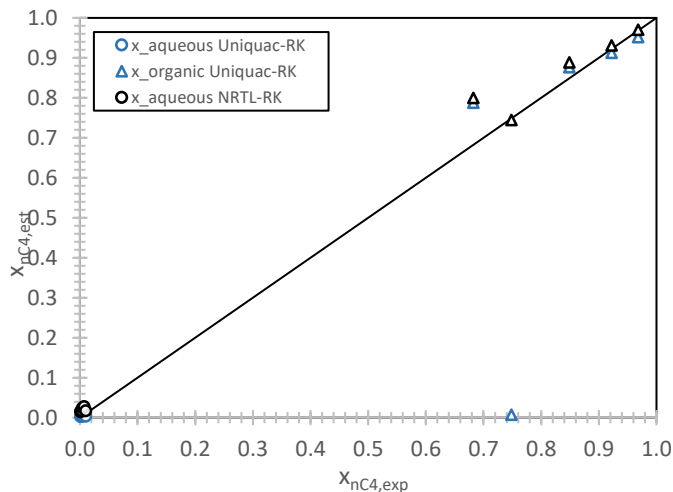
Διατίθενται δεδομένα πίεσης $P=99.05$ bar με εύρος θερμοκρασιών $T \approx 313-433$ K για το τριαδικό σύστημα nC₄/ΕΤΟΗ/Η₂Ο (Horizoe et al. (1993) [100]). Τα αποτελέσματα πρόβλεψης με τη Uniquac-SRK είναι εγγύτερα προς τα πειραματικά δεδομένα όσον αφορά στις συστάσεις υδατικής φάσης ενώ το αντίθετο συμβαίνει με την οργανική φάση όπου υπερέχει η NRTL-SRK (Πίνακας 2.20). Στο Σχήμα 2.27 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις οργανικής και υδατικής φάσης. Στα διαγράμματα η διττής φύσεως συμπεριφορά των μοντέλων είναι εμφανής ιδίως για την NRTL-SRK και την οργανική φάση. Πρέπει να σημειωθεί, πως μεγάλη συνεισφορά στην αύξηση των μέσων σφαλμάτων για $x_{nC_4, organic}$, δίνει ένα έντονα αποκλίνον σημείο.



(α)



(β)

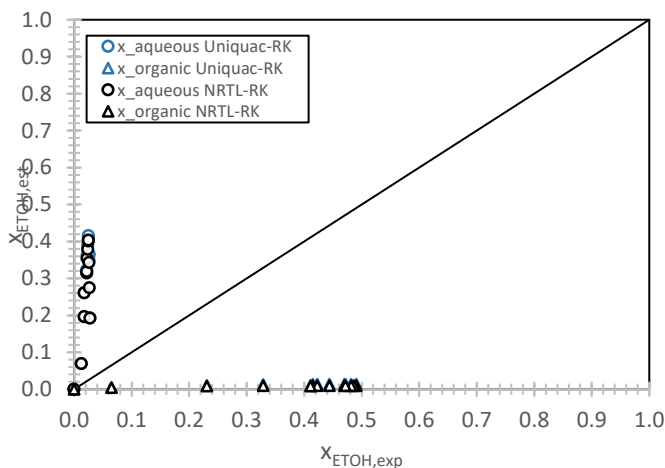


(γ)

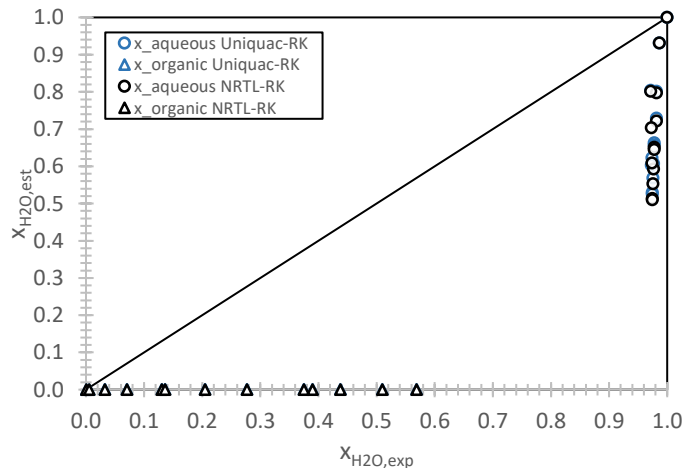
Σχήμα 2.27: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού μίγματος nC4 / ETOH / H₂O . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών για τη σύσταση οργανικής και υδατικής φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσει των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) x_{ETOH} , (β) x_{H2O} , (γ) x_{nC4}

2.9.2.3 Τριαδικό σύστημα nC5/ETOH/H₂O

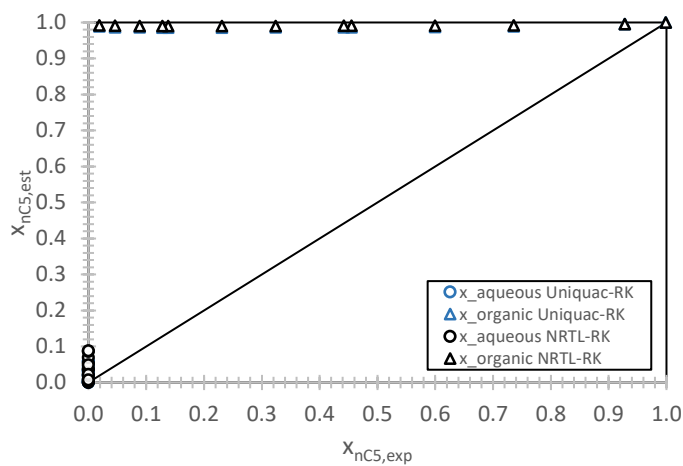
Διατίθενται ισοβαρή δεδομένα για P=1.0133 bar & T=278.15 K για το τριαδικό σύστημα nC5/ETOH/H₂O (Wagner et al. (1995) [135]). Τα αποτελέσματα πρόβλεψης τόσο με τη Uniquac-SRK όσο και με την NRTL-SRK απέχουν πολύ από τα πειραματικά δεδομένα για όλα τα συστατικά (Πίνακας 2.20). Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, στην υδατική φάση απουσιάζει η αιθανόλη. Στο Σχήμα 2.29 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις οργανικής και υδατικής φάσης. Είναι εμφανής η αδυναμία πρόβλεψης των συστάσεων και από τα δύο μοντέλα. Οι αποκλίσεις των μοντέλων πιθανώς να επηρεάζονται από την εξεταζόμενη θερμοκρασία του πειράματος που προσεγγίζει το σημείο τήξεως του νερού και για την οποία οι δεδομένες παράμετροι δεν παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στη δυαδική ανάλυση (ETOH/nC5).



(α)



(β)

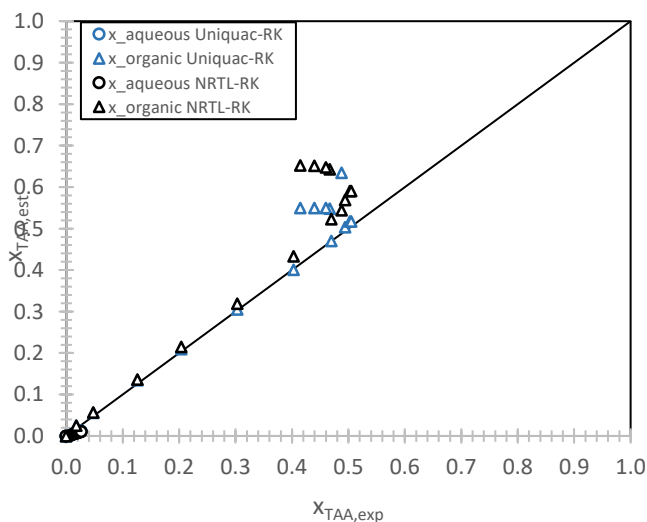


(γ)

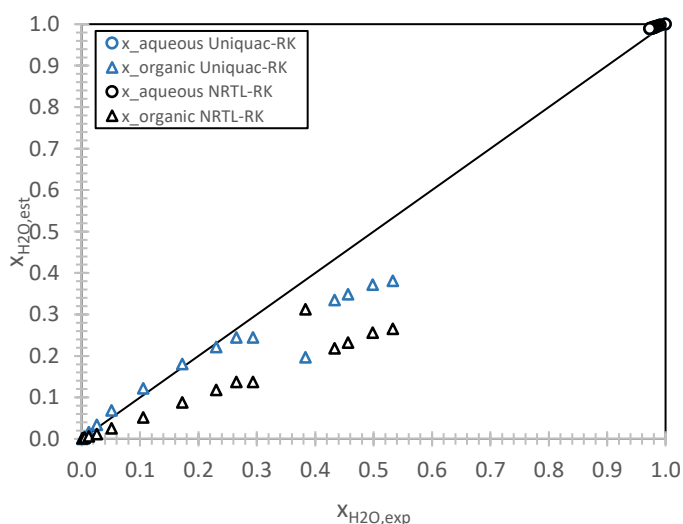
Σχήμα 2.28: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού μίγματος nC5/ΕΤΟΗ/Η₂Ο . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών για τη σύσταση οργανικής και υδατικής φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσεως των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) $x_{ΕΤΟΗ}$, (β) $x_{Η2O}$, (γ) x_{nC5}

2.9.2.4 Τριαδικό σύστημα nC6/TAA/H₂O

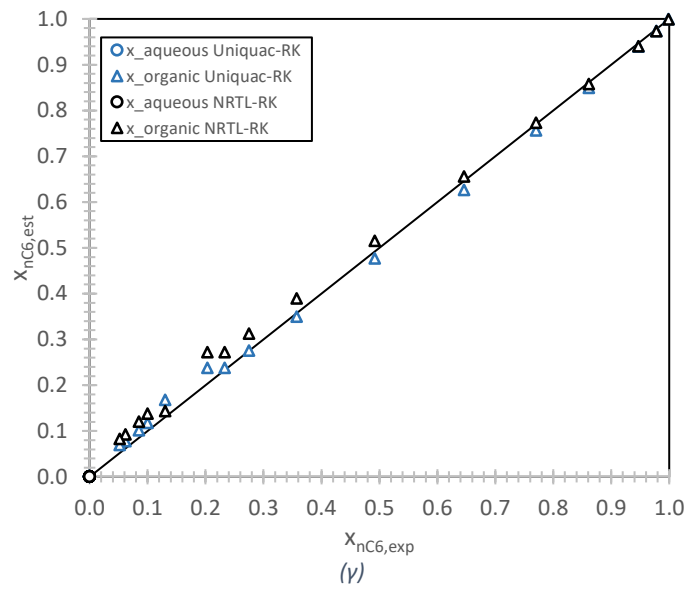
Διατίθενται ισοβαρή δεδομένα για $P=1,0133 \text{ bar}$ & $T=278.15 \text{ K}$ για το τριαδικό σύστημα nC6/TAA/H₂O (Wagner et al. (1995) [23]). Τα αποτελέσματα πρόβλεψης είναι όμοια για την υδατική φάση, με την Uniquac-SRK & NRTL-SRK να παρουσιάζουν παραπλήσιες αποκλίσεις, ενώ για την οργανική φάση υπερέχει το μοντέλο Uniquac-SRK (Πίνακας 2.20). Στο Σχήμα 2.29 απεικονίζονται τα parity plots για τις συστάσεις οργανικής και υδατικής φάσης (σε κοινό διάγραμμα για το κάθε συστατικό). Εξαιρετική σύγκλιση παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των μοντέλων με τα πειραματικά δεδομένα για τη σύσταση του εξανίου. Για την TAA & H₂O τα σφάλματα αυξάνονται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή τους στην οργανική φάση.



(α)



(β)



Σχήμα 2.29: Parity Plots για την ισορροπία φάσεων υγρού-υγρού μίγματος nC6/TAA/H₂O . Περιλαμβάνονται σημεία προβλεπόμενων τιμών για τη σύσταση οργανικής και υδατικής φάσης από τα μοντέλα Uniquac-SRK (μπλε κουκκίδες) & NRTL-SRK (μαύρες κουκκίδες) συναρτήσει των αντίστοιχων πειραματικών τιμών. (α) x_{TAA} , (β) x_{H2O} , (γ) x_{nC6}

2.10 ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ

Η ανάλυση δυαδικών μιγμάτων ισορροπίας ατμού-υγρού (Binary VLE) στην Ενότητα 2.6 οδηγεί στην επιλογή των τελικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΧ.). Εξετάζονται συνολικά τριάντα πέντε συστήματα, σε οχτώ από τα οποία απαιτείται προσαρμογή παραμέτρων για τη Uniquac-SRK και σε δέκα για την NRTL-SRK. Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα σύγκλισης μετά την προσαρμογή των παραμέτρων στα συστήματα όπου κρίνεται αναγκαίο, διαπιστώνεται πως η NRTL-SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε 4/35 συστήματα (ΕΤΟΗ/nC7, nC5/nC7, ΕΤΟΗ/nC6, ΕΤΟΗ/nC4) ενώ η Uniquac-SRK σε 1/35 (ΤΑΑ/H₂O). Στα υπόλοιπα συστήματα, τα μοντέλα παρέχουν όμοια πρόβλεψη. Συνεπώς το NRTL εμφανίζεται ελαφρώς ως υπερέχον μοντέλο με σημαντικότερη την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων του δυαδικού ΕΤΟΗ/nC6, καθώς τα υπόλοιπα αλκάνια βρίσκονται σε μηδαμινή περιεκτικότητα στη διεργασία.

Η ανάλυση των τριαδικών μιγμάτων ισορροπίας ατμού-υγρού (Ternary VLE) γίνεται με τις επιλεγμένες παραμέτρους όπως προκύπτει από τη VLE ανάλυση των δυαδικών μιγμάτων. Ο Πίνακας 2.18 περιλαμβάνει αποτελέσματα καλύτερα για την NRTL-SRK σε P/T, γ για 2/7 συστήματα και σε P/T για 1/7 συστήματα, ενώ η Uniquac-SRK δίνει σε P/T, γ επίσης για 2/7 συστήματα και σε γ για 1/7. Συνεπώς, τα μοντέλα συμπεριφέρονται με τον ίδιο τρόπο και στην περίπτωση των τριαδικών συστημάτων ατμού-υγρού. Ωστόσο, τα συστήματα που περιγράφονται καλύτερα από την Uniquac-SRK είναι μεγαλύτερης βαρύτητας για τη διεργασία (ΤΑΕΕ/ΕΤΟΗ/2M1B=, ΕΤΟΗ/H₂O/nC6).

Αναφορικά με τα δυαδικά συστήματα υγρού-υγρού (Binary LLE) (Πίνακας 2.19) η Uniquac-SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα για 4/10 συστήματα ενώ η NRTL-SRK για 2/10. Τέλος, για τα τριαδικά συστήματα υγρού-υγρού (Ternary LLE) (Πίνακας 2.20) προκύπτει πως η Uniquac-SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα για 2/4 συστήματα σε οργανική και υδατική φάση και για 1/4 μόνο σε υδατική φάση. Η NRTL-SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε 1/4 συστήματα σε οργανική φάση.

Συνολικά, η ισορροπία ατμού-υγρού στο πολυσυστατικό σύστημα της εξεταζόμενης διεργασίας είναι μεγάλης βαρύτητας. Στην προκειμένη περίπτωση, δεν είναι εμφανής η υπεροχή κάποιου θερμοδυναμικού μοντέλου σύμφωνα με όσα αναφέρονται παραπάνω. Για τη πρόβλεψη της ισορροπίας υγρού-υγρού, οι επιλεγμένες VLE παράμετροι της Uniquac-SRK κρίνονται καταλληλότερες. Τα παραπάνω, συνιστούν τη χρήση και των δύο μοντέλων στη διαδικασία δημιουργίας της προσομοίωσης για έλεγχο στο πραγματικό πολυσυστατικό σύστημα, υπό τις συνθήκες της εξεταζόμενης διεργασίας.

3 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Στο Κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η κινητική μοντελοποίηση της διεργασίας. Περιλαμβάνονται ο τρόπος εισαγωγής κινητικής στο υπολογιστικό εργαλείο Aspen Plus, οι επιλεγμένες χημικές αντιδράσεις, η βιβλιογραφική ανασκόπηση των κινητικών για κάθε αντίδραση και οι προτεινόμενες κινητικές για τη διεργασία

3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΣΤΟ ASPEN PLUS

Έστω i αντιδράσεις

Τότε ο ρυθμός της εκάστοτε αντίδρασης για το LHHW εκφράζεται με γενική μορφή σύμφωνα με την εξίσωση (23)

$$r_i = \frac{[\text{kinetic factor}][\text{Driving Force}]}{[\text{adsorption}]} \quad (3.1)$$

Η εξάρτηση της κινητικής σταθεράς [kinetic factor] από τη θερμοκρασία εκφράζεται μέσω της εξίσωσης Arrhenius όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.7.2:

$$k = A \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \exp\left(-\frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (3.2)$$

όπου A : ο προεκθετικός παράγοντας

n : εκθέτης της θερμοκρασίας

Ea : η ενέργεια ενεργοποίησης

T_0 : θερμοκρασία αναφοράς, εάν προσδιορίζεται

Η κινούσα δύναμη [Driving Force] είναι συνάρτηση των ενεργοτήτων/συγκεντρώσεων/πιέσεων των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή στο σύστημα αντιδράσεων και εκφράζεται ως εξής (επιλέγεται η έκφραση ως προς την ενεργότητα στο Aspen Plus:

$$DF = K_{DF1} \prod \alpha_i^{\nu} - K_{DF2} \prod \alpha_j^{\nu} \quad (3.3)$$

Όπου i τα αντιδρώντα και j τα προϊόντα

ν οι εκθέτες των αντίστοιχων όρων ενεργοτήτων και

K_{DF1} , K_{DF2} οι συντελεστές του γινομένου ενεργοτήτων για την πρόσω και αντίστροφη αντίδραση αντίστοιχα

α_i , α_j οι ενεργότητες των συστατικών

Ο όρος προσρόφησης [Adsorption] είναι άθροισμα όρων καθένας από τους οποίους είναι συνάρτηση των ενεργοτήτων των συστατικών που συμμετέχουν. Ο όρος της προσρόφησης εκφράζεται ως εξής:

$$Ads = \left(\sum K_{ADSi} \prod \alpha_i^{\nu}\right)^m \quad (3.4)$$

Όπου K_{ADSi} οι σταθερές προσρόφησης του κάθε όρου του αθροίσματος

α_i οι ενεργότητες των συστατικών και

m εκθέτης του όρου προσρόφησης

Το Aspen Plus απαιτεί την εισαγωγή των σταθερών στη γενική μορφή:

$$\ln(\text{Const.}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (3.5)$$

Όπου η σταθερά “ Const. ” ορίζεται διαφορετικά ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο μοντέλο.

(i) Εάν η χρησιμοποιείται το είδος reaction “General” και έπειτα προσδιορίζεται το κινητικό μοντέλο LHHW, η σταθερά ταυτίζεται με τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης: $\text{Const.} \equiv K_{eq}$

(ii) Εάν χρησιμοποιείται εξαρχής το είδος reaction “LHHW” τότε η σταθερά ταυτίζεται με τους συντελεστές των όρων ενεργητήτων της κινούσας δύναμης. Συγκεκριμένα, στις εξεταζόμενες περιπτώσεις $\text{Const.} \equiv \frac{1}{K_{eq}}$

Για τους αδιαβατικούς αντιδραστήρες επιλέγεται ο ορισμός των αντιδράσεων εξαρχής ως “LHHW” διότι επιτρέπει μεγαλύτερη ευελιξία στην διαμόρφωση της έκφρασης. Για τον σκοπό αυτό τα διατιθέμενα πειραματικά δεδομένα μετασχηματίζονται έτσι ώστε:

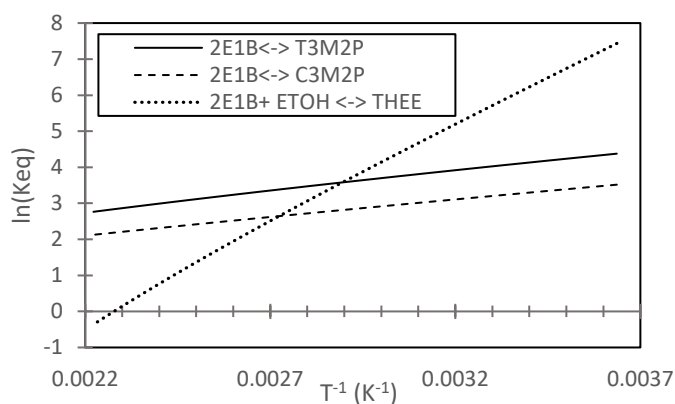
$$\ln\left(\frac{1}{K_{eq}}\right) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (3.6)$$

Για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση ο ορισμός της αντίδρασης είναι υποχρεωτικά του είδους «REACDIST» όπου απαιτείται η εισαγωγή των σταθερών ως σταθερών ισορροπίας. Συνεπώς, τα διατιθέμενα δεδομένα, πέραν από τη μορφή (3.6), λαμβάνουν και τη μορφή:

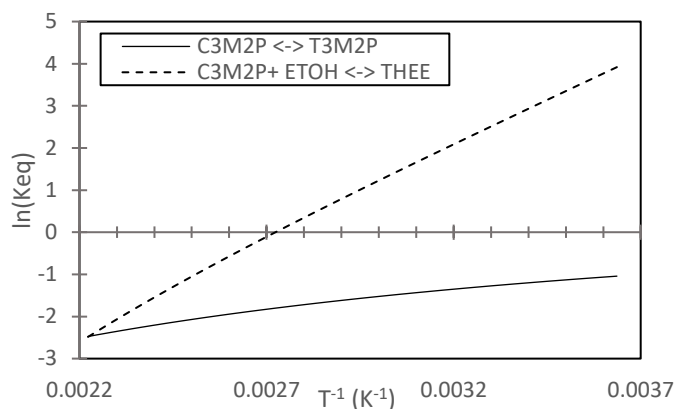
$$\ln(K) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T + D \cdot T \quad (3.7)$$

3.2 ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ

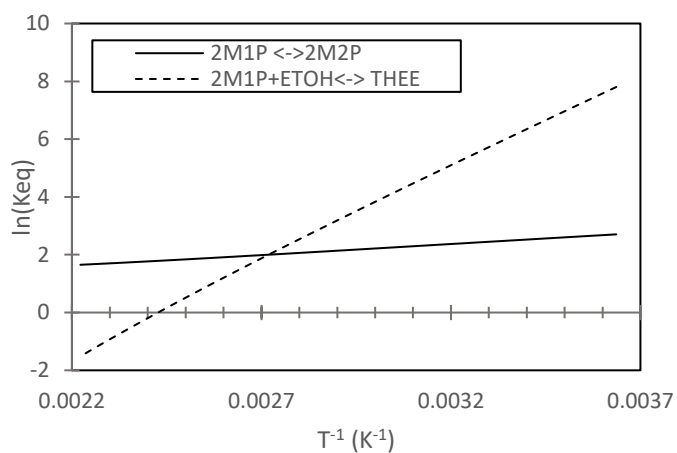
Από τις αντιδράσεις που περιγράφονται στην ενότητα 1.5 αφαιρείται από την ανάλυση η αιθεροποίηση της 2-μεθυλ-2-βουτανόλης προς παραγωγή ΤΑΕΕ (Αντίδραση (1.4)) καθώς αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση παραγωγής ΤΑΕΕ. Αποκλείονται από την ανάλυση επίσης οι (1.9) & (1.10) διότι οι αντίστοιχες τριτοταγείς C6 ολεφίνες (2,3DM1B, 2,3DM2B) δεν ανιχνεύονται στα χρωματογραφήματα της μονάδας στο διυλιστήριο των ΕΛΠΕ. Επιπλέον, για το προϊόν των τριτοταγών αιθέρων, οι THEE1, THEE2, THEE3 συμπύσσονται σε ένα συστατικό THEE που αντιστοιχεί στο 1-αιθόξυεξάνιο. Όπως έχει αναλυθεί προηγουμένως (Ενότητα 2.1), το συστατικό αυτό προσομοιάζει τις ιδιότητες των C6 αιθέρων και διατίθενται για αυτόν θερμοδυναμικά δεδομένα. Οι ισομεριώσεις των C6 δραστικών ολεφινών (1.8), (1.11), (1.15), (1.16), (1.17) παραλείπονται από την προσομοίωση για απλοποίηση της, καθώς σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Kitchaiya et al. (1995) [1]) η ενέργειες ενεργοποίησης τους είναι μεγαλύτερες των αντιδράσεων αιθεροποίησης των αντίστοιχων ολεφινών. Επίσης, οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων αιθεροποίησης είναι μεγαλύτερες συγκριτικά με τις αντιδράσεις ισομερίωσης οπότε ευνοούνται θερμοδυναμικά. Επιπλέον, η ενυδάτωση του ισοαμυλενίου 2M1B= προς παραγωγή ΤΑΑ αφαιρείται από τις αντιδράσεις επειδή δεν υπάρχουν κινητικά και θερμοδυναμικά δεδομένα για την εν λόγω αντίδραση, παρά μόνο για την ενυδάτωση του 2M2B= (αντίδραση (1.19)). Τέλος, οι αντιδράσεις παραγωγής διμερών (1.20) (1.21) δεν περιλαμβάνονται στην ανάλυση καθώς δεν ανιχνεύονται ποσότητες διμερών στα ισοζύγια μάζας των ΕΛΠΕ.



(α)



(β)



(γ)

Σχήμα 3.1: Σταθερές ισορροπίας συναρτήσει θερμοκρασίας για τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερίωσης των C6 δραστικών ολεφινών σε κοινό διάγραμμα: (α) 2E1B, (β) C3M2P (γ) 2M1P

Πίνακας 3.1: Χημικές αντιδράσεις στη προσομοίωση στο Aspen Plus

Nº	Αντιδράσεις στη Προσομοίωση
1	2M1B + ETOH ↔ TAE (1.1)
2	2M2B + ETOH ↔ TAE (1.2)
3	2M1B ↔ 2M2B (1.3)
4	IC4 + ETOH ↔ ETBE (1.5)
5	2M1P + EtOH ↔ THEE (1.6)
6	2M2P + EtOH ↔ THEE (1.7)
7	C3M2P + EtOH ↔ THEE (1.12)
8	T3M2P + EtOH ↔ THEE (1.13)
9	2E1B + EtOH ↔ THEE (1.14)
10	2M2B + H ₂ O ↔ TAA (1.19)
11	2EtOH → DEE + H ₂ O (1.22)

3.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικά οι μελέτες για τις επιλεγμένες αντιδράσεις της προσομοίωσης. Συνοπτικά τα κινητικά μοντέλα παρουσιάζονται στους ακόλουθους Πίνακες.

3.3.1 Αντιδράσεις Αιθεροποίησης & Ισομερισμού ισοαμυλενίων (Παραγωγή ΤΑΕΕ)

3.3.1.1 *Kitchaiya & Datta (1995) [1]*

Οι Kitchaiya & Datta (1995) [1] ανέλυσαν θερμοδυναμικά τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερισμού ισοαμυλενίων (αντιδράσεις (2.1), (1.2)& (1.3)). Τα πειραματικά δεδομένα για τα γραμμομοριακά κλάσματα ισορροπίας χρησιμοποιούνται για να υπολογισθούν οι θερμοδυναμικές σταθερές $K_{x,exp}$. Οι συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται με τη μέθοδο Unifac και υπολογίσθηκε η σταθερά K_V . Συνεπώς παρέχονται πειραματικές τιμές για τη σταθερά ισορροπίας $K_{eq} = K_x K_V$. Οι εκφράσεις $K_{eq} = f(T)$ παρουσιάζονται στις εξισώσεις (3.8),(3.9)& (3.10).

$$\ln K_{E1} = 22.809 + \frac{3136.3}{T} - 5.8227 \cdot \ln T + 0.0179 \cdot T - 6.395E-06 T^2 - 1.672E-08 T^3 \quad (3.8)$$

$$\ln K_{E2} = 26.779 + \frac{2078.6}{T} - 6.5925 \cdot \ln T + 0.0231 \cdot T - 11.26E-06 T^2 - 1.414E-08 T^3 \quad (3.9)$$

$$\ln K_I = -3.97 + \frac{1057.7}{T} + 0.7698 \cdot \ln T - 0.0052 \cdot T + 4.865E-06 T^2 - 0.258E-08 T^3 \quad (3.10)$$

3.3.1.2 *Κινητική Zhang et al. (1997) [5]*

Οι Zhang et al. (1997) [5] αναπτύσσουν το μοντέλο LHHW για την αντίδραση αιθεροποίησης και ισομερισμού των τριτοταγών ολεφινών σε καταλύτη Amberlyst-15. Σε αυτές περιλαμβάνονται και τα ισοαμυλένια: 2-μεθυλο-2-βουτένιο (2M2B=), 2-μεθυλο-1-βουτένιο (2M2B=). Διαπιστώνουν ότι τρία ενεργά κέντρα του καταλύτη συμμετέχουν στην επιφανειακή αντίδραση αιθεροποίησης που είναι καθοριστική για το ρυθμό της αντίδρασης ως το βραδύτερο στάδιο. Από αυτά, τα δύο καταλαμβάνονται από ένα μόριο αιθανόλης και το ένα από την τριτοταγή ολεφίνη. Για την αντίδραση ισομερισμού των τριτοταγών ολεφινών δύο ενεργά κέντρα συμμετέχουν στην επιφανειακή αντίδραση που καθορίζει το ρυθμό. Το ένα αφορά στο προσροφημένο μόριο ολεφίνης και το άλλο αφορά σε ένα κενό ενεργό κέντρο που αντιδρά με το ενδιάμεσο της προσροφημένης ολεφίνης. Οι εκφράσεις του ρυθμού απλοποιούνται περαιτέρω εάν το κλάσμα των κενών κέντρων στον καταλύτη θεωρηθούν αμελητέα, όπως είχαν αποδείξει προηγουμένως οι Kitchaiya & Datta (1995) για $x_{\text{ΕΤΟΗ}} > 0.04$, οπότε καταλήγει σε απλοποιημένες εκφράσεις τύπου Power Law. Ο Πίνακας 3.2 περιέχει την περιγραφή των δύο μηχανισμών σύμφωνα με τους Zhang et al. (1997) [5], την αντίστοιχη έκφραση ρυθμού καθώς και την έκφραση της κινητικής σταθεράς. Για τη σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων χρησιμοποιούνται τιμές των Kitchaiya & Datta (1995) [1] που αναφέρονται στην ενότητα 3.3.1.1. Η σταθερά προσρόφησης αιθανόλης δίνεται ως:

$$K_{\text{ΕΤΟΗ}} = 27 \cdot \exp \left[\frac{11000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{303} \right) \right] \quad (3.11)$$

Πίνακας 3.2: Μηχανισμός αντιδράσεων αιθεροποίησης και ισομερισμού των ισοαμυλενίων για τα μοντέλα LHHW & PL (Zhang et al. (1997) [5])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
<p>LHHW A: ETOH, B: 2M1B=, 2M2B=, C: 2M2B=, D: TAEΕ Καταλύτης: Amberlyst -15</p> <p>A + S ↔ A·S (Προσρόφηση Αιθανόλης) B + S ↔ B·S (Προσρόφηση ολεφινών) 2A·S + B·S ↔ D·S + A·S + S (Επιφανειακή Αντίδραση αιθεροποίησης) B·S + S ↔ C·S + S (Επιφανειακή Αντίδραση ισομερισμού) D·S ↔ D + S (Εκρόφηση Αιθέρα) C·S ↔ C + S (Εκρόφηση Ισομερούς)</p>	$r_E = \frac{k_E \alpha_A^2 [a_B - a_D / (K_E a_A)]}{(1 + K_A a_A)^3}$ $r_I = \frac{k_I (a_B - \frac{a_C}{K_I})}{(1 + K_A a_A)^2}$	<p>$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ dry cat.}$</p> <p>$k_{E,2M1B} = 0.312 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{54900}{RT})$ $k_{E,2M2B} = 0.44 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{58800}{RT})$ $k_{I,2M1B} = 0.502 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{64500}{RT})$</p>
<p>Power Law, PL A: ETOH, B: 2M1B=, 2M2B=, C: 2M2B=, D: TAEΕ Καταλύτης: Amberlyst -15</p> <p>A + B ↔ D (Αντίδραση αιθεροποίησης) B ↔ C (Αντίδραση ισομερισμού)</p>	$r_E \approx k_E (\frac{a_B}{a_A} - \frac{a_D}{K_E a_A^2})$ $r_I \approx k_I (\frac{a_B}{a_A^2} - \frac{a_C}{K_I a_A^2})$	<p>$k_{E,2M1B} = 2.75 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{85600}{RT})$ $k_{E,2M2B} = 3.89 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{89500}{RT})$ $k_{I,2M1B} = 2.15 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{85000}{RT})$</p>

3.3.1.3 Κινητική Linnekoski et al. (1997) [21]

Οι Linnekoski et al. (1997) [21] αναπτύσσουν και τα τρία περιγραφόμενα μοντέλα PL, ER, LHHW για καταλύτη Amberlyst-16. Για τα μοντέλα ER & LHHW γίνονται οι υποθέσεις πως όλα τα ενεργά κέντρα του καταλύτη είναι ενεργειακά ισοδύναμα και πως το καθοριστικό για τον ρυθμό στάδιο είναι η επιφανειακή αντίδραση (καθώς οι ροφήσεις και εκροφήσεις θεωρούνται ταχύτατες). Σύμφωνα με τους ερευνητές η μεταφορά μάζας στο εσωτερικό των πόρων μπορεί να αμεληθεί εάν χρησιμοποιηθεί το μέσο μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη Amberlyst 16 (0.35-0.65 mm). Οι εκφράσεις ρυθμού των μοντέλων ER, LHHW (Πίνακας 3.3) είναι στην απλοποιημένη τους μορφή, έχοντας λάβει υπόψη πως η ρόφηση των πολικότερων ενώσεων (ΕΤΟΗ) είναι ισχυρότερη στην επιφάνεια του καταλύτη συγκριτικά με το ΤΑΕΕ και τα ισοαμυλένια. Από τα εξεταζόμενα μοντέλα, το LHHW προβλέπει ενέργειες ενεργοποίησης για τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερισμού που είναι εντός αποδεκτών ορίων συγκρινόμενες με τη βιβλιογραφία. Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων ορίζονται από τις εξισώσεις (3.12), (3.13) & (3.14) Η σταθερά προσρόφησης αιθανόλη ορίζεται από την εξίσωση (3.15).

$$K_{E1} = \exp \left[\frac{34500}{RT} - \frac{80.1}{R} \right] \quad (3.12)$$

$$K_{E2} = \exp \left[\frac{27000}{RT} - \frac{76.5}{R} \right] \quad (3.13)$$

$$K_I = K_{E1}/K_{E2} \Leftrightarrow \ln K_I = 32.84 + \frac{94.35}{T} - 5.67 \cdot \ln T + 0.00769 \cdot T \quad (3.14)$$

$$K_{\text{ETOH}} = 3.75 \cdot \exp \left[\frac{19700}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{347} \right) \right] \quad (3.15)$$

Πίνακας 3.3: Μηχανισμός αντιδράσεων αιθεροποίησης και ισομερισμού των ισοαμυλενίων για τα μοντέλα LHHW, ER, PL (Linnekoski et al. (1997) [21])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
<p>LHHW A: ETOH , B: 2M1B=, 2M2B= , C: 2M2B= , D: TAEE Καταλύτης: Amberlyst -16</p> <p>A + S ↔ A ·S (Προσρόφηση Αιθανόλης) B + S ↔ B ·S (Προσρόφηση ολεφινών) A·S + B·S ↔ D·S (Επιφανειακή Αντίδραση αιθεροποίησης) B·S + S ↔ C·S + S (Επιφανειακή Αντίδραση ισομερισμού) D·S ↔ D + S (Εκρόφηση Αιθέρα) C·S ↔ C + S (Εκρόφηση Ισομερούς)</p>	$r_E = \frac{k_{E1} [a_B a_A - a_D / K_E]}{(1 + K_A a_A)^2}$ $r_I = \frac{k_I [a_B - a_C / K_I]}{(1 + K_A a_A)}$	<p>$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ dr}$</p> <p>$k_{E1} = 7.74 \exp(-76800 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}])$ $k_{E2} = 2.27 \exp(-95900 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}])$ $k_I = 1.78 \exp(-72900 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}])$</p> <p>$E_{E1} = 90000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_{E2} = 108000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_I = 82000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>
<p>Eley Rideal, ER A: ETOH , B: 2M1B=, 2M2B= , C: 2M2B= , D: TAEE Καταλύτης: Amberlyst -16</p> <p>A + S ↔ A ·S (Προσρόφηση Αιθανόλης) A·S + B ↔ D·S (Επιφανειακή Αντίδραση αιθεροποίησης) B ↔ C (Επιφανειακή Αντίδραση ισομερισμού) D·S ↔ D + S (Εκρόφηση Αιθέρα)</p>	$r_{E1} = \frac{k_{E1} [a_B a_A - a_D / K_E]}{1 + K_A a_A}$ $r_I = k_I (a_B - a_C / K_I)$	<p>$E_{E1} = 79000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_{E2} = 98000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_I = 58000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>
<p>Power Law, PL A: ETOH , B: 2M1B=, 2M2B= , C: 2M2B= , D: TAEE Καταλύτης: Amberlyst -16</p> <p>B + A ↔ D (Αντίδραση αιθεροποίησης) B ↔ C (Αντίδραση ισομερισμού)</p>	$r_{E1} = k_E (a_A a_B - a_D / K_E)$ $r_I = k_I (a_B - a_C / K_I)$	<p>$E_{E1} = 47000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_{E2} = 69000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $E_I = 59000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$</p>

3.3.1.4 Κινητική Linnekoski et al. (1998) [49]

Οι Linnekoski et al. (1998) [49] μελετούν ταυτόχρονα τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων προσαρμόζοντας τα πειραματικά τους δεδομένα στο μοντέλο LHHW, το οποίο τα περιέγραφε καλύτερα (καταλύτης Amberlyst-15). Προχωρούν μάλιστα σε απλοποιήσεις στις εκφράσεις, λαμβάνοντας υπόψη πως η αιθανόλη και το νερό προσροφώνται εντονότερα στον καταλύτη, δίνοντας και σημαντικά μεγαλύτερες τιμές για τις σταθερές προσρόφησης K_{ETOH} & $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Σημειώνεται πως οι εκφράσεις ρυθμού δίνονται λαμβάνοντας υπόψη τα ισοαμυλένια ως μία οντότητα «IA». Επιπλέον, δεν εξήγαγαν εκφράσεις ρυθμού για την αντίδραση ισομερισμού. Συνεπώς στον παρονομαστική διατηρήθηκαν μόνο οι προαναφερόμενοι όροι. Οι κινητικές σταθερές δίνονται με την φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης και σταθερά Arrhenius. Από αυτές εξάγεται η πραγματική ενέργεια ενεργοποίησης και συγκρίνεται με προηγούμενες έρευνες (Πίνακας 3.12). Οι πειραματιστές μελετούν την επιρροή που ασκεί ο λόγος

αιθανόλη/ισοαμυλένια (ΕΤΟΗ/ΙΑ) στους ρυθμούς και στις αποδόσεις των αντιδράσεων, καθώς και την επίδραση της χρήσης αζεοτροπικού μίγματος αιθανόλης/νερού (έναντι καθαρής αιθανόλης) στις αποδόσεις και στους ρυθμούς. Συμπεραίνουν, πως η μείωση του λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ ευνοεί την αύξηση του ρυθμού αιθεροποίησης και την αύξηση του ρυθμού ενυδάτωσης. Όταν βέβαια ο λόγος μειωθεί πολύ, και κατ' επέκταση μειωθεί και ο λόγος Η₂O/ΙΑ λόγω αζεοτρόπου, το νερό δρα ως περιοριστικό αντιδρών και δεν υπάρχει αλλαγή του ρυθμού. Οι χρησιμοποιούμενες σταθερές ισορροπίας είναι των Rihko et al. (1994) [4] για την αιθεροποίηση και ισομερίωση των ισοαμυλενίων (Εξισώσεις (3.16) (3.17) (3.18)). Οι σταθερές προσρόφησης νερού και αιθανόλης δίνονται αντίστοιχα από τις (3.20)& (3.19).

$$K_{E1} = \exp\left(\frac{34300}{RT} - \frac{81.8}{R}\right) \quad (3.16) [4]$$

$$K_{E2} = \exp\left(\frac{27300}{RT} - \frac{77.8}{R}\right) \quad (3.17) [4]$$

$$K_i = \exp\left(\frac{8000}{RT} - \frac{4.7}{R}\right) \quad (3.18) [4]$$

$$K_{H_2O} = 0.81 \exp\left(9800\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{347}\right]\right) \quad (3.19)$$

$$K_{ΕΤΟΗ} = 0.29 \exp\left(19700\left[\frac{1}{T} - \frac{1}{347}\right]\right) \quad (3.20)$$

Πίνακας 3.4: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο LHHW (Linnekoski et al. (1998) [49])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
LHHW Μηχανισμός από Linnekoski et al. (1997) [49]		
A: ΕΤΟΗ, B: 2M1B=, 2M2B=, C: 2M2B=, D: ΤΑΕΕ, E:ΤΑΑ, W: Η ₂ O Καταλύτης : Amberlyst -15		
A + S ↔ A · S B + S ↔ B · S W + S ↔ W · S A · S + B · S ↔ D · S W · S + B · S ↔ E · S B · S + S ↔ C · S + S D · S ↔ D + S E · S ↔ E + S C · S ↔ C + S	(Προσρόφηση Αιθανόλης) (Προσρόφηση ολεφινών) (Προσρόφηση νερού) (Επιφανειακή Αντίδραση αιθεροποίησης) (Επιφανειακή Αντίδραση ενυδάτωσης) (Επιφανειακή Αντίδραση ισομερισμού) (Εκρόφηση Αιθέρα) (Εκρόφηση Τριτοταγούς αλκοόλης) (Εκρόφηση Ισομερούς)	$R=8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}\text{dr}$ $k_E = 1.1 \exp(-88600 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}])$ $E_{\alpha\text{φαινομενη}} = 88.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ $E_{\alpha\text{πραγματική}} = 117.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
	$r_E = \frac{k_E [a_B a_A - a_D / K_E]}{(1 + K_A a_A + K_W a_W)^2}$	

3.3.1.5 Κινητική Linnekoski et al. (1999) [136]

Οι Linnekoski et al. (1999) [136], σε προηγούμενη δημοσίευση (1997) [21] υποστηρίζουν πως το μοντέλο LHHW περιγράφει ικανοποιητικότερα τα αποτελέσματα τους και το χρησιμοποιούν σε ακόλουθη προσομοίωση (1998) [49]. Το μοντέλο LHHW υποθέτει πως η κατάληψη των ενεργών κέντρων γίνεται από όλα τα συμμετέχοντα αντιδρώντα. Ωστόσο, τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας δεν υποδεικνύουν αυτή τη σχέση ανταγωνισμού μεταξύ αιθανόλης και ισοαμυλενίων, καθώς η πολική αιθανόλη διαθέτει την αποκλειστικότητα. Συνεπώς, υιοθετήθηκε ο μηχανισμός που είχε προταθεί από τους Picolli & Lovisi, σύμφωνα με τον οποίο η αιθανόλη προσροφάται πρώτη στο ενεργό κέντρο και το διαλύει. Έπειτα το ισοαμυλένιο προσροφάται στο ίδιο ενεργό κέντρο και πλέον το προσροφημένο μόριο αντιδρά με τη περιβάλλουσα αιθανόλη δίνοντας έτσι έναν τροποποιημένο μηχανισμό Eley – Rideal. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται

με το πρότυπο LHHW που χρησιμοποιείται στη προηγούμενη έρευνα τους (1997). Το νέο μοντέλο, παρουσιάζει υπεροχή έναντι του LHHW μόνο για μικρούς λόγους αιθανόλη/ισοαμυλένια. Επιπλέον, οι πειραματιστές προτείνουν νέες κινητικές παραμέτρους για το μοντέλο LHHW του 1997. Οι νέες E_a εμφανίζουν μικρότερη τυπική απόκλιση, οπότε θεωρούνται πιο ακριβείς. Οι σταθερές ισορροπίας των αντιδράσεων ορίζονται από τις εξισώσεις (3.12),(3.13) & (3.14) της έρευνας του 1997. Η σταθερά προσρόφησης αιθανόλη ορίζεται από την εξίσωση (3.11) των Zhang et al. (1997) [5].

Πίνακας 3.5: Μηχανισμός Αντίδρασης για το τροποποιημένο μοντέλο ER (Linnekoski et al. (1999) [136])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
Τροποποιημένο ER A: ETOH, B: 2M1B=, 2M2B=, C: 2M2B=, D: TAEΕ Καταλύτης : Amberlyst -16	$r_E = \frac{k_E \cdot K_A \cdot K_O [a_B a_A - a_D / K_E]}{(1 + K_O(a_B + a_C) + K_D \cdot a_D)(1 + K_A a_A)}$	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ dr}$
A + S \leftrightarrow A · S (Προσρόφηση Αιθανόλης)	$r_I = \frac{k_I \cdot K_O [a_B - a_C / K_I]}{1 + K_O(a_B + a_C) + K_D \cdot a_D}$ $K_A, K_D \sim \text{adsorption constants for A \& D}$ $K_O = 0.22$	$k_{E1} = 0.077 \exp(-80000 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}])$ $k_{E2} = 0.066 \exp(-88000 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}])$ $k_i = 0.005 \exp(-90000 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}])$
A · S + B \leftrightarrow B · S · A (Προσρόφηση ολεφινών)		
B · S · A + A \leftrightarrow D · S · A (Επιφανειακή Αντίδραση Αιθεροποίησης)		
B · S · A \leftrightarrow C · S · A (Επιφανειακή Αντίδραση Ισομερισμού)		
D · S · A \leftrightarrow D + A · S (Εκρόφηση Αιθέρα)		
C · S · A \leftrightarrow C + A · S (Εκρόφηση Ισομερούς)		

3.3.1.6 Κινητική Oktar et al. (1999) [10]

Οι Oktar et al. (1999) [10] υιοθετούν το μοντέλο της ψευδομογενοῦς αντίδρασης (Power Law) για καταλύτη Amberlyst-15. Εξήγαγαν εκφράσεις ρυθμού για την αιθεροποίηση των ισοαμυλενίων με χρήση της παρατηρούμενης τάξης αντίδρασης, συναρτήσε της συγκέντρωσης των ισοαμυλενίων σε υψηλές συγκεντρώσεις αιθανόλης. Η αιθανόλη προκαλεί σχάση των δεσμών H των ομάδων –SOH3 του καταλύτη οδηγώντας στη λεγόμενη διόγκωση του. Τρεις θέσεις –SOH3 (ενεργά κέντρα) συμμετέχουν στην προσρόφηση ενός μορίου αιθανόλης και οι –OH ομάδες της αλκοόλης δημιουργούν δεσμούς H. μεταξύ τους. Αφότου καταληφθεί η ενεργός επιφάνεια του καταλύτη, περαιτέρω αύξηση της αλκοόλης δεν προκαλεί αλλαγή της ‘διόγκωμένης’ δομής του καταλύτη και του ποσού της ήδη προσροφημένης αλκοόλης. Συνεπώς, έτσι προκύπτει η μηδενική τάξη της αντίδρασης ως προς την αιθανόλη για υψηλές συγκεντρώσεις αυτής. Τα αποτελέσματα των πειραματιστών επιδεικνύουν τάξη αντίδρασης <1. Αποδεικνύουν μάλιστα πως ισοαμυλένια που είναι προεπεξεργασμένα με αιθανόλη προσροφώνται πιο ισχυρά στον καταλύτη. Οι Oktar et al., εξετάζουν επίσης τα φαινόμενα διάχυσης στους πόρους του καταλύτη. Αποδεικνύουν πως η διάχυση στους μικρόπορους είναι μικρότερη από αυτή στους μακρόπορους, αλλά όχι αμελητέα. Συνεπώς εξηγείται πως οι ρυθμοί είναι οι παρατηρούμενοι και όχι οι πραγματικοί της αντίδρασης. Συνολικά, σε αντίθεση με τα υιοθετούμενα μοντέλα στις λοιπές βιβλιογραφίες, τα στάδια της προσρόφησης και της διάχυσης στους πόρους δεν είναι αμελητέα στην παρούσα μελέτη. Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα οι Linnekoski et al. (1997) [21] αναφέρουν πως η μεταφορά μάζας στο εσωτερικό των πόρων μπορεί να αμεληθεί εάν χρησιμοποιηθεί το μέσο μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη Amberlyst 16 (0.35-0.65 mm).

Πίνακας 3.6: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο PL σύμφωνα με τους Oktar et al. (1997) [10]

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
Power Law, PL A: ETOH, B: 2M1B=, 2M2B=, D: TAEΕ Καταλύτης: Amberlyst -15 $B + A \leftrightarrow D$ (Αντίδραση Αιθεροποίησης)	$r_1 = k_1 C_{2M1B}^{0.93}$ $r_2 = k_2 C_{2M2B}^{0.69}$	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol s}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ dr}$ $C \sim \text{mol L}^{-1}$ $k_1 = 17,34 \exp\left(-\frac{40700}{RT}\right)$ $k_2 = 5.60 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{73600}{RT}\right)$

3.3.1.7 Κινητική Bozga et al. (2008) [3]

Οι Bozga et al. (2008) [3] αξιολογούν δημοσιευμένα κινητικά μοντέλα για τη σύνθεση ΤΑΕΕ, προσαρμόζοντας τα πειραματικά τους δεδομένα στα μοντέλα LHHW που προτάθηκαν από τους Linnekoski et al. (1997) [24] & (1999) [25], τους Zhang et al. (1997) [26] (πλήρες και απλοποιημένο μοντέλο) & Oktar et al. (1999) [27]. Ο καταλύτης των πειραμάτων τους είναι Amberlyst 35 (ο οποίος χρησιμοποιείται και στη διεργασία των ΕΛΠΕ). Εξετάζουν επιπλέον φαινόμενα μεταφοράς μάζας και συμπεραίνουν πως για την εξεταζόμενη θερμοκρασία τα εξωτερικά φαινόμενα είναι αμελητέα για υψηλές παροχές ενώ τα ενδοσωματιδιακά μπορούν να επηρεάσουν τους ρυθμούς για μέγεθος καταλυτικών σωματιδίων > 1 mm. Οι εκφράσεις που προτείνουν οι Linnekoski et al (1997) [21] παρουσιάζουν την ακριβέστερη πρόβλεψη. Οι Bozga et al. κάνουν μάλιστα ορισμένες απλοποιήσεις στις εκφράσεις του ρυθμού και καταλήγουν πως ένα κινητικό μοντέλο τύπου Power Law δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σύγκριση με το απλοποιημένο μοντέλο. Το απλοποιημένο αυτό μοντέλο προέρχεται από άθροιση των ρυθμών για τις δύο αντιδράσεις αιθεροποίησης και προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων για λήψη νέων παραμέτρων. Τέλος, η εξάρτηση των K_{eq} λαμβάνεται από τους Kitchaiya & Datta [1] (Ενότητα 3.3.1.1) και οι παράμετροι Arrhenius για την κινητική σταθερά του Power Law μοντέλου εξάγονται με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων.

Πίνακας 3.7: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο PL (Bozga et al. (2008) [3])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
Power Law, PL A: ETOH, B: IA, D: TAEΕ Καταλύτης: Amberlyst -35 $B + A \leftrightarrow D$ (Αντίδραση Αιθεροποίησης)	$r_E = k (\alpha_A \alpha_B - \alpha_D / K_E)$	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k \sim \text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ dr}$ $k = 0.064897 \cdot \exp(-69334 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}])$

3.3.1.8 Κινητική Aiouache & Goto (2003) [19]

Οι Aiouache & Goto (2003) [19] μελετούν την κινητική της αιθεροποίησης της 2-μεθυλο-2-βουτανόλης (ΤΑΑ) παρουσία αιθανόλης, προς παραγωγή ΤΑΕΕ (Ενότητα 1.5.1, Αντίδραση (1.4)) σε καταλύτη Amberlyst-15. Το ενδιαφέρον της μελέτης αυτής εστιάζεται στην παράλληλη αντίδραση της αιθεροποίησης του ισοαμυλενίου 2M2B= παρουσία αιθανόλης. Τα μοντέλα που εξετάζονται είναι τόσο τα LHHW όσο και το PL, με προτιμότερο το μοντέλο LHHW. Προκύπτουν οι κινητικές σταθερές των αντιδράσεων όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Η σταθερά ισορροπίας δίνεται από την εξίσωση (3.21). Για τις σταθερές προσρόφησης αιθανόλης και νερού χρησιμοποιούνται οι εκφράσεις που προτείνουν οι Linnekoski et al. (1998) [49] (εξισώσεις (3.20)(3.19))

$$\ln K = -7.14 + 2686/T \quad (3.21)$$

Πίνακας 3.8: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο LHHW σύμφωνα με τους Aïouache & Goto (2003) [46]

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
LHHW & PL Καταλύτης: Amberlyst -15 $2M2B + ETOH \leftrightarrow TAE E$ (Αντίδραση Αιθεροποίησης)	$r = \frac{k_3 [a_{2M2B} a_{ETOH} - a_{TAE E} / K_3]}{(1 + K_{H_2O} a_{H_2O} + K_{ETOH} (a_{ETOH} + a_{TAA}))^c}$ $c=0$ PL model $c=2$ LHHW model	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k \sim \text{mol s}^{-1} (\text{mol H}^+)^{-1}$ LHHW $k = \exp(12.3 - \frac{74000}{RT})$ PL $k = \exp(21.5 - \frac{76600}{RT})$

3.3.1.9 Κινητική Boonthamtirawuti et al. (2009) [41]

Οι Boonthamtirawuti et al. (2009) [41] μελετούν επίσης την κινητική της αιθεροποίησης της 2-μεθυλο-2-βουτανόλης παρουσία αιθανόλης, προς παραγωγή ΤΑΕΕ σε πολλούς διαφορετικούς καταλύτες με καλύτερο τον Amberlyst-16. Το ενδιαφέρον της μελέτης αυτής εστιάζεται στην παράλληλη αντίδραση της αιθεροποίησης του ισοαμυλενίου 2M2B= παρουσία αιθανόλης. Τα μοντέλα που χρησιμοποιούνται είναι τα LHHW & PL με καλύτερη προσαρμογή πειραματικών δεδομένων στο LHHW μοντέλο. Ωστόσο, και τα δύο μοντέλα παρουσιάζουν καλή σύγκλιση. Η έκφραση ρυθμού ταυτίζεται με αυτήν που προτείνουν οι Aïouache & Goto (2003) [46]. Η κινητική σταθερά δίνεται από τις εξισώσεις (3.22)& (3.23) όπου $R=8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ και $k \sim \text{mol s}^{-1} (\text{mequiv. H}^+)^{-1}$. Η σταθερές προσρόφησης αιθανόλης και νερού δίνονται από τις (3.24) (3.25)

$$k = \exp(33.1 - \frac{103100}{RT}) \quad (3.22)$$

$$k = \exp(33 - \frac{123900}{RT}) \quad (3.23)$$

$$K_{ETOH} = \exp(-6.0 + \frac{2370}{T}) \quad (3.24)$$

$$K_{H_2O} = \exp(-2.24 + \frac{1179}{T}) \quad (3.25)$$

3.3.1.10 Κινητική Gonzalez et al. (2012) [20]

Οι Gonzalez et al. (2012) [20] μελετούν θεωρητικά και προσομοιώνουν την αιθεροποίηση και τον ισομερισμό των ισοαμυλενίων σε διεργασία καταλυτικής απόσταξης και καταλύτη Amberlyst-47. Λαμβάνουν υπόψη συνολικά έξι αντιδράσεις (αιθεροποίηση των 2M1B=, 2M2B=, 2M2P=, ισομερισμός του 2M1B= και διμερισμός των 2M1B=, 2M2B=). Αρχικά, για την περιγραφή του μηχανισμού των αντιδράσεων ενδιαφέροντος χρησιμοποιούν το μοντέλο που προτείνουν οι Linnekoski et al. (1997) [21]. Για την προσομοίωση της στήλης σε μορφή Non Equilibrium κάνουν τη θεώρηση ψευδομογενούς μηχανισμού. Για το LHHW, η σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων λαμβάνεται από τους από τους Kitchaiya & Datta [1] (Ενότητα 3.3.1.1). Η σταθερά προσρόφησης της αιθανόλης περιγράφεται από την

εξίσωση (3.26). Ο Πίνακας 3.9 περιλαμβάνει το κινητικό μοντέλο LHHW που αναφέρεται στη βιβλιογραφία των Gonzalez et al. (2012).

$$K_{\text{ΕΤΟΗ}} = 3.75 \cdot 10^{-3} \cdot \exp\left(\frac{2369,5}{RT}\right) \quad (3.26)$$

Πίνακας 3.9: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο LHHW (Gonzalez et al. (2012) [20])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
LHHW Μηχανισμός από Linnekoski et al. (1997) [21] A: ΕΤΟΗ, B: 2M1B=, 2M2B=, C: 2M2B=, D: ΤΑΕΕ Καταλύτης: Amberlyst -47		$R=8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}_{dr}$
$A + S \leftrightarrow A \cdot S$ (Προσρόφηση Αιθανόλης)	$r_E = \frac{k_{E1} [a_B a_A - a_D / K_E]}{(1 + K_A a_A)^2}$	$k_{E1} = 7.82 \cdot 10^{11} \exp\left(\frac{76800}{RT}\right)$
$B + S \leftrightarrow B \cdot S$ (Προσρόφηση ολεφινών)		
$A \cdot S + B \cdot S \leftrightarrow D \cdot S$ (Επιφανειακή Αντίδραση αιθεροποίησης)	$r_I = \frac{k_I [a_B - a_C / K_I]}{(1 + K_A a_A)}$	$k_{E2} = 1.72 \cdot 10^{14} \exp\left(\frac{95900}{RT}\right)$
$B \cdot S + S \leftrightarrow C \cdot S + S$ (Επιφανειακή Αντίδραση ισομερισμού)		
$D \cdot S \leftrightarrow D + S$ (Εκρόφηση Αιθέρα)		$k_I = 4.66 \cdot 10^{10} \exp\left(\frac{72900}{RT}\right)$
$C \cdot S \leftrightarrow C + S$ (Εκρόφηση Ισομερούς)		

3.3.1.11 Κινητική Zhao et al. (2015) [34]

Οι Zhao et al. (2015) [34] την αιθεροποίηση και τον ισομερισμό των ισοαμυλενίων σε καταλύτη NKC-9. Το κινητικό μοντέλο αφορούσε ψευδομογενή αντίδραση, και είναι τύπου Power Law. Λαμβάνεται επιπλέον υπόψη η μεταβολή του όγκου των συστατικών στο μοντέλο και η κινητική σταθερά προκύπτει με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων σε συνδυασμό με τη χρήση του αλγορίθμου NLS-GA. Οι συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται με το θερμοδυναμικό μοντέλο Wilson. Ο Πίνακας 3.10 περιλαμβάνει το προτεινόμενο κινητικό μοντέλο. Η μάζα του καταλύτη m_{cat} είναι μια ελεύθερη μεταβλητή.

Πίνακας 3.10: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο PL σύμφωνα με τους Zhao et al. (2015) [34]

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
Power Law, PL A: ΕΤΟΗ, B: 2M1B=, 2M2B=, C: 2M2B=, D: ΤΑΕΕ Καταλύτης: NKC-9		$R=8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1}_{dr}$
$B + A \leftrightarrow D$ (Αντίδραση αιθεροποίησης)	$r_{E1} = k_E (a_A a_B - a_D / K_E)$ $r_I = k_I (a_B - a_C / K_I)$	$k_{E1} = m_{\text{cat}} \exp\left(30.33 - \frac{78400}{RT}\right)$
$B \leftrightarrow C$ (Αντίδραση ισομερισμού)		
		$k_{E2} = m_{\text{cat}} \exp\left(27.61 - \frac{85100}{RT}\right)$
		$k_I = m_{\text{cat}} \exp\left(16.09 - \frac{59800}{RT}\right)$

3.3.1.12 Προτεινόμενη Κινητική

Για τις σταθερές ισορροπίας K_{eq} συναρτήσει θερμοκρασίας οι περισσότεροι πειραματιστές χρησιμοποιούν τις εξισώσεις που προτείνουν οι Kitchaiya & Datta (1995) [1]. Ωστόσο θα προτιμηθούν οι σταθερές ισορροπίας των Linnekoski et al. (1997) [21] για λόγους που αναλύονται παρακάτω. Σημειώνεται πως οι συσχετίσεις στη βιβλιογραφία δίνονται σε διαφορετική μορφή από αυτήν που απαιτεί το Aspen Plus και στον Πίνακα 3.11 παρουσιάζονται οι σταθερές και ύστερα από προσαρμογή των συσχετίσεων ώστε να έχουν τη γενική μορφή που αναφέρθηκε στην ενότητα 3.1.

Αναφορικά με τους μηχανισμούς των αντιδράσεων αιθεροποίησης και ισομερισμού σε ακρίβεια κυριαρχεί το μοντέλο LHHW, και ειδικότερα για τις C5 ολεφίνες αυτό που προτείνουν οι Linnekoski et al. (1997) [21], που θεωρεί ισοδύναμα ενεργειακά κέντρα καταλύτη με την επιφανειακή αντίδραση να είναι το καθοριστικό για τον ρυθμό στάδιο. Επιβεβαιώθηκε μάλιστα η επικράτεια του σε σύγκριση με άλλα προτεινόμενα μοντέλα στην έρευνα των Bozga et al. (2008) [3]. Αξίζει να σημειωθεί πως οι Linnekoski et al. προτείνουν σε μετέπειτα έρευνα τους (1999) ένα τροποποιημένο μοντέλο Eley Rideal που υπερέχει του LHHW μόνο για μικρούς λόγους αιθανόλη/ισοαμυλένια. Στην μονάδα των ΕΛΠΕ οι μικροί λόγοι ΕΤΟΗ/ΙΑ δεν εφαρμόζονται και άρα το μοντέλο LHHW είναι επαρκές. Τα αποτελέσματα των Bozga et al. (2008) στην συγκριτική μελέτη που έκαναν σε δημοσιευμένα μοντέλα, χρησιμοποιώντας καταλύτη Amberlyst-35 (όπως και της μονάδας ΕΛΠΕ) ανέδειξαν ως βέλτιστο μοντέλο το LHHW των Linnekoski et al. (1997). Πειραματιστές που προχωρούν σε προσομοίωση καταλυτικής στήλης με αντίδραση για την παραγωγή ΤΑΕΕ (Gonzalez et al. 2012 & 2014 [20]) συμφωνούν στην χρήση του μοντέλου LHHW των Linnekoski et al. (1997) [21] για τη θεωρητική περιγραφή των κινητικών. Συνεπώς, προτείνεται η χρήση του για τον αρχικό αντιδραστήρα που δεν υπάρχει ο προεπιλεγμένη κινητική στο Aspen Plus. Ωστόσο, η προσομοίωση θα διεξαχθεί τόσο με τις δοσμένες παραμέτρους όσο και με εκείνες που προτείνουν σε μετέπειτα έρευνά τους (1999) [136] όπου οι τυπικές αποκλίσεις είναι χαμηλότερες.

Αναφορικά με τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση υπάρχουν οι επιλογές 'Kinetic' και 'Equilibrium' στο Aspen Plus, απαιτώντας αντίστοιχα κινητικές παραμέτρους για το μοντέλο PL (C basis) στη μία περίπτωση και σταθερές ισορροπίας στην άλλη. Αναφορικά με την 'kinetic' προσέγγιση, στην παραπάνω βιβλιογραφία οι πειραματιστές που χρησιμοποιούν το μοντέλο Power Law για την αιθεροποίηση ισοαμυλενίων, έχουν περιγράψει την αντίδραση αιθεροποίησης στη γενική της μορφή $IA+ETOH \leftrightarrow TAEE$, παρέχοντας και τις αντίστοιχες παραμέτρους, με εξαίρεση τους (Linnekoski et al. (1997) [21], Zhang et al. (1997) [5] & Oktar et al. (1999)[10], Zhao et al. (2015) [34]). Από αυτούς, οι Linnekoski et al. (1997) [21], δίνουν δεδομένα μόνο για την E_a και όχι για τις k_i , οι Zhang et al. [5], παρέχουν εκφράσεις ρυθμού με βάση την ενεργότητα α των ισοαμυλενίων, ενώ οι Oktar et al. (1999) [10] παρέχουν μεν εκφράσεις με βάση τη συγκέντρωση C των αντιδρώντων, χρησιμοποιώντας δε την παρατηρούμενη τάξη αντίδρασης η οποία δεν μπορεί να οριστεί στην PL κινητική της στήλης. Επιπλέον, οι Zhao et al. (2015) [34] χρησιμοποιούν διαφορετικό είδος καταλύτη, NKC-9. Συνεπώς, για την 'Kinetic' χρήση του μοντέλου PL στην αιθεροποίηση των ΙΑ δεν υπάρχουν παράμετροι που να καλύπτουν τις προδιαγραφές. Συνεπώς αυτό συνιστά τη χρήση της "equilibrium" λειτουργίας της στήλης RD.

Πίνακας 3.11: Επιλεγμένα κινητικά μοντέλα και σταθερές, καθώς και σταθερές ισορροπίας αντίδρασης και προσρόφησης για την προσομοίωση στο Aspen Plus. Αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερισμού ισοαμυλενίων.

Αντίδραση	Βιβλιογραφία για έκφραση ρυθμού	Βιβλιογραφία για σταθερά ισορροπίας και προσρόφησης
2M1B=+ETOH \leftrightarrow TAE (1.1)	<p>Linnekoski et al. (1997) [21] & (1999) [136] $R=8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}\text{dr}$</p> $r_E = \frac{k_E [a_B a_A - a_D / K_E]}{(1 + K_A a_A)^2}$ $k_E = 7.74 \exp(-76800 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}]) \text{ [24]}$ $k_E = 0.81 \exp(-\frac{87000}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}]) \text{ [25]}$	<p>Linnekoski et al. (1997) [21] Boonthamtirawuti et al. (2003) [41]</p> $K_{eq} = \exp[\frac{34500}{RT} - \frac{80.1}{R} \frac{1}{T}]$ $K_{ETOH} = \exp(-6 + \frac{2370}{T})$ <p>Aspen</p> $\ln(K_{eq}) = 79.0788 + \frac{1755.469}{T} - 15.4588 \cdot \ln T + 0.0248 \cdot T$ $\ln(\frac{1}{K_{eq}}) = -32.683 - \frac{2776.7}{T} + 7.088 \cdot \ln T - 0.0089 \cdot T$ $\ln(K_{ETOH}) = 84.55 + \frac{0.00232}{T} - 15.872 \cdot \ln T + 0.0262 \cdot T$
2M1B=+ETOH \leftrightarrow TAE (1.2)	$r_E = \frac{k_{E1} [a_B a_A - a_D / K_E]}{(1 + K_A a_A)^2}$ $k_E = 2.27 \exp(-95900 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}]) \text{ [24]}$ $k_E = 0.38 \exp(-\frac{107000}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}]) \text{ [25]}$	$K_{eq} = \exp[\frac{27000}{RT} - \frac{76.5}{R} \frac{1}{T}]$ $K_{ETOH} = \exp(-6 + \frac{2370}{T})$ <p>Aspen</p> $\ln(K_{eq}) = 65.4982 + \frac{1012.796}{T} - 12.7312 \cdot \ln T + 0.0179 \cdot T$ $\ln(\frac{1}{K_{eq}}) = -45.46 - \frac{1491.7}{T} + 9.175 \cdot \ln T - 0.012 \cdot T$ $\ln(K_{ETOH}) = 84.55 + \frac{0.00232}{T} - 15.872 \cdot \ln T + 0.0262 \cdot T$
2M1B= \leftrightarrow 2M2B= (1.3)	$r_I = \frac{k_I [a_B - a_C / K_I]}{(1 + K_A a_A)}$ $k_I = 1.78 \exp(-72900 \cdot \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}]) \text{ [24]}$ $k_I = 0.17 \exp(-\frac{76000}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}]) \text{ [25]}$	$K_I = K_{E1} / K_{E2}$ $K_{ETOH} = \exp(-6 + \frac{2370}{T})$ <p>Aspen</p> $\ln(K_{eq}) = 32.84 + \frac{94.35}{T} - 5.67 \cdot \ln T + 0.00769 \cdot T$ $\ln(\frac{1}{K_{eq}}) = -7.326 - \frac{644.76}{T} + 1.293 \cdot \ln T - 0.0016 \cdot T$ $\ln(K_{ETOH}) = 84.55 + \frac{0.00232}{T} - 15.872 \cdot \ln T + 0.0262 \cdot T$

3.3.1.12.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a

Ακολουθεί συγκριτική μελέτη των E_a για τον μηχανισμό LHHW που είναι ο μηχανισμός ενδιαφέροντος. Για τις αντιδράσεις αιθεροποίησης οι Linnekoski et al. (1997) [21] συνέκριναν τις τιμές των $E_{a,LHHW}$ με τις E_a των Kitchaiya & Datta (1995a) [1] που μελετούν την παραγωγή τριτοταγούς εξυλαιθέρα, λόγω έλλειψης άλλων δεδομένων έως τότε. Οι Linnekoski et al. στην έκφραση της σταθεράς k αναφέρονται στην φαινόμενη $E_{a,apparent}$ ενώ η πραγματική υπολογίζεται μέσω της $E_{a,apparent}$ και των ενθαλπών προσρόφησης των ισοαμυλενίων και της αιθανόλης. Η προσέγγιση τους κρίνεται ικανοποιητική. Αργότερα, οι Linnekoski et al. επαναλαμβάνουν τις μετρήσεις τους και τις προσαρμόζουν

στο πρότυπο LHHW δίνοντας παρατηρούμενες τιμές $E_{a,apparent}$ με μικρότερη τυπική απόκλιση STD. Σε σύγκριση των $E_{a,true}$ μεταξύ των Zhang et al.(1997) και Linnekoski et al. (1997) οι διαφορές είναι σημαντικές για το LHHW. Οι διαφορές πιθανώς να οφείλονται σε διαφορετικές υποθέσεις προσρόφησης για τον μηχανισμό LHHW. Σύμφωνα με τους Linnekoski et al. (1997) [21] η μεταφορά μάζας στο εσωτερικό των πόρων μπορεί να αμεληθεί εάν χρησιμοποιηθεί το μέσο μέγεθος σωματιδίων του καταλύτη Amberlyst 16 (0.35-0.65 mm). Στην μονάδα των ΕΛΠΕ ο καταλύτης του 1^{ου} αντιδραστήρα K-4901 είναι Amberlyst-35 με μέσο μέγεθος σωματιδίων 0.7-0.65 mm.

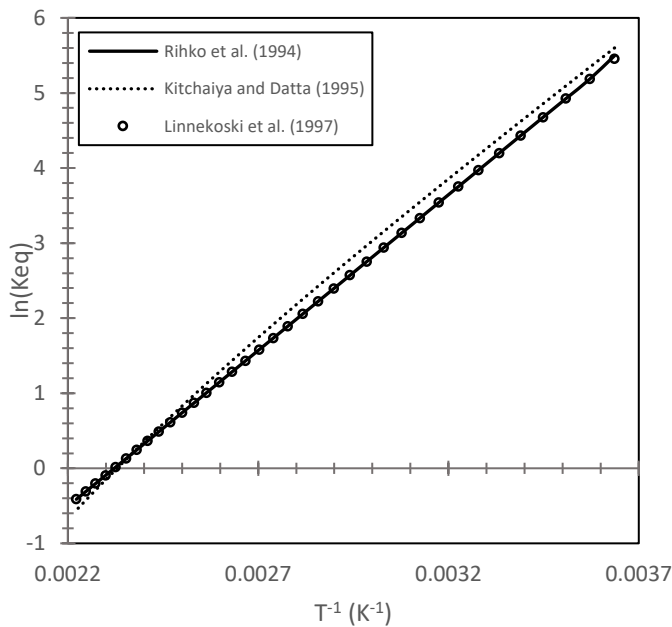
Για την αιθεροποίηση του 2M2B= Αiouache et al. (2003) στην έρευνα τους για ταυτόχρονη αιθεροποίηση και αφυδάτωση TAA καθώς και αιθεροποίηση του ισοαμυλενίου 2M2B=, λαμβάνουν υπόψη τη σταθερά προσρόφησης της TAA στις κινητικές τους και αυτό εξηγεί τη διαφορά με την αντίστοιχη E_a των Linnekoski et al. (1998). Οι Boonthamtirawuti et al. (2009) [41] που ερεύνησαν το ίδιο σύστημα αντιδράσεων χρησιμοποιούν το μοντέλο LHHW με τις ίδιες υποθέσεις που κάνουν οι Linnekoski et al. με τη διαφορά πως συμπεριλαμβάνουν στην έκφραση τη σταθερά προσρόφησης του νερού. Η $E_{a,πραγματική}$ συγκρινόμενη με τις αντίστοιχες E_a σε όμοιους καταλύτες συγκλίνει αποδεκτά. Συνολικά επιλέγονται οι κινητικές παράμετροι των Linnekoski et al. επειδή οι ερευνητές στην πλειονότητα τους συμφωνούν πως το LHHW που προτείνουν οι τελευταίοι είναι το πιο αντιπροσωπευτικό. Δοκιμάζονται τόσο οι παράμετροι του 1997 [21] όσο και του 1999 [136].

Πίνακας 3.12: Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (~ KJ/mol) αντίδρασης αιθεροποίησης και ισομερισμού των ισοαμυλενίων από διαφορετικές πηγές.

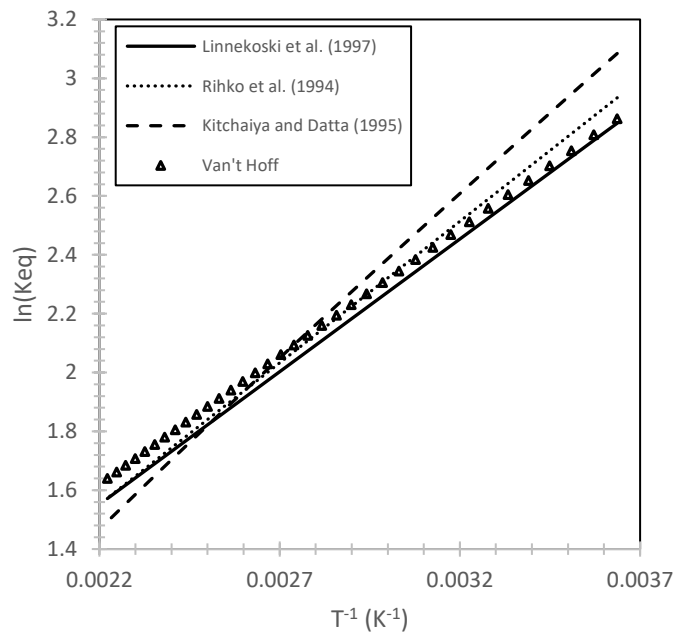
Αντίδραση	E_a (~KJ/mol)	Καταλύτης	Μέγεθος Σωματιδίων	Βιβλιογραφία
2M1B=+ΕΤΟΗ ↔ ΤΑΕΕ (1.1) <i>(ΕΛ.ΠΕ, K4901 : Amberlyst-35 Μέγεθος σωματιδίων: 0.7-0.95 mm Ενεργότητα: >5.2 eq H⁺ /kg)</i>	<i>LHHW</i>			
	54.9 (πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.8 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.75 mm	Zhang et al. (1997) [5],
	90 (πραγματική) 76.8 (φαινόμενη)	Amberlyst™ 16 4.4 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.35- 0.65 mm	Linnekoski et al. (1997)[21]
	87 (πραγματική)	Amberlyst™ 16 4.4 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.3- 0.6 mm	Linnekoski et al. (1999)[21]
2M2B=+ΕΤΟΗ ↔ ΤΑΕΕ (1.2)	<i>LHHW</i>			
	58.8 (πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.8 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.75 mm	Zhang et al. (1997)[5]
	108 (πραγματική) 95.9 (φαινόμενη)	Amberlyst™ 16 4.4 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.35- 0.65 mm	Linnekoski et al. (1997)[21]
	117.7 (πραγματική) 88.6 (φαινόμενη)	Amberlyst™ 16 4.4 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	<0.65 mm	Linnekoski et al. (1998) [49]
	107 (φαινόμενη)	Amberlyst™ 16 4.4 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.3- 0.6 mm	Linnekoski et al. (1999) [136]
	74 (πραγματική) 103.1 (πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.9 mol H ⁺ /kg Amberlyst™ 16 5 mequiv H ⁺ /kg _{dry cat}	<0.44 mm <0.55 mm	Aiouache et al. (2003) [46] Boonthamtirawuti et al. (2009) [41]
2M1B= ↔ 2M2B= (1.3)	<i>LHHW</i>			
	76.6	–	–	Pavlova et al. (1986) (παραγωγήTAME) [28]
	64.5 (πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.8 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.75 mm	Zhang et al. (1997)
	82 (πραγματική) 72.9 (φαινόμενη)	Amberlyst™ 16 4.4 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.35- 0.65 mm	Linnekoski et al. (1997)
76 (φαινόμενη)	Amberlyst™ 16 4.4 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.3- 0.6 mm	Linnekoski et al. (1999)	

3.3.1.12.2 Σταθερές Ισορροπίας Αντίδρασης

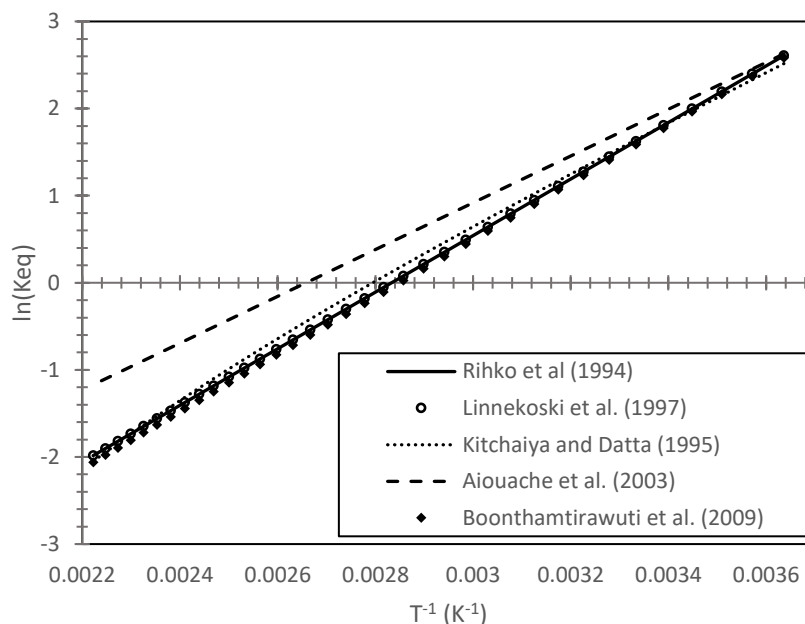
Για τις σταθερές ισορροπίας αντίδρασης K_{eq} , διατίθενται δεδομένα από Rihko et al. (1994)[4], από τους Kitchaiya and Datta (1995) [1] και από τους Linnekoski et al. (1997) [21]. Για την αντίδραση αιθεροποίησης του 2M2B= διατίθεται επιπλέον σταθερές από τους Aïouache et al. (2003) [46] & Boonthamtirawuti et al. (2009) [41] και για την αντίδραση ισομερισμού του 2M1B= υπολογίζεται επιπλέον η σταθερά από τη σχέση Van't Hoff. Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 3.2, Σχήμα 3.3 & Σχήμα 3.4) απεικονίζεται η σχέση $\ln K_{eq} = f(1/T)$ δοσμένη από τους πειραματιστές. Παρατηρείται πως τα αποτελέσματα είναι όμοια μεταξύ των Rihko et al. & Linnekoski et al. ενώ οι σταθερές των Zhang et al. (1997) [5] αποκλίνουν ελαφρώς. Για την περίπτωση της αιθεροποίησης του 2M2B= έντονη απόκλιση παρουσιάζεται και από τους Aïouache et al. (2003) [46]. Επιλέγονται οι συσχετίσεις που προτείνουν οι Linnekoski et al. (1997) [21], καθώς επιλέγεται και η κινητική που προτείνουν και καθώς η σταθερά τους για τον ισομερισμό συγκλίνει έντονα με αυτήν που προβλέπει η Van't Hoff.



Σχήμα 3.2: Διάγραμμα $\ln(K_{eq}) = f(1/T)$ για την αντίδραση αιθεροποίησης του 2M1B=. Δεδομένα από τους Rihko et al. (1994) [4], Zhang et al. (1997) [5] & Linnekoski et al. (1997) [21]



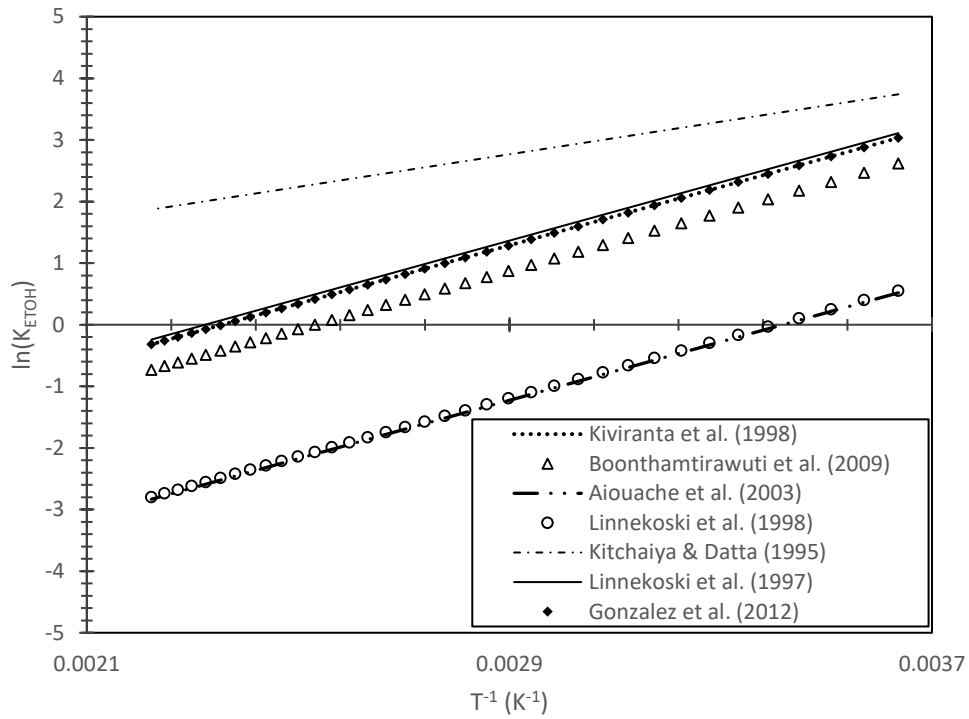
Σχήμα 3.3: Διάγραμμα $\ln(K_{eq}) = f(1/T)$ για την αντίδραση ισομερισμού του 2M1B=. Δεδομένα από τους Rihko et al. (1994) [4], Zhang et al. (1997) [5] & Linnekoski et al. (1997) [21]



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα $\ln(K_{eq}) = f(1/T)$ για την αντίδραση αιθεροποίησης του $2M2B=$. Δεδομένα από τους Rihko et al. (1994) [4], Zhang et al. (1997) [5] & Linnekoski et al. (1997)[21], Aiouache et al. (2003) [46] & Boonthamtirawuti et al. (2009) [41].

3.3.1.12.3 Σταθερά Προσρόφησης Αιθανόλης

Για τη σταθερά προσρόφησης της αιθανόλης $K_{ΕΤΟΗ}$ διατίθενται συσχετίσεις για το μοντέλο LHHW από τους Kitchaiya & Datta. (1997) [5], Linnekoski et al. (1997) [21], Linnekoski et al. (1998) [49], Kiviranta et al. (1998) [8], Aiouache et al. (2003) [46], Boonthamtirawuti et al. (2009) [41] & Gonzalez et al. (2012) [20]. Στο Σχήμα 3.5 εμφανίζονται οι $K_{ΕΤΟΗ}$ συναρτήσε της θερμοκρασίας. Οι τιμές των Aiouache et al. (2003) [46], & Linnekoski et al. (1998) [49] συμπίπτουν επειδή οι πρώτοι χρησιμοποιούν τις συσχετίσεις των δεύτερων προσαρμοσμένες σε άλλη μορφή. Όμοια αποτελέσματα δίνουν οι Linnekoski et al. (1997) [21], οι Kiviranta et al. (1998) [8], οι Gonzalez et al. (2012) [20] και κατά προσέγγιση οι Boonthamtirawuti et al. (2009) [41]. Σημειώνεται πως από αυτούς οι Kiviranta et al. μελετούν την παραγωγή DEE ενώ οι Boonthamtirawuti et al. την ταυτόχρονη αιθεροποίηση και αφυδάτωση της TAA. Οι Linnekoski et al. χρησιμοποιούν την ίδια $\Delta H_{ΕΤΟΗ}$ στις έρευνες των 1997 [21] και 1998 [49] και προσαρμόζουν τον προεκθετικό παράγοντα στα εκάστοτε δεδομένα, που δικαιολογεί και τις μεταξύ τους διαφορές. Σε μετέπειτα έρευνα τους (1999) [136] χρησιμοποιούν τη συσχέτιση που προτείνουν οι Zhang et al. (1997) [5]. Για ύπαρξη συνοχής στη προσομοίωση της διεργασίας απαιτείται η χρήση μιας σταθεράς ισορροπίας. Επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί η σταθερά των Boonthamtirawuti et al. (2009) [41] [29]. Η επιλογή προκύπτει μέσω δοκιμών στην προσομοίωση όπως παρουσιάζεται σε ακόλουθη ενότητα 4.1.3.1.1.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα $\ln(K_{\text{ETOH}}) = f(1/T)$ για τη σταθερά προσρόφησης αιθανόλης. Δεδομένα από τους Kiviranta et al. (1998) [8] [25], Boonthamtirawuti et al (2009) [41], Aiouache et al. (2003) [46], Linnekoski et al. (1998) [49], Kitchaiya & Datta (1997) [5], Linnekoski et al. (1997)[21] & Gonzalez et al. (2012)[20]

3.3.2 Αντίδραση Αιθεροποίησης του ισοβουτυλενίου (Παραγωγή ΕΤΒΕ)

Για την αντίδραση αιθεροποίησης του ισοβουτυλενίου επιλέγονται εξ αρχής τα κινητικά δεδομένα από παλαιότερη διπλωματική εργασία όπου είχε πραγματοποιηθεί ενδελεχής βιβλιογραφική ανασκόπηση των κινητικών. Η διερεύνηση των κινητικών για την παραγωγή του ΕΤΒΕ ξεφεύγει από το αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας και συνεπώς χρησιμοποιείται η κινητική του Πίνακα 3.13. Συγκεκριμένα, ο μηχανισμός είναι ο ο μηχανισμός LHHW που προτείνουν οι Zhang et al. (1997) [5], ο προεκθετικός παράγοντας προκύπτει μέσω προσαρμογής από τη Λυδία Μάνου [9]. Η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης δίνεται επίσης από τους Zhang et al. (1997) [5] ενώ για την σταθερά προσρόφησης της αιθανόλης ισχύουν όσα αναφέρονται στην Ενότητα 3.3.1.12.3.

Πίνακας 3.13: Επιλεγμένο κινητικό μοντέλο και κινητικές σταθερές, καθώς και σταθερές ισορροπίας αντίδρασης και προσρόφησης για την προσομοίωση στο Aspen Plus. Αντίδραση αιθεροποίησης ισοβουτυλενίου..

Αντίδραση	Βιβλιογραφία για έκφραση ρυθμού	Βιβλιογραφία για σταθερά ισορροπίας και προσρόφησης
iC4=+ΕΤΟΗ ↔ ΕΤΒΕ (1.5)	<p>Λυδία Μάνου [9] Zhang et al. (1997) [5]</p> <p>$R=8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}\text{dr}$</p> <p>$r = \frac{k\alpha_{\text{ΕΤΟΗ}}^2 [a_{\text{IB}} - a_{\text{ΕΤΒΕ}} / (K_{\text{eq}} \cdot a_{\text{ΕΤΟΗ}})]}{(1 + K_{\text{ΕΤΟΗ}} a_{\text{ΕΤΟΗ}})^3}$</p> <p>$k = 10^{17} \exp(-\frac{60400}{RT})$</p>	<p>Λυδία Μάνου [9] Boonthamtirawuti et al. (2003) [41]</p> <p>$\ln K_{\text{eq}} = -7.979 + \frac{3850}{T}$</p> <p>$K_{\text{ΕΤΟΗ}} = \exp(-6 + \frac{2370}{T})$</p> <p>Aspen</p> <p>$\ln K_{\text{eq}} = -7.979 + \frac{3850}{T}$</p> <p>$\ln(\frac{1}{K_{\text{eq}}}) = -5.55 - \frac{3462.85}{T} + 2.327 \cdot \ln T - 0.003 \cdot T$</p> <p>$\ln(K_{\text{ΕΤΟΗ}}) = 84.55 + \frac{0.00232}{T} - 15.872 \cdot \ln T + 0.0262 \cdot T$</p>

3.3.3 Αντιδράσεις Αιθεροποίησης & Ισομερισμού C6 δραστικών ολεφινών (Παραγωγή ΤΗΕΕ)

3.3.3.1 Κινητική Zhang et al. (1997) [26]

Οι Zhang et al. (1997) [5] αναπτύσσουν το μοντέλο LHHW για την αντίδραση αιθεροποίησης και ισομερισμού των τριτοταγών C6 δραστικών ολεφινών σε καταλύτη Amberlyst-15 όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 3.3.1.2. Ο Πίνακας 3.14 περιέχει την περιγραφή των μηχανισμών LHHW και PL σύμφωνα με τις θεωρήσεις που προαναφέρονται για τις αντίστοιχες αντιδράσεις των ισοαμυλενίων με την αιθανόλη. Για τη σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων χρησιμοποιούνται οι περιγραφόμενες στις εξισώσεις (3.27)–(3.31). Επιλέγεται να παρουσιασθούν μόνο οι σταθερές των επιλεγμένων για την προσομοίωση αντιδράσεων. Οι δείκτες συμβολίζουν την ολεφίνη της αντίδρασης αιθεροποίησης. Η σταθερά προσρόφησης αιθανόλης δίνεται από την εξίσωση (3.11)

$$\ln K_{2M1P=} = -71.4519 + \frac{7149.74}{T} + 11.0547 \cdot \ln T - 0.04006 \cdot T + 38.979E-06T^2 - 3.6812E-08T^3 \Leftrightarrow$$

$$\ln K_{2M1P=} = 158.97 + \frac{376.63}{T} - 28.6775 \cdot \ln T + 0.0310 \cdot T \text{ και} \quad (3.27)$$

$$\ln \frac{1}{K_{2M1P=}} = -163.4 + \frac{194.39}{T} + 28.919 \cdot \ln T - 0.027 \cdot T$$

$$\ln K_{2M2P=} = -84.4308 + \frac{6870.67}{T} + 13.0318 \cdot \ln T - 0.03783 \cdot T + 33.181E-06T^2 - 3.6812E-08T^3 \Leftrightarrow$$

$$\ln K_{2M2P=} = 143,1 - \frac{59,09253}{T} - 25.8511 \cdot \ln T + 0.0271 \cdot T \text{ και} \quad (3.28)$$

$$\ln \frac{1}{K_{2M2P=}} = -138.8 - \frac{68.72}{T} + 25.12 \cdot \ln T - 0.026 \cdot T$$

$$\ln K_{CIS3M2P=} = -72.1147 + \frac{5433.52}{T} + 11.4115 \cdot \ln T - 0.03462 \cdot T + 31.287E-06T^2 - 3.2044E-08T^3 \Leftrightarrow$$

$$\ln K_{CIS3M2P=} = 79.80 + \frac{732.4}{T} - 14.5059 \cdot \ln T + 0.0105 \cdot T \text{ και} \quad (3.29)$$

$$\ln \frac{1}{K_{CIS3M2P=}} = 76.13 - \frac{5360.9}{T} - 12.11 \cdot \ln T + 0.027 \cdot T$$

$$\ln K_{T3M2P=} = -85.5225 + \frac{5730.14}{T} + 13.6057 \cdot \ln T - 0.03808 \cdot T + 32.520E-06T^2 - 3.1902E-08T^3 \Leftrightarrow$$

$$\ln K_{T3M2P=} = 30.63 + \frac{2152.9}{T} - 6.3139 \cdot \ln T + 0.0001 \cdot T \text{ και} \quad (3.30)$$

$$\ln \frac{1}{K_{T3M2P=}} = -28.23 - \frac{2220.9}{T} + 6.022 \cdot \ln T + 0.0001 \cdot T$$

$$\ln K_{2E1B=} = -75.2419 + \frac{6296.29}{T} + 12.2972 \cdot \ln T - 0.04153 \cdot T + 37.941E-06T^2 - 3.5474E-08T^3 \Leftrightarrow$$

$$\ln K_{2E1B=} = 133.7634 + \frac{50.6655}{T} - 23.6501 \cdot \ln T + 0.02288 \cdot T \text{ και} \quad (3.31)$$

$$\ln \frac{1}{K_{2E1B=}} = -134.3 + \frac{42.994}{T} + 23.64 \cdot \ln T - 0.022 \cdot T$$

Πίνακας 3.14: Μηχανισμός αντιδράσεων αιθεροποίησης και ισομερισμού των C6 δραστικών ολεφινών για τα μοντέλα LHHW & PL (Zhang et al. (1997) [5])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
<p>LHHW Μηχανισμός A: ETOH B: 2M1P=, 2M2P=, 23DM2B=, 23DM1B=, CIS3M2P=, T3M2P=, 2E1B=, C: 2M2P=, CIS3M2P=, T3M2P=, 23DM2B= D: THEE Καταλύτης: Amberlyst -15</p> <p>A + S ↔ A·S (Προσρόφηση Αιθανόλης) B + S ↔ B·S (Προσρόφηση ολεφινών) 2A·S + B·S ↔ D·S + A·S + S (Επιφανειακή Αντίδραση αιθεροποίησης) B·S + S ↔ C·S + S (Επιφανειακή Αντίδραση ισομερισμού) D·S ↔ D + S (Εκρόφηση Αιθέρα) C·S ↔ C + S (Εκρόφηση Ισομερούς)</p>	$r_E = \frac{k_E a_A^2 [a_B - a_D / (K_E a_A)]}{(1 + K_A a_A)^3}$ $r_I = \frac{k_I (a_B - \frac{a_C}{K_I})}{(1 + K_A a_A)^2}$	<p>$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ dry cat.}$</p> <p>$K_{E,2M1P} = 0.297 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{56100}{RT})$ $K_{E,2M2P} = 13.485 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{70100}{RT})$ $K_{I,2M1P} = 0.208 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{66600}{RT})$ $K_{E,23DM1B} = 1.417 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{62500}{RT})$ $K_{E,23DM2B} = 1.005 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{65400}{RT})$ $K_{I,23DM1B} = 0.606 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{70800}{RT})$ $K_{E,2E1B} = 0.741 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{59200}{RT})$ $K_{I1,2E1B} = 0.715 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{71400}{RT})$ $K_{I2,2E1B} = 1.01 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{69700}{RT})$ $K_{E,C3M2P} = 0.188 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{58900}{RT})$ $K_{E,T3M2P} = 0.343 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{60100}{RT})$ $K_{I,C3M2P} = 0.322 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{69400}{RT})$</p>
<p>Power Law, PL A: ETOH, B: 2M1B=, 2M2B=, C: 2M2B=, D: TAEE Καταλύτης Amberlyst -15</p> <p>A+B ↔ D (Αντίδραση αιθεροποίησης) B ↔ C (Αντίδραση ισομερισμού)</p>	$r_E \approx K_E \left(\frac{a_B}{a_A} - \frac{a_D}{K_E a_A^2} \right)$ $r_I \approx K_I \left(\frac{a_B}{a_A^2} - \frac{a_C}{K_I a_A^2} \right)$	<p>$K_{E,2M1P} = 2.62 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{86900}{RT})$ $K_{E,2M2P} = 119 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{100900}{RT})$ $K_{I,2M1P} = 1.25 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{87100}{RT})$ $K_{E,23DM1B} = 12.5 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{93200}{RT})$ $K_{E,23DM2B} = 8.87 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{96200}{RT})$ $K_{I,23DM1B} = 3.63 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{91300}{RT})$ $K_{E,2E1B} = 6.54 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{89900}{RT})$ $K_{I1,2E1B} = 3.05 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{91900}{RT})$ $K_{I2,2E1B} = 4.32 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{90200}{RT})$ $K_{E,C3M2P} = 1.66 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{89600}{RT})$ $K_{E,T3M2P} = 0.303 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{90900}{RT})$ $K_{I,C3M2P} = 1.38 \cdot 10^{12} \exp(-\frac{89900}{RT})$</p>

3.3.3.2 Κινητική Gonzalez et al. (2012) [20]

Οι Gonzalez et al. (2012) [20] πέραν της αιθεροποίησης και ισομερισμού των ισοαμυλενίων (Ενότητα 3.3.1.10) μελετούν και την αιθεροποίηση της C6 δραστικής ολεφίνης 2M2P= υιοθετώντας για ακόμη μια φορά τον μηχανισμό LHHW που προτείνουν οι Linnekoski et al. (1997) [21]. Η προσομοίωση γίνεται με χρήση του ψευδομογενούς μηχανισμού όπως προαναφέρθηκε. Για το LHHW, η σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων λαμβάνεται από τους Zhang et al. (1997) [5] (εξίσωση (3.28)). Η σταθερά προσρόφησης της αιθανόλης περιγράφεται από την εξίσωση (3.26). Ο Πίνακας 3.15 περιλαμβάνει το προτεινόμενο κινητικό μοντέλο LHHW για το 2M2P=.

Πίνακας 3.15: Μηχανισμός Αντίδρασης για το μοντέλο LHHW (Gonzalez et al. (2012) [20])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
LHHW Μηχανισμός από Linnekoski et al. (1997) [21] A: ETOH , B: 2M2P=, D: THEE Καταλύτης : Amberlyst -47		$R=8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1} \text{ dr}$
A + S \leftrightarrow A · S (Προσρόφηση Αιθανόλης) B + S \leftrightarrow B · S (Προσρόφηση Ολεφινών) A·S + B·S \leftrightarrow D·S (Επιφανειακή Αντίδραση αιθεροποίησης) D·S \leftrightarrow D+ S (Εκρόφηση Αιθέρα)	$r_E = \frac{k_{E1} [a_B a_A - a_D / K_E]}{(1 + K_A a_A)^2}$	$k_E = 1.42 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{108700}{RT}\right)$

3.3.3.3 Προτεινόμενη Κινητική

Για την αιθεροποίηση των C6 δραστικών ολεφινών δε διατίθενται πολλά βιβλιογραφικά δεδομένα. Συνεπώς χρησιμοποιούνται τα μόνα διαθέσιμα για όλες τις εξεταζόμενες ολεφίνες (Zhang et al. (1997) [5]). Σε ακρίβεια κυριαρχεί το μοντέλο LHHW το οποίο χρησιμοποιείται για τους αντιδραστήρες PR και FR. Αναφορικά με τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση υπάρχουν οι επιλογές ‘Kinetic’ και ‘Equilibrium’ στο Aspen Plus, απαιτώντας αντίστοιχα κινητικές παραμέτρους για το μοντέλο PL (C basis) Οι Zhang et al., παρέχουν εκφράσεις ρυθμού για Power Law με βάση την ενεργότητα α των ισοαμλενίων οπότε δεν είναι κατάλληλες για χρήση στην RD. Συνεπώς, αυτό συνιστά επίσης τη χρήση της “Equilibrium» λειτουργία της στήλης. Το επιλεγμένο μοντέλο εικονίζεται στον Πίνακα 3.15.

3.3.3.3.1 Ενέργεια Ενεργοποίησης, E_a

Μόνο για την αντίδραση αιθεροποίησης του 2MP2= διατίθενται παραπάνω του ενός πειραματικά δεδομένα από τους Gonzalez et al. (2012) [20] για το μοντέλο LHHW. Οι ερευνητές χρησιμοποιούν το κινητικό μοντέλο των Zhang et al. (1997) [5] για τη σύνθεση του THEE και δίνουν φαινόμενη E_a που διαφέρει εμφανώς. Θα χρησιμοποιηθούν οι παράμετροι των Zhang et al. (1997) [5] οι οποίοι μελετούν ενδελεχώς το σύστημα των αντιδράσεων αιθεροποίησης και ισομερισμού των τριτοταγών ολεφινών.

Πίνακας 3.16: Ενέργεια ενεργοποίησης E_a (~ KJ/mol) αντίδρασης αιθεροποίησης των C6 δραστικών ολεφινών για το μοντέλο LHHW.

Αντίδραση	E _a (KJ/mol)	Καταλύτης	Μέγεθος Σωματιδίων	Βιβλιογραφία
2M1P= + ETOH \leftrightarrow THEE (1.6)	56.1 (πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.8 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.75 mm	Zhang et al. (1997) [5]
2M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE(1.7)	70.1 (πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.8 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.75 mm	Zhang et al. (1997) [5]
	108.7 (φαινόμενη)	Amberlyst™ 47 1.67 equiv H ⁺ /L (όμοιο με Amberlyst™ 15)	–	Gonzalez et al. (2012) [20]
CIS3M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE (1.12)	60.1 πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.8 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.75 mm	Zhang et al. (1997) [5]
T3M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE (1.13)	69.7 (πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.8 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.75 mm	Zhang et al. (1997) [5]
2E1B= + ETOH \leftrightarrow THEE(1.14)	69.7 (πραγματική)	Amberlyst™ 15 4.8 mequiv H ⁺ /g _{dry cat}	0.75 mm	Zhang et al. (1997) [5]

3.3.3.3.2 Σταθερές Ισορροπίας Αντίδρασης

Για τις σταθερές ισορροπίας διατίθενται πειραματικά δεδομένα μόνο από τους Zhang et al. (1997) [5] τα οποία προσαρμόζονται ώστε να χρησιμοποιηθούν στη μορφή που απαιτεί το Aspen όπως εμφανίζονται στις εξισώσεις (3.27)–(3.31).

3.3.4 Αντίδραση Ενυδάτωσης Ισοαμυλενίων (Παραγωγή TAA)

3.3.4.1 Κινητική Delion et al. (1987 [30])

Οι Delion et al. (1987) [137] μελετούν θερμοδυναμικά και κινητικά την ενυδάτωση των ισοαμυλενίων ξεχωριστά, προσαρμόζοντας τα πειραματικά τους δεδομένα σε μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης (εκθετικού τύπου, PL) σε καταλύτη Amberlyst-15 και με χρήση διαλύτη ακετόνης, για αύξηση της απόδοσης και της ομογένειας του αντιδρώντος συστήματος. Οι ερευνητές λαμβάνουν υπόψη και τον ισομερισμό των ισοαμυλενίων και εξήγαγαν αποτελέσματα κινητικών $k=f(T)$ και θερμοδυναμικών σταθερών $K=f(T)$ συναρτήσεων της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση της K από τη θερμοκρασία για την ενυδάτωση των 2M1B= & 2M2B= αποτυπώνονται στις εξισώσεις (3.32) & (3.33) αντίστοιχα. Το κινητικό μοντέλο παρουσιάζει καλή σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα ενώ οι θερμοδυναμικές σταθερές συγκρίνονται με τις προβλεπόμενες από θερμοδυναμικά δεδομένα και από το μοντέλο Unifac. Οι αποκλίσεις είναι αισθητές και δεν δικαιολογούνται μόνο από τη χρήση του μοντέλου Unifac για τη θεωρητική πρόβλεψη των σταθερών, αλλά πιθανώς από την ισομερίωση των ισοαμυλενίων που επηρεάζει τους λόγους TAA/IA.

$$\ln K_{2M1B=} = -11.92 + \frac{4959.9}{T} + 0.116 \cdot \ln T - 0.0003 \cdot T \quad (3.32)$$

$$\ln K_{2M2B=} = -11.67 + \frac{3720.3}{T} \quad (3.33)$$

3.3.4.2 Κινητική Gonzalez et al (1997) [31]

Οι Gonzalez et al (1997) [20] εξετάζουν την ενυδάτωση του ισοαμυλενίου 2M2B προς παραγωγή TAA. Η αντίδραση παρουσιάζει μεγάλη ομοιότητα με τις αντιδράσεις αιθεροποίησης που είχαν εξετασθεί έως τότε, όπως για MTBE, TAME, ETBE. Οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες, παράγουν ένα σταθερό τριτοταγές καρβονιόν και τα πολικά συστατικά (H₂O και ETOH) προσροφώνται περισσότερο στον όξινο καταλύτη. Συνεπώς, ο μηχανισμός παραγωγής TAA προσομοιάζει τους μέχρι τώρα εξεταζόμενους μηχανισμούς παραγωγής αιθέρων. Το πρόβλημα στην περίπτωση της TAA είναι η μερική μη αναμιξιμότητα των αντιδρώντων και η ο ισχυρός υδροφιλικός χαρακτήρας του καταλύτη. Στην μελέτη αυτή, εξετάζονται και τα 3 κινητικά μοντέλα με υποπεριπτώσεις του προτύπου LHHW, καθώς και ένα τροποποιημένο εμπειρικό μοντέλο LHHW. Το μοντέλο LHHW υποθέτει προσρόφηση H₂O και IA σε δυο διαφορετικά ενεργά κέντρα. Οι υποπεριπτώσεις LHHW χωρίζονται σε (i) ισχυρή προσρόφηση νερού, (ii) ισχυρή προσρόφηση νερού και διαλύτη ακετόνης και (iii) ισχυρή προσρόφηση νερού και TAA. Το τροποποιημένο LHHW υποθέτει πως η προσρόφηση νερού στην ρητίνη ακολουθεί εκθετική κατανομή (Πίνακας 3.17). Τα μοντέλα αξιολογούνται με χρήση στατιστικών δεικτών. Τα PL και ER δεν δίνουν εξίσου καλά αποτελέσματα με το LHHW με πιθανή εξήγηση την ανικανότητα σωστής πρόβλεψης της συνεισφοράς της παρεμπόδισης που προκαλεί το νερό στην αντίστροφη αντίδραση (για το PL) και στην πρόσω (για το ER). Τελικώς καλύτερη προσαρμογή επιτυγχάνεται με το τροποποιημένο μοντέλο LHHW λόγω μικρότερης διασποράς σφαλμάτων στην πρόβλεψη ενεργότητας του νερού. Η σταθερά

ισορροπίας προκύπτει ως ο λόγος των κινητικών σταθερών της πρόσω και αντίστροφης αντίδρασης όπως αποτυπώνεται στην εξίσωση (3.34).

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} \Leftrightarrow \ln K_{2M2B=} = -7.97 + \frac{3161.8}{T} + 0.093 \cdot \ln T - 0.0003 \cdot T \quad (3.34)$$

Πίνακας 3.17: Μηχανισμός Αντίδρασης Ενυδάτωσης 2M2B= για τα μοντέλα PL, ER, LHHW, τροποποιημένο LHHW (Gonzalez et al. (1997) [31])

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
<p>LHHW Μηχανισμός Καταλύτης: Amberlyst -15</p> $2M2B= + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} TAA \quad (\text{Ενυδάτωση Ισοαμυλενίου})$	$r = \frac{k_1 a_{2M2B} a_{H_2O} - k_{-1} a_{TAA}}{(1 + \sum K_i \alpha_i)^2}$	<p>$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_1 \sim \text{mol h}^{-1} (\text{equin of acid})^{-1}$</p> <p>Προσρόφηση Νερού $k_1 = 8.37 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{69800}{RT}\right)$ $k_{-1} = 1.93 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{69800}{R} + \frac{3170}{T}\right)$ $K_{H_2O} = 138.6$</p> <p>Προσρόφηση Νερού & Ακετόνης $k_1 = 1.06 \cdot 10^{16} \exp\left(-\frac{70100}{RT}\right)$ $k_{-1} = 2.45 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{70100}{R} + \frac{3170}{T}\right)$ $K_{H_2O} = 146.6, K_{Ac} = 0.075$</p> <p>Προσρόφηση Νερού & TAA $k_1 = 1.12 \cdot 10^{16} \exp\left(-\frac{70100}{RT}\right)$ $k_{-1} = 2.60 \cdot 10^{20} \exp\left(-\frac{70100}{R} + \frac{3170}{T}\right)$ $K_{H_2O} = 149.9, K_{TAA} = 0.092$</p>
<p>ER Μηχανισμός Καταλύτης: Amberlyst -15</p> $2M2B= + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} TAA \quad (\text{Ενυδάτωση Ισοαμυλενίου})$	$r = \frac{k_1 a_{2M2B} a_{H_2O} - k_{-1} a_{TAA}}{1 + \sum K_i \alpha_i}$	$k_1 = 1.61 \cdot 10^{15} \exp\left(-\frac{72700}{RT}\right)$ $k_{-1} = 4.45 \cdot 10^{19} \exp\left(-\frac{72700}{R} + \frac{3170}{T}\right)$ $K_{H_2O} = 657.9$
<p>Power Law, PL Καταλύτης: Amberlyst -15</p> $2M2B= + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} TAA \quad (\text{Ενυδάτωση Ισοαμυλενίου})$	$r = k_1 a_{2M2B} a_{H_2O}^{-1.08} - k_{-1} a_{TAA}^{1.23}$	$k_1 = 3.30 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{78600}{RT}\right)$ $k_{-1} = 1.02 \cdot 10^{18} \exp\left(-\frac{78600}{R} + \frac{3170}{T}\right)$
<p>Τροποποιημένο LHHW Καταλύτης Amberlyst -15</p> $2M2B= + H_2O \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} TAA \quad (\text{Ενυδάτωση Ισοαμυλενίου})$	$r = \frac{k_1 a_{2M2B} a_{H_2O}^{3.64} - k_{-1} a_{TAA}}{(1 + K_{H_2O} a_{H_2O}^{3.64})^2}$	$k_1 = 1.01 \cdot 10^{14} \exp\left(-\frac{69500}{RT}\right)$ $k_{-1} = 1.95 \cdot 10^{17} \exp\left(-\frac{69500}{R} + \frac{3170}{T}\right)$ $K_{H_2O} = 26.2$

3.3.4.3 Κινητική Linnekoski et al. (1998) [32]

Όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 3.3.1.4, οι Linnekoski et al. (1998) [49] μελετούν ταυτόχρονα τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων προσαρμόζοντας τα πειραματικά τους δεδομένα στο μοντέλο LHHW, για καταλύτη Amberlyst-15. Οι κινητικές σταθερές δίνονται με την φαινόμενη ενέργεια ενεργοποίησης και σταθερά Arrhenius. Για την ενυδάτωση, οι Delion et al. (1987) [137] προβλέπουν μεγαλύτερες τιμές, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται στη χρήση συγκεντρώσεων (έναντι ενεργοτήτων) στις εκφράσεις ρυθμού, ενώ οι Gonzalez et al. (1997) [20] μικρότερες, πιθανώς λόγω χρήσης μίγματος αιθανόλης-νερού σε σύσταση μικρότερης της αζεοτροπικής. Οι χρησιμοποιούμενες σταθερές ισορροπίας είναι των Delion et al. (1987) [137] για την ενυδάτωση ισοαμυλενίων (Εξισώσεις (3.32)& (3.33)). Οι σταθερές προσρόφησης αιθανόλης και νερού δίνονται από τις εξισώσεις (3.20)& (3.19).

Πίνακας 3.18: Μηχανισμός Αντίδρασης ενυδάτωσης ισοαμυλενίου για το μοντέλο LHHW σύμφωνα με τους Linnekoski et al. (1998) [32]

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
<p>LHHW Μηχανισμός από τους Linnekoski et al. (1997) [21] A: ΕΤΟΗ, B: 2M1B=, 2M2B=, C: 2M2B=, D: ΤΑΕΕ, E:ΤΑΑ, W: H₂O Καταλύτης: Amberlyst -15</p>	$r = \frac{k [a_B a_W - a_E / K_E]}{(1 + K_A a_A + K_W a_W)^2}$	<p>R=8.314 J mol⁻¹K⁻¹ k_i ~ mol h⁻¹ g⁻¹_{dr}</p> <p>k = 0.14exp(-60700 · $\frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{347}]$) E_ahyd, φαινόμενη = 60.7 kJ mol⁻¹ E_a hyd,πραγμαική = 79.9 kJ mol⁻¹</p>

3.3.4.4 Προτεινόμενη Κινητική

Οι πειραματιστές Delion et al. (1987) [137], Gonzalez et al. (1997) [138] μελετούν θερμοδυναμικά και κινητικά αποκλειστικά την αντίδραση ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων. Οι Linnekoski et al. (1998) [49] μελετούν τις ταυτόχρονες αντιδράσεις αιθεροποίησης και ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων. Οι Varisli et al. (2005) [45] & Soto et al. (2014) [7] δεν προτείνουν κινητικά μοντέλα αντιδράσεων, αλλά εξετάζουν την ταυτόχρονη ενυδάτωση και αιθεροποίηση των ολεφινών και κάνουν μελέτη ευαισθησίας για διάφορους παράγοντες (Ενότητα 1.7.3.3.2).

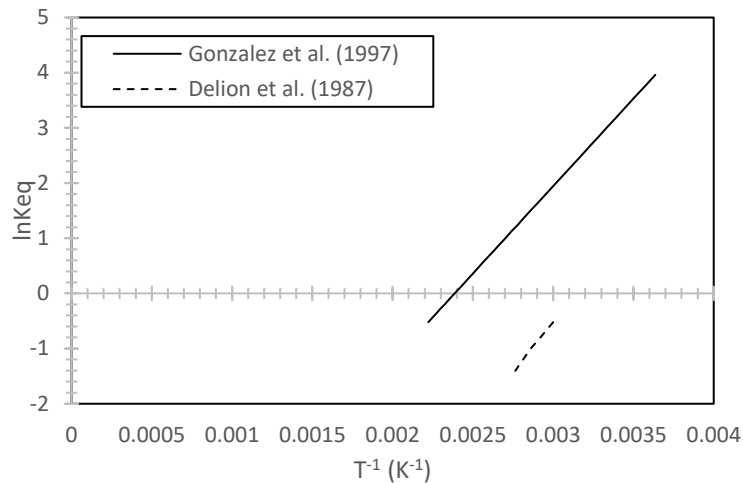
Η μη ιδανικότητα του εξεταζόμενου μίγματος καθιστά αναγκαία τη χρήση ενεργοτήτων στις εκφράσεις του ρυθμού, συνεπώς οι εκφράσεις συγκεντρώσεων που προτείνουν οι Delion et al. (1987) [137] δεν προτιμώνται. Επιπλέον, η εκτενής ανάλυση των Gonzalez et al. (1997) [138] ως προς τα διάφορα είδη κινητικών μοντέλων, καθώς και η ομοιότητα που παρουσιάζει η αλληλεπίδραση αντιδρώντων-καταλύτη με τον προαναφερθέν μηχανισμό αιθεροποίησης των ΙΑ με ΕΤΟΗ, συνιστούν τη χρήση του προτύπου LHHW. Οι Gonzalez et al. (1997) [20] & Linnekoski et al. (1998) [49] χρησιμοποιούν το πρότυπο LHHW, ενώ οι Delion et al. (1987) [137] το PL. Από τα προτεινόμενα κινητικά μοντέλα για το LHHW πρότυπο, επιλέγεται να μελετηθεί αυτό των Linnekoski et al. (1998) [49], επειδή χρησιμοποιούν ενεργότητες έναντι συγκεντρώσεων, χρησιμοποιούν ένα αζεοτροπικό μίγμα αιθανόλης-νερού που αντιστοιχεί και στη διεργασία των ΕΛΠΕ, και επειδή μελετούν ταυτόχρονα τόσο την αντίδραση αιθεροποίησης όσο και της ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων οπότε τα φαινόμενα ανταγωνισμού στην επιφάνεια του καταλύτη μεταξύ των πολικών ενώσεων νερού, αιθανόλης λαμβάνονται υπόψη.

Πίνακας 3.19: Επιλεγμένα κινητικά μοντέλα και σταθερές, καθώς και σταθερές ισορροπίας αντίδρασης και προσρόφησης για την προσομοίωση στο Aspen Plus. Αντίδραση ενυδάτωσης ισοαμυλενίου 2M2B=.

Αντίδραση	Βιβλιογραφία για έκφραση ρυθμού	Βιβλιογραφία για σταθερά ισορροπίας και προσρόφησης
2M2B=+H ₂ O ↔ TAA (1.19)	<p>Linnekoski et al. (1998) [49]</p> $r = \frac{k [a_{TAA} a_{H_2O} - a_{TAA} / K_{eq}]}{(1 + K_{ETOH} a_{ETOH} + K_{H_2O} a_{H_2O})^2}$ $k = 0.14 \exp\left(-\frac{60700}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{347}\right]\right)$ <p>$k \sim \text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$</p>	<p>Gonzalez et al. (1997) [138], Linnekoski et al. (1998) [49], Boonthamtirawuti et al. (2003) [41]</p> $K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$ $K_{H_2O} = 0.81 \exp\left(\frac{9800}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{347}\right]\right)$ $K_{ETOH} = \exp\left(-6 + \frac{2370}{T}\right)$ <p>Aspen</p> $\ln K_{eq} = -7.97 + \frac{3161.8}{T} + 0.093 \cdot \ln T - 0.0003 \cdot T$ $\ln \frac{1}{K_{eq}} = 6.81 + \frac{3158.02}{T} + 0.1407 \cdot \ln T - 0.0003 \cdot T$ $\ln(K_{ETOH}) = 84.55 + \frac{0.00232}{T} - 15.872 \cdot \ln T + 0.0262 \cdot T$ $\ln(K_{H_2O}) = -4.62 + \frac{1208.15}{T} + 0.1741 \cdot \ln T - 0.0003 \cdot T$

3.3.4.4.1 Σταθερές Ισορροπίας Αντίδρασης

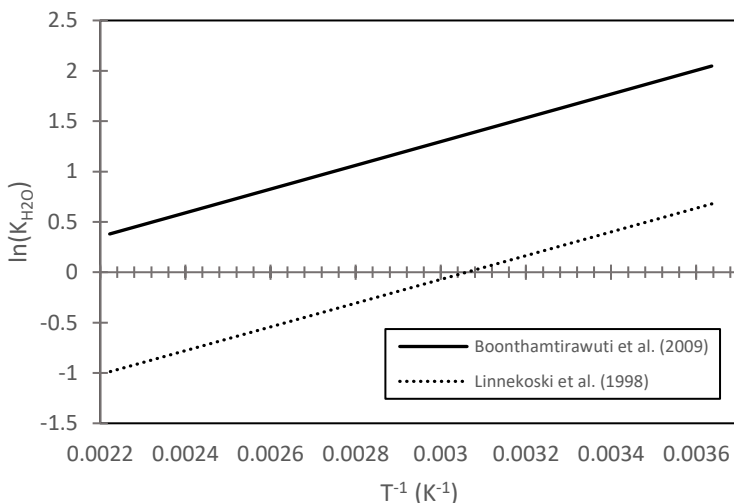
Διατίθενται σταθερές ισορροπίας για την αντίδραση ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων από τους Delion et al. (1987) [137] και Gonzalez et al. (1997) [138]. Οι Gonzalez et al. (1997) [138] χρησιμοποιούν το ισοαμυλένιο 2M2B. Οι δύο ομάδες πειραματιστών υπολόγισαν $K_{x,exp}$ και $K = K_v K_x$ χρησιμοποιώντας την Unifac για τους συντελεστές ενεργότητας. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των K με τη θεωρητική τιμή ισορροπίας που προβλέπεται από την Van't Hoff διέκριναν μεγάλες διαφορές. Οι Delion et al. (1987) [137] αποδίδουν τις διαφορές στους εξής λόγους: (i) πιθανά εσφαλμένα θερμοχημικά δεδομένα για τα ισοπεντένια ή την TAA, (ii) δυσκολία επίτευξης ισορροπίας μεταξύ ισοπεντενίων και αλκοόλης, (iii) εσφαλμένος υπολογισμός της K στο σημείο μέγιστης απόδοσης της TAA, η οποία στη συνέχεια φθίνει λόγω παράπλευρων αντιδράσεων. Οι Gonzalez et al. (1997) [138] δικαιολόγησαν τις διαφορές στηριζόμενοι στη θεωρία του Hellferich (1962) και προτείνουν πως τα συστατικά εμφανίζουν διαφορετική ενεργότητα εντός της φάσης αντίδρασης στον καταλύτη. Οι Linnekoski et al. (1998) [49], των οποίων η κινητική θα χρησιμοποιηθεί στην προσομοίωση, χρησιμοποιούν τις σταθερές ισορροπίας των Delion et al. και συγκεκριμένα υπολογίζουν τη συσχέτιση για το ισοαμυλένιο 2M1B. Στην πράξη, οι Linnekoski et al. (1998) [49] χρησιμοποιούν μίγμα 2M1B, 2M2B και η κινητική τους προκύπτει για το μίγμα αυτό. Για την επιλογή μεταξύ των σταθερών, γίνεται δοκιμή και σφάλμα στην προσομοίωση και προκύπτει πως η σταθερά των Gonzalez et al. δίνει πιο αντιπροσωπευτικά δεδομένα. Όπως εικονίζεται στο Σχήμα 3.6 οι διαφορές είναι σημαντικές.



Σχήμα 3.6: Διάγραμμα $\ln(K_{eq}) = f(1/T)$ για την αντίδραση ενυδάτωσης του 2M2B=. Δεδομένα από τους Delion et al.(1987) [137] και Gonzalez et al. (1997) [138].

3.3.4.4.2 Σταθερά Προσρόφησης Νερού

Για τη σταθερά προσρόφησης του νερού K_{H_2O} θερμοκρασιακά εξαρτώμενες συσχετίσεις διατίθενται μόνο από τους Linnekoski et al. (1998) [49] και τους Boonthamtirawuti et al. (2009) [41], η σύγκριση των οποίων απεικονίζεται στο Σχήμα 3.7. Εμφανείς είναι οι αποκλίσεις, γεγονός που ενδεχομένως οφείλεται στη διαφορετική ενεργότητα του χρησιμοποιούμενου καταλύτη. Επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί η σταθερά που προτείνουν οι Linnekoski et al. (1998) [49].



Σχήμα 3.7: Διάγραμμα $\ln(K_{H_2O}) = f(1/T)$ για τη σταθερά προσρόφησης νερού. Δεδομένα από τους Boonthamtirawuti et al (2009) [41] & Linnekoski et al. (1998) [49]

3.3.5 Αντίδραση Αφυδάτωσης Αιθανόλης (παραγωγής DEE)

Οι Kiviranta et al (1998) [8] σε προηγούμενες έρευνες τους (Rihko et al. (1994) [4], Linnekoski (1997) [21]) μελετούν κινητικά και θερμοδυναμικά τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερισμού ισοαμυλενίων (Amberlyst-16). Στην συγκεκριμένη εργασία, επεκτείνουν την έρευνα τους συμπεριλαμβάνοντας τις αντιδράσεις αφυδάτωσης αλκοολών χρησιμοποιώντας μεγαλύτερες αναλογίες αιθανόλης/ισοαμυλένια. Ο Πίνακας 3.20 περιέχει τα αποτελέσματα για την αιθανόλη. Δύο είναι οι θεωρούμενοι μηχανισμοί προσρόφησης όσον αφορά στο κινητικό πρότυπο LHHW που εξετάζεται: (i) ένα μόριο αλκοόλης προσροφάται στον καταλύτη και το άλλο αντιδρά από την υγρή φάση, (ii) δύο μόρια αλκοόλης προσροφώνται στα ενεργά κέντρα του καταλύτη και αντιδρούν μεταξύ τους. Στην ανάλυση των εκφράσεων των ρυθμών, οι Kiviranta et al. ακολούθησαν οι ίδιες απλοποιήσεις και υποθέσεις με τις προηγούμενες έρευνες τους [21], [49], [136]. Πειράματα έδειξαν πως η αντίστροφη αντίδραση της αφυδάτωσης, δηλαδή της διάσπασης του διαιθυλαιθέρα, είναι αμελητέα καθώς οι αποδόσεις ισοροπίας είναι πολύ μεγαλύτερες των πραγματοποιησίμων κινητικών αποδόσεων του πειράματος. Από τα δύο εξεταζόμενα μοντέλα, το πρώτο που αφορά την προσρόφηση ενός μορίου αιθανόλης συνέκλινε περισσότερο στα πειραματικά δεδομένα με $R^2 = 0.945$ (έναντι 0.919 του μοντέλου (ii)) και Standard Error SE = 0.317 (έναντι 0.390 του μοντέλου (ii)). Η σταθερά προσρόφησης αιθανόλης δίνεται από την (3.35).

$$K_{\text{ΕΤΟΗ}} = \exp(-5.5834 + \frac{2369.5}{T}) \quad (3.35)$$

Πίνακας 3.20: Μηχανισμός Αντίδρασης αφυδάτωσης αιθανόλης για το μοντέλο LHHW σύμφωνα με τους Kiviranta et al. (1998) [8].

Μηχανισμός Αντίδρασης	Έκφραση ρυθμού	Κινητική σταθερά και παράμετροι
LHHW Καταλύτης: Amberlyst -16 $2\text{ΕΤΟΗ} \rightarrow \text{DEE} + \text{H}_2\text{O}$ (Αφυδάτωση Αιθανόλης)	$r_{\text{DEE}} = \frac{k \cdot a_{\text{ΕΤΟΗ}}^2}{(1 + K_{\text{ΕΤΟΗ}} a_{\text{ΕΤΟΗ}})}$	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $k_i \sim \text{mol s}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ $k = 2.4 \cdot 10^{-5} \exp(-90500 \frac{1}{R} [\frac{1}{T} - \frac{1}{343}])$

3.3.5.1 Προτεινόμενη Κινητική

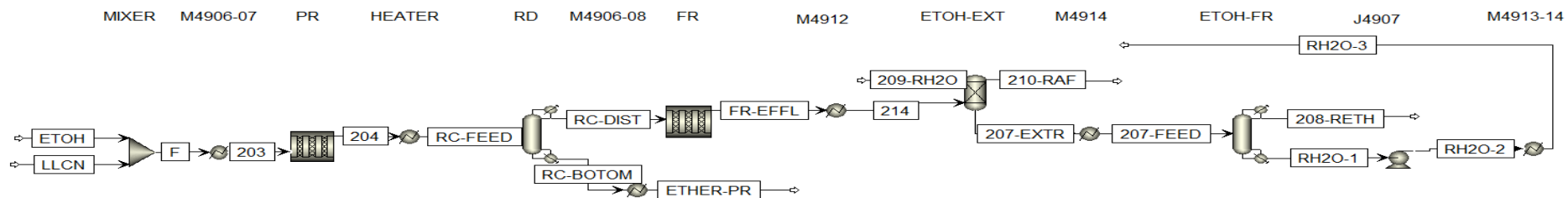
Τα μόνα διατιθέμενα δεδομένα είναι των Kiviranta et al. (1998) [8] τα οποία και θα χρησιμοποιηθούν. Για τη σταθερά προσρόφησης αιθανόλης δε χρησιμοποιείται αυτή που δίνεται στην εξίσωση (3.35) αλλά ακολουθούνται όσα αναφέρονται στην ενότητα 3.3.1.12.3 χάριν συνοχής.

4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

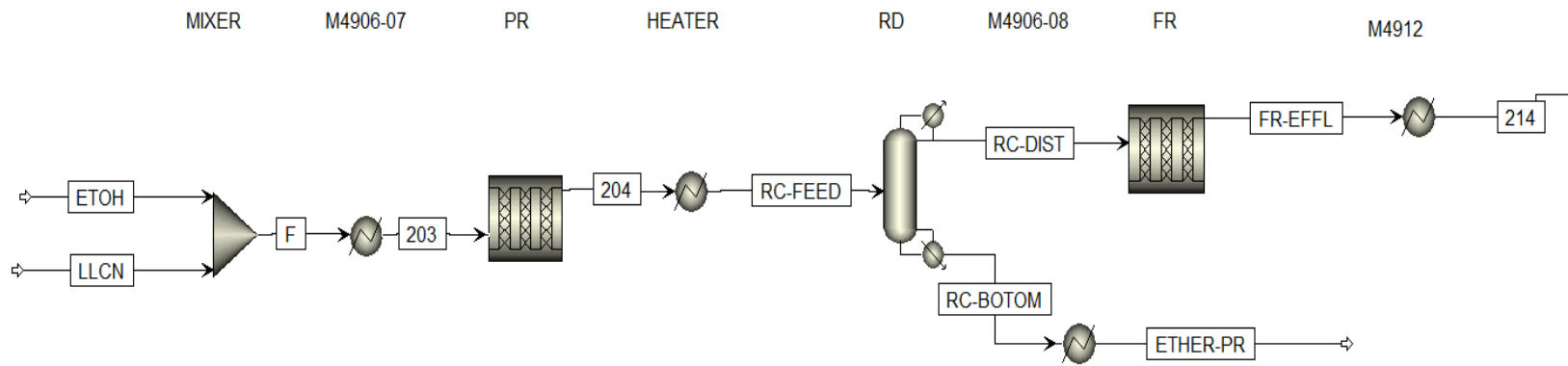
Η διεργασία που περιγράφεται στην Ενότητα 1.9 θα προσομοιωθεί στην παρούσα διπλωματική στο Aspen Plus V8.8. Το υπολογιστικό μέρος αποτελείται από δύο υποενότητες.

- (i) **Μέρος I:** Προσομοίωση του αρχικού αντιδραστήρα PR και της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση RD, με σύγκριση αποτελεσμάτων με αποτελέσματα υπάρχουσας προσομοίωσης της CDTech. Η υποενότητα αυτή αποτελεί μία προκαταρκτική προσομοίωση με εφαρμογή ορισμένων παραδοχών με σκοπό τη διαπίστωση των ιδιαιτεροτήτων του συστήματος. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται μόνο ως προς τις συστάσεις των ρευμάτων. Η προσομοίωση αναπτύσσεται τόσο με το θερμοδυναμικό μοντέλο Uniquac-SRK όσο και με το μοντέλο NRTL-SRK με τις επιλεγμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης (Ενότητα 2 & ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΧ.)
- (ii) **Μέρος II:** Προσομοίωση της διεργασίας από τον αρχικό αντιδραστήρα PR έως και τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού ETOH FR, με σύγκριση αποτελεσμάτων με πραγματικά δεδομένα του διυλιστηρίου για τις ημερομηνίες **20/05/2020 & 17/06/2020**. Αρχικά, ελέγχονται τα δεδομένα από τις 20/05 και εφαρμόζονται οι απαραίτητες προσαρμογές για βελτίωση σύγκλισης προβλεπόμενων και πραγματικών δεδομένων. Στη συνέχεια, η δημιουργηθείσα προσομοίωση ελέγχεται στα δεδομένα από τις 17/06. Για τις μονάδες όπου πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις της διεργασίας (PR, RD, FR) παρουσιάζονται τόσο δεδομένα σύστασης όσο και δεδομένα θερμοκρασιακού προφίλ. Χρησιμοποιούνται τόσο το μοντέλο Uniquac-SRK όσο και το μοντέλο NRTL-SRK.

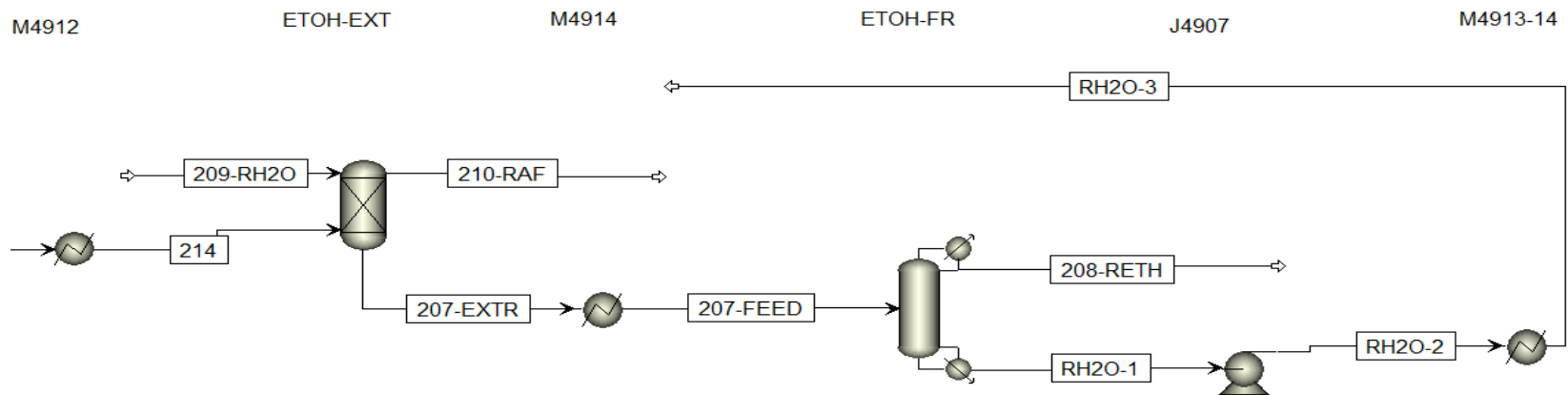
Στην Εικόνα 4.1 εικονίζεται το διάγραμμα ροής για την περίπτωση (ii) όπως προσομοιώνεται στο Aspen Plus και στην Εικόνα 4.2 . Σημειώνεται πως οι εναλλάκτες θερμότητας M4906, M4907, M4908, M4913 & M4914 προσομοιώνονται ως “HEATER” και δεν δημιουργείται δίκτυο εναλλαγής θερμότητας. Επιπλέον, για λόγους σύγκλισης δεν προσομοιώνεται η ανακύκλωση του ρεύματος νερού -209- από τον πυθμένα της αποστακτικής στήλης ETOH FR στην κορυφή της στήλης εκχύλισης ETOH EXTR. Τέλος, για τις εξεταζόμενες ημερομηνίες δεν χρησιμοποιείται αιθανόλη ανακυκλοφορίας στην τροφοδοσία του PR, δεν υπάρχει πλευρική τροφοδοσία με «φρέσκια» αιθανόλη στη στήλη RD και δεν υπάρχει πλευρική ροή στη στήλη ETOH FR για την απομάκρυνση της ΤΑΑ. Η λειτουργία αυτή της μονάδας χρησιμοποιείται και στην παρούσα προσομοίωση για το ΜΕΡΟΣ II.



Εικόνα 4.1: Διάγραμμα Ροής της μονάδας U-4900 όπως προσομοιώνεται στο Aspen Plus V8.8 (ΜΕΡΟΣ II.)



(a)

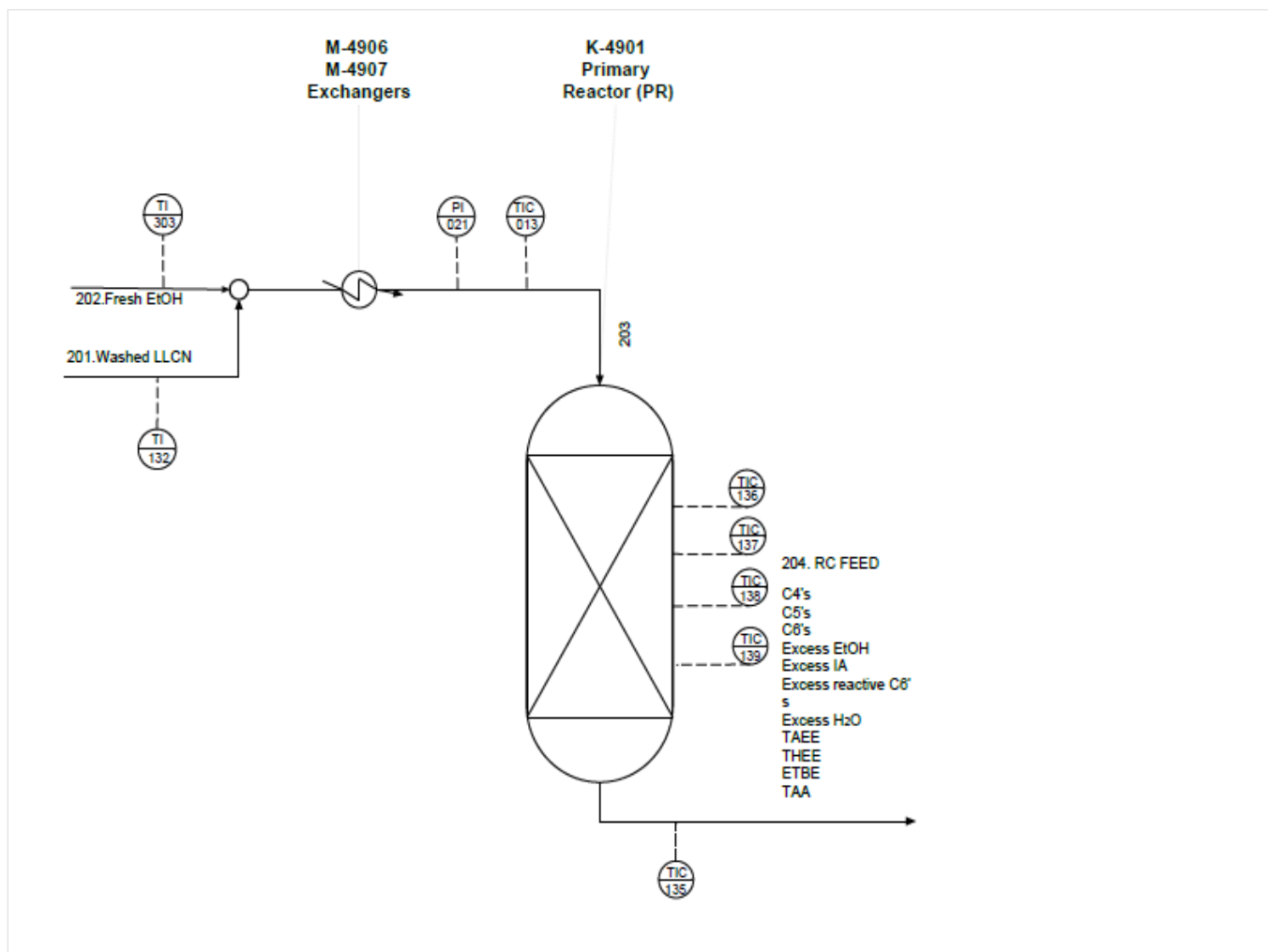


(b)

Εικόνα 4.2: Μεγέθυνση Διαγράμματος Ροής της μονάδας U-4900 όπως προσομοιώνεται στο Aspen Plus V8.8 (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). (α) PR-FR, (β) ETOH FR, ETOH EXTR.

4.1 ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ K-4901 (PR)

4.1.1 Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα



Εικόνα 4.3: Διάγραμμα αδιαβατικού αντιδραστήρα K-4901 (PR), περιλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης πίεσης και θερμοκρασίας.

Ο PR είναι σταθερής καταλυτικής κλίνης και λειτουργεί αδιαβατικά. Η ροή σε έναν αντιδραστήρα σταθερής καταλυτικής κλίνης προσεγγίζει την εμβολική ροή αλλά παρουσιάζει κάποιες διαφορές. Αρκετές φορές παρατηρούνται φαινόμενα παράκαμψης και από άποψη αποτελεσματικής επαφής των αντιδρώντων απαιτεί μεγαλύτερη ποσότητα καταλύτη συγκριτικά με αντιδραστήρες ρευστοαιωρούμενης κλίνης. Ωστόσο, μειώνει σημαντικά το ποσό των ενδιάμεσων, τα οποία μπορούν να σχηματισθούν λόγω αντιδράσεων σε σειρά. Ο αποτελεσματικός έλεγχος της θερμοκρασίας σε μεγάλους αντιδραστήρες σταθερής κλίνης μπορεί να είναι δύσκολος λόγω του ότι τέτοια συστήματα χαρακτηρίζονται από μικρή θερμική αγωγιμότητα. Έτσι σε έντονα εξώθερμες αντιδράσεις, όπως και στην προκειμένη περίπτωση, είναι πιθανόν να σχηματισθούν θερμά σημεία ή κινούμενα θερμά μέτωπα, τα οποία μπορούν να καταστρέψουν τον καταλύτη [139].

Στην Εικόνα 4.3 εικονίζεται ο PR, συμπεριλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης P & T, των οποίων δεδομένα χρησιμοποιούνται στην ακόλουθη ανάλυση των αποτελεσμάτων. Ο Πίνακας 4.1 περιέχει λεπτομέρειες για τις διαστάσεις των όμοιων αδιαβατικών αντιδραστήρων PR & FR, την πίεση λειτουργίας καθώς και το είδος και την ποσότητα του περιεχόμενου καταλύτη στο διυλιστήριο των ΕΛΠΕ. Σημειώνεται πως η πίεση λειτουργίας λαμβάνεται από το μετρητικό PI49021 για την εξεταζόμενη ημερομηνία.

Πίνακας 4.1: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά αδιαβατικών αντιδραστήρων (PR, FR)

Χαρακτηριστικά PR & FR	Τιμή
Διάμετρος (m)	3.2
Μήκος (m)	9.3
Πίεση Λειτουργίας (barg)	PR: Μετρητικό PI49021 ~ 4.6 FR: Μετρητικό PI49032 ~ 6.1 [ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.]
Καταλύτης	CDTech: 5.5 Amberlyst-35 Acid Capacity: >5.2 eq H ⁺ /kg Μέση διάμετρος πόρων: 30 nm Ολικός όγκος πόρων: 0.35 ml/g Μέσο μέγεθος σωματιδίων: 0.7-0.95 mm
Όγκος καταλυτικής κλίνης (m ³)	75
Μήκος καταλυτικής κλίνης (m)	8.8
Ποσότητα καταλύτη (kg)	57800

4.1.2 Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8

Λόγω προσέγγισης εμβολικής ροής χρησιμοποιείται ο αντιδραστήρας RPLUG στο Aspen Plus V8.8. Ορίζονται οι διαστάσεις όπως αναφέρονται στον Πίνακα 4.1, οι έντεκα αντιδράσεις με κινητική LHHW όπως περιγράφεται στην ενότητα 3.2, η πίεση λειτουργίας και η ποσότητα του περιεχόμενου καταλύτη. Για τον ορισμό της απαιτούμενης πυκνότητας καταλυτικών σωματιδίων ακολουθείται ο εξής συλλογισμός:

Έστω ένα τυπικό πορώδες κλίνης $\varepsilon=0.3$. Θα ισχύει:

$$\varepsilon = \frac{V_{void,bed}}{V_{bed\ total}} = \frac{V_{bed\ total} - V_{cat,particle}}{V_{bed\ total}} = 1 - \frac{V_{cat,particle}}{V_{bed\ total}} \Leftrightarrow V_{cat,particle} = V_{bed\ total} \cdot (1-\varepsilon) = 75\ m^3 \cdot 0.7 = 52.5\ m^3 \quad (4.1)$$

όπου $V_{void,bed}$ ο κενός όγκος της καταλυτικής κλίνης, $V_{bed\ total}$ ο ολικός όγκος της καταλυτικής κλίνης και $V_{cat,particle}$ ο όγκος των καταλυτικών σωματιδίων.

Συνεπώς η πυκνότητα των καταλυτικών σωματιδίων υπολογίζεται ως:

$$\rho_{cat,particle} = \frac{m_{cat,particle}}{V_{cat,particle}} = \frac{57800\ kg}{52.5\ m^3} = 1100.9\ kg/m^3 \quad (4.2)$$

Για τη τροφοδοσία του αντιδραστήρα ακολουθείται διαφορετική προσέγγιση σε κάθε μία από τις περιπτώσεις προσομοίωσης.

4.1.2.1 ΜΕΡΟΣ Ι. ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ PR-ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ CDTech

Για τη συγκριτική μελέτη των αποτελεσμάτων της παρούσας προσομοίωσης με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της CDTech ακολουθείται όμοιος ορισμός των συστατικών τροφοδοσίας. Συγκεκριμένα, ο Πίνακας 4.2 περιλαμβάνει τη λίστα των συστατικών όπως επιλέγεται να παρουσιασθούν στη προσομοίωση της CDTech, τα

αντίστοιχα κλάσματα μάζας της τροφοδοσίας LLCN και τα επιλεγμένα συστατικά στην παρούσα προσομοίωση. Σημειώνεται, πως η προσέγγιση των ομάδων συστατικών C3's, κ-βουτένια, C6 δραστικές ολεφίνες, C6 παραφίνες, C6 ολεφίνες, C5 διένια, C7's, γίνεται μέσω ορισμού συγκεκριμένου αντιπροσωπευτικού συστατικού της κατηγορίας. Η τροφοδοσία αιθανόλης ανέρχεται στα 5938 kg/hr με περιεκτικότητα σε νερό 0.15% κ.β.

Πίνακας 4.2: Τροφοδοσία (%κ.β περιεκτικότητα) LLCN σύμφωνα με την προσομοίωση της CDTech και συστατικά της παρούσας προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ Ι.)

Συστατικό CDTech	Συστατικό παρούσας Προσομοίωσης	Συμβολισμός	% κ.β Κλάσμα μάζας
C3's	Προπάνιο	NC3	0.03
κ-Βουτένια	Βουτ-1-ένιο	1C4=	3.27
2-Μεθυλπροπ-1-ένιο	2-Μεθυλπροπ-1-ένιο	1C4=	0.15
κ-Βουτάνιο	κ-Βουτάνιο	NC4	0.56
2-Μέθυλβουτ-1-ένιο	2-Μέθυλβουτ-1-ένιο	2M1B=	5.47
2-Μέθυλβουτ-2-ένιο	2-Μέθυλβουτ-2-ένιο	2M2B=	16.24
3-Μέθυλβουτ-1-ένιο	3-Μέθυλβουτ-1-ένιο	3M1B=	0.67
C5 διένια	2-Μέθυλ-1,3-βουταδιένιο	2M1,3B==	0.04
Πεντ-1-ένιο	Πεντ-1-ένιο	1-C5=	10.00
(Z)-Πεντ-2-ένιο	(Z)-Πεντ-2-ένιο	CIS-2C5=	2.00
(E)-Πεντ-2-ένιο	(E)-Πεντ-2-ένιο	T-2C5=	2.00
Κυκλοπεντένιο / Κυκλοπεντάνιο*	Κυκλοπεντένιο	CYC-C5=	3.31
	Κυκλοπεντάνιο	CYC-C5	
2-Μεθυλβουτάνιο	2-Μεθυλβουτάνιο	IC5	26.43
Κ-Πεντάνιο	κ-Πεντάνιο	NC5	3.37
	2,3-Διμεθυλβουτ-1-ένιο	2,3DM1B=	
	2,3-Διμεθυλβουτ-2-ένιο	2,3DM2B=	
C6 δραστικές ολεφίνες * *	2-Μέθυλπεντ-1-ένιο	2M1P=	5.47
	2-Μέθυλπεντ-2-ένιο	2M2P=	
	(Z)-3-Μέθυλπεντ-2-ένιο	CIS3M2P=	
	(E)-3-Μέθυλπεντ-2-ένιο	T-3M2P=	
	3-Αιθυλβουτ-1-ένιο	2E1B=	
C6 ολεφίνες	Εξ-1-ένιο	1-C6=	3.08
C6 παραφίνες	Κ-Εξάνιο	NC6	17.61
C7's	Επτάνιο	C7/C7+	0.30
Αιθανόλη	Αιθανόλη	ETOH	0
2-Αιθόξυ-2-μέθυλπροπάνιο	2-Αιθόξυ-2-μέθυλπροπάνιο	ETBE	0.00
2-Αιθόξυ-2-μεθυλβουτάνιο	2-Αιθόξυ-2-μεθυλβουτάνιο	TAAE	0.00
2-Αιθόξυ-2-μεθυλπεντάνιο	2-Αιθόξυ-2-μεθυλπεντάνιο	THEE	0.00
Αιθοξυαιθάνιο	Αιθοξυαιθάνιο	DEE	0.00
2-Μέθυλ-2-βουτανόλη	2-Μέθυλ-2-βουτανόλη	TAA	0.00
Νερό	Νερό	WATER	0
Σύνολο (kg/h)			44850

*Θεωρείται αναλογία κυκλοπεντανίου/κυκλοπεντενίου = 3:1, που είναι σύμφωνη με τα δεδομένα πεδίου των ΕΛΠΕ

**Θεωρείται αναλογία C6 δραστικών ολεφινών που ανταποκρίνεται στα δεδομένα πεδίου των ΕΛΠΕ

Οι παραπάνω θεωρήσεις πιθανώς να συνιστούν έναν παράγοντα σφαλμάτων στα αποτελέσματα του ΜΕΡΟΥΣ Ι. των υπολογισμών.

4.1.2.2 ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΤΡΟΦΟΔΟΣΙΑ PR - ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΔΙΟΥ (ΕΛΠΕ)

Για τη συγκριτική μελέτη με τα δεδομένα πεδίου του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ χρησιμοποιείται η τροφοδοσία LLCN για την εξεταζόμενη διυλιστηριακή ημέρα. Μία τυπική τροφοδοσία αναφέρεται στην Ενότητα 1.8. Λεπτομέρειες αναφέρονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Η διαφορά με την υπάρχουσα προσομοίωση της CDTech εντοπίζεται στην απουσία σύμπτυξης ορισμένων συστατικών και η χρήση αντ' αυτού όλων των συστατικών όπως αυτά εντοπίζονται στις βάσεις δεδομένων του Aspen Plus V8.8. Η τροφοδοσία αιθανόλης ανέρχεται στα 6740 kg/hr με περιεκτικότητα νερού 0.7% κ.β.

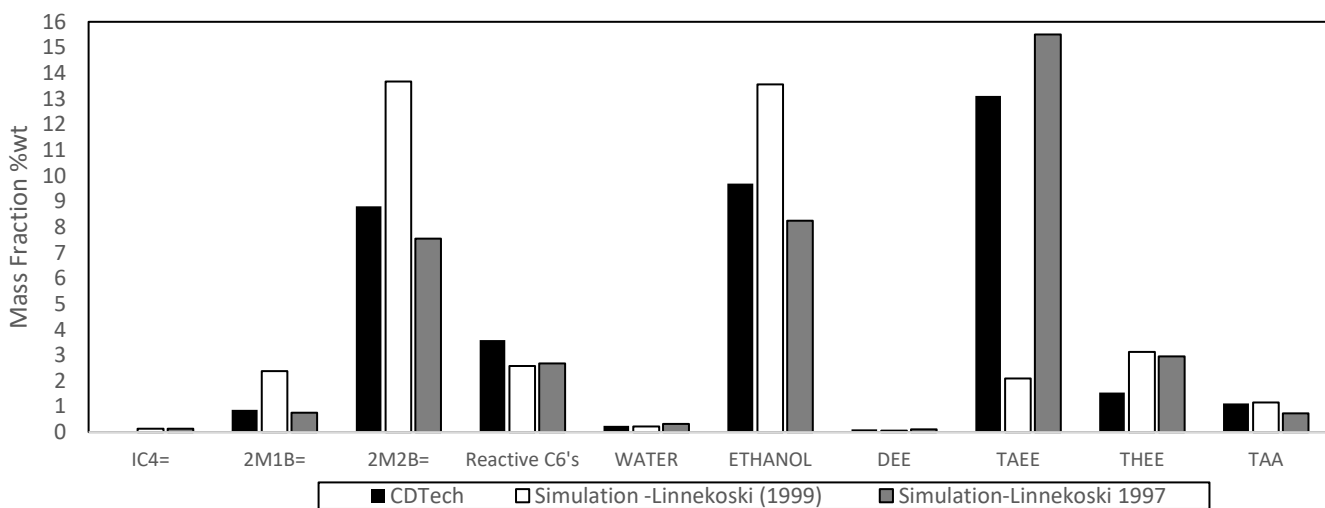
4.1.3 Αποτελέσματα Προσομοίωσης

4.1.3.1 ΜΕΡΟΣ Ι. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ - ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ CDTech

Για την προκαταρκτική προσομοίωση του αντιδραστήρα χρησιμοποιούνται οι κινητικές παράμετροι που αναφέρονται στην Ενότητα 3 και τα πρωτότυπα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά. Χρησιμοποιούνται και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.

4.1.3.1.1 Χρήση βιβλιογραφικών Κινητικών Παραμέτρων

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρονται στην Ενότητα 3, οι Linnekoski et al. (1999) προτείνουν κινητικές παραμέτρους για τις αντιδράσεις αιθεροποίησης και ισομερισμού των ισοαμυλενίων που παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα από τις αντίστοιχες που προτείνουν οι ίδιοι νωρίτερα κατά το έτος 1997. Στην προκαταρκτική ανάλυση της προσομοίωσης λαμβάνονται αποτελέσματα και με τα δύο σετ κινητικών παραμέτρων. Στο Σχήμα 4.1 εικονίζονται ενδεικτικά αποτελέσματα με το μοντέλο Uniquac-SRK.

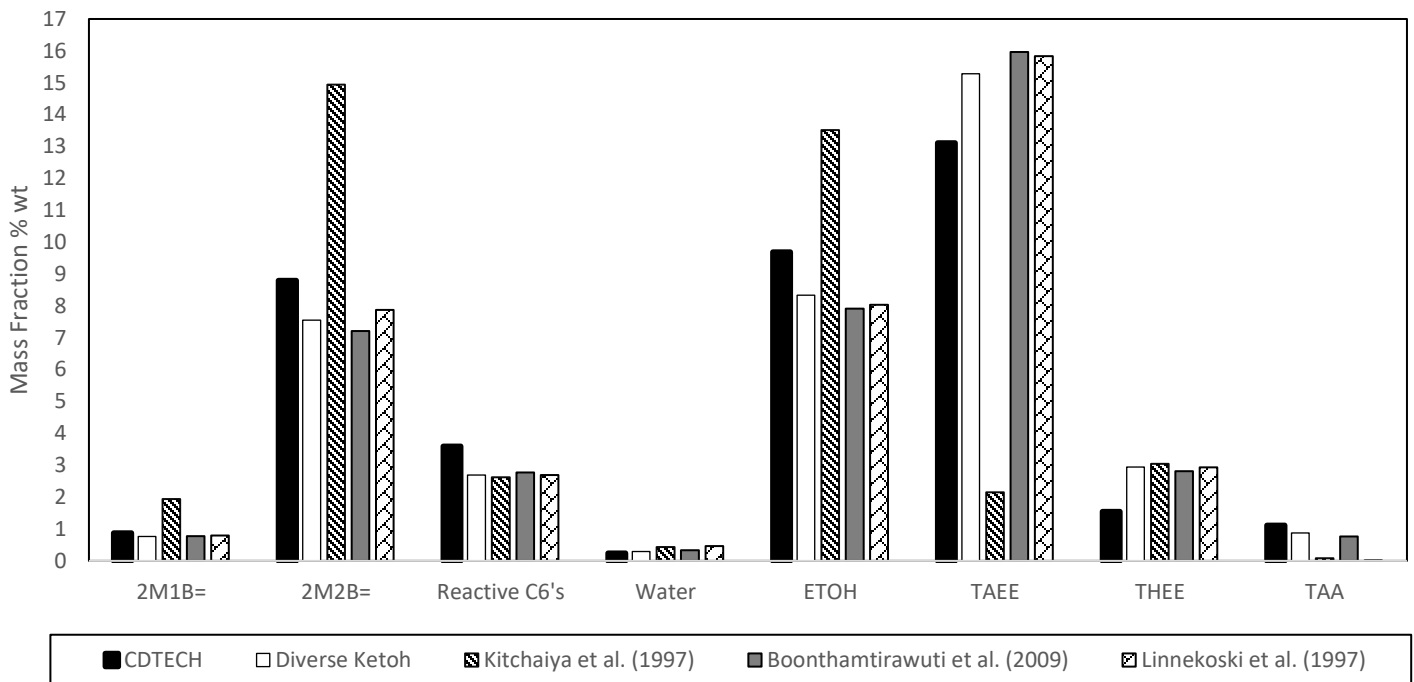


Σχήμα 4.1: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με βιβλιογραφικές κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK)

Από το Σχήμα 4.1 παρατηρείται πως οι παράμετροι των Linnekoski et al. (1999) προβλέπουν ελάχιστη κατανάλωση 2M1B= προς παραγωγή μικρής ποσότητας TAEЕ και μηδενική κατανάλωση του 2M2B=. Αντιθέτως, μικρή ποσότητα του 2M1B= ισομερίζεται προς 2M2B= με αποτέλεσμα η έξοδος του PR να έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε 2M2B= από

την είσοδο. Οι παράμετροι των Linnekoski et al. (1997) κρίνονται πιο κατάλληλες για το σύστημα των αντιδράσεων 1,2,3 και χρησιμοποιούνται στην πορεία της προσομοίωσης, τόσο για το ΜΕΡΟΣ Ι. όσο και για το ΜΕΡΟΣ ΙΙ.

Τα παραπάνω αποτελέσματα λαμβάνονται με χρήση διαφορετικών τιμών σταθεράς ισορροπίας προσρόφησης αιθανόλης $K_{\text{ΕΤΟΗ}}$, σύμφωνα με τις προτεινόμενες από τον εκάστοτε ερευνητή. Ωστόσο, η ύπαρξη συνοχής στη προσομοίωση συνιστά τη χρήση μίας τιμής σταθεράς $K_{\text{ΕΤΟΗ}}$, καθώς οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται με χρήση του ίδιου καταλύτη. Για την επιλογή της κατάλληλης σταθεράς, παρατίθεται το Σχήμα 4.2, όπου παρουσιάζεται η %κ.β περιεκτικότητα των αντιδρώντων & προϊόντων στην έξοδο του PR ενδεικτικά για το μοντέλο Uniquac-SRK σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της CDTech. Τα αποτελέσματα για την NRTL είναι παρόμοια.



Σχήμα 4.2: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με χρήση σταθερών προσρόφησης αιθανόλης $K_{\text{ΕΤΟΗ}}$ των ερευνητών Kitchaiya et al. (1997) [5], Boonthamtirawuti et al. (2009) [41] & Linnekoski et al. (1997) [21]

Από το σχήμα παρατηρείται πως η σταθερά που δίνει όμοια αποτελέσματα με την περίπτωση χρήσης διαφορετικών $K_{\text{ΕΤΟΗ}}$ αλλά και με τη CDTech είναι αυτή των Boonthamtirawuti et al. (2009) [41]. Σύγκριση των $K_{\text{ΕΤΟΗ}}$ μεταξύ τους συναρτήσει της θερμοκρασίας έχει προηγηθεί στην Ενότητα 3.3.1.12.3. Εφεξής χρησιμοποιείται η $K_{\text{ΕΤΟΗ}}$ των Boonthamtirawuti et al. (2009) [41] σε όλες τις αντιδράσεις και ακολουθεί προσαρμογή κινητικών παραμέτρων, για επίτευξη σύγκλισης με τα αποτελέσματα της CDTech.

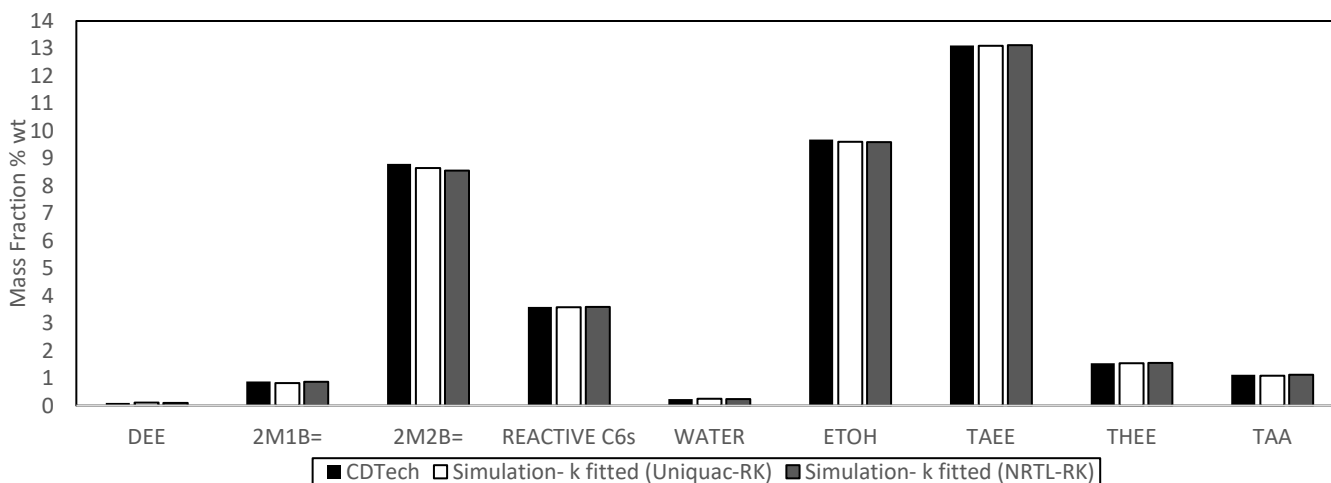
4.1.3.1.2 Χρήση Προσαρμοσμένων Κινητικών Παραμέτρων

Επιλέγεται να προσαρμοστεί ο προεκθετικός παράγοντας για την επίτευξη των μετατροπών των δεδομένων πεδίου. Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 1.7.2, ο προεκθετικός παράγοντας αναπαριστά τη συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ αντιδρώντων μορίων, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τον χώρο που διαθέτουν τα μόρια για να συγκρουστούν. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και ο καταλύτης της διεργασίας διαφέρουν από τα αντίστοιχα μεγέθη στην

επιλεγμένη βιβλιογραφία και προσαρμόζοντας τον προεκθετικό παράγοντα, λαμβάνεται επιπλέον υπόψη και ενδεχόμενη γήρανση του καταλύτη που μειώνει την πιθανότητα σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων. Ο Πίνακας 4.3 περιλαμβάνει τους προεκθετικούς παράγοντες όπως είναι δοσμένοι από τη βιβλιογραφία και ύστερα από προσαρμογή για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK. Οι τιμές του προεκθετικού παράγοντα προσαρμόζονται έτσι ώστε να επιτυγχάνονται παρόμοιες συστάσεις με αυτές που δίνονται από το ισοζύγιο της CDTech.

Πίνακας 4.3: Προεκθετικός παράγοντας κινητικής σταθεράς Arrhenius για τις αντιδράσεις της προσομοίωσης (MEPOS I.). Περιλαμβάνονται τιμές βιβλιογραφίας και προσαρμοσμένες τιμές για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK

Αντίδραση	Προεκθετικός Παράγοντας k_0 (\sim kmol/s·kg _{cat})		
	Βιβλιογραφία	Προσαρμογή- Uniquac-SRK	Προσαρμογή- NRTL-SRK
2M1B= + ETOH \leftrightarrow TAE	2.15E-03 [21]	8.17E-04	2.1E-03
2M2B =+ ETOH \leftrightarrow TAE	6.31E-04 [21]	2.10E-04	6.3E-05
2M1B= \leftrightarrow 2M2B=	4.94E-04 [21]	-	-
IC4= +ETOH \leftrightarrow ETBE	1.00E+17 [9]	3.03E+06	-
2M1P= +ETOH \leftrightarrow THEE	8.25E+07 [5]	1.63E+05	1.4E+05
2M2P= +ETOH \leftrightarrow THEE	3.75E+09 [5]	7.49E+06	5.8E+06
CIS3M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE	5.22E+07 [5]	1.04E+05	8.0E+04
T3M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE	9.53E+07 [5]	1.91E+05	1.5E+05
2E1B= + ETOH \leftrightarrow THEE	2.06E+08 [5]	4.12E+05	3.2E+05
2M2B= + WATER \leftrightarrow TAA	3.89E-05 [49]	1.26E-04	2.3E-05
2ETOH \leftrightarrow DEE + WATER	2.43E-05 [8]	1.93E-08	1.9E-08



Σχήμα 4.3: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με προσαρμοσμένες κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK)

Από το Σχήμα 4.3 είναι εμφανές πως η σύγκλιση που επιτυγχάνεται με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους είναι πολύ ικανοποιητική τόσο για τη Uniquac-SRK όσο και την NRTL-SRK.

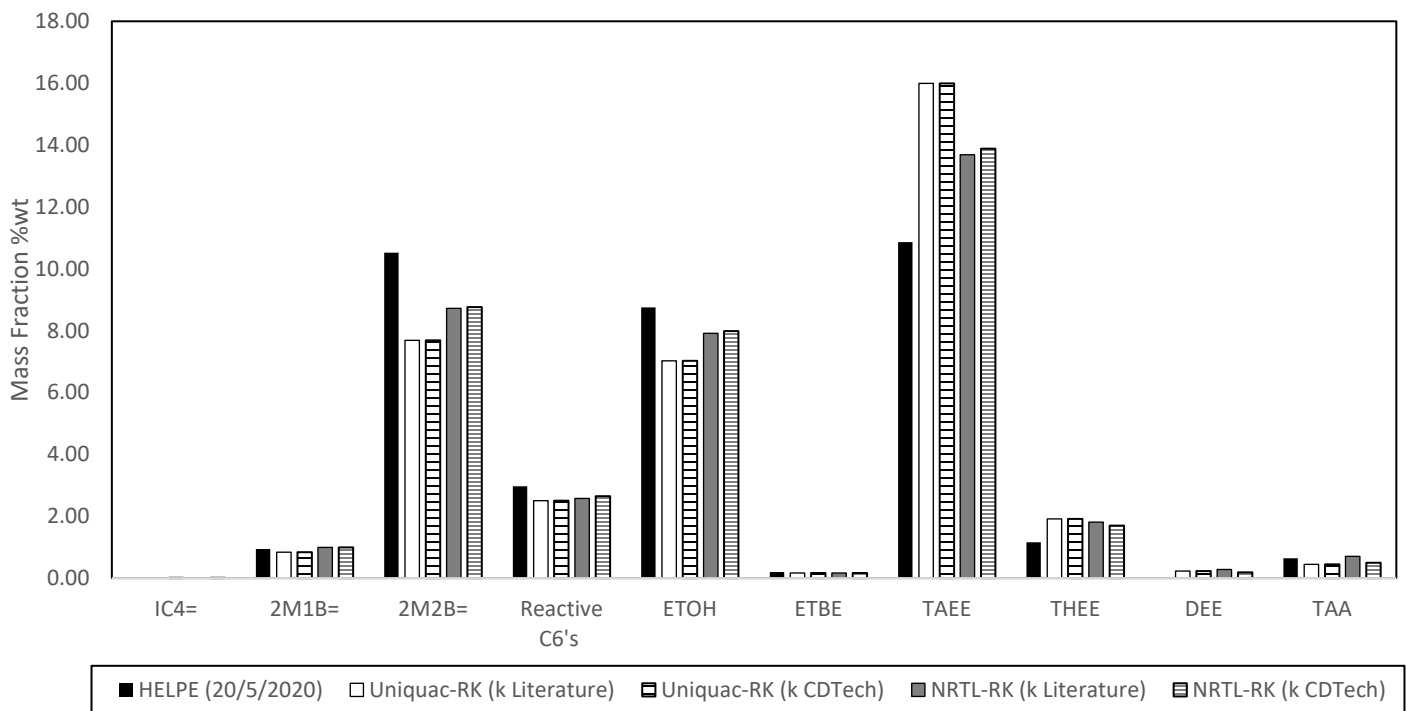
4.1.3.2 ΜΕΡΟΣ ΙΙ. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ - ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΔΙΟΥ (ΕΛΠΕ)

4.1.3.2.1 Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020

Για την προκαταρκτική προσομοίωση του αντιδραστήρα χρησιμοποιούνται (i) οι βιβλιογραφικές κινητικές παράμετροι που αναφέρονται στην Ενότητα 3, (ii) οι προσαρμοσμένες στα αποτελέσματα της CDTech κινητικές παράμετροι και τα πρωτότυπα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Χρησιμοποιούνται και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.

Αρχικά, επιλέγεται τα ημερομηνία **20/05/2020**. Λεπτομέρειες για την %κ.β σύσταση των ρευμάτων εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Ο λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια για τη δεδομένη ημέρα ανέρχεται σε ΕΤΟΗ/ΙΑ = 1.18 και η περιεκτικότητα του νερού στην αιθανόλη τροφοδοσίας ανέρχεται σε 0.7% κ.β. Τα αποτελέσματα για το θερμοκρασιακό προφίλ και τη % κ.β σύσταση εξόδου σε σύγκριση με τα πραγματικά δεδομένα παρουσιάζονται παρακάτω.

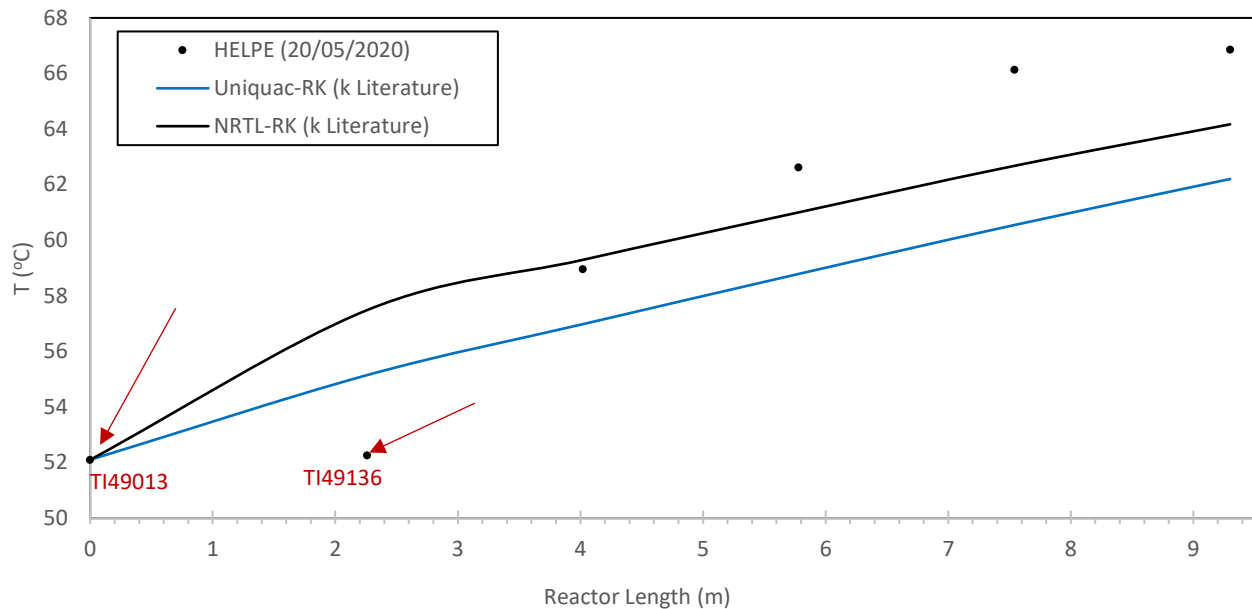
4.1.3.2.1.1 Χρήση βιβλιογραφικών Κινητικών Παραμέτρων



Σχήμα 4.4: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (ii) αποτελέσματα με προσαρμοσμένες κινητικές παραμέτρους στα δεδομένα της CDTech (Uniquac-SRK & NRTL-SRK) (iii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με βιβλιογραφικές κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK)

Στο Σχήμα 4.4 εικονίζεται η % κ.β σύσταση του ρεύματος εξόδου του PR για τα αντιδρώντα και προϊόντα του συστήματος και για τις περιπτώσεις: (i) πραγματικά δεδομένα της διυλιστηριακής ημέρας 20/05/2020, (ii) αποτελέσματα προσομοίωσης με το μοντέλο Uniquac-SRK & (iii) αποτελέσματα προσομοίωσης με το μοντέλο NRTL-SRK. Όπως αναφέρθηκε, εξετάζονται οι περιπτώσεις οι παράμετροι να προκύπτουν από τη βιβλιογραφία και από προσαρμογή στα δεδομένα της CDTech. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης απέχουν από τα πραγματικά δεδομένα ιδίως για τα συστατικά 2M2B=, ETOH, TAAE. Επιπλέον, οι προσαρμοσμένες στη CDTech παράμετροι δεν προσφέρουν καλύτερη πρόβλεψη από τις παραμέτρους της βιβλιογραφίας για τις δεδομένες συνθήκες τροφοδοσίας και πίεσης του

PR. Κρίνεται απαραίτητη η εκ νέου προσαρμογή των κινητικών παραμέτρων για βελτίωση της πρόβλεψης των συστάσεων.



Σχήμα 4.5: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) με χρήση βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης $L=9.3\text{ m}$ (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες).

Στο Σχήμα 4.5 εικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ του PR σε σύγκριση με τις ενδείξεις των μετρητικών TI49013, TI49136, TI49137, TI49138, TI49139, TI49135 του διυλιστηρίου για τις 20/05/2020. Παρατηρείται πως η θερμοκρασία του μετρητικού TI49136, δεν διαφέρει από τη θερμοκρασία εισόδου του μετρητικού TI49013. Η ένδειξη αντιστοιχεί στα 2.26 m του αντιδραστήρα και 1.76 m του καταλύτη (απόσταση από κορυφή), γεγονός που υποδεικνύει πως η έκταση των εξώθερμων αντιδράσεων μέχρι το σημείο εκείνο δεν είναι υπολογίσιμη. Η ένδειξη παρουσιάζει επαναληψιμότητα και σε μετρήσεις περαιτέρω διυλιστηριακών ημερών. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο καταλύτης έχει υποστεί απενεργοποίηση. Το παραπάνω συμπέρασμα είναι λογικό καθώς δεν παρατηρείται από την αρχή του κύκλου αλλά μετά το πέρας κάποιου χρονικού διαστήματος. Συνεπώς, αφορά σε πιθανή δηλητηρίαση του, όπως περιγράφεται στην ενότητα 1.7.3.3. Η προσομοίωση της απενεργοποίησης αυτής επιλέγεται να γίνει με μείωση του μήκους αντιδραστήρα στα **7.04 m** και χρήση της ποσότητας καταλύτη που περιέχεται στο μη απενεργοποιημένο τμήμα της κλίνης. Υπολογίζεται πως το 80% και άρα **46257 kg** καταλύτη αντιστοιχούν στα 7.04 m της κλίνης. Επιπλέον, τα διυλιστηριακά δεδομένα δείχνουν πως η θερμοκρασία συνεχώς αυξάνεται κατά μήκος του PR, γεγονός που αφορά σε αντιδράσεις που δεν έχουν προσεγγίσει την ισορροπία.

Μεταξύ των μοντέλων Uniquac-SRK και NRTL-SRK, τα πραγματικά δεδομένα σύστασης και θερμοκρασιακού προφίλ προσομοιώνονται καλύτερα με τη NRTL. Ωστόσο, οι αποκλίσεις είναι σημαντικές και θα επιχειρηθεί προσαρμογή και για τα δύο μοντέλα. Παρατίθεται ο Πίνακας 4.4, όπου παρουσιάζεται η μετατροπή για τις παραπάνω περιπτώσεις και η οποία ορίζεται ως:

$$\% \text{ Μετατροπή}_{IA} = ABS\left(\frac{\frac{IA_{in}}{IC5_{in}} - \frac{IA_{out}}{IC5_{out}}}{\frac{IA_{in}}{IC5_{in}}}\right) \cdot 100 \quad (4.3)$$

όπου IA & IC5 τα ισοαμυλένια και το ισοπεντάνιο που εισέρχονται και εξέρχονται (% κ.β).

Επιλέγεται το ισοπεντάνιο ως αδρανές συστατικό. Η αναγωγή με την ποσότητα του ισοπεντανίου γίνεται μόνο στον υπολογισμό της πραγματικής απόδοσης του διυλιστηρίου, για να εξαιρεθούν τα σφάλματα των ροομέτρων. Επιπλέον, ορισμένη ποσότητα ισοαμυλενίων καταναλώνεται για την παραγωγή TAA, οπότε για λόγους πληρότητας παρουσιάζεται και η %κ.β σύσταση του πυθμένα σε TAAE. Τα αποτελέσματα του Πίνακα επιβεβαιώνουν την αναγκαιότητα προσαρμογής των κινητικών παραμέτρων.

Πίνακας 4.4: % Μετατροπή_{IA} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β TAAE στην έξοδο του αρχικού αδιαθατικού αντιδραστήρα (PR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK, (iii) NRTL-SRK με χρήση βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων

	% Μετατροπή _{IA} PR	%ARD	% κ.β TAAE, Έξοδος PR	%ARD
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	39.4	-	10.9	-
Προσομοίωση (Uniquac-SRK, k ₀ Βιβλιογραφίας)	54.1	37.3	15.9	47.2
Προσομοίωση (NRTL-SRK, k ₀ Βιβλιογραφίας)	47.6	20.8	13.7	26.7

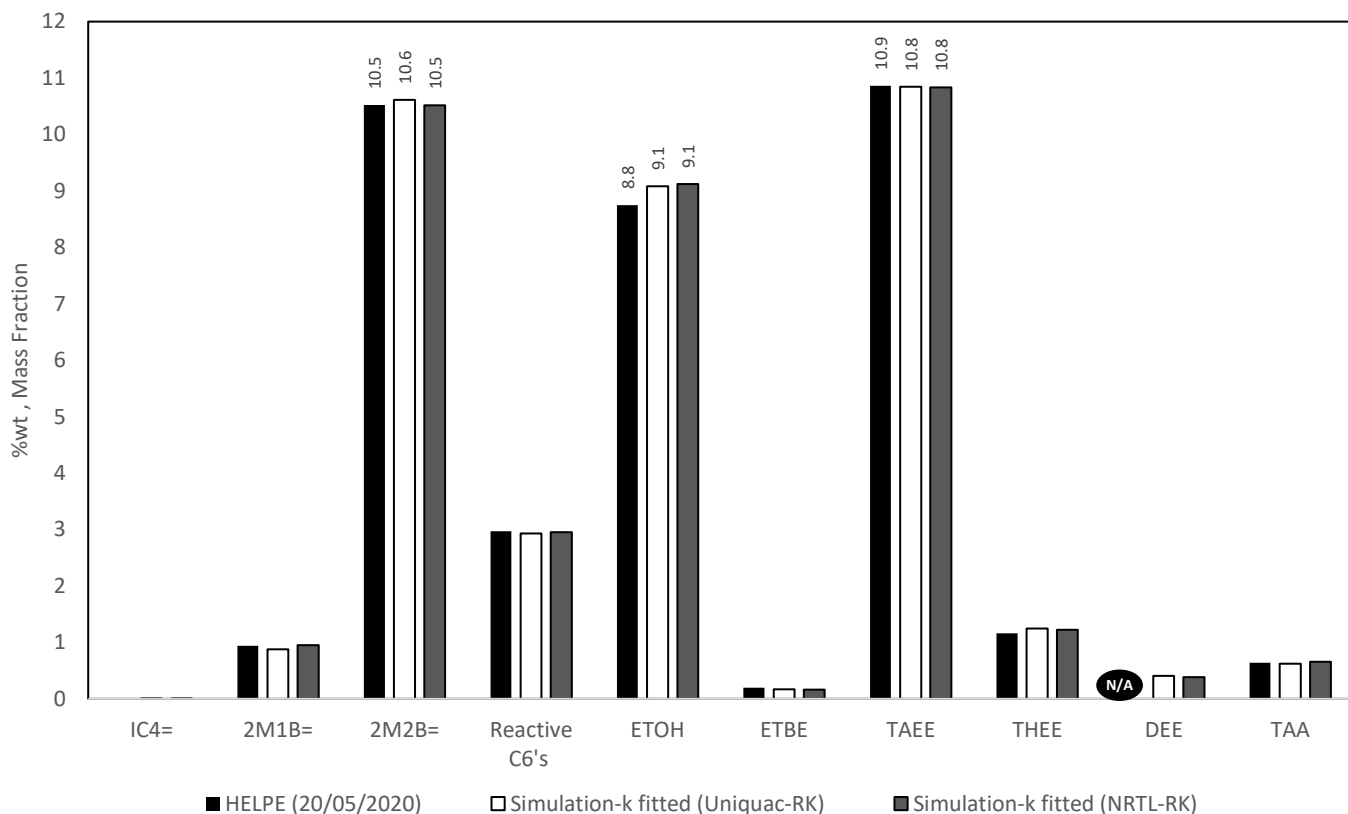
4.1.3.2.1.2 Χρήση Προσαρμοσμένων Κινητικών Παραμέτρων

Ακολουθεί περιγραφή της προσαρμογής κινητικών παραμέτρων με τα νέα χαρακτηριστικά του RPLUG (μήκος **7.04 m**, βάρος καταλύτη: **46.257 tn**). Η προσαρμογή πραγματοποιείται στα δεδομένα εξόδου του PR δοσμένα από το GC χρωματογράφημα του διυλιστηρίου για τις 20/05/2020. Επιλέγεται να προσαρμοστεί ο προεκθετικός παράγοντας για λόγους που αναφέρονται στην Ενότητα 4.1.3.1.2.

Ο Πίνακας 4.5 περιλαμβάνει τους προεκθετικούς παράγοντες όπως λαμβάνονται από τη βιβλιογραφία και ύστερα από προσαρμογή για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK, με την ίδια αντικειμενική συνάρτηση.

Πίνακας 4.5 Προεκθετικός παράγοντας κινητικής σταθεράς Arrhenius για τις αντιδράσεις της προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.). Περιλαμβάνονται τιμές βιβλιογραφίας και προσαρμοσμένες τιμές για τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK

Αντίδραση	Προεκθετικός Παράγοντας k_0 (\sim kmol/s \cdot kg $_{cat}$)		
	Βιβλιογραφία	Προσαρμογή-Uniquac-SRK	Προσαρμογή-NRTL-SRK
2M1B= + ETOH \leftrightarrow TAEΕ	2.15E-03 [21]	4.05E-04	1.00E-03
2M2B =+ ETOH \leftrightarrow TAEΕ	6.31E-04 [21]	1.19E-04	2.91E-05
2M1B= \leftrightarrow 2M2B=	4.94E-04 [21]	9.31E-05	3.04E-04
IC4= + ETOH \leftrightarrow ETBE	1.00E+17 [9]	1.00E+17	3.00E+17
2M1P= + ETOH \leftrightarrow THEE	8.25E+07 [5]	2.10E+05	1.52E+05
2M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE	3.75E+09 [5]	4.37E+06	9.03E+05
CIS3M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE	5.22E+07 [5]	1.54E+05	5.22E+09
T3M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE	9.53E+07 [5]	1.20E+04	1.18E+03
2E1B= + ETOH \leftrightarrow THEE	2.06E+08 [5]	1.17E+06	9.97E+05
2M2B= + WATER \leftrightarrow TAA	3.89E-05 [49]	7.89E-05	2.89E-05
2 ETOH \leftrightarrow DEE + WATER	2.43E-05 [8]	5.93E-08	6.40E-08

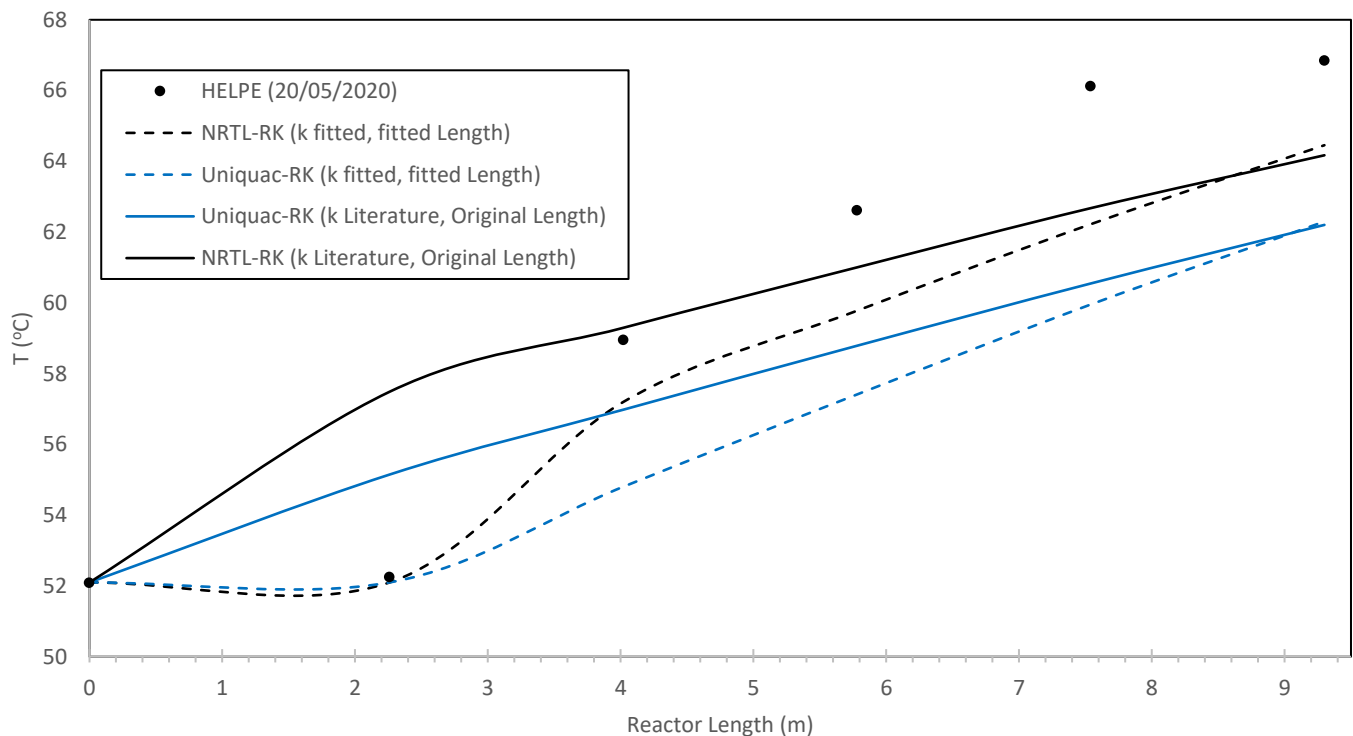


Σχήμα 4.6: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαθατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με προσαρμοσμένες κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK)

Πίνακας 4.6: % Μετατροπή_{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β TAEΕ στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK, (iii) NRTL-SRK με χρήση προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων

	% Μετατροπή _{ΙΑ} PR	%ARD	% κ.β TAEΕ, Έξοδος PR	%ARD
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	39.4	–	10.9	–
Προσομοίωση (Uniquac-SRK, k_0 προσαρμοσμένο)	38	3.6	10.8	0.4
Προσομοίωση (NRTL-SRK, k προσαρμοσμένο)	38.1	3.3	10.8	0.3

Στο Σχήμα 4.6 εικονίζεται η %κ.β σύσταση της εξόδου του PR σε αντιδρώντα και προϊόντα για τις περιπτώσεις (i) πραγματικά δεδομένα της διυλιστηριακής ημέρας 20/05/2020, (ii) αποτελέσματα προσομοίωσης με το μοντέλο Uniquac-SRK & προσαρμοσμένα k (iii) αποτελέσματα προσομοίωσης με το μοντέλο NRTL-SRK & προσαρμοσμένα k . Η επίτευξη της σύγκλισης με τα πραγματικά δεδομένα είναι αρκετά ικανοποιητική. Για τον διαιθυλαιθέρα DEE δεν διατίθενται δεδομένα σύστασης στο διυλιστήριο για τις 20/05/2020. Η προσαρμογή του k της αντίστοιχης αντίδρασης γίνεται βάση της καταναλούμενης αιθανόλης. Το αποτέλεσμα δίνει προσεγγιστικά 0.4% κ.β DEE στην έξοδο του PR και 0.74% στην κορυφή της στήλης RD. Τα αποτελέσματα είναι εντός αποδεκτών ορίων. Ο Πίνακας 4.6 περιέχει τις μετατροπές_{ΙΑ} εξόδου για τα δύο μοντέλα καθώς και τη %κ.β σύσταση σε TAEΕ. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα παραπάνω συμπεράσματα για ικανοποιητική σύγκλιση με τα δεδομένα των ΕΛΠΕ με τη χρήση και των δύο μοντέλων.



Σχήμα 4.7 : Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) με χρήση (i) βιβλιογραφικών κινητικών παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης $L=9.3$ m και (ii) προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης $L=7.04$ m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες).

Στο Σχήμα 4.7 εικονίζεται το αντίστοιχο θερμοκρασιακό προφίλ για τις περιπτώσεις προσαρμογής (ii) & (iii) (διακεκομμένες γραμμές) σε σύγκριση με τα πραγματικά δεδομένα (κουκκίδες) και τα δεδομένα των προηγούμενων δοκιμών (συνεχείς γραμμές). Η θεώρηση πως οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα 2.26 m από την κορυφή, και η προσομοίωση του συνολικού μήκους αντιδραστήρα ως 7.04 m είναι εμφανώς εγγύτερη στα πραγματικά δεδομένα. Σημειώνεται πως η εν λόγω απενεργοποίηση έχει εξετασθεί και σε παλαιότερη διπλωματική εργασία [15] όπου ο αντιδραστήρας και ο περιεχόμενος καταλύτης του PR είναι ίδιος. Το τελικό επιτυγχανόμενο ΔT μεταξύ εισόδου και εξόδου του αντιδραστήρα δεν διαφέρει από την αρχική προσέγγιση τόσο σε Uniquac-SRK όσο και σε NRTL-SRK. Η Uniquac-SRK δίνει $T_{PR,out}$ 4.5 βαθμούς μικρότερο από την πραγματική θερμοκρασία ενώ η NRTL-SRK 2.5 βαθμούς. Συνεπώς, παρότι οι αποδόσεις και οι συστάσεις συγκλίνουν σε μεγάλο βαθμό με τα πραγματικά δεδομένα, η απόκλιση στο ΔT υποδεικνύει λανθασμένο υπολογισμό του ισοζυγίου ενέργειας στον αντιδραστήρα από τον προσομοιωτή. Περαιτέρω εξέταση των παραπάνω παρατηρήσεων γίνεται μέσω ελέγχου των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του Aspen και εφαρμογή του ισοζυγίου ενέργειας όπως περιγράφεται παρακάτω.

4.1.3.2.1.3 Ειδική θερμότητα μίγματος, $C_{p,mix}$

Σύμφωνα με την εξίσωση Gibbs-Duhem, η ιδιότητα ενός μίγματος i συστατικών σε σταθερή πίεση, θερμοκρασία και σύσταση περιγράφεται από τη σχέση:

$$M_{mix} = \sum x_i \overline{M}_i \quad (4.4)$$

Όπου M_{mix} η ιδιότητα του μίγματος, \overline{M}_i η μερική γραμμομοριακή ιδιότητα (ΜΓΙ) του συστατικού i στο μίγμα και x_i η σύσταση του συστατικού i στο μίγμα. Συνεπώς:

$$C_{p,mix} = \sum x_i \overline{C}_{p,i} \quad (4.5)$$

Όμως η ΜΓΙ $\overline{C}_{p,i}$ διαφέρει από την $C_{p,i}$, δηλαδή από την ειδική θερμότητα του συστατικού i όταν περιβάλλεται από όμοια μόρια. Η περίπτωση όπου $\overline{C}_{p,i} = C_{p,i}$ ισχύει μόνο για ιδανικά διαλύματα. Η διαφορά μεταξύ της $C_{p,mix}$ ενός μίγματος σε δεδομένη πίεση, θερμοκρασία και σύσταση, και της $C_{p,mix}(id)$ σε ένα υποθετικό ιδανικό μίγμα στις ίδιες συνθήκες παριστάνει την $C_{p,mix}$ περίσσειας, $C_{p,mix}^E$ [25].

$$C_{p,mix}^E = C_{p,mix} - C_{p,mix}(id) \quad (4.6)$$

Όμοια ισχύει για το συστατικό i του μίγματος :

$$\overline{C}_{p,i}^E = \overline{C}_{p,i} - \overline{C}_{p,i}(id) \quad (4.7)$$

$$\text{Άρα, } C_{p,mix}^E = \sum x_i \overline{C}_{p,i}^E \quad (4.8)$$

Από τον ορισμό της ειδικής θερμότητας σε σταθερή πίεση προκύπτει:

$$C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial(G+TS)}{\partial T} \right|_p \quad (4.9)$$

Η περίσσεια ελεύθερης ενέργειας Gibbs ορίζεται μέσω του συντελεστή ενεργότητας ως:

$$G^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (4.10)$$

Άρα $C_{p,mix}^E = f(C_{p,i}^E) = f(H^E) = f(G^E) = f(\gamma_i)$

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται πως για τον υπολογισμό την ειδικής θερμότητας μίγματος, υπεισέρχεται ο συντελεστής ενεργότητας και συνεπώς τα χρησιμοποιούμενα στην προσομοίωση μοντέλα συντελεστή ενεργότητας Uniqmac-SRK και NRTL-SRK. Στη συνέχεια, θα εξετασθεί τόσο το $C_{p,mix}(id)$ όσο και το $C_{p,mix}$ που υπολογίζει το Aspen Plus. Η διαφορά τους υποδεικνύει την περίσσεια $C_{p,mix}^E$. Το μέγεθος της είναι ένας δείκτης της συνεισφοράς των μοντέλων στον υπολογισμό του $C_{p,mix}$ και κατ' επέκταση στην επίλυση των ισοζυγίων ενέργειας.

Ειδική θερμότητα καθαρών συστατικών, $C_{p,i}$

Ο προσομοιωτής Aspen Plus χρησιμοποιεί την εξίσωση DIPPR για τον υπολογισμό της ειδικής θερμότητας καθαρού συστατικού σε υγρή κατάσταση, $C_{p,Li}$. Πραγματοποιείται ανάλυση σύγκρισης πειραματικών τιμών $C_{p,L}$ και υπολογιζόμενων από την DIPPR, για το σύνολο των συστατικών της τροφοδοσίας LLCN. Στον Πίνακα 4.7 αναγράφεται ο αριθμός των εξεταζόμενων πειραματικών σημείων, το εύρος θερμοκρασίας που αυτά καλύπτουν καθώς και το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα μεταξύ υπολογιζόμενης και πειραματικής τιμής (%AARD):

$$\% \text{ARD } C_{p,L} = \frac{|C_{p,L,exp} - C_{p,DIPPR}|}{C_{p,L,exp}} \cdot 100 \quad (4.11)$$

$$\% \text{AARD } C_{p,L} = \text{Average } (\% \text{ARD}) \quad (4.12)$$

Τα μέσα σχετικά σφάλματα παρουσιάζουν μεγάλες τιμές για τα συστατικά C2, IC4=, IC4,1-C5=, CIS-2C5=, T-2C5=, CYC-C5=, CYC-C5, C2C6=, T2C6=, CYCLC6, ETOH,THEE, DEE. Οι αποκλίσεις αυτές εισάγουν έναν παράγοντα σφάλματος στον υπολογισμό των $C_{p,L}$ των καθαρών συστατικών και κατ' επέκταση στο $C_{p,mix}$. Πρέπει να σημειωθεί πως αντιδράσεις στον PR λαμβάνουν χώρα σε εύρος T=325-340 K. Για πλήθος συστατικών του Πίνακα δεν διατίθενται $C_{p,L,exp}$ στο εύρος αυτό, οπότε υπάρχει το περιθώριο αμφιβολίας για τη μη ικανοποιητική πρόβλεψη των $C_{p,L}$ από την DIPPR στις θερμοκρασίες ενδιαφέροντος.

Πίνακας 4.7: Μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα μεταξύ προβλεπόμενης από την εξίσωση DIPPR και πειραματικής τιμής για την ειδική θερμότητα καθαρών συστατικών της τροφοδοσίας LLCN

Συστατικό	Πειραματικά σημεία	Εύρος T (K)	%AARD
NC3	109	81,75-333,13	12.8
13B==	58	164,2-299,9	1.98
CIS2B=	58	134,2-299,9	7.21
T2C4=	18	170,6-271,03	6.73
1-C4=	110	60,8-377,6	3.76
IC4=	13	152,02-253,03	12.96
IC4	111	116-315	11.91
NC4	118	138-316	5.88
2M1B=	41	140-299	5.15
2M2B=	56	140-300	6.2
3M1B=	49	105-299	15.5
3M12B==	20	161-314	6.2
2M1,3B==	21	130-303	2.06
T13P==	17	189-316	8.11
1,4P==	22	128-301	4.96
1-C5=	124	70-320	10.39
CIS-2C5=	43	125-295	11.79
T-2C5=	18	170-271	26.38
22DMC3	7	258-278	0.7
CYC-C5=	37	140-300	11.95
CYC-C5	76	180-300	10.24
IC5	131	115-299	5.5
NC5	111	148-468	8.24
2,3DM1B=	1	115	5.73
2,3DM2B=	34	198-319	4.61
2M1P=	-	-	-
2M2P=	-	-	-
CIS3M2P=	-	-	-
T-3M2P=	-	-	-
2E1B=	-	-	-
1-C6=	131	133-363	6.83
4M1P=	9	290-440	7.03
4M2TP=	25	250-490	2.21
C2C6=	8	137-200	11.09
C3C6=	37	140-500	7.03
CYCLC6=	121	120-300	3.33
T2C6=	36	150-500	10.33
T3C6=	35	150-500	5.46
33DM1B=	32	160-470	7.44
22DMB	76	177-319	7.32
23DMB	68	149-319	4.01
3MC5	104	110-329	3.65
MCYCLC5	50	136-307	5.61
CYCLC6	130	284-533	13.21
2MP	82	120-319	4.1
NC6	169	180-506	7.41
NC7	170	182-535	7.1
ETOH	170	130-433	13.22
ETBE	32	277-341	2.09
TAEE	10	300-480	5.69
THEE	33	250-570	22.52
DEE	74	151-299	21.67
TAA	105	275-368	1.97
WATER	132	274-646	9.21
DIA	136	250-600	3.95
BENZENE	169	278-540	2.81

Ειδική θερμότητα ιδανικού μίγματος, $C_{p,mix}(id)$

Υπολογίζεται η ιδανική ειδική θερμότητα για τις θερμοκρασίες εισόδου και εξόδου του PR ($T_{in}=52.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ & $T_{out}=66.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ σύμφωνα με τα δεδομένα ΕΛΠΕ για τις 20/05/2020), βάσει της σχέσης 4.13. Οι συστάσεις εισόδου και εξόδου, $x_{i,in}$, $x_{i,out}$ λαμβάνονται από τα δεδομένα στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Οι ειδικές θερμότητες των καθαρών, $C_{p,i}$ λαμβάνονται από την εξίσωση DIPPR καθώς δε διατίθενται πειραματικά δεδομένα για τις εν λόγω θερμοκρασίες. Λεπτομερώς αναγράφονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.

$$C_{p,mix}(id) = \sum x_i C_{p,i} \quad (4.13)$$

Ειδική θερμότητα μίγματος, $C_{p,mix}$

Υπολογίζεται η ειδική θερμότητα μίγματος CPMX με χρήση του Aspen Plus, τόσο με Uniquac-SRK όσο και με NRTL-SRK. Οι υπολογισμοί γίνονται σε θερμοκρασίες $T_{in}=52.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{out}=66.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ & $T_{mean}=59,45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η διαφορά των $C_{p,mix}$ & $C_{p,mix}(id)$ δίνουν την περίσσεια $C_{p,mix}^E$. Για τον υπολογισμό της $C_{p,mix}(id)$ για την T_{mean} χρησιμοποιείται η σύσταση εισόδου στον αντιδραστήρα, $x_{i,in}$. Στον Πίνακα 4.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τις παραπάνω περιπτώσεις

Πίνακας 4.8: Ειδική θερμότητα μίγματος $C_{p,mix}$ υπολογιζόμενη ως (i) ιδανική $C_{p,mix}(id)$ (ii) "CPMX" από τον προσομοιωτή Aspen για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK για τις θερμοκρασίες $T_{in,PR}$, $T_{out,PR}$, $T_{mean,PR}$. Καταγράφεται επίσης η περίσσεια ειδικής θερμότητας υπολογιζόμενη από τη διαφορά των (i), (ii)

T (°C)	$C_{p,mix}(id)$ (J/kg-K)	"CPMX" ASPEN (J/kg-K)		$C_{p,mix}^E$ (J/kg-K)	
		Uniquac-SRK	NRTL-SRK	Uniquac-SRK	NRTL-SRK
52.1	2453.73	3023.54	3008.05	569.81	554.32
66.8	2488.93	2684.25	2597.97	350.57	289.52
59.45	2500.02	2850.59	2789.54	183.87	109.04

Από τον Πίνακα 4.8 είναι εμφανές πως η $C_{p,mix}^E$ έχει υπολογίσιμη τιμή και εισάγει στην επίλυση των ισοζυγίων ενέργειας παράγοντα σφάλματος, λόγω των επιλεγμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης των μοντέλων Uniquac-SRK και NRTL-SRK. Επιπλέον, η διαφορά των $C_{p,mix}^E$ μεταξύ των Uniquac-SRK & NRTL-SRK, αν και μικρή, πιθανώς δικαιολογεί τη διαφορετική πρόβλεψη T προφίλ που παρέχουν για τον αντιδραστήρα τα μοντέλα.

4.1.3.2.1.4 Ισοζύγιο ενέργειας αδιαβατικού αντιδραστήρα εμβολικής ροής

Ο προσομοιωτής Aspen plus V8.8 επιλύει ταυτόχρονα ισοζύγια μάζας και ενέργειας για το σύστημα των πολλαπλών αντιδράσεων του αδιαβατικού αντιδραστήρα τύπου εμβολικής ροής, PR.

Υποθέτοντας ότι τα περιεχόμενα χημικά είδη αναδεδύονται πλήρως, το ισοζύγιο ενέργειας για ένα ανοιχτό σύστημα με η χημικά είδη εισερχόμενα και εξερχόμενα από αυτό, με μοριακούς ρυθμούς ροής F_i και ενέργεια E_i είναι ίσο με:

$$\frac{d\hat{E}_{συστ.}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W} + \sum_{i=1}^n E_i F_i|_{\epsilon_{ιστ.}} - \sum_{i=1}^n E_i F_i|_{\epsilon_{\xi.}} \Leftrightarrow \frac{d\hat{E}_{συστ.}}{dt} = \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n H_{i0} F_{i0} - \sum_{i=1}^n H_i F_i \quad (4.14)$$

Όπου H_i η μεταφερόμενη ενθαλπία προς και από το σύστημα.

Στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθούν μοριακές ροές για τον υπολογισμό του θερμοτονισμού των αντιδράσεων.

Θεωρήσεις: (i) μόνιμη κατάσταση, (ii) $\dot{Q}=0$ (Αδιαβατική λειτουργία), (iii) $\dot{W}_s=0$ (iv) $C_{pi} \neq f(T)$

Για μία αντίδραση με περιοριστικό αντιδρών A, θα ισχύει $\Theta_i = \frac{F_{i0}}{F_{A0}}$

Το Ι.Ε (4.14) για μία αντίδραση μετασχηματίζεται ως:

$$\sum_{i=1}^n H_{i0} F_{i0} - \sum_{i=1}^n H_i F_i = 0 \Leftrightarrow F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i (H_{i0} - H_i) - \Delta H_{RXN}(T) F_{A0} X = 0 \quad (4.15)$$

όπου X η απόδοση ισορροπίας ως προς το περιοριστικό αντιδρών A, $\Delta H_{RXN}(T)$ η θερμότητα της αντίδρασης σε θερμοκρασία T

$$\Delta H_{RXN}(T) = \sum_{i=1}^n (-\nu_i/\nu_A) H_i(T) \quad (4.16)$$

όμως αγνοώντας τις μεταβολές λόγω ανάμιξης, και θεωρώντας την C_p ανεξάρτητη της T, η μερική μοριακή ενθαλπία ορίζεται ως:

$$H_i(T) = H_i(T_R)^o + C_{pi}(T - T_R) \quad (4.17)$$

όπου T_R θερμοκρασία αναφοράς. Συνεπώς, η θερμότητα της αντίδρασης εκφράζεται ως:

$$\Delta H_{RXN}(T) = \sum_{i=1}^n (-\nu_i/\nu_A) H_i^o(T_R) + \sum_{i=1}^n (-\nu_i/\nu_A) \cdot C_{pi}(T - T_R) = \Delta H_{RXN}^o + \sum_{i=1}^n (-\nu_i/\nu_A) \cdot C_{pi}(T - T_R) \quad (4.18)$$

Θεωρώντας πως η θερμοχωρητικότητα δεν μεταβάλλεται μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων ($\Delta C_p=0$) ο 2^{ος} όρος της (4.18) παραλείπεται.

Ο πρώτος όρος του Ι.Ε (4.15) εκφράζεται ως:

$$F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i (H_{i0} - H_i) = F_{A0} \sum_{i=1}^n \Theta_i (H_i^o(T_R) + C_{pi}(T_0 - T_R) - (H_i^o(T_R) + C_{pi}(T - T_R))) = \sum_{i=1}^n F_i C_{pi}(T_0 - T) \quad (4.19)$$

Άρα συνολικά το Ι.Ε, σε μόνιμη κατάσταση για μία αντίδραση είναι:

$$-F_{A0} X \Delta H_{RXN}^o + (T_0 - T) \cdot \sum_{i=1}^n F_i C_{pi} = 0 \quad (4.20)$$

Για m αντιδράσεις το Ι.Ε σε μόνιμη κατάσταση διαμορφώνεται ως:

$$- \sum_{j=1}^m F_{j0} X \Delta H_{RXN,j}^o + (T_0 - T) \cdot \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n F_{j,i} C_{p,j,i} = 0 \quad (4.21)$$

Θεωρώντας ωστόσο μια μέση ειδική θερμότητα μίγματος $C_{p,mix}(T_{mean})$ σε θερμοκρασία $T_{mean} = \frac{(T_0 + T)}{2}$ και λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική ροή μάζας που εισέρχεται και εξέρχεται από τον όγκο ελέγχου, το Ι.Ε επιλύεται σύμφωνα με την παρακάτω μορφή:

$$- \sum_{j=1}^m F_{j0} X \Delta H_{RXN,j}^o + m_{in}(T_0 - T) \cdot C_{p,mix,Tmean} = 0 \quad (4.22)$$

Για τον υπολογισμό του ΔH_{RXN}^o χρησιμοποιούνται οι ενθαλπίες σχηματισμού σε πρότυπη κατάσταση $\Delta H_{f,liq}^o$

$$\Delta H_{f,liq}^o = \Delta H_{f,gas}^o - \Delta H_{vap}^o$$

Οι $\Delta H_{f,gas}^o$ & $\Delta H_{vap,f,liq}^o$ δίνονται από τον DIPPR στην database του Aspen Plus.

Επιπλέον, για τις αποδόσεις X κάθε αντίδρασης, χρησιμοποιούνται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης του PR με προσαρμοσμένους προεκθετικούς παράγοντες οι οποίες έρχονται σε συμφωνία με τα πραγματικά δεδομένα για τις

20/05/2020 (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.). Με εφαρμογή του I.E (4.22) υπολογίζεται η αναμενόμενη θερμοκρασία εξόδου $T_{PR, out}$ για τις περιπτώσεις όπου η $C_{p,mix}$ έχει υπολογισθεί με χρήση του Aspen Plus ($C_{p,mix} = C_{p,mix}(id) + C_{p,mix}^E$) αλλά και ως $C_{p,mix}(id)$. (Πίνακας 4.9) Η παραπάνω διαδικασία αποσκοπεί στην κατανόηση της επίλυσης του I.E από τον προσομοιωτή. Οι πρότυπες ενθαλπίες σχηματισμού, εξάτμισης και οι υπολογιζόμενες ενθαλπίες αντιδράσεων εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI.

Πίνακας 4.9 : Θερμοκρασία εξόδου του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα, όπως υπολογίζεται από το ισοζύγιο ενέργειας (4.22) με χρήση της ειδικής θερμότητας (i) "CPMX" του Aspen Plus V8.8 (ii) $C_{p,mix}(id)$. Περιλαμβάνεται απόλυτο σφάλμα μεταξύ υπολογιζόμενης και πραγματικής τιμής για τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) στις 20/05/2020

$T_{helpe, out} (^{\circ}C) = 66.8$, $m_{in} = F_{LLCN} (kg/h) = 46480$				
$C_{p,mix,Tmean} (cal/kg-K)$	$T_{Aspen, out} (^{\circ}C)$	$T_{helpe, out} (^{\circ}C) - T_{Aspen, out} (^{\circ}C)$	$T_{calc, out} (^{\circ}C)$	$T_{helpe, out} (^{\circ}C) - T_{calc, out} (^{\circ}C)$
Aspen CPMX =0,68	62.25	4.55	62.6	4.2
$C_{p,mix}(id) =0,597$	-	-	64	2.8

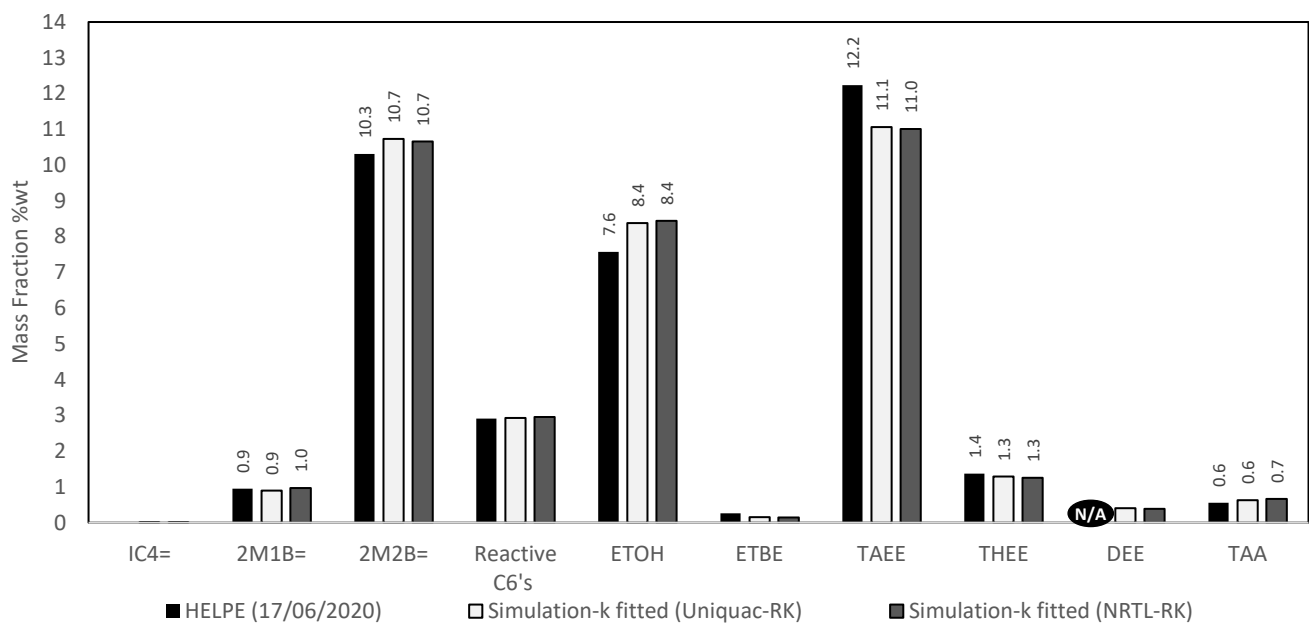
Ο Πίνακας 4.9 περιέχει τα αποτελέσματα της αναμενόμενης T εξόδου του PR για το μοντέλο Uniquac-SRK. Παρατηρείται πως οι υπολογιζόμενες $T_{calc, out}$ διαφέρουν ελάχιστα από τα αποτελέσματα που δίνει η προσομοίωση $T_{Aspen, out}$. Στην επίλυση του I.E εφαρμόζονται παραδοχές. Αρχικά, επιλύθηκε υπό τη θεώρηση μόνιμης κατάστασης, ενώ στην πράξη τα δεδομένα σύστασης και αποδόσεων αφορούσαν σε μεταβατική κατάσταση όπως υποδεικνύει το μεταβαλλόμενο θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα για τις 20/05/2020 (Σχήμα 4.7). Επιπλέον, εναλλακτικά των θερμοκρασιακά μεταβαλλόμενων $C_{p,i}$, χρησιμοποιείται η ειδική θερμότητα μίγματος ($C_{p,mix}$) όπου λαμβάνει υπόψη και την περίσσεια $C_{p,MIX}^E$. Η ειδική θερμότητα υπολογίσθηκε σε μέση θερμοκρασία T_{mean} με χρήση των συστάσεων μόνο της τροφοδοσίας LLCN. Επιπλέον, η μεταβολή ΔC_p μεταξύ προϊόντων και αντιδρώντων θεωρείται αμελητέα. Τα παραπάνω συνιστούν μια προσεγγιστική επίλυση του ισοζυγίου ενέργειας που όμως δίνει όμοια αποτελέσματα με τον προσομοιωτή και υποδεικνύει πως απαιτείται περαιτέρω μελλοντική διερεύνηση για τον τρόπο που το Aspen Plus επιλύει τα ισοζύγια ενέργειας σε αντιδραστήρα RPLUG. Η διαφορά μεταξύ των $C_{p,mix}$ σε NRTL και Uniquac και η αντίστοιχη διαφορά στα θερμοκρασιακά προφίλ κάνει εμφανή τον ρόλο που διαδραματίζουν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου στα ισοζύγια ενέργειας και συνιστά μελλοντική επανεξέταση τους ιδίως για το μοντέλο Uniquac-SRK.

Χάριν σχεδιασμού αντιπροσωπευτικής προσομοίωσης, τοποθετείται block " HEATER" ύστερα από τον PR, προκειμένου η τροφοδοσία της στήλης RD να εισέρχεται σε θερμοκρασία που ανταποκρίνεται στα πραγματικά δεδομένα (Εικόνα 4.1). Προτείνεται ο καθορισμός της θερμοκρασίας στον Heater από τον χρήστη, σύμφωνα με τα εξεταζόμενα δεδομένα.

4.1.3.2.2 Δεδομένα Πεδίου: 17/06/2020

Για τον έλεγχο των αποτελεσμάτων για τις 17/06/2020, χρησιμοποιούνται τα χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα που δίνουν τα βέλτιστα αποτελέσματα για τις 20/05/2020. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται οι προσαρμοσμένοι προεκθετικοί παράγοντες για τις αντιδράσεις, το προσαρμοσμένο μήκος και η ποσότητα καταλύτη του αντιδραστήρα.

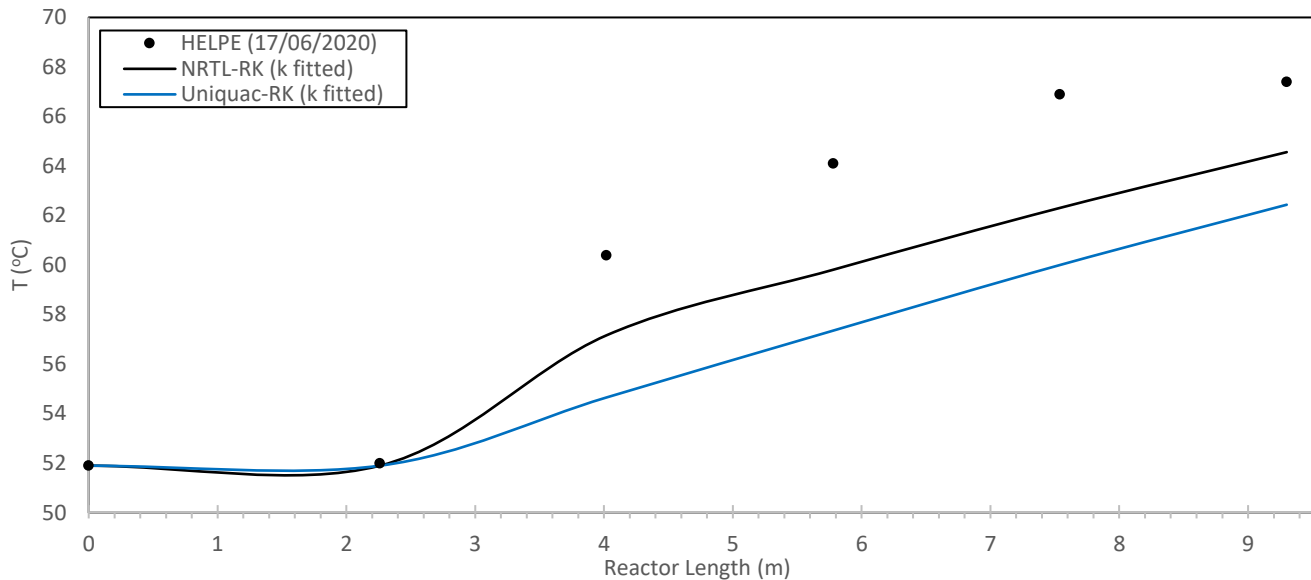
Λεπτομέρειες για την %κ.β σύσταση των ρευμάτων εντοπίζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Ο λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια για τη δεδομένη ημέρα ανέρχεται σε ΕΤΟΗ/ΙΑ = 1.11 και η περιεκτικότητα του νερού στην αιθανόλη τροφοδοσίας είναι άγνωστη. Θεωρείται η τυπική περιεκτικότητα 0.7% κ.β όπως ισχύει και στις 20/05. Τα αποτελέσματα για το θερμοκρασιακό προφίλ και τη % κ.β σύσταση εξόδου (Uniquac-SRK, NRTL-SRK) σε σύγκριση με τα πραγματικά δεδομένα παρουσιάζονται παρακάτω



Σχήμα 4.8: Περιεκτικότητα % κ.β αντιδρώντων και προϊόντων στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με προσαρμοσμένες κινητικές παραμέτρους (Uniquac-SRK & NRTL-SRK) στα δεδομένα για τις 20/05/2020

Πίνακας 4.10: % Μετατροπή_{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β TAAE στην έξοδο του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK, (iii) NRTL-SRK με χρήση προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων

	% Μετατροπή _{ΙΑ} PR	%ARD	% κ.β TAAE, Έξοδος PR	%ARD
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	41.3	–	12.2	–
Προσομοίωση (Uniquac-SRK, κ προσαρμοσμένο)	38.1	7.6	11.1	9.5
Προσομοίωση (NRTL-SRK, κ προσαρμοσμένο)	38.2	7.7	11	9.8

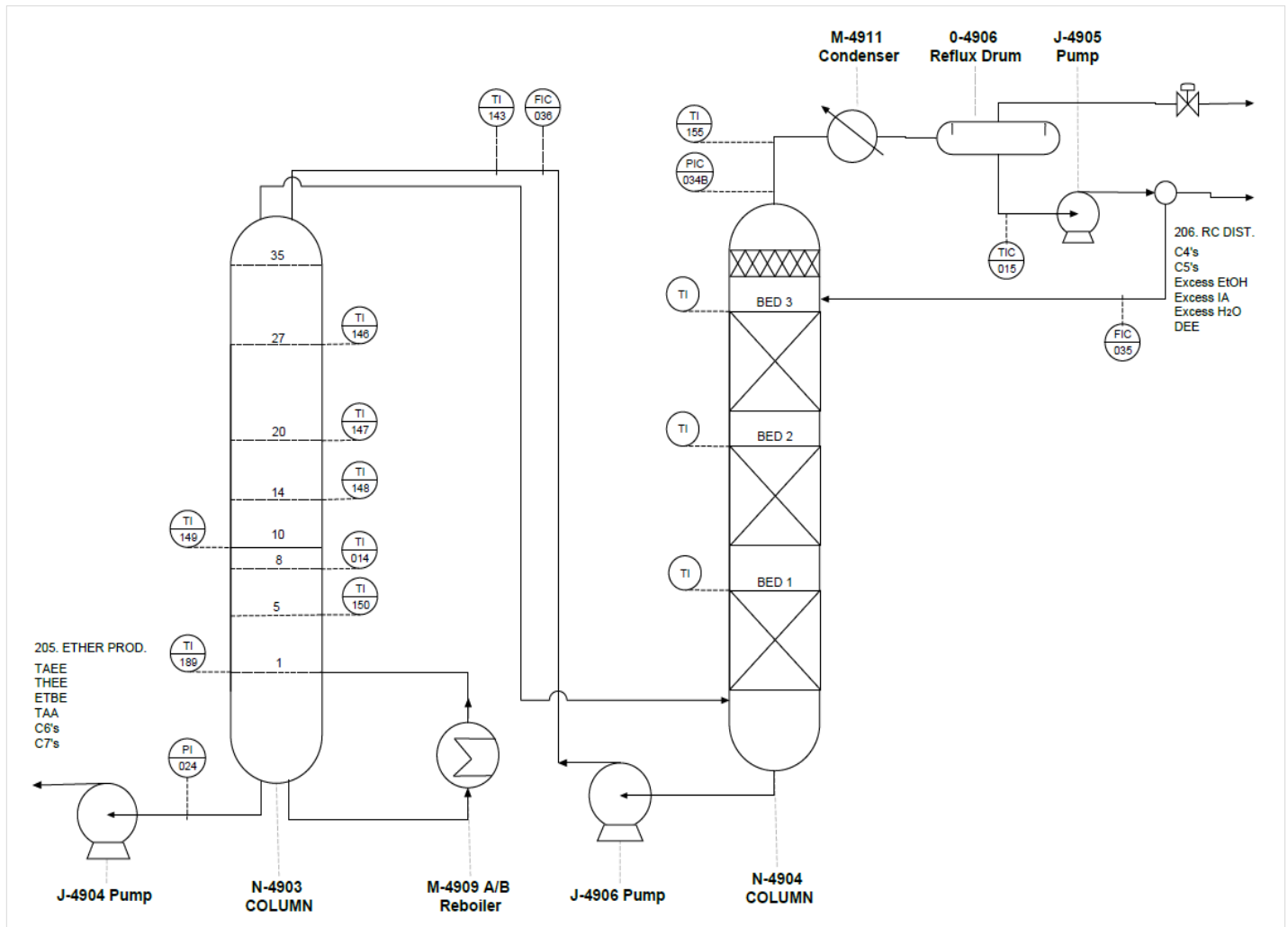


Σχήμα 4.9: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR) με χρήση προσαρμοσμένων κινητικών παραμέτρων για τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης $L=9.3$ m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 (κουκκίδες).

Τα αποτελέσματα (Σχήμα 4.8) δείχνουν πως μικρότερη της αναμενόμενης ποσότητας από τα 2M2B= και ΕΤΟΗ αντέδρασε προς παραγωγή ΤΑΕΕ. Τα αποτελέσματα πιθανώς να οφείλονται σε λανθασμένη θεώρηση περιεκτικότητας H_2O , η επίδραση της οποίας εξετάζεται στην ενότητα 4.6.5, ή σε σφάλματα των ροομέτρων, που καθορίζουν και την εισαγόμενη στην προσομοίωση τροφοδοσία. Τα μοντέλα, προβλέπουν όμοια αποτελέσματα μεταξύ τους.

Το θερμοκρασιακό προφίλ που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.9 για τα δύο μοντέλα έχει όμοια συμπεριφορά με τα αποτελέσματα στις 20/05. Οι λόγοι απόκλισης αναλύονται σε προηγούμενη ενότητα.

4.2 ΣΤΗΛΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ N-4903, N-4904 (RD)



Εικόνα 4.4: Διάγραμμα ροής διεργασίας απόσταξης με χημική αντίδραση (RD - στήλες N4903, N4904) όπως πραγματοποιείται στο διυλιστήριο των ΕΛΠΕ. Περιλαμβάνονται όργανα μέτρησης πίεσης, θερμοκρασίας & ροής.

Η διεργασία απόσταξης με χημική αντίδραση στα διυλιστήρια των ΕΛΠΕ διαχωρίζεται σε δύο επί μέρους στήλες, την N-4903 & N-4904 για λόγους στατικότητας όπως αναφέρθηκε στην Ενότητα 1.9. Η πρώτη αποτελεί μια στήλη απόσταξης και αφορά στο τμήμα διαχωρισμού και η δεύτερη περιέχει τις καταλυτικές κλίνες και το structured packing και αφορά στο τμήμα διαχωρισμού με παράλληλη χημική αντίδραση. Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζονται λεπτομερώς οι στήλες και τα αντίστοιχα μετρητικά πίεσης και θερμοκρασίας, ενδείξεις των οποίων χρησιμοποιούνται στην προσομοίωση και στην ανάλυση των αποτελεσμάτων της. Όπως είναι εμφανές, ο πυθμένας της στήλης N-4904 επιστρέφει στην κορυφή της στήλης N-4903 μέσω της αντλίας J-4906 και η διεργασία συνεχίζεται θεωρούμενη ως ενιαία απόσταξη με παράλληλη χημική αντίδραση. Η προσομοίωση της στήλης στο Aspen Plus επιλέγεται να πραγματοποιηθεί ως μία μονάδα, με χρήση του block 'RadFrac', για να αποφευχθεί η ανακυκλοφορία μεταξύ των N-

4903 & N-4904, που προκαλεί προβλήματα σύγκλισης. Η στήλη RD χρησιμοποιούταν στο παρελθόν για την παραγωγή TAME και για την μετάβαση στην παραγωγή TAEΕ επιδέχθηκε ορισμένες αλλαγές. Συγκεκριμένα, αφαιρέθηκαν 15 δίσκοι διαχωρισμού από το άνω τμήμα της N-4904 και τη θέση του καταλαμβάνουν μία επιπλέον καταλυτική κλίνη και το structured packing που λόγω δομής είναι πιο αποδοτικό από δίσκους αντίστοιχου ύψους.

Το σύστημα των αντιδράσεων της διεργασίας, περιορίζεται από τις αποδόσεις ισορροπίας. Μέσω της απομάκρυνσης των προϊόντων, η στήλη εξυπηρετεί στην μετατόπιση της ισορροπίας των χημικών αντιδράσεων και κατ' επέκταση στη συνέχιση της αντίδρασης προς επίτευξη μεγαλύτερης απόδοσης ισορροπίας. Στην Ενότητα 1.9 περιγράφεται η πορεία των αντιδρώντων και προϊόντων εντός της στήλης Ενδεικτικά, η ποιοτική σύσταση εξόδου και εισόδου αναγράφεται στην Εικόνα 4.4.

4.2.1 Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα

Πίνακας 4.11: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της στήλης N-4903

Χαρακτηριστικά Στήλης N-4903	
Αναβραστήρας	Ολικός
Δίσκοι	35
Τροφοδοσία (N ^ο δίσκου)	23
Πυθμένας (N ^ο δίσκου)	1
Κορυφή (N ^ο δίσκου)	35
Ρυθμός Αναρροής, Εσωτερικός (tn/h) *	49.2

* Αναφέρεται στην αναρροή μεταξύ των στηλών N4903-N4904

Πίνακας 4.12: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά της στήλης N-4904

Χαρακτηριστικά Στήλης N4904	
Συμπυκνωτήρας	Ολικός
Θερμοκρασία Υπόψυξης Συμπυκνωτήρα (°C)**	Μετρητικό TIC49015
Καταλυτικές κλίνες	3 - Όμοιες
Υλικό Packing Κλίνης	Koch- Glitsch Flexipac 2.5 Y
Ύψος καταλυτικής κλίνης (m)	4.611
Πτώση πίεσης κλίνης (bar)	0.1
Υλικό Structured Packing	Koch- Glitsch Flexipac 2 Y
Ύψος Structured Packing (m)	1.593
Πτώση πίεσης Structured Packing (bar)	0,02
Ολικό ύψος N-4904 (m)	15.4
Ρυθμός Αναρροής, Εξωτερικός (tn/h)**	Μετρητικό FIC49035
Πίεση κορυφής (barg) **	Μετρητικό PIC49034B
Πίεση Πυθμένα (barg) **	Μετρητικό PI49024

**Οι ενδείξεις των μετρητικών για τις εξεταζόμενες διυλιστηριακές ημέρες καταγράφονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.

4.2.2 Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8

Επιλέγεται η επίλυση της στήλης RadFrac σε μόνιμες συνθήκες 'Equilibrium' έναντι 'Rate based' όπου γίνεται επίλυση σε δυναμικές συνθήκες βάσει θερμοδυναμικών, φυσικών και ιδιοτήτων μεταφοράς των μιγμάτων και των καθαρών συστατικών.

4.2.2.1 Παράμετροι σύγκλισης της στήλης RadFrac

Η προσομοίωση με χρήση της στήλης Radfrac μπορεί να συναντήσει αρκετές δυσκολίες σύγκλισης. Ορισμένες παράμετροι που επηρεάζουν τη στήλη είναι:

- Algorithm
- Max iterations
- Error Tolerance
- Initialization method
- Damping Level
- Liquid-Liquid Splitting method
- Solids Handling
- Estimates

Στην προκειμένη περίπτωση η σύγκλιση επιτεύχθηκε με αλλαγή των παρακάτω προεπιλεγμένων παραμέτρων:

- Convergence → 'Strongly non ideal liquid'
 - Maximum iterations → 200
 - Damping Level → Severe
 - Algorithm → Nonideal
- Gamma model parameter at infinite dilution → 1.5 (επιδέχεται αύξηση, σε περιπτώσεις αδυναμίας σύγκλισης) [140]

4.2.2.2 Είδος Κινητικής & Αντιδράσεις

Η προσομοίωση της στήλης στο Aspen Plus με το block Radfrac δέχεται ορισμό των πραγματοποιούμενων αντιδράσεων μέσω του 'Reaction Type: REAC-DIST'. Η μορφή REAC-DIST των αντιδράσεων επιτρέπει τον ορισμό τους είτε ως αντιδράσεις 'kinetic' είτε ως 'equilibrium'. Στην 'kinetic' περίπτωση, η κινητική είναι υποχρεωτικά η προεπιλεγμένη εκθετικού τύπου-Power Law. Εναλλακτικά, ο χρήστης μπορεί να ορίσει διαφορετικού είδους κινητική με συγγραφή εξωτερικού κώδικα. Στην 'equilibrium' περίπτωση, ο χρήστης δύναται να καθορίσει την σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων στην μορφή:

$$\ln K_{eq} = A + B/T + C \cdot \ln(T) + DT, (T \sim K)$$

Η επίλυση της στήλης επιλέγεται να προσεγγισθεί με τη μορφή αντιδράσεων 'Equilibrium' διότι δεν διατίθενται βιβλιογραφικά δεδομένα για κινητική τύπου Power Law για το σύνολο των αντιδράσεων και οι ερευνητές συμφωνούν πως η κινητική LHHW είναι καταλληλότερη (Ενότητα 3).

Οι αντιδράσεις που ορίζονται στην στήλη είναι όσες χρησιμοποιούνται στον PR, με εξαίρεση την αντίδραση (1.3) του ισομερισμού του ισοαμυλενίου 2M1B=. Ο λόγος παράλειψης της αντίδρασης, έγκειται σε αδυναμία σύγκλισης της στήλης RadFrac. Εξέταση της αιτίας του προβλήματος ανέδειξε αδυναμία ορισμού οποιασδήποτε αντίδρασης ισομερισμού της οποίας αντιδρώντα και προϊόντα, αποτελούν αντιδρώντα και των υπόλοιπων αντιδράσεων. Ο έλεγχος πραγματοποιείται και με τις τριτοταγείς C6 ολεφίνες που επίσης ισομεριώνονται με όμοιο τρόπο. Επιπλέον, γίνεται έλεγχος της επιλεγμένης σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης σε σύγκριση με την προβλεπόμενη από την εξίσωση Van't Hoff (Ενότητα 3.3.1.12.2) και δείχθηκε ότι οι τιμές τους είναι σε καλή συμφωνία. Επιπλέον, όλες οι αντιδράσεις ορίστηκαν στη μορφή equilibrium, με τις ίδιες σταθερές ισορροπίας του PR με εξαίρεση την αντίδραση αφυδάτωσης της αιθανόλης που είναι φύσει μονόδρομη. Στην αντίδραση αυτή, χρησιμοποιούνται οι ίδιες κινητικές παράμετροι που ορίζουν τη κινητική σταθερά στον αντιδραστήρα PR (Ενότητα 3).

Πίνακας 4.13: Αντιδράσεις στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD), είδος αντιδράσεων και θερμοδυναμικές και κινητικές παράμετροι

Αντίδραση	Είδος Αντίδρασης στην RD	Παράμετροι
1. 2M1B= + ETOH \leftrightarrow TAEΕ	Equilibrium	$\ln K_{eq} = 79.0788 + 1755.47/T - 15.4588 \cdot \ln(T) + 0.0248 \cdot T$
2. 2M2B= + ETOH \leftrightarrow TAEΕ	Equilibrium	$\ln K_{eq} = 65.4982 + 1012.8/T - 12.7312 \cdot \ln(T) + 0.0179 \cdot T$
4. IC4= + ETOH \leftrightarrow ETBE	Equilibrium	$\ln K_{eq} = -7.98 + 3850/T$
5. 2M1P= + ETOH \leftrightarrow THEE	Equilibrium	$\ln K_{eq} = 158.97 + 376.63/T - 28.6775 \cdot \ln(T) + 0.0310 \cdot T$
6. 2M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE	Equilibrium	$\ln K_{eq} = 143.1025 - 59.0925/T - 25.8511 \cdot \ln(T) + 0.02706 \cdot T$
7. CIS3M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE	Equilibrium	$\ln K_{eq} = 79.8 + 732.4/T - 14.5059 \cdot \ln(T) + 0.0105 \cdot T$
8. T3M2P= + ETOH \leftrightarrow THEE	Equilibrium	$\ln K_{eq} = 30.63 + 2152.9/T - 6.3139 \cdot \ln(T) + 0.0001 \cdot T$
9. 2E1B= + ETOH \leftrightarrow THEE	Equilibrium	$\ln K_{eq} = 133.763 + 50.6655/T - 23.6501 \cdot \ln(T) + 0.02288 \cdot T$
10. 2M2B= + H ₂ O \leftrightarrow TAA *	Kinetic (Uniquac-SRK) Equilibrium (NRTL-SRK)	$E_a = 60.7 \text{ KJ/kmol}$, $k = 7.89E-05 \text{ kmol/s} \cdot \text{kg}_{cat}$, $T_0 = 347 \text{ K}$ $\ln K_{eq} = -7.97 + 3161.82/T + 0.0930 \cdot \ln(T) - 0.0003 \cdot T$
11. 2ETOH \leftrightarrow DEE + H ₂ O	Kinetic	$E_a = 90.5 \text{ KJ/kmol}$, $k_{UNIQUEAC-SRK} = 5.93E-08 \text{ kmol/s} \cdot \text{kg}_{cat}$, $k_{NRTL-SRK} = 6.40E-08 \text{ kmol/s} \cdot \text{kg}_{cat}$

*Επιπλέον, για την ανάλυση των δεδομένων πεδίου των ΕΛΠΕ η αντίδραση ενυδάτωσης του 2M2B= (1.10) ορίζεται αρχικά ως αντίδραση “equilibrium” στα case studies 1-4, αλλά για λόγους που θα αναλυθούν στην πορεία, επιλέγεται να προσεγγισθεί με την kinetic μορφή στην περίπτωση της Uniquac-SRK. Για την ανάλυση των δεδομένων της CDTech η αντίδραση ορίζεται διατηρείται ως “equilibrium”.

4.2.2.3 Θεωρητικές Βαθμίδες Ισορροπίας και Βαθμός Απόδοσης

Στη διαμόρφωση της στήλης RadFrac στο Aspen Plus, ο αριθμός των σταδίων αναφέρεται στις θεωρητικές βαθμίδες ισορροπίας της στήλης, με το πρώτο στάδιο να αντιστοιχεί στον συμπυκνωτήρα και το τελευταίο στάδιο στον αναβραστήρα. Για τον καθορισμό των σταδίων αυτών, απαραίτητη είναι η αντιστοίχιση των πραγματικών δίσκων της RD με τα θεωρητικά στάδια ισορροπίας με θεώρηση του κατάλληλου βαθμού απόδοσης. Ο βαθμός απόδοσης είναι μια ελεύθερη μεταβλητή, η οποία επιλέγεται έτσι ώστε η στήλη να δίνει τα βέλτιστα αποτελέσματα ως προς το διαχωρισμό, τις συστάσεις και τα θερμοκρασιακά προφίλ κατά μήκος της στήλης. Όπως προαναφέρθηκε, η στήλη

N4903 αποτελείται από 35 πραγματικούς δίσκους. Η στήλη N4904 δεν περιλαμβάνει δίσκους αλλά αντ' αυτού περιέχει 3 καταλυτικές κλίνες και ένα structured packing. Στην πράξη, η 3^η καταλυτική κλίνη και το structured packing αντικατέστησαν 15 πραγματικούς δίσκους.

4.2.2.3.1 ΜΕΡΟΣ Ι. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ CDTech

Στην προκαταρκτική προσομοίωση των δεδομένων της CDTech με δοκιμή και σφάλμα σε διαφορετικούς συνδυασμούς βαθμίδων για την RD, προκύπτει ως βέλτιστο σενάριο το αναφερόμενο στον Πίνακας 4.14.

Πίνακας 4.14 : Στάδια – Βαθμίδες στην στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ Ι.)

	Στάδια
Αναβραστήρας	65
Τροφοδοσία	53
Δίσκοι της N4903	35-64
Καταλυτική κλίνη 3	28-34
Καταλυτική κλίνη 2	21-27
Καταλυτική κλίνη 1	14-20
Structured Packing	2-13
Συμπυκνωτήρας	1
Σύνολο	61

4.2.2.3.2 ΜΕΡΟΣ ΙΙ. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΔΙΟΥ (ΕΛΠΕ)

Στη προσομοίωση των δεδομένων πεδίου γίνεται η εξής θεώρηση. Με γνώση του ύψους του structured packing και της καταλυτικής κλίνης (Πίνακας 4.15), υπολογίζεται μία ισοδυναμία ύψους-πραγματικών δίσκων για τη στήλη N4904. Ο Πίνακας 4.15 περιέχει πληροφορίες για τον αριθμό των πραγματικών δίσκων που θα περιείχε η στήλη N4904 υπό τις παραπάνω θεωρήσεις. Σημειώνεται πως για την παραπάνω αντιστοίχιση θεωρείται όμοια αποδοτικότητα του structured packing και της καταλυτικής κλίνης ως προς το διαχωρισμό, καθώς και ύψος της N4904 ίσο με το άθροισμα των υψών των 3 κλινών και του structured packing. Η αντιστοίχιση κλινών-πραγματικών δίσκων αποτελεί παραδοχή και αποσκοπεί στον μετέπειτα ορισμό βαθμού απόδοσης για εύρεση πιθανών θεωρητικών βαθμίδων στην προσομοίωση του Aspen Plus.

Πίνακας 4.15: Πραγματικοί δίσκοι στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

N4904	
Καταλυτικές κλίνες**	3 - Όμοιες
Ύψος καταλυτικής κλίνης (m)	4.611
Ύψος Structured Packing (m)	1.593
Ύψος N4904 (m)	15.4
Πραγματικοί δίσκοι που αφαιρέθηκαν	15
Ύψος (κλίνης + packing) / Ύψος (N4904)	0.4
Πραγματικοί δίσκοι - N4904	37
Πραγματικοί δίσκοι - καταλυτική κλίνη	11
Πραγματικοί δίσκοι – Structured packing	4

Ισοδύναμο ύψος σε θεωρητική βαθμίδα- Height Equivalent to a theoretical Plate (HETP)

Το ισοδύναμο ύψος προς θεωρητική βαθμίδα ορίζεται ως ο λόγος του ύψους L της στήλης προς τον αριθμό των θεωρητικών βαθμίδων:

$$HETP = \frac{L}{N_{eq}} \quad (4.23)$$

Θεωρώντας μία τυπική τιμή HETP = 0.5 προκύπτει πως στα 15.4 m ύψους της στήλης N4904, αντιστοιχούν $N_{eq}=31$ θεωρητικές βαθμίδες. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η 1^η (από την κορυφή) καταλυτική κλίνη και το structured packing αντικατέστησαν 15 πραγματικούς δίσκους, προκύπτει για τη στήλη N4904 βαθμός απόδοσης ίσος με 0.8. Ως βαθμός απόδοσης ορίζεται:

$$\text{Βαθμός απόδοσης} = \frac{N_{eq, \text{θεωρητικό}}}{N_{eq, \text{πραγματικό}}} \quad (4.24)$$

Με θεωρούμενο σταθερό βαθμό απόδοσης για τη στήλη N4904, δημιουργούνται 3 case studies βαθμών αποδόσεων για τη στήλη N4903 (Πίνακας 4.16) . Τα case studies προκύπτουν ύστερα από συγκριτικό έλεγχο των εκάστοτε αποτελεσμάτων με τα πραγματικά δεδομένα για τις 20/05/2020 και εφαρμογή των κατάλληλων προσαρμογών.

Πίνακας 4.16: Σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.)

Case Study	N4904	N4903
1	0.8	0,8
2	0.8	0.5
3	0.8	0.9 (δίσκος 11 έως N4904)* 0.4 (δίσκος 1 έως 10)*

*Η αρίθμηση των δίσκων στην πραγματική στήλη των ΕΛΠΕ γίνεται από τον πυθμένα.

Με γνώση πως η αρίθμηση των βαθμίδων στο Aspen Plus γίνεται από την κορυφή προς τον πυθμένα και πως ο συμπυκνωτήρας και ο αναβραστήρας αντιστοιχούν έκαστο σε μία θεωρητική βαθμίδα, οι βαθμίδες σε κάθε case study διαμορφώνονται όπως υποδεικνύει ο Πίνακας 4.17. Η αρίθμηση των δίσκων στη πρώτη στήλη, αφορά στην υπόθεση ύπαρξης μιας ενιαίας στήλης στα διυλιστήρια των ΕΛΠΕ, η οποία αποτελείται σε όλο το μήκος της από δίσκους. Οι αντιδράσεις ορίζονται στις βαθμίδες που καταλαμβάνουν οι 3 καταλυτικές κλίνες. Όπως αναλύεται στην πορεία, τελικά επιλέγεται το Case Study 3.

Πίνακας 4.17 : Στάδια – Βαθμίδες στην στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης στη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.)

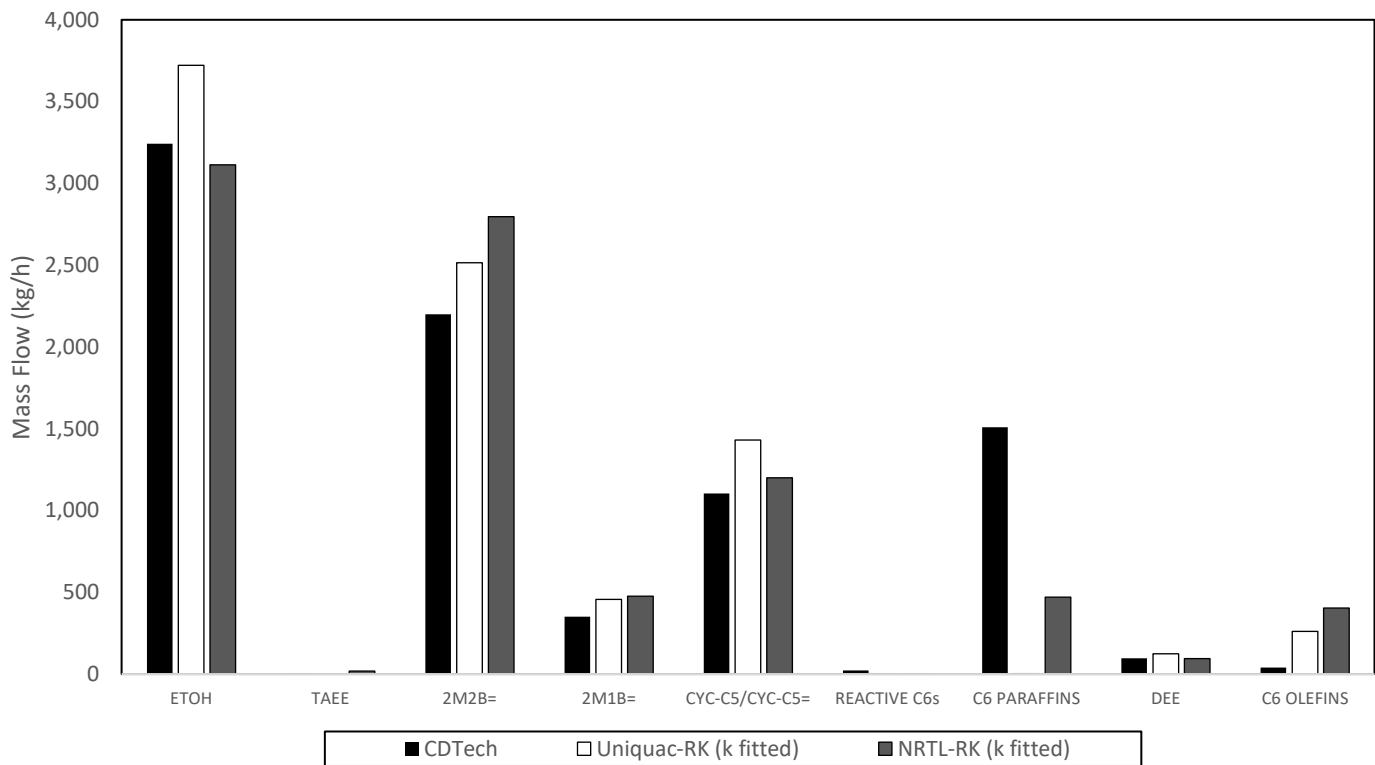
	ΕΛΠΕ (αρίθμηση από τον πυθμένα)	Case Study 1	Case Study 2	Case Study 3
Αναβραστήρας	–	61	50	59
Τροφοδοσία	23	41	37	42
Δίσκοι της N4903	1-35	32-60	32-49	32-56
Καταλυτική κλίνη 3	36-46	23-31	23-31	23-31
Καταλυτική κλίνη 2	47-57	14-22	14-22	14-22
Καταλυτική κλίνη 1	58-68	5-13	5-13	5-13
Structured Packing	69-72	2-4	2-4	2-4
Συμπυκνωτήρας	–	1	1	1
Σύνολο	72	61	50	59

4.2.3 Αποτελέσματα Προσομοίωσης

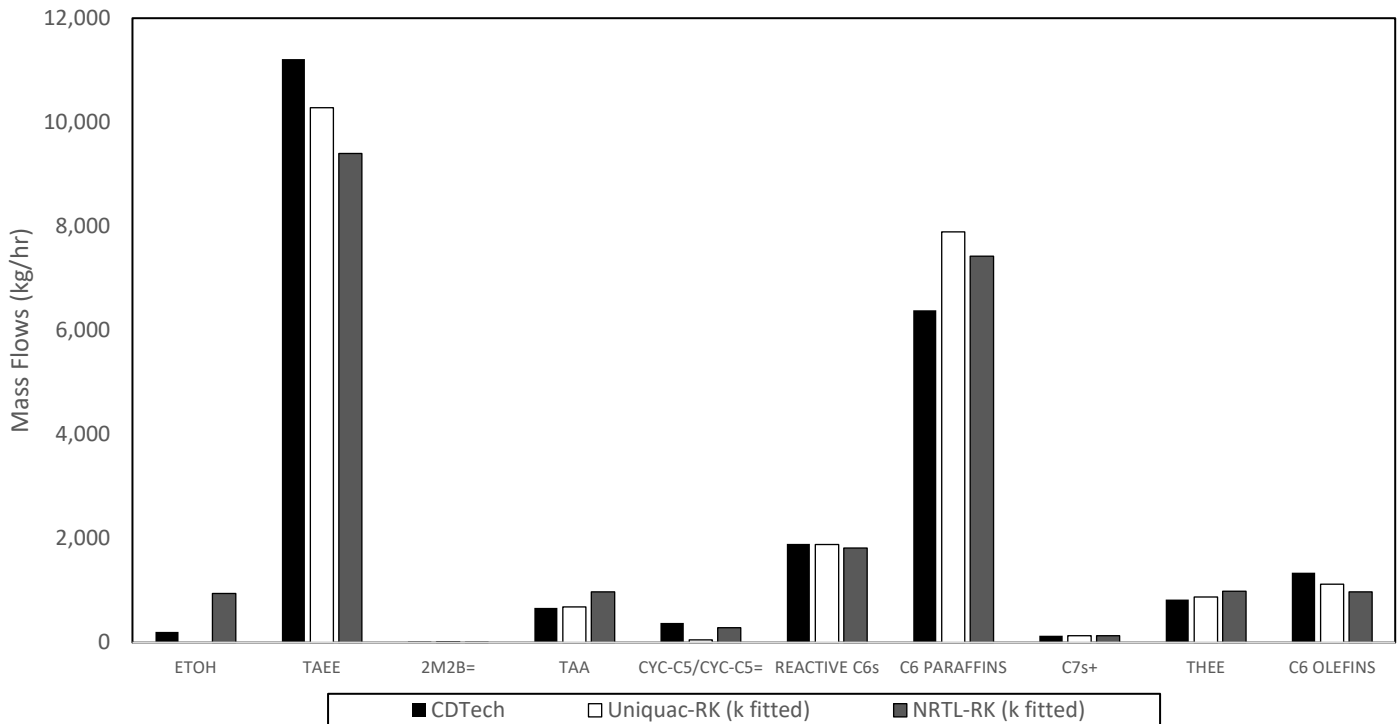
4.2.3.1 ΜΕΡΟΣ Ι. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ - ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ CDTech

Ο τρόπος διαχωρισμού των συστατικών στη στήλη επηρεάζει τις επιμέρους συστάσεις των ρευμάτων κορυφής και πυθμένα. Προκειμένου να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα με τα πραγματικά δεδομένα του διυλιστηρίου επιλέγονται προς σύγκριση οι ροές μάζας κάθε συστατικού σε πυθμένα και κορυφή.

Σημειώνεται πως στα ακόλουθα αποτελέσματα έχει πραγματοποιηθεί προσαρμογή της παραμέτρου c_1 της εξίσωσης Antoine των 2M2P= & 2M1P= ώστε να βελτιωθεί η τάση ατμών και να καταστεί το κλάσμα των C6 δραστικών ολεφινών λιγότερο πτητικό και να προσομοιάζει τα αποτελέσματα της CDTech. Η προσαρμογή αυτή δεν είναι απαραίτητη για την προσομοίωση που δημιουργείται βάσει των δεδομένων πεδίου των ΕΛΠΕ (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Επιπλέον, απαιτήθηκε επαναπροσαρμογή του προεκθετικού παράγοντα για την αντίδραση αφυδάτωσης της αιθανόλης (Αντίδραση 11.). Η επαναπροσαρμογή είναι επιτρεπτή δεδομένης της διαφορετικής δραστηριότητας του καταλύτη των κλινών της RD από τον καταλύτη του PR. Ο νέος προεκθετικός παράγοντας είναι $k_{11} = 1.25 \cdot 10^{-7}$. Στο Σχήμα 4.10 & Σχήμα 4.11 εικονίζονται οι μαζικές ροές των συστατικών στην κορυφή και τον πυθμένα αντίστοιχα της RD.



Σχήμα 4.10: Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών αποστάγματος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ Ι.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.



Σχήμα 4.11: Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών πυθμένα της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ Ι.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα της προσομοίωσης CDTech & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.

TAEE, IA, ETOH

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.10 & Σχήμα 4.11 οι αποκλίσεις στα αντιδρώντα και προϊόντα του συστήματος των αντιδράσεων είναι εντός αποδεκτών ορίων. Οι αποκλίσεις ως προς τη μετατροπή των ισοαμυλενίων είναι μεγαλύτερες για την NRTL. Σύμφωνα με την NRTL μεγάλη είναι η απώλεια αιθανόλης στον πυθμένα, γεγονός που αυξάνει τις αποκλίσεις για το συστατικό αυτό στη ροή κορυφής. Στην πραγματικότητα, μικρή ποσότητα αιθανόλης καταλήγει στον πυθμένα. Η Uniquac-SRK προβλέπει μηδενική απώλεια, γεγονός που επίσης δεν ανταποκρίνεται πλήρως στην πραγματικότητα.

C6 παραφίνες

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η πρόβλεψη της απώλειας C6 παραφινών στην κορυφή από την προσομοίωση της CDTech. Στην πραγματικότητα, όπως επιβεβαιώνεται από τα δεδομένα πεδίου των ΕΛΠΕ (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.) οι C6 παραφίνες καταλήγουν εξ' ολοκλήρου στον πυθμένα. Η πρόβλεψη της μηδενικής απώλειας τους στην κορυφή, επιτυγχάνεται από την παρούσα προσομοίωση.

C6 ολεφίνες

Στην προσομοίωση του ΜΕΡΟΥΣ Ι. οι C6 ολεφίνες αντιπροσωπεύονται από το συστατικό 1-εξένιο. Στη τροφοδοσία της LLCN υπάρχουν σύμφωνα με τα δεδομένα πεδίου (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.) C6 ολεφίνες, σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα από το 1-εξένιο, τα οποία είναι μάλιστα και λιγότερα πτητικά. Η διαφορά στην πρόβλεψη της παρούσας προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ Ι.) και της προσομοίωσης της CDTech οφείλεται λοιπόν σε:

- (i) Έλλειψη δεδομένων για το χρησιμοποιούμενο αντιπροσωπευτικό συστατικό της CDTech
- (ii) Θεώρηση του συνόλου των C6 ολεφινών ως 1-εξένιο, που αποτελεί μία από τις πτητικότερες C6 ολεφίνες.

Σε κάθε περίπτωση, η απώλεια αυτής της σημαντικής ποσότητας στην κορυφή δεν ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα και ο ορισμός του κλάσματος με πιο αντιπροσωπευτικά συστατικά είναι πιο αξιόπιστος. Η διαδικασία αυτή θα ακολουθηθεί στο ΜΕΡΟΣ II.

CYC-C5/CYC-C5=

Η χρήση της αναλογίας 3:1 στη τροφοδοσία αποτελεί θεώρηση που ανταποκρίνεται στα δεδομένα πεδίου των ΕΛΠΕ. Στην πραγματικότητα δε διατίθεται η πληροφορία του χρησιμοποιούμενου/νων συστατικού/συστατικών και της αντίστοιχης αναλογίας. Ωστόσο, παρά την αβεβαιότητα αυτή τα δύο συστατικά έχουν παρόμοια τάση ατμών και ο διαχωρισμός τους σε πυθμένα και κορυφή δεν επηρεάζεται από την αναλογία των συστατικών στη τροφοδοσία. Οι μικρές αποκλίσεις που εμφανίζονται πιθανώς οφείλονται στην αλληλεπίδραση με τα υπόλοιπα συστατικά της προσομοίωσης. Ένα ενδιαφέρον εύρημα της παρούσας προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ I.) είναι πως η μείωση του λόγου CYC-C5/CYC-C5= οδηγεί σε αύξηση της παραγόμενης ποσότητας ΤΑΕΕ. Ωστόσο, η σύσταση της LLCN είναι σταθερή και ο λόγος αυτός δεν μεταβάλλεται.

4.2.3.2 ΜΕΡΟΣ II. ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ – ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΕΔΙΟΥ (ΕΛΠΕ)

4.2.3.2.1 Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020

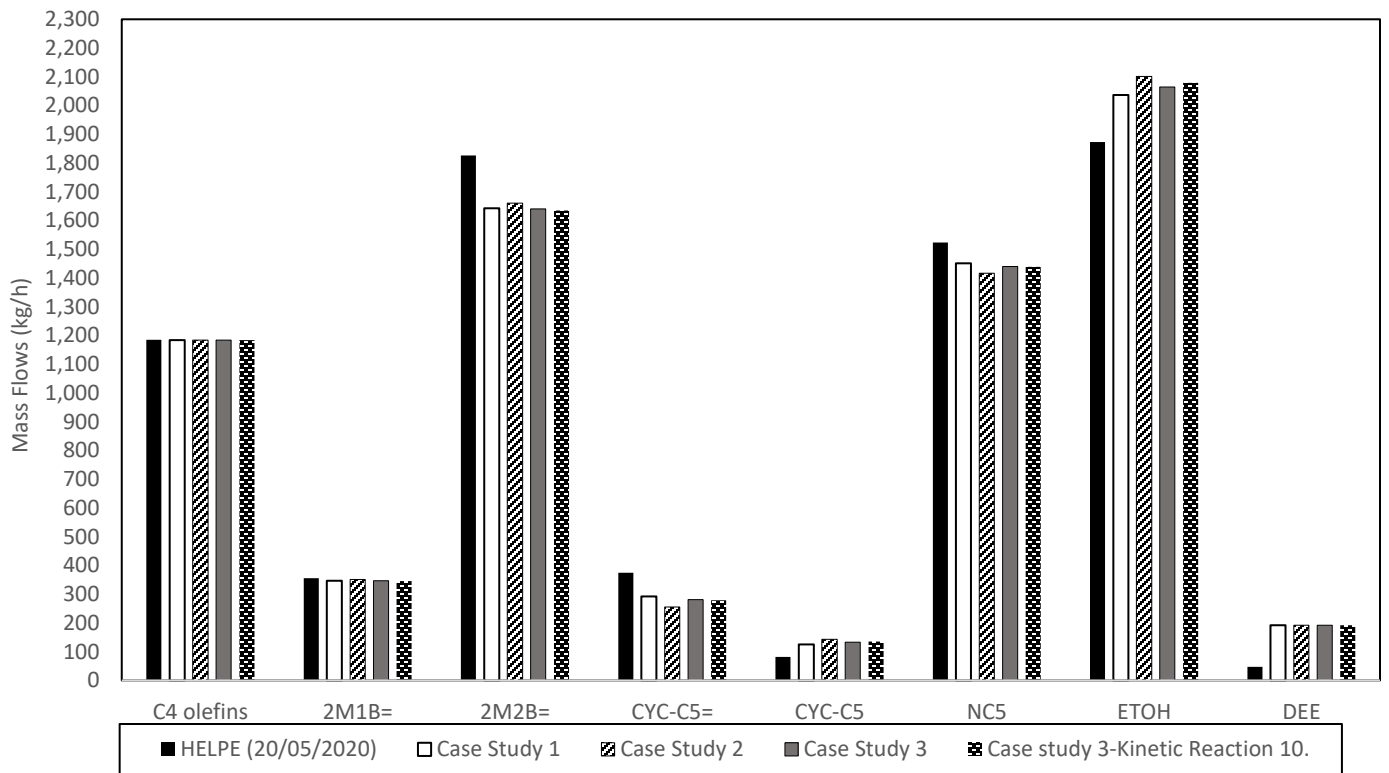
Επιλέγονται προς σύγκριση οι ροές μάζας κάθε συστατικού σε πυθμένα και κορυφή. Στις ροές μάζας υπεισέρχονται τα σφάλματα των μετρητικών FI του διυλιστηρίου. Η εξάλειψη των σφαλμάτων αυτών, γίνεται με την επιλογή ενός αδρανούς συστατικού και προσαρμογή των συνολικών ροών έτσι ώστε οι ροές του αδρανούς να ταυτίζονται σε είσοδο και έξοδο. Στην περίπτωση της στήλης, όπου υπάρχουν 2 ροόμετρα, επιλέγονται 2 αδρανή συστατικά που διαχωρίζονται πλήρως σε πυθμένα και κορυφή και γίνονται οι αντίστοιχες προσαρμογές των ροών. Στην προκειμένη περίπτωση, επιλέγεται το αδρανές μέθυλο-κυκλοπεντάνιο που απομονώνεται πλήρως στον πυθμένα, και το ισοπεντάνιο που απομονώνεται πλήρως στην κορυφή και πραγματοποιείται κανονικοποίηση των ροών.

Η ροή αποστάγματος της στήλης N4904, δίνεται για τις 20/05/2020 ως **26.325 tn/h**. Με τις προσαρμογές που αναφέρονται τελικώς παίρνει την τιμή **24.732 tn/h**, όπως και ορίζεται στη RadFrac στο Aspen Plus.

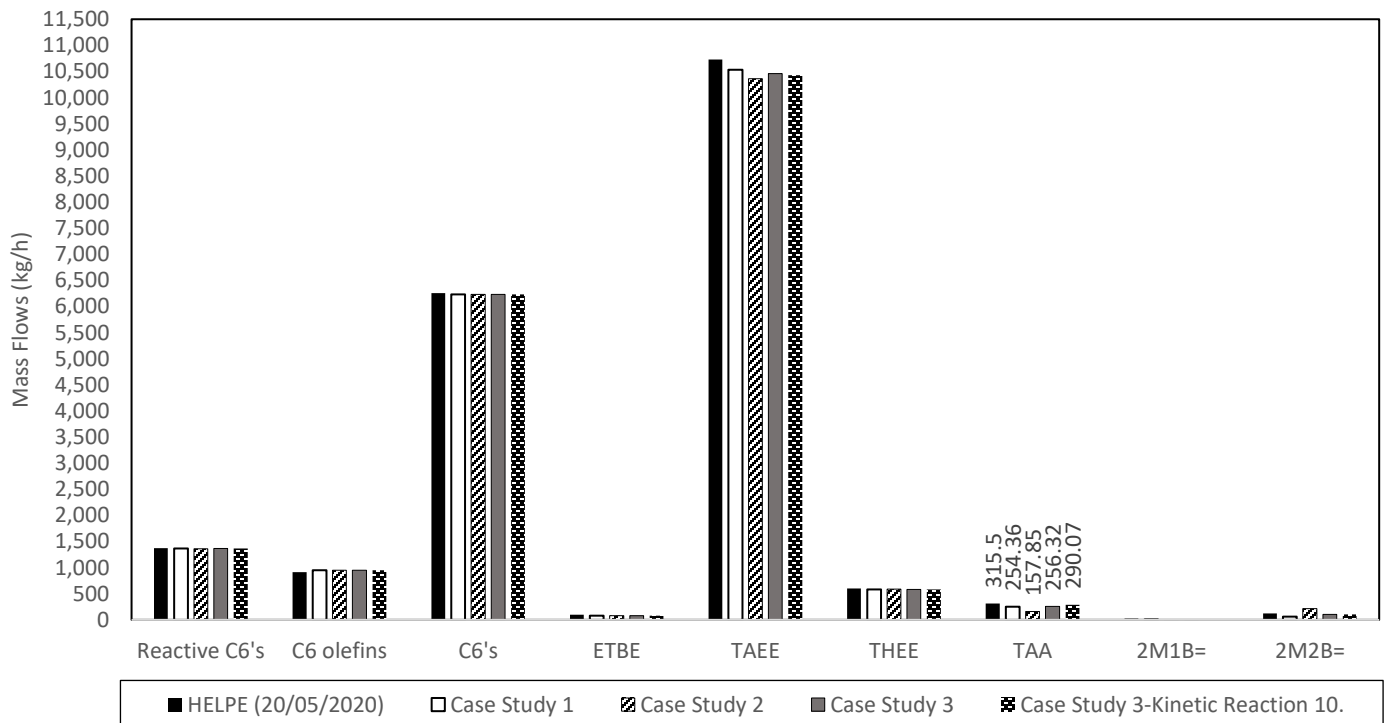
4.2.3.2.1.1 Uniquac-SRK

4.2.3.2.1.1.1 Σύσταση Κορυφής & Πυθμένα

Στο Σχήμα 4.12 εικονίζονται οι ροές μάζας ανά συστατικό ή ανά κατηγορίες συστατικών στην κορυφή και στον πυθμένα της στήλης αντίστοιχα. Όσα αδρανή συστατικά δε συμπεριλαμβάνονται είτε βρίσκονται σε πολύ μικρή περιεκτικότητα, είτε συμπεριφέρονται κατά τον αναμενόμενο τρόπο στην απόσταξη. Οι διαφορετικές περιπτώσεις αντιστοιχούν στα πραγματικά δεδομένα του διυλιστηρίου για τις 20/05/2020 και για τα case studies.



(α)



(β)

Σχήμα 4.12: Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (MEPOS II.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με το μοντέλο Unitas-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης (α) απόσταγμα (β) προϊόν πυθμένα

TAA

Έχοντας ορίσει την αντίδραση 10. ως “equilibrium”, η TAA εμφανίζεται να καταναλώνεται στην στήλη ελαφρώς αντί να παράγεται επιπλέον μία μικρή ποσότητα, όπως και αναμένεται βάσει των δεδομένων ΕΛΠΕ. Στην είσοδο του αντιδραστήρα της προσομοίωσης η ροή μάζας της ανέρχεται σε 289 kg/h. Η αντίδραση ισορροπίας μετακινείται προς την αντίθετη κατεύθυνση διότι οι αναλογίες αντιδρώντων -προϊόντων ευνοούν αυτήν την κατεύθυνση της ισορροπίας. Συνεπώς, υπό τις δεδομένες συνθήκες καταναλώνεται TAA και παράγεται νερό και 2M2B=. Το 2M2B= καταναλώνεται περαιτέρω προς παραγωγή TAEΕ μέχρι να επιτευχθεί η αναλογία ισορροπίας στη στήλη. Για αποφυγή αυτού του φαινομένου, ελέγχεται το ενδεχόμενο να ορισθεί η αντίδραση ενυδάτωσης του 2M2B ως “kinetic” (“Case Study 3-Kinetic Reaction 10.”). Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται είναι οι ίδιες με την κινητική LHHW του PR. Τα αποτελέσματα δίνουν μη καταναλισκόμενη TAA και συνεπώς δεν παράγεται και επιπλέον ποσότητα 2M2B=. Αυτό οδηγεί ακολούθως σε ελαφρώς μειωμένη ποσότητα TAEΕ (Σχήμα 4.12 (β)-Case Study 3-Kinetic Reaction 10). Το τελευταίο κρίνεται και ως καταλληλότερο σενάριο όπως αναφέρεται παρακάτω.

TAEΕ, IA & ETOH

Η παραγόμενη ποσότητα TAEΕ έρχεται σε ικανοποιητική συμφωνία με τα δεδομένα των ΕΛΠΕ. Η προσομοίωση προβλέπει μηδενική ποσότητα αιθανόλης στον πυθμένα. Από τα ισοαμυλένια, σημαντική απόκλιση με τα πραγματικά δεδομένα εμφανίζει το 2M2B=. Πιθανή αιτία απόκλισης είναι η έλλειψη της αντίδρασης ισομερισμού των ισοαμυλενίων στην στήλη. Η ισορροπία μεταξύ τους επηρεάζει και την σχετική τους κατανάλωση για την παραγωγή TAEΕ. Το 2M1B= είναι πιο δραστικό, ενώ το 2M2B= βρίσκεται σε μεγαλύτερη ποσότητα εντός της στήλης. Η μεγαλύτερη κατανάλωση σε 2M2B= οδηγεί σε μεγαλύτερη μετατροπή (Πίνακας 4.18) καθώς υπολογίζεται βάσει των ισοαμυλενίων σύμφωνα με την εξίσωση (4.3).

Το σφάλμα στην κατανάλωση των ισοαμυλενίων είναι εμφανές στην απόδοση, ενώ η συμφωνία στην παραγόμενη ποσότητα TAEΕ διαφαίνεται στην %κ.β σύσταση πυθμένα. Η περίπτωση «Case Study 3-kinetic reaction 10» αφορά στη δοκιμή ορισμού της αντίδρασης παραγωγής TAA ως «kinetic». Η μετατροπή εμφανίζεται μεγαλύτερη, διότι δεν παράγεται 2M2B= ενώ αντιθέτως καταναλώνεται τόσο για παραγωγή TAEΕ όσο και TAA. Η τελική όμως ποσότητα TAEΕ στον πυθμένα είναι ελαφρώς μειωμένη. Το σενάριο αυτό είναι πιο αντιπροσωπευτικό της πραγματικότητας ως προς τη συμπεριφορά των αντιδράσεων.

Πίνακας 4.18: % Μετατροπή_{IA} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β TAEΕ για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με το μοντέλο Uniquac-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης

	% Μετατροπή _{IA} RD	%ARD	% κ.β TAEΕ, Πυθμένας	%ARD
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	58.2	–	48.3	–
Case Study 1	62.8	7.8	48.4	0.3
Case Study 2	62.3	7.1	47.6	1.4
Case Study 3	62.8	7.9	48.1	0.6
Case Study 3 – kinetic reaction 10.	63.7	9.5	47.9	0.7

THEE, Reactive C6's & ETOH

Όπως είναι αναμενόμενο οι δραστικές C6 ολεφίνες δεν αντιδρούν περαιτέρω προς παραγωγή THEE αιθέρα, καθώς οδεύουν μετά την είσοδο τους προς τον πυθμένα της στήλης. Συνεπώς δεν καταναλώνεται και ποσότητα αιθανόλης για τις συγκεκριμένες αντιδράσεις.

CYC-C5=

Η ποσότητα του κυκλοπεντενίου στην κορυφή παρουσιάζει μικρή απόκλιση από τα πραγματικά δεδομένα. Εμφανίζεται λιγότερο πτητικό στο δεδομένο πολυσυστατικό μίγμα από ότι είναι στην πραγματικότητα. Στη θερμοδυναμική ανάλυση που προηγήθηκε (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V.) είχε εξετασθεί το δυαδικό μίγμα ETOH/CYC-C5=. Οι προεπιλεγμένες, θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι προβλέπουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα δεδομένα για $T=373\text{ K}$ και πιέσεις $P=2.3-5.4\text{ bar}$, συνθήκες που προσομοιάζουν αυτές της στήλης. Επιπλέον, η τάση ατμών προβλέπεται ικανοποιητικά με την εξίσωση Antoine, όπως αναλύεται στην Ενότητα 2.2. Για βελτίωση του διαχωρισμού, υπάρχει η πιθανότητα προσαρμογής της παραμέτρου c_1 της εξίσωσης Antoine ($c_{1\text{new}} = 56.5$) με σκοπό τη μείωση του μέσο σχετικού σφάλματος μεταξύ προβλεπόμενων και πειραματικών τιμών τάσης ατμών καθαρών συστατικών. Με τη νέα παράμετρο $c_{1\text{new}}$, επανελέγχεται το δυαδικό σύστημα T-xy ισορροπίας και τα σφάλματα στην πίεση αυξάνονται από $\%AARD_{\text{old}} P = 0.9\%$ σε $\% AARD_{\text{new}} P = 2.3\%$ σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα IFAV. Συνεπώς, επιλέγεται να διατηρηθεί η προϋπάρχουσα τάση ατμών με γνώση απόκλισης της ποσότητας CYC-C5 κορυφής τάξης του 22%.

CYC-C5

Η ποσότητα του κυκλοπεντανίου στην κορυφή παρουσιάζει μικρή απόκλιση από τα πραγματικά δεδομένα καθώς υπολογίζεται ως πιο πτητικό στο δεδομένο πολυσυστατικό μίγμα από ότι είναι στην πραγματικότητα. Στη θερμοδυναμική ανάλυση που προηγήθηκε (Ενότητα 2.6.3.10) είχε εξετασθεί το δυαδικό μίγμα ETOH/CYC-C5. Οι προσαρμοσμένες, θερμοκρασιακά εξαρτημένες παράμετροι προβλέπουν με ικανοποιητική ακρίβεια τα δεδομένα για $T=373\text{ K}$ και πιέσεις $P=2.3-5.7\text{ bar}$, συνθήκες που προσομοιάζουν αυτές της στήλης. Επιπλέον, η τάση ατμών προβλέπεται ικανοποιητικά με την εξίσωση Antoine, όπως αναλύεται στην Ενότητα 2.2. Για βελτίωση του διαχωρισμού, υπάρχει η πιθανότητα προσαρμογής της παραμέτρου c_1 της εξίσωσης Antoine ($c_{1\text{new}} = 54.8$). Με τη νέα παράμετρο $c_{1\text{new}}$, επανελέγχεται το δυαδικό σύστημα T-xy ισορροπίας και τα σφάλματα στην πίεση αυξάνονται από $\%AARD_{\text{old}} P = 1.3\%$ σε $\% AARD_{\text{new}} P = 5.3\%$. Συνεπώς, επιλέγεται να διατηρηθεί η προϋπάρχουσα τιμή παραμέτρων για την τάση ατμών γνωρίζοντας ότι υφίσταται απόκλιση της ποσότητας CYC-C5 πυθμένα της τάξης του 12%.

nC5

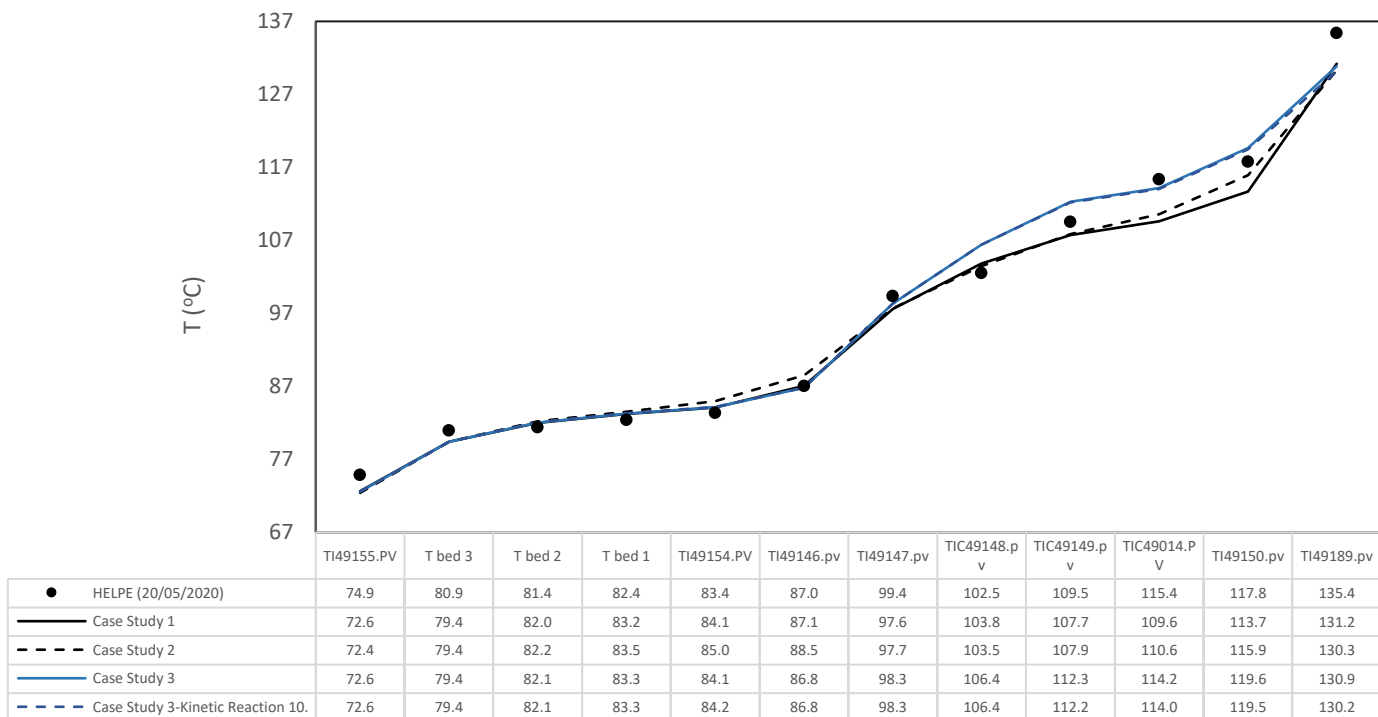
Η απόκλιση που παρατηρείται μεταξύ σύστασης προσομοίωσης και δεδομένων διυλιστηρίου, οφείλεται στην μικρή απώλεια κ-πεντανίου στον πυθμένα στην περίπτωση της προσομοίωσης. Ωστόσο, η ποσότητα δεν είναι ανησυχητικά μεγάλη. Στη θερμοδυναμική ανάλυση (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V.) έχει εξεταστεί μεταξύ άλλων και το δυαδικό μίγμα ETOH/nC5 σε $T=372\text{ K}$ και $P=2.2-6.8\text{ bar}$, συνθήκες που προσομοιάζουν αυτές της στήλης. Οι προεπιλεγμένες παράμετροι της βάσης APV88 VLE-RK προβλέπουν ικανοποιητικά το αζεότροπο στις δεδομένες συνθήκες και κρίνεται πως δεν απαιτείται νέα προσαρμογή. Επιπλέον, η τάση ατμών προβλέπεται ικανοποιητικά με την εξίσωση Antoine με $\%AARD_{\text{exp-calc}} = 0.15\%$. Κρίνεται ότι η απόκλιση της σύστασης κορυφής είναι εντός αποδεκτών ορίων και δεν είναι απαραίτητη η παρέμβαση σε δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης ή στην τάση ατμών για τις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

DEE

Η ποσότητα του DEE δοσμένη από το διυλιστήριο, δεν αντιστοιχεί στις 20/05/2020, αλλά αντιθέτως αποτελεί μέτρηση από τον πρώτο μήνα λειτουργίας της μονάδας. Η σύγκριση είναι τυπική και η προσομοίωση δίνει περιεκτικότητα ~0.8% κ.β, που θεωρείται εντός αποδεκτών ορίων.

Συμπερασματικά, τα case studies δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές στα αποτελέσματα συστάσεων μεταξύ τους, με εξαίρεση το case study 2 που δίνει εμφανώς μικρότερη μετατροπή σε TAE και μεγαλύτερη κατανάλωση σε TAA (Σχήμα 4.12). Όπως προαναφέρθηκε, τα case studies εξυπηρετούν κυρίως στην βέλτιστη προσέγγιση του θερμοκρασιακού προφίλ της στήλης.

4.2.3.2.1.1.2 Θερμοκρασιακό Προφίλ



Σχήμα 4.13: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) με το μοντέλο Uniquac-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης (συνεχείς & διακεκομμένες γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες) και πίνακας τιμών.

Στο Σχήμα 4.13 εικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ των διαφορετικών case studies των βαθμών απόδοσης κατά μήκος της RD. Παρατίθενται επιπλέον οι θερμοκρασίες σε κάθε σημείο για λόγους σύγκρισης. Όπως είναι εμφανές και από την Εικόνα 4.4, το μετρητικό Ti49155 αφορά στην T κορυφής της N4904, τα μετρητικά στις καταλυτικές κλίνες, αφορούν στο τμήμα των αντιδράσεων, το Ti49154 στην έξοδο της N4904 και τα TiC49146-189 στη στήλη N4903. Η προσαρμογή των βαθμών απόδοσης γίνεται σταδιακά με παρατήρηση του θερμοκρασιακού προφίλ.

Η απόκλιση από τη θερμοκρασία κορυφής της N4904 (Ti49155) είναι όμοια για όλα τα case studies και ίση ~2.5 βαθμούς. Η θερμοκρασία αυτή είναι η θερμοκρασία σημείου υγροποίησης του μίγματος ατμών που εξέρχεται της στήλης. Η θερμοκρασία σημείου φυσαλίδας είναι 67.6°C. Αποκλίσεις στην τελική σύσταση αποστάγματος από τα

δεδομένα των ΕΛΠΕ, δικαιολογούν την απόκλιση στη θερμοκρασία κορυφής, καθώς το σημείο βρασμού του μίγματος εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση. Το απόσταγμα, περιέχει μεγαλύτερες των αναμενόμενων ποσότητες αιθανόλης και κυκλοπεντάνιο, και λιγότερο 2M2B= και κυκλοπεντένιο. Η αιθανόλη δημιουργεί αζεότροπα με την πλειονότητα των συστατικών του μίγματος και η θερμοκρασία επηρεάζεται από το σημείο αζεοτρόπου.

Η θερμοκρασία του αναβραστήρα αποκλίνει επίσης για όλα τα case studies ~4 βαθμούς. Η θερμοκρασία αυτή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία σημείου φυσαλίδας καθώς υγρό κατέρχεται της στήλης και εισέρχεται στον αναβραστήρα για εξάτμιση. Η απόκλιση οφείλεται πιθανώς στις αναφερόμενες αποκλίσεις συστάσεων πυθμένα. Συγκεκριμένα, μεταξύ προϊόντος αιθέρα διυλιστηρίου και προσομοίωσης παρατηρούνται διαφορές στις ποσότητες των 2M1B=, ΕΤΟΗ, CYC-C5, CYC-C5= και NC5.

Για τον έλεγχο των υπολογισμών γίνεται προσδιορισμός του σημείου υγροποίησης του μίγματος κορυφής και του σημείου φυσαλίδας του μίγματος πυθμένα με χρήση του Aspen, λαμβάνοντας υπόψη τις συστάσεις (i) του διυλιστηρίου και (ii) της προσομοίωσης. Ο Πίνακας 4.19 περιέχει τα αποτελέσματα καθώς και τα πραγματικά δεδομένα των θερμομέτρων. Συγκεκριμένα, τα θερμομέτρα του διυλιστηρίου δίνουν αντίστοιχα για κορυφή και πυθμένα $T_{top} = 74.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ & $T_{bottom} = 135.4$. Ο προσδιορισμός των σημείων υγροποίησης και φυσαλίδας με την Uniquac-SRK και με χρήση της σύστασης των ΕΛΠΕ δίνει αντίστοιχα $T_{D, top} = 73.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ & $T_{B, bottom} = 134.7$. Παρατηρείται συνεπώς διαφορά ~1 βαθμού σε κάθε περίπτωση που πιθανώς δικαιολογείται από μη κατάλληλες παραμέτρους του μοντέλου. Ο υπολογισμός των παραπάνω θερμοκρασιών με τη σύσταση που προκύπτει από την προσομοίωση αύξησε τις αποκλίσεις, δίνοντας $T_{D, top} = 72.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ & $T_{B, bottom} = 130.7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται σε μικρές διαφοροποιήσεις στις συστάσεις προσομοίωσης και διυλιστηρίου όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Πίνακας 4.19: Σημείο υγροποίησης T_D μίγματος κορυφής και σημείο φυσαλίδας T_B μίγματος πυθμένα για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) υπολογισμένα με το μοντέλο Uniquac-SRK και με σύσταση δοσμένη (i) από τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) από τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου για τις 20/05/2020

	Σημείο Υγροποίησης T_D , Κορυφή	Σημείο Φυσαλίδας T_B , Πυθμένας
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	74.9	135.4
Aspen με Σύσταση ΕΛΠΕ (20/05/2020)	73.7	134.7
Aspen με Σύσταση Προσομοίωσης	72.5	130.7

Case Study 1

Αρχικά, επιλέγεται βαθμός απόδοσης σταθερός κατά μήκος της στήλης, ίσος με 0.8 (Πίνακας 4.16). Σημαντική απόκλιση παρατηρείται σε τέσσερις εκ των έξι μετρήσεων κατά μήκος της N4903 (TIC49149, TIC49014, TIC49150, TIC49189). Η τελευταία αφορά στον αναβραστήρα όπως προαναφέρθηκε. Στο τμήμα αντίδρασης της N4904, η σύγκλιση με τα πραγματικά δεδομένα T είναι ικανοποιητική με διαφορά 0.5-1.5 βαθμούς. Η σύγκλιση αυτή υποδεικνύει πως ο βαθμός απόδοσης 0.8 για τη N4904 είναι ικανοποιητικός και συνεπώς διατηρείται και στα επόμενα case studies.

Case Study 2

Επιλέγεται βαθμός απόδοσης για τη N4903 ίσος με 0.5, μειώνοντας πολύ τον αριθμό των συνολικών σταδίων-βαθμίδων ισορροπίας της στήλης. Ο βαθμός απόδοσης για τη N4904 παραμένει ίσος με 0.8. Οι θερμοκρασίες στα μετρητικά TIC49150, TIC49149 προσεγγίζονται καλύτερα από το case study 1. Ωστόσο, αυξάνονται οι αποκλίσεις στο μετρητικό TIC49014 & στο τμήμα των αντιδράσεων. Επιπλέον, σημειώνεται ότι οι αποκλίσεις στις συστάσεις παρουσιάζουν αύξηση συγκριτικά με τα υπόλοιπα case studies. Από τα παραπάνω, διαπιστώνεται πως πρέπει να διατηρηθεί ένας μεγάλος βαθμός απόδοσης στο άνω τμήμα της N4903 και ένας μικρός βαθμός απόδοσης στο κάτω τμήμα της, όπως γίνεται στο case study 3.

Case Study 3

Ο βαθμός απόδοσης για τους δίσκους 1-10 θεωρείται 0.4 ενώ για τους δίσκους 10-κορυφή N4903 θεωρείται 0.9. Η αρίθμηση των δίσκων, αναφέρεται στην πραγματική αρίθμηση του διωλιστηρίου όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.4. Το προφίλ αυτό είναι το εγγύτερο στα πραγματικά δεδομένα. Σημαντικές αποκλίσεις παρουσιάζονται όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις στη θερμοκρασία κορυφής της N4904 (TIC49155) και στη θερμοκρασία του 1^{ου} δίσκου της N4903 (TIC49189). Επιπλέον, αποκλίσεις εμφανίζονται και στα TIC49148. Οι υπόλοιπες θερμοκρασίες υπολογίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια συγκριτικά με τα υπόλοιπα case studies και σε συνδυασμό με τις ικανοποιητικές συστάσεις πυθμένα και κορυφής, επιλέγεται ως το καταλληλότερο case study για την υπόλοιπη προσομοίωση.

Case Study 3-Kinetic Reaction 10.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση οι βαθμοί απόδοσης δε διαφέρουν από το case study 3. Διαφέρει μόνο το είδος της αντίδρασης ενυδάτωσης του 2M2B= που έχει οριστεί ως “kinetic”. Τα αποτελέσματα στο θερμοκρασιακό προφίλ συμπίπτουν με αυτά του case study 3, οπότε και προτιμάται για τους λόγους που σχολιάστηκαν παραπάνω.

4.2.3.2.1.1.3 Σύνοψη Αποτελεσμάτων

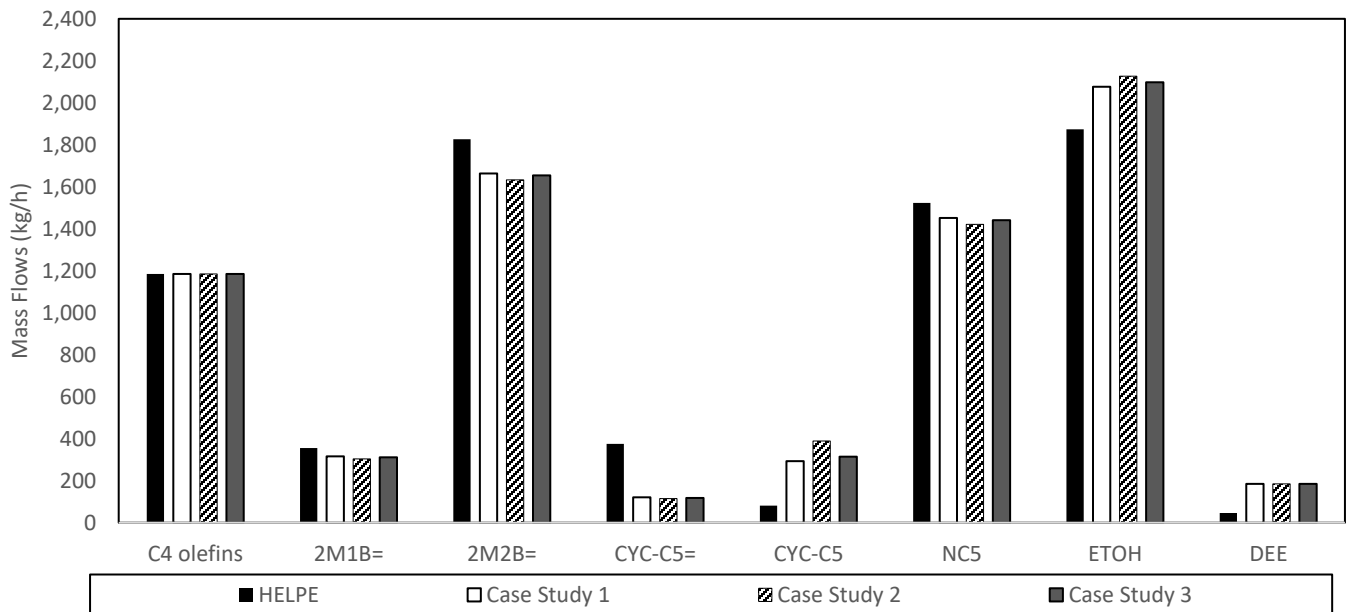
Βάσει του Case Study 3, λοιπόν, η στήλη προσομοιώνεται με 59 «στάδια-stages» αριθμημένα από την κορυφή προς τον πυθμένα. Η τροφοδοσία εισέρχεται στο 42^ο στάδιο, οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στα στάδια 5-31, το structured packing αντιστοιχεί στα στάδια 2-4, τα καταλυτικά packing στα στάδια 5-31 και το holdup ορίζεται ως 50 kg.

Οι αντιδράσεις ορίζονται ως equilibrium, με εξαίρεση τις αντιδράσεις 10 & 11 του Πίνακα 4.13. Η πρώτη ορίζεται ως kinetic ώστε να ανταποκρίνεται καλύτερα στα πραγματικά δεδομένα, ενώ η δεύτερη είναι φύσει μονόδρομη αντίδραση με ισορροπία μετατοπισμένη πλήρως δεξιά. Οι παράμετροι των 10 & 11 είναι οι ίδιες με τις χρησιμοποιούμενες στον PR με την παραδοχή πως περιγράφονται από κινητική εκθετικού τύπου Power Law στη στήλη. Παρότι το «Case Study 3-Kinetic Reaction 10.» δίνει ελαφρώς μεγαλύτερα σφάλματα στις συστάσεις, επιλέγεται ως το καλύτερο ώστε να είναι πιο αντιπροσωπευτική η συμπεριφορά των αντιδράσεων στη στήλη.

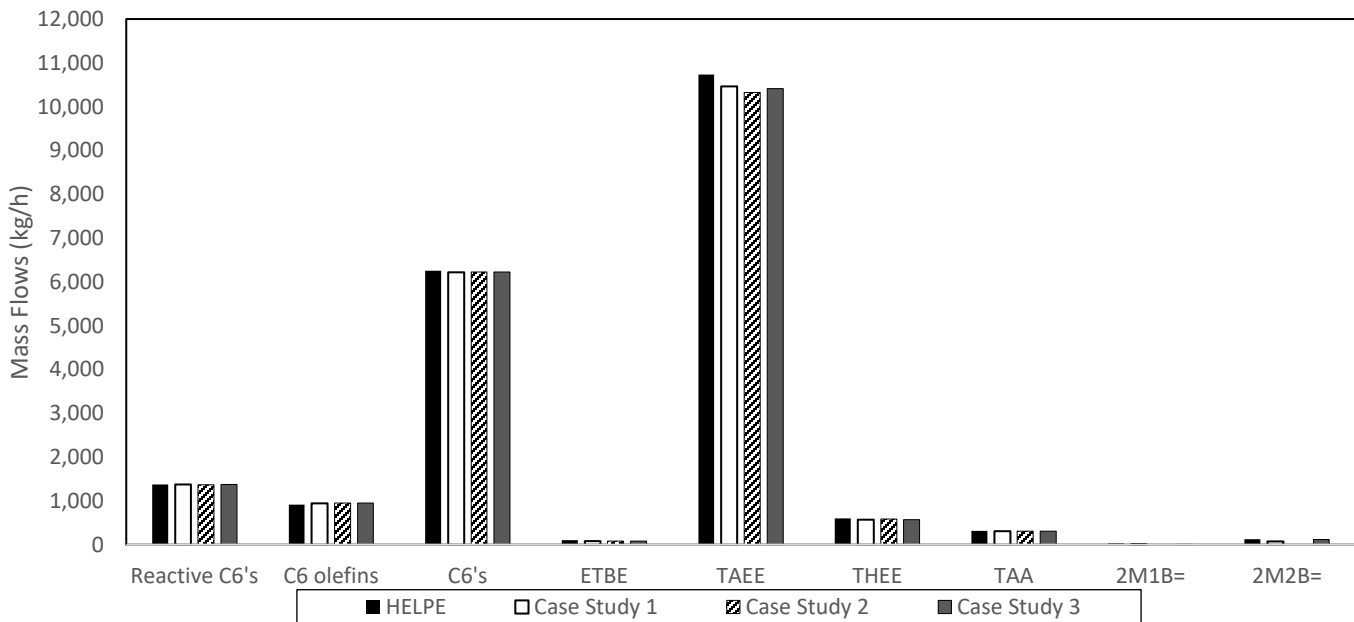
4.2.3.2.1.2 NRTL-SRK

4.2.3.2.1.2.1 Σύσταση Κορυφής & Πυθμένα

Όμοια με την περίπτωση της Υνίκμας-SRK, στο Σχήμα 4.14 εικονίζονται οι ροές μάζας για τα συστατικά ή κατηγορίες συστατικών για την κορυφή και τον πυθμένα αντίστοιχα.



(α)



(β)

Σχήμα 4.14: Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (MEPOS II.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με το μοντέλο NRTL-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης (α) απόσταγμα (β) προϊόν πυθμένα

TAA

Η TAA δεν καταναλώνεται στην προκειμένη περίπτωση με τη χρήση του μοντέλου NRTL-SRK. Αντιθέτως, οδεύει προς τον πυθμένα της στήλης και δεν παράγεται επιπλέον ποσότητα, όπως και προβλέπεται.

TΑΕΕ, ΙΑ & ΕΤΟΗ

Η παραγόμενη ποσότητα ΤΑΕΕ έρχεται σε ικανοποιητική συμφωνία με τα δεδομένα των ΕΛΠΕ και στην περίπτωση της NRTL-SRK. Όσα ισχύουν για την ποσότητα της αιθανόλης στην περίπτωση της Uniqvac-SRK ισχύουν και εδώ. Το ίδιο συμβαίνει και για την καταναλισκόμενη ποσότητα του ισοαμυλενίου 2M2B=. Επιπρόσθετα, το ισοαμυλένιο 2M1B εμφανίζεται σε μεγαλύτερες ποσότητες στον πυθμένα από το αναμενόμενο. Οι μετατροπές βάσει των ισοαμυλενίων και της %κ.β σύστασης πυθμένα σε ΤΑΕΕ εμφανίζονται στον Πίνακας 4.20. Τα αποτελέσματα των αποδόσεων δεν διαφέρουν από τα αντίστοιχα στην περίπτωση της Uniqvac-SRK.

Πίνακας 4.20: % Μετατροπή_{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με το μοντέλο NRTL-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης

	% Μετατροπή _{ΙΑ} RD	%ARD	% κ.β ΤΑΕΕ, Πυθμένας	%ARD
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	55.5	–	48.3	–
Case Study 1	62.9	8.1	48.1	0.2
Case Study 2	63.7	9.4	47.5	1.7
Case Study 3	63.1	8.5	47.9	0.7

THEE, Reactive C6's & ΕΤΟΗ

Ισχύουν τα ίδια με την περίπτωση της Uniqvac-SRK.

CYC-C5=

Η ποσότητα του κυκλοπεντενίου στην κορυφή παρουσιάζει έντονη απόκλιση από τα πραγματικά δεδομένα. Εμφανίζεται λιγότερο πτητικό στο δεδομένο πολυσυστατικό μίγμα από ότι είναι στην πραγματικότητα. Τα αποτελέσματα εμφανίζουν μεγαλύτερη απόκλιση από την απόκλιση την Uniqvac-SRK. Επιλέγεται να διατηρηθεί η προϋπάρχουσα τάση ατμών με γνώση απόκλισης της ποσότητας CYC-C5= κορυφής ~ 70% για λόγους που αναφέρονται στην Ενότητα 4.2.3.1.

CYC-C5

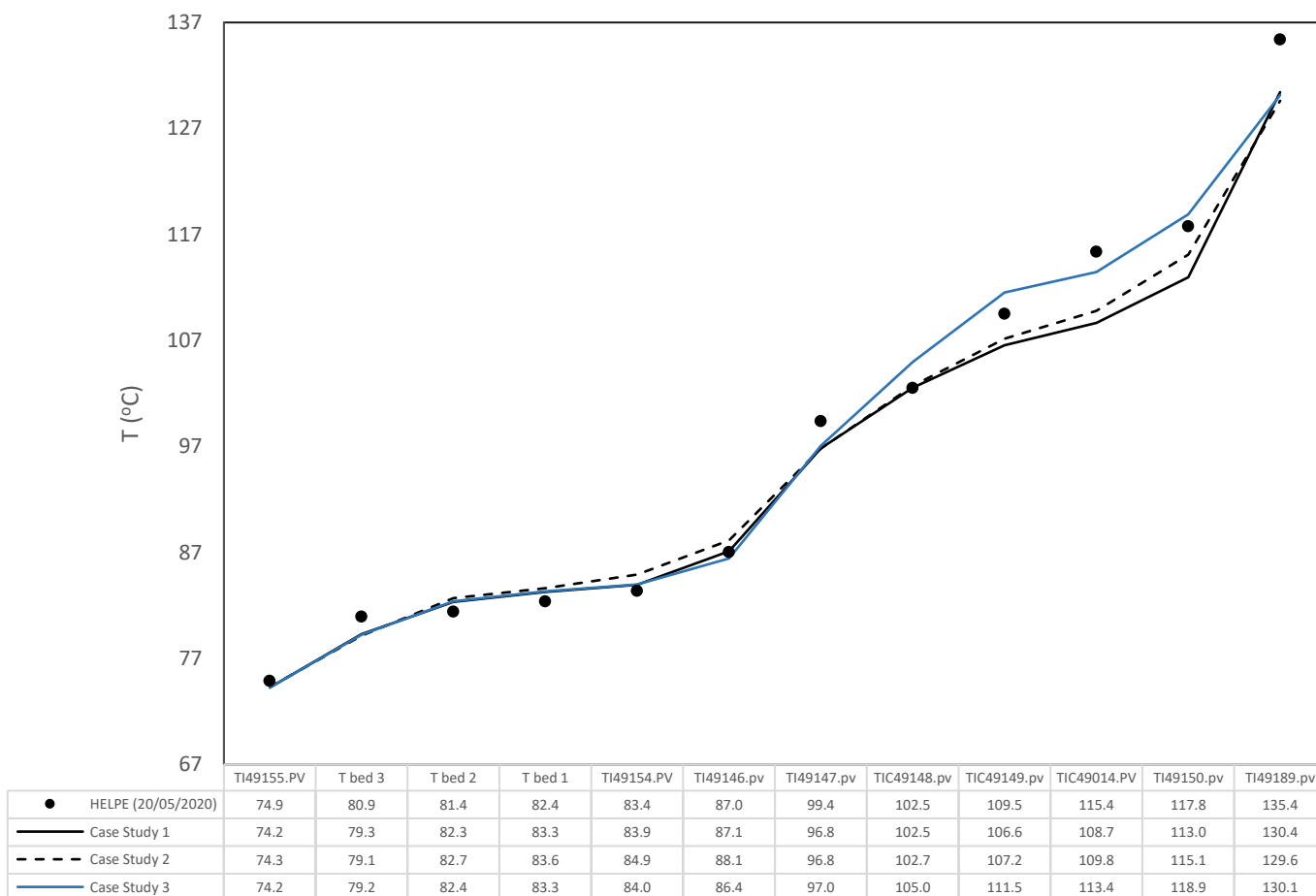
Η ποσότητα του κυκλοπεντανίου στην κορυφή παρουσιάζει επίσης απόκλιση από τα πραγματικά δεδομένα, μεγαλύτερη της Uniqvac-SRK. Όσα αναφέρονται στην Uniqvac-SRK για τη θερμοδυναμική ανάλυση δυαδικού συστήματος CYC-C5/ΕΤΟΗ ισχύει και στην προκειμένη περίπτωση.

DEE

Η ποσότητα του DEE δοσμένη από το διυλιστήριο, δεν αντιστοιχεί στις 20/05/2020, αλλά αντιθέτως αποτελεί μέτρηση από τον πρώτο μήνα λειτουργίας της μονάδας όπως αναφέρθηκε προηγουμένως. Η σύγκριση είναι τυπική και η προσομοίωση δίνει περιεκτικότητα ~0.8% κ.β, που θεωρείται εντός αποδεκτών ορίων.

Μεταξύ των case studies, το 2^ο παρουσιάζει διαφορές, λόγω μεγαλύτερων αποκλίσεων στα σημεία που αναφέρονται. Όπως προαναφέρθηκε, τα case studies εξυπηρετούν κυρίως στην βέλτιστη προσέγγιση του θερμοκρασιακού προφίλ της στήλης και αφορούν σε ίδιες θεωρήσεις που περιγράφονται στην Ενότητα 4.2.3.2.1.1

4.2.3.2.1.2.2 Θερμοκρασιακό Προφίλ



Σχήμα 4.15: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) με το μοντέλο NRTL-SRK για τα διαφορετικά σενάρια βαθμών απόδοσης της στήλης (συνεχείς & διακεκομμένες γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες) και πίνακας τιμών.

Στο Σχήμα 4.15 εικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ των διαφορετικών case studies για την εύρεση του βαθμού απόδοσης κατά μήκος της RD. Η απόκλιση από τη θερμοκρασία κορυφής της N4904 (TI49155) είναι πολύ μικρή (~0.7 βαθμούς). Σημειώνεται πως η απόκλιση αυτή είναι εμφανώς μικρότερη της Uniqnac-SRK και οφείλεται στην προβλεπόμενη σύσταση κορυφής η οποία για ορισμένα συστατικά διαφέρει από τα δεδομένα των ΕΛΠΕ. Η

θερμοκρασία του αναβραστήρα αποκλίνει επίσης για όλα τα case studies κατά περίπου 5 βαθμούς. Η απόκλιση οφείλεται επίσης στις αναφερόμενες αποκλίσεις συστάσεων πυθμένα. Όπως και στην περίπτωση της Uniquac-SRK, γίνεται προσδιορισμός του $T_{D,top}$ & $T_{B,bottom}$ με χρήση του Aspen χρησιμοποιώντας (i) τη σύσταση του διωλιστηρίου και (ii) τη σύσταση που προκύπτει από την προσομοίωση (Πίνακας 4.21). Η 1^η περίπτωση δίνει αποκλίσεις μόνο για την $T_{B,bottom}$ γεγονός που υποδεικνύει πως για το μίγμα πυθμένα οι παράμετροι του μοντέλου δεν είναι οι καταλληλότερες. Η σύγκλιση της $T_{D,top}$ με τα πραγματικά δεδομένα είναι πιο ικανοποιητική από αυτή της Uniquac. Για τη περίπτωση (ii) οι αποκλίσεις που προκύπτουν είναι οι εικονιζόμενες και στο Σχήμα 4.15.

Πίνακας 4.21: Σημείο υγροποίησης T_D μίγματος κορυφής και σημείο φυσαλίδας T_B μίγματος πυθμένα για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) υπολογισμένα με το μοντέλο NRTL-SRK και με σύσταση δοσμένη (i) από τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) από τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου για τις 20/05/2020

	Σημείο Υγροποίησης T_D , Κορυφή	Σημείο Φυσαλίδας T_B , Πυθμένας
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	74.9	135.4
Aspen με Σύσταση ΕΛΠΕ (20/05/2020)	75.1	134.2
Aspen με Σύσταση Προσομοίωσης	74.2	130.2

Case Study 1

Αρχικά, πραγματοποιείται η εφαρμογή βαθμού απόδοσης μη μεταβαλλόμενου κατά μήκος της στήλης, ίσος με 0.8. Έντονη απόκλιση παρατηρείται σε τέσσερις εκ των έξι μετρήσεων κατά μήκος της N4903 (TIC49147, TIC49149, TIC49014, TIC49150, TIC49189). Η τελευταία αφορά στον αναβραστήρα όπως προαναφέρθηκε. Στο τμήμα αντίδρασης της N4904, η σύγκλιση με τα πραγματικά δεδομένα T είναι ικανοποιητική με διαφορά 1-1.5 βαθμούς. Η σύγκλιση αυτή υποδεικνύει πως ο βαθμός απόδοσης 0.8 για τη N4904 είναι ικανοποιητικός και συνεπώς διατηρήθηκε και στα επόμενα case studies.

Case Study 2

Ο βαθμός απόδοσης για τη N4903 μειώθηκε σε 0.5. Ο βαθμός απόδοσης για τη N4904 διατηρήθηκε 0.8. Η θερμοκρασία στο μετρητικό TIC49150 προσεγγίζεται καλύτερα από το case study 1 αλλά αυξάνονται οι αποκλίσεις στο τμήμα της αντίδρασης. Επιπλέον, σημειώνεται πως οι αποκλίσεις στις συστάσεις παρουσιάζουν αύξηση συγκριτικά με τα υπόλοιπα case studies. Από τα παραπάνω, διαπιστώνεται πως πρέπει να διατηρηθεί ένας μεγάλος βαθμός απόδοσης στο άνω τμήμα της N4903 και να ένας μικρός βαθμός απόδοσης στο κάτω τμήμα της, όπως γίνεται στο case study 3.

Case Study 3

Ο βαθμός απόδοσης για τους δίσκους 1-10 λαμβάνεται ως 0.4 ενώ για τους δίσκους 10-κορυφή N4903 λαμβάνεται ως 0.9. Το προφίλ αυτό είναι το εγγύτερο μέχρι στιγμής στα πραγματικά δεδομένα. Έντονες αποκλίσεις παρουσιάζονται όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις στην T 1^{ου} δίσκου της N4903 (TIC49189). Επιπλέον, όμοιες αποκλίσεις εμφανίζονται στα περισσότερα σημεία της N4903, αλλά η γραμμή διέρχεται των πραγματικών δεδομένων και θεωρείται καλή μέση προσέγγιση. Σε συνδυασμό με τις ικανοποιητικές συστάσεις πυθμένα και κορυφής, επιλέγεται ως το καταλληλότερο case study για συνέχιση της προσομοίωσης.

4.2.3.2.1.2.3 Σύνοψη Αποτελεσμάτων

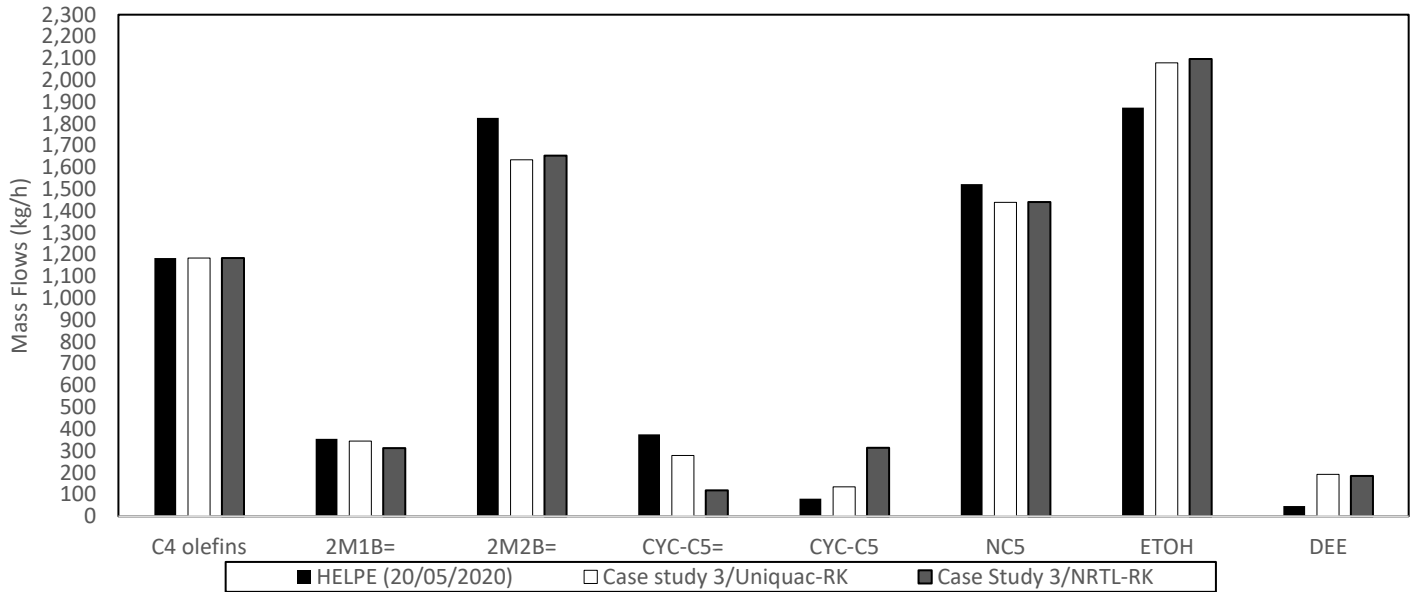
Βάσει του Case Study 3, λοιπόν, η στήλη προσομοιώνεται και για την NRTL-SRK με 59 «στάδια-stages» αριθμημένα από την κορυφή προς τον πυθμένα. Η τροφοδοσία εισέρχεται στο 42ο στάδιο, οι αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα στα στάδια 5-31, το structured packing αντιστοιχεί στα στάδια 2-4, τα καταλυτικά packing στα στάδια 5-31 και το holdup ορίζεται ως 50 kg.

Οι αντιδράσεις ορίζονται ως equilibrium, με εξαίρεση την αντίδραση 11 του Πίνακας 4.13 που είναι φύσει μονόδρομη με ισορροπία μετατοπισμένη πλήρως δεξιά. Οι κινητικές παράμετροι της 11 είναι οι ίδιες με τις χρησιμοποιούμενες στον PR με την παραδοχή πως περιγράφονται από κινητική εκθετικού τύπου Power Law στη στήλη. Το case study 3 είναι αυτό που περιγράφει ταυτόχρονα ικανοποιητικά τόσο τις συστάσεις όσο και τις θερμοκρασίες.

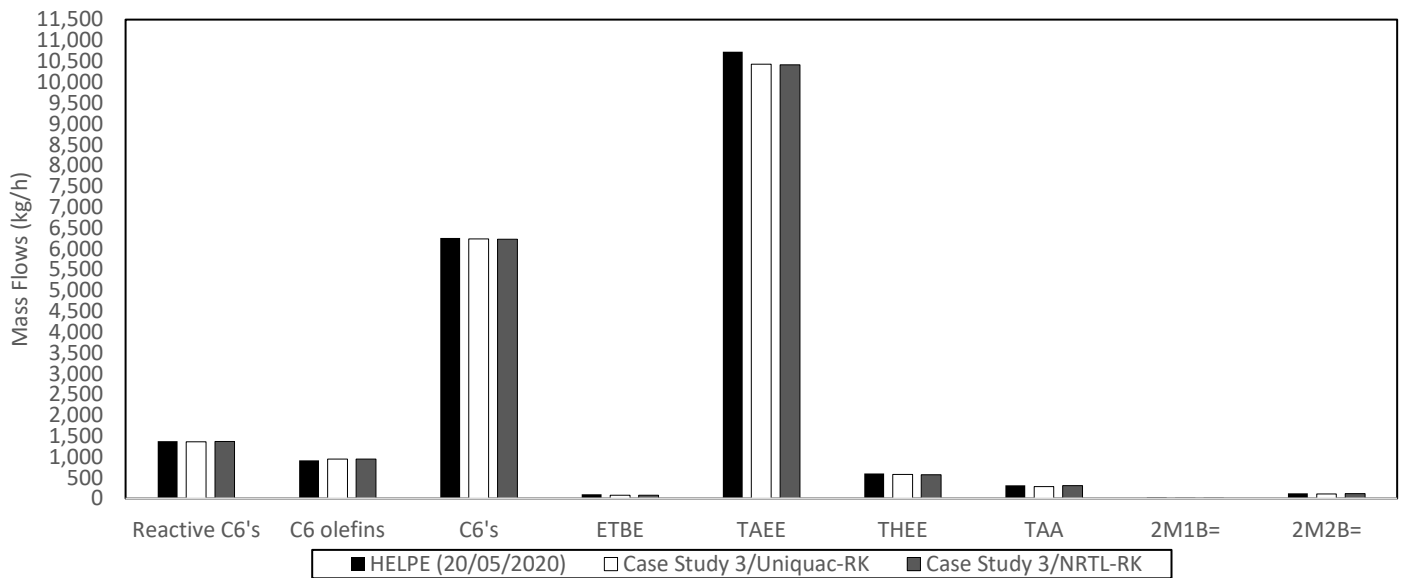
4.2.3.2.1.3 Σύγκριση Uniquac-SRK & NRTL-SRK στην RD

Παρακάτω παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα για το επιλεγμένο case study 3 σε NRTL-SRK και Uniquac-SRK. Σημειώνεται πως στην περίπτωση της Uniquac-SRK η αντίδραση ενυδάτωσης του 2M2B= προς παραγωγή TAA έχει ορισθεί ως “kinetic” στη στήλη.

4.2.3.2.1.3.1 Σύσταση Κορυφής & Πυθμένα



(α)



(β)

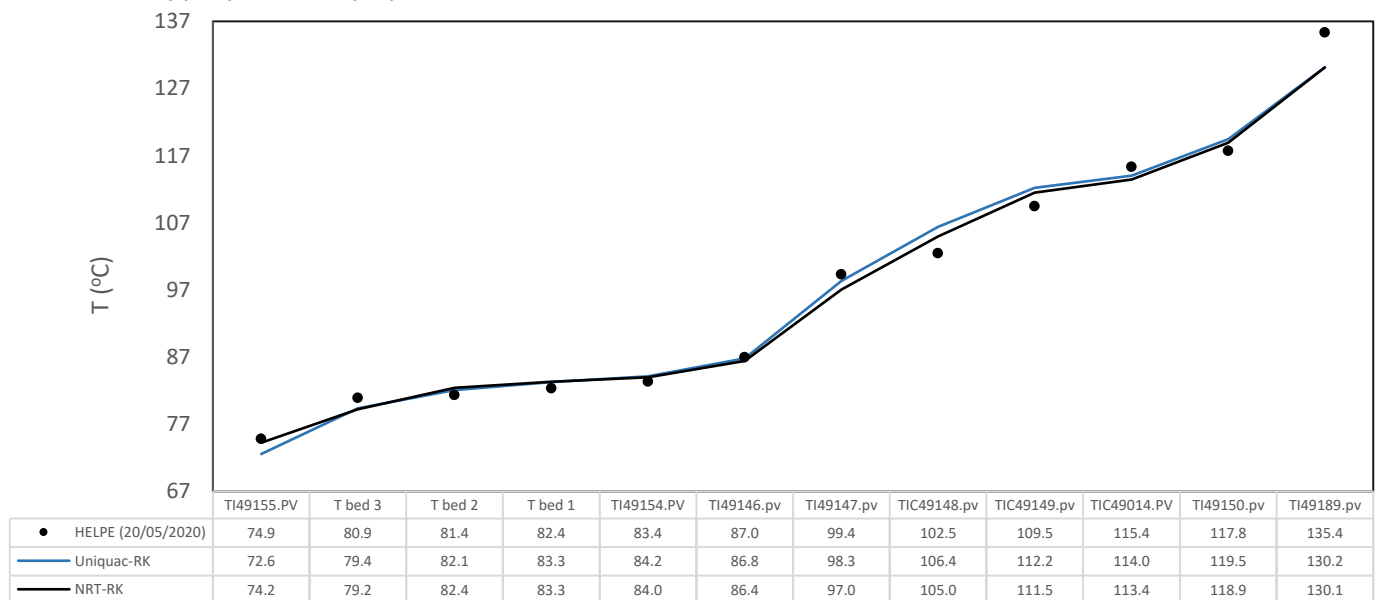
Σχήμα 4.16: Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (MEPOS II.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3) (α) απόσταγμα (β) προϊόν πυθμένα

Πίνακας 4.22: % Μετατροπή_{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης στη στήλη (Case Study 3)

	% Μετατροπή _{ΙΑ} RD	%ARD	% κ.β ΤΑΕΕ, Πυθμένας	%ARD
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	55.5	–	48.3	–
Case Study 3 (Kinetic Reaction 10.) /Uniquac-SRK	63.7	9.5	47.9	0.7
Case Study 3/NRTL-SRK	63.1	8.5	47.9	0.7

Βάσει των συγκριτικών διαγραμμάτων μαζικών ρών σε πυθμένα και κορυφή της RD (Σχήμα 4.16 (β)) παρατηρείται πως η παραγόμενη ποσότητα ΤΑΕΕ, ΕΤΒΕ, ΤΗΕΕ, ΤΑΑ & ΔΕΕ προβλέπεται όμοια από τα 2 μοντέλα. Διαφορές μεταξύ των μοντέλων παρουσιάζονται στο διαχωρισμό των CYC-C5 & CYC-C5=, όπου η Uniquac-SRK δίνει εγγύτερα αποτελέσματα στα πραγματικά δεδομένα των ΕΛΠΕ. Επιπλέον, η Uniquac προβλέπει ελαφρώς καλύτερα την κλασμάτωση των 2M1B= & ΕΤΟΗ, ενώ η NRTL-SRK του 2M2B=. Ο Πίνακας 4.22 επιβεβαιώνει την ομοιότητα πρόβλεψης των μοντέλων ως προς τη μετατροπή των ισοαμυλενίων. Συνεπώς, δεν υπερέχει κάποιο από τα δύο μοντέλα όσον αφορά στο διαχωρισμό των συστατικών και τις αποδόσεις. Ευνοϊκό είναι το γεγονός, πως η αντίδραση ενυδάτωσης του 2M2B= ακολουθεί την αναμενόμενη πορεία σύμφωνα με την NRTL-SRK και όχι την αντίστροφη όπως προβλέπει η Uniquac-SRK. Συνεπώς, η διατήρηση της αντίδρασης ως equilibrium είναι ένα πλεονέκτημα χρήσης της NRTL-SRK.

4.2.3.2.1.3.2 Θερμοκρασιακό Προφίλ



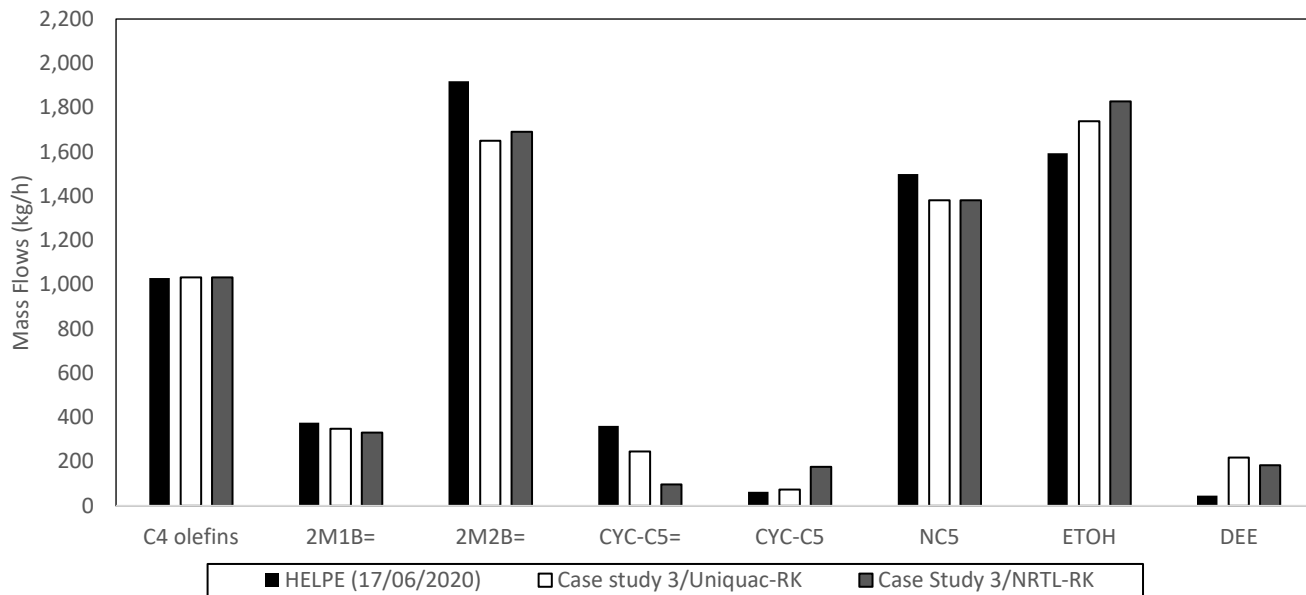
Σχήμα 4.17: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3) (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες) και πίνακας τιμών.

Σύμφωνα με το συγκριτικό διάγραμμα θερμοκρασιακού προφίλ κατά μήκος της θεωρούμενης ενιαίας στήλης RD (Σχήμα 4.17) η πρόβλεψη των θερμοκρασιών για το επιλεγμένο case study είναι παρόμοια για τα δύο μοντέλα. Ωστόσο, η θερμοκρασία κορυφής της RD προβλέπεται πιο ικανοποιητικά από την NRTL-SRK. Η διαφορά αυτή εντοπίζεται στις διαφοροποιήσεις των συστάσεων και των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του κάθε μοντέλου.

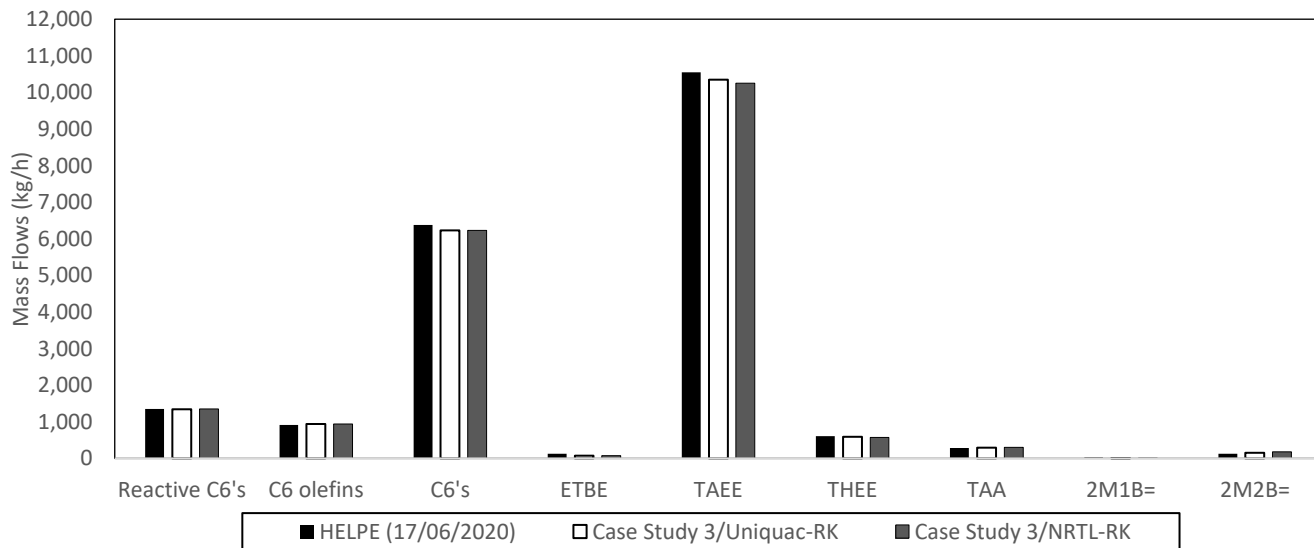
4.2.3.2.2 Δεδομένα Πεδίου: 17/05/2020

Για τα δεδομένα του διυλιστηρίου στις 17/05 πραγματοποιείται η ίδια προσαρμογή των ροών βάσει των αδρανών συστατικών ισοπεντάνιο και μεθυλοκυκλοπεντάνιο. Στα δεδομένα διυλιστηρίου καταγράφεται ροή αποστάγματος **26153 kg/h** και μέσω προσαρμογής προκύπτει ροή **24281.9 kg/h**.

Χρησιμοποιούνται οι βαθμοί απόδοσης του Case Study 3 και για τα δύο μοντέλα.



(α)



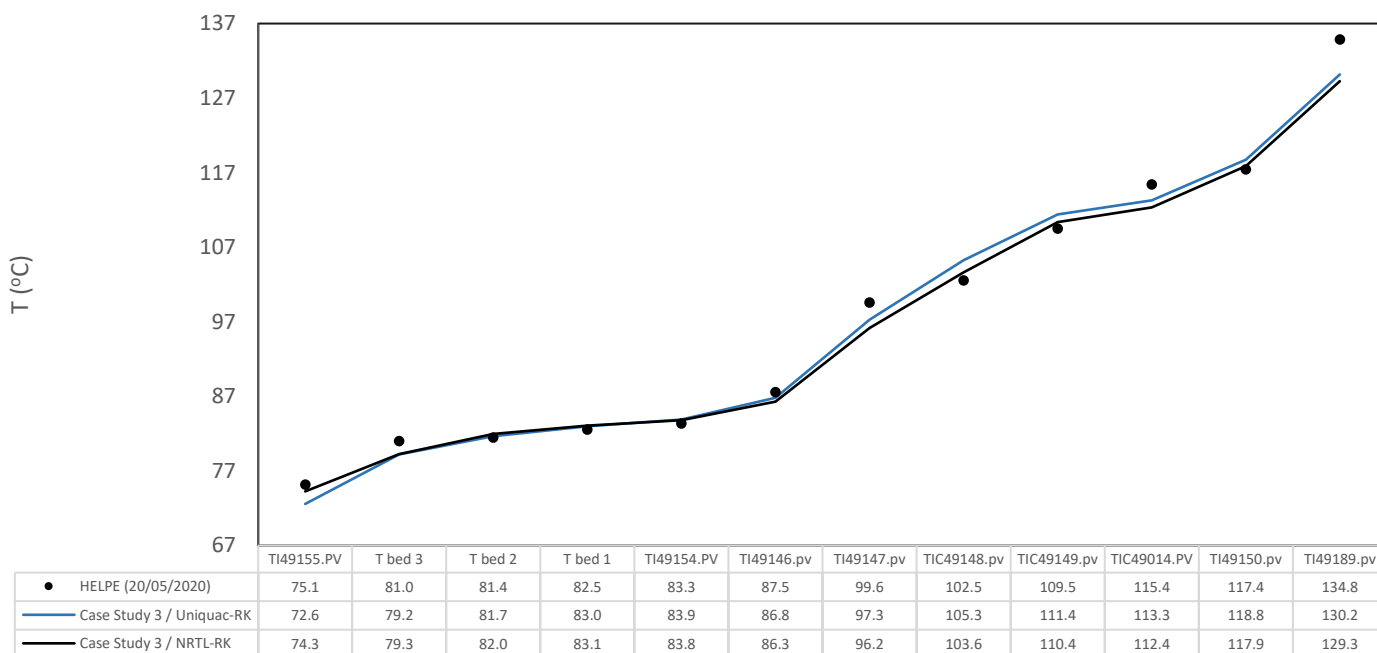
(β)

Σχήμα 4.18: Μαζικές ροές (kg/hg) συστατικών της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (MEPOS II.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3) που προκύπτει από τις 20/05/2020 (α) απόσταγμα (β) προϊόν πυθμένα

Πίνακας 4.23: % Μετατροπή_{ΙΑ} ισοαμυλενίων και περιεκτικότητα % κ.β ΤΑΕΕ για τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης στη στήλη (Case Study 3) που προκύπτει από τις 20/05/2020

	%Μετατροπή _{ΙΑ} RD	%ARD	% κ.β ΤΑΕΕ, Πυθμένας	%ARD
ΕΛΠΕ (17/06/2020)	55.4	–	47.5	–
Case Study 3/Uniquac-SRK	62.7	13.6	47.6	0.2
Case Study 3/NRTL-SRK	62.3	12.9	47.0	1.0

Στο Σχήμα 4.18 εικονίζονται οι ροές μάζας ανά συστατικό ή ανά κατηγορίες συστατικών στην κορυφή και στον πυθμένα της στήλης αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα προσομοιάζουν εκείνα της διυλιστηριακής ημέρας 20/05/2020. Στον Πίνακα 4.23 καταγράφονται οι αντίστοιχες αποδόσεις. Οι αποκλίσεις στην μετατροπή_{ΙΑ} είναι ελαφρώς μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες για τις 20/05, γεγονός που οφείλεται και στην αποκλίνουσα εισερχόμενη ποσότητα του ισοαμυλενίου 2M2B=

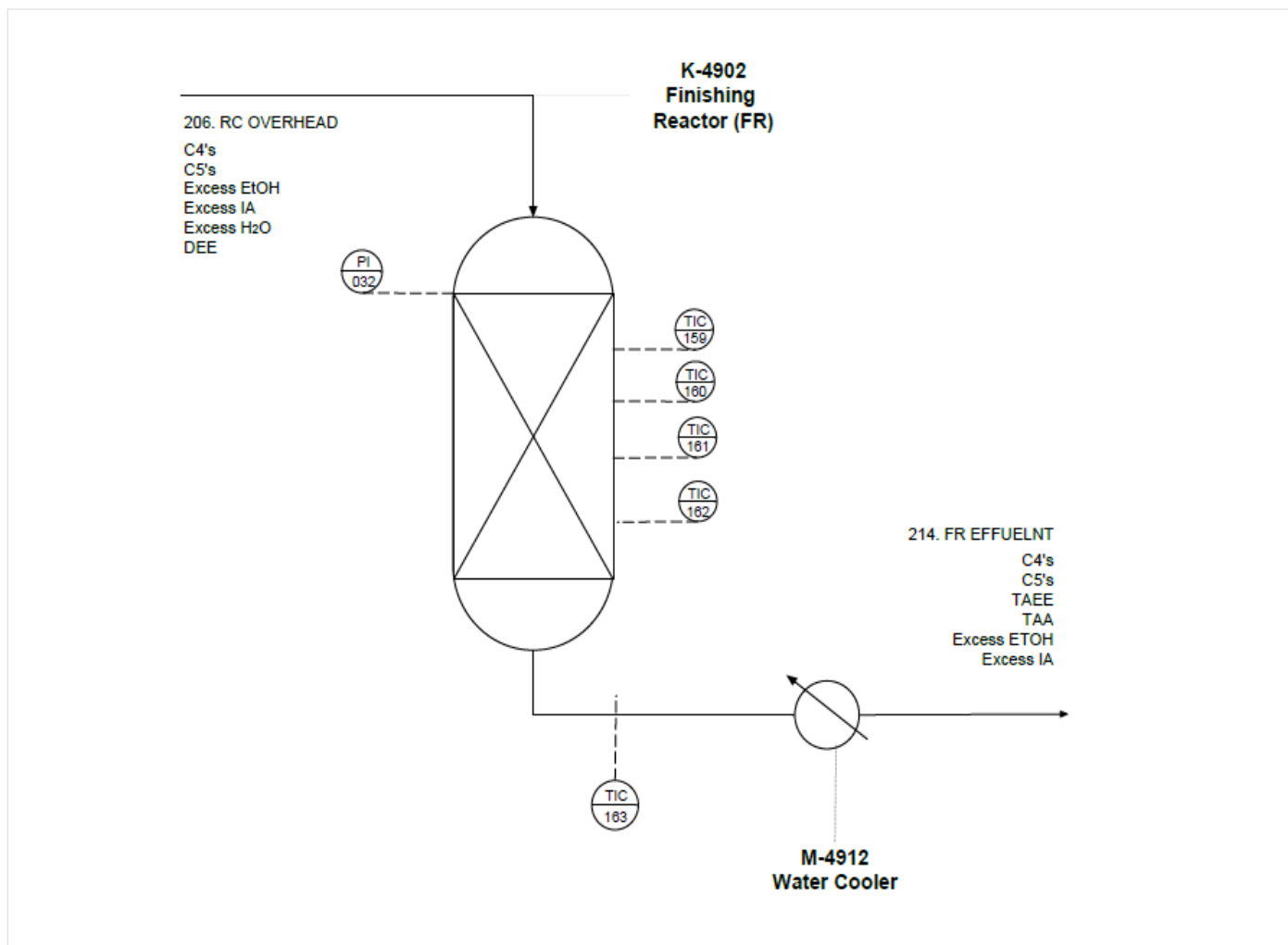


Σχήμα 4.19: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3) (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 (κουκκίδες) και πίνακας τιμών.

Αναφορικά με το θερμοκρασιακό προφίλ που εικονίζεται στο Σχήμα 4.19 η πρόβλεψη που παρέχουν τα μοντέλα για τις 17/06 παρουσιάζει ομοιότητα με εκείνη στις 20/05.

4.3 ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΟΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ K-4902 (FR)

4.3.1 Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα



Εικόνα 4.5: Διάγραμμα αδιαβατικού αντιδραστήρα K-4902 (FR), περιλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης πίεσης και θερμοκρασίας

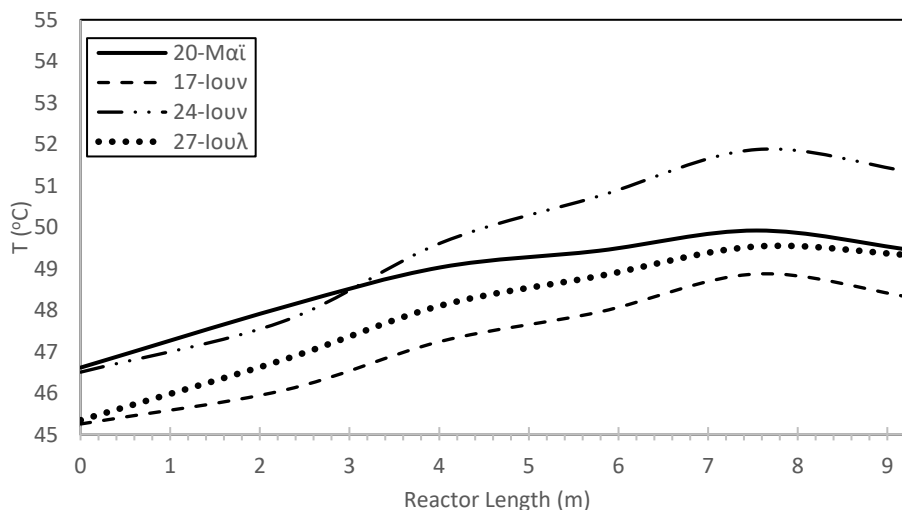
Ο αδιαβατικός αντιδραστήρας FR είναι όμοιος με τον PR και εξυπηρετεί στην αύξηση του προϊόντος ενδιαφέροντος κατά ένα μικρό ποσοστό με χρήση των συστατικών που έχουν απομείνει στην τροφοδοσία του. Τα χαρακτηριστικά του λοιπόν ταυτίζονται με αυτά του PR, με εξαίρεση την πίεση λειτουργίας που ανέρχεται στα ~6.15 barg (Πίνακας 4.1),(ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.)

Στην Εικόνα 4.5 εικονίζεται ο FR, συμπεριλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης P & T, των οποίων δεδομένα χρησιμοποιούνται στην ακόλουθη ανάλυση των αποτελεσμάτων.

4.3.2 Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8

Για την προσομοίωση του FR πρέπει να προσδιορισθεί εκ νέου το χρησιμοποιούμενο μήκος του αντιδραστήρα και οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται.

Στο Σχήμα 4.20 εικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα για 4 διαφορετικές ημέρες κατά το έτος 2020 (Field Data). Η άμεση αύξηση της θερμοκρασίας, ήδη από την είσοδο της τροφοδοσίας στην κορυφή του αντιδραστήρα, υποδεικνύει πως δεν υπάρχει απενεργοποιημένο τμήμα του καταλύτη όπως συμβαίνει στην περίπτωση του PR. Συνεπώς, θα προσομοιωθεί όλο το τμήμα της καταλυτικής κλίνης, που αντιστοιχεί σε 8.8 m



Σχήμα 4.20: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) σύμφωνα με δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020, 17/06/2020, 24/06/2020 & 27/07/2020

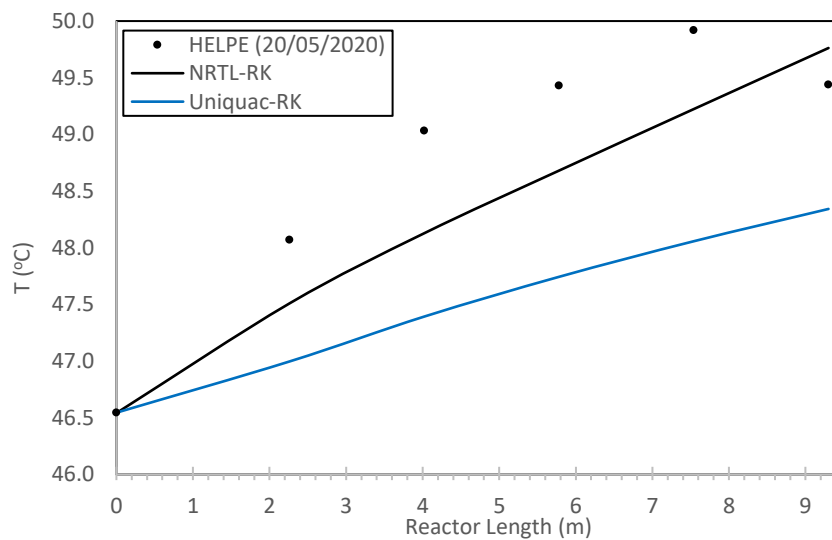
Η τροφοδοσία του FR, περιέχει τα αντιδρώντα συστατικά: ισοαμυλένια, αιθανόλη & νερό. Συνεπώς οι αντιδράσεις αιθεροποίησης, ισομερισμού & ενυδάτωσης των ισοαμυλενίων καθώς και αφυδάτωσης της αιθανόλης είναι αυτές που θεωρητικά πραγματοποιούνται. Οι μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές περιεκτικότητες στα υπόλοιπα αντιδρώντα δημιουργούν κωλύματα στην προσομοίωση και συνεπώς για λόγους αποφυγής σφαλμάτων δεν προστίθενται οι αντίστοιχες αντιδράσεις στον FR (αιθεροποίηση ισοβουτυλενίου και C6 δραστικών ολεφινών). Για τις υλοποιησμες αντιδράσεις, χρησιμοποιούνται οι προσαρμοσμένες κινητικές παράμετροι που χρησιμοποιούνται στον PR για κάθε ένα από τα μοντέλα UniQuac-SRK, NRTL-SRK (Πίνακας 4.5). Οι εν λόγω προσαρμοσμένοι προεκθετικοί παράγοντες, συνυπολογίζουν και ορισμένη απενεργοποίηση του καταλύτη του PR, αφού περιγράφουν τη πιθανότητα και συχνότητα σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων. Ο καταλύτης του FR είναι πιο «φρέσκος» από τον αντίστοιχο καταλύτη του PR. Συνεπώς, η ποσότητα καταλύτη που χρησιμοποιείται στην προσομοίωση για τον δεύτερο αντιδραστήρα οφείλει να είναι και μεγαλύτερη. Επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί η πραγματική περιεχόμενη ποσότητα **57.8 tn**.

4.3.3 Αποτελέσματα Προσομοίωσης

4.3.3.1 Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020

Πίνακας 4.24: Μαζική ροή (tn/h) υπολείμματος στήλης εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR σύμφωνα με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και υπολογιζόμενη μαζική ροή εξόδου του τελικού αντιδραστήρα (FR) της προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.) σύμφωνα με τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK.

	Ροή Μάζας ΤΑΕΕ (tn/h)	%ARD
ΕΛΠΕ – C5 Raffinate (20/05/2020)	0.724	–
Προσομοίωση-Έξοδος FR (Uniquac-SRK)	0.719	0.5
Προσομοίωση –Έξοδος FR (NRTL-SRK)	0.762	5.9



Σχήμα 4.21: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) με χρήση των μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης $L = 8.8$ m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 (κουκκίδες).

Διατίθενται δεδομένα διυλιστηρίου για το θερμοκρασιακό προφίλ του αντιδραστήρα FR (Σχήμα 4.21). Δεδομένα για τη σύσταση εξόδου του αντιδραστήρα δεν διατίθενται από το χημείο. Χρησιμοποιούνται τα δεδομένα σύστασης του C5 Raffinate, της στήλης ΕΤΟΗ EXTR που έπεται του αντιδραστήρα. Υπό τη θεώρηση πως δεν υπάρχει απώλεια προϊόντος στον πυθμένα της ΕΤΟΗ EXTR, το ΤΑΕΕ της κορυφής θα αντιστοιχεί και στο ΤΑΕΕ της τροφοδοσίας της στήλης. Η τροφοδοσία της στήλης, προέρχεται από την έξοδο του εξεταζόμενου αντιδραστήρα. Χάριν σύγκρισης, η ροή μάζας του C5 Raffinate και κατ' επέκταση των περιεχόμενων ΤΑΕΕ & ΤΑΑ, προσαρμόζεται με χρήση της ποσότητας του αδρανούς ισοπεντανίου για να εξαλειφθούν τα σφάλματα μέτρησης των ροομέτρων. Συγκεκριμένα:

$$F_{i,C5\,raf}(real) = F_{i,C5\,raf} \frac{F_{i,C5,LLCN}}{F_{i,C5,Raf}} \quad (4.25)$$

Όπου \dot{F}_i η ροή μάζας του συστατικού i ή του ρεύματος C5 raffinate.

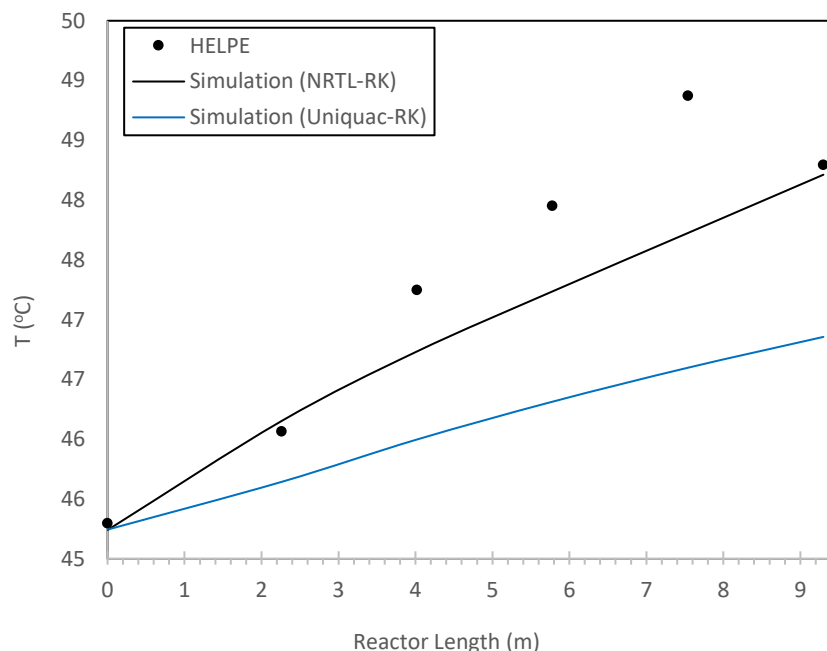
Η προσομοίωση του αντιδραστήρα είναι τέτοια ώστε να χρησιμοποιεί την κινητική που προκύπτει για τον PR και την πραγματική ποσότητα καταλύτη του FR. Ο Πίνακας 4.24 περιέχει τα αποτελέσματα μαζικής ροής TAAE της προσομοίωσης για την έξοδο του FR. Αυτά συγκρίνονται με την αντίστοιχη προσαρμοσμένη ροή του C5 raffinate. Τα αποτελέσματα δείχνουν πολύ ικανοποιητική πρόβλεψη με την NRTL-SRK να εμφανίζει το μεγαλύτερο σφάλμα, αλλά εντός αποδεκτών ορίων. Η παραγόμενη ποσότητα TAA δεν είναι συγκρίσιμη με την ποσότητα του C5 raffinate διότι ορισμένη ποσότητα της χάνεται στο εκχύλισμα μαζί με την αιθανόλη. Η μετατροπή ως προς τα ισοαμυλένια υπολογίζεται στην ακόλουθη ενότητα 4.4.3.

Στο Σχήμα 4.21 εικονίζεται το προβλεπόμενο -από τα δύο μοντέλα- θερμοκρασιακό προφίλ σε σύγκριση με τα πραγματικά δεδομένα. Όπως είναι εμφανές τα μοντέλα αποτυγχάνουν στη πρόβλεψη του προφίλ, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του PR για λόγους που διερευνήθηκαν στην ενότητα 4.1.3.2.1. Η NRTL-SRK παρέχει καλύτερες προβλέψεις (με διαφορά ~1 βαθμό) όπως είναι αναμενόμενο και από τα αποτελέσματα του πρώτου αντιδραστήρα. Ωστόσο, τα δεδομένα του διυλιστηρίου παρουσιάζουν μέγιστο στο προφίλ θερμοκρασίας με επαναληψιμότητα. Το μέγιστο πρακτικά υποδεικνύει πως για το εναπομένον τμήμα του αντιδραστήρα πραγματοποιείται απορρόφηση θερμότητας με αποτέλεσμα μείωση της θερμοκρασίας του αντιδραστήρα. Το φαινόμενο αυτό είναι αδύνατο για το δεδομένο σύστημα εξώθερμων αντιδράσεων και συνεπώς συμπεραίνεται πως η διακύμανση των μετρούμενων θερμοκρασιών έχει άλλο αίτιο. Στην πράξη, οι θερμοκρασίες αποτελούν μία μέση τιμή μετρήσεων, οι οποίες παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλη διακύμανση. Άρα το μη αντιπροσωπευτικό δείγμα των μετρήσεων δεν αφήνει περιθώρια για περαιτέρω ανάλυση.

4.3.3.2 Δεδομένα Πεδίου: 17/06/2020

Πίνακας 4.25: Μαζική ροή (tn/h) υπολείμματος στήλης εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR σύμφωνα με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 και υπολογιζόμενη μαζική ροή εξόδου του τελικού αντιδραστήρα (FR) της προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.) σύμφωνα με τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK.

	Ροή Μάζας ΤΑΕΕ (tn/h)	%ARD
ΕΛΠΕ – C5 Raffinate (17/06/2020)	0.967	–
Προσομοίωση-Έξοδος FR (Uniquac-SRK)	0.639	33.8
Προσομοίωση –Έξοδος FR (NRTL-SRK)	0.698	27.8

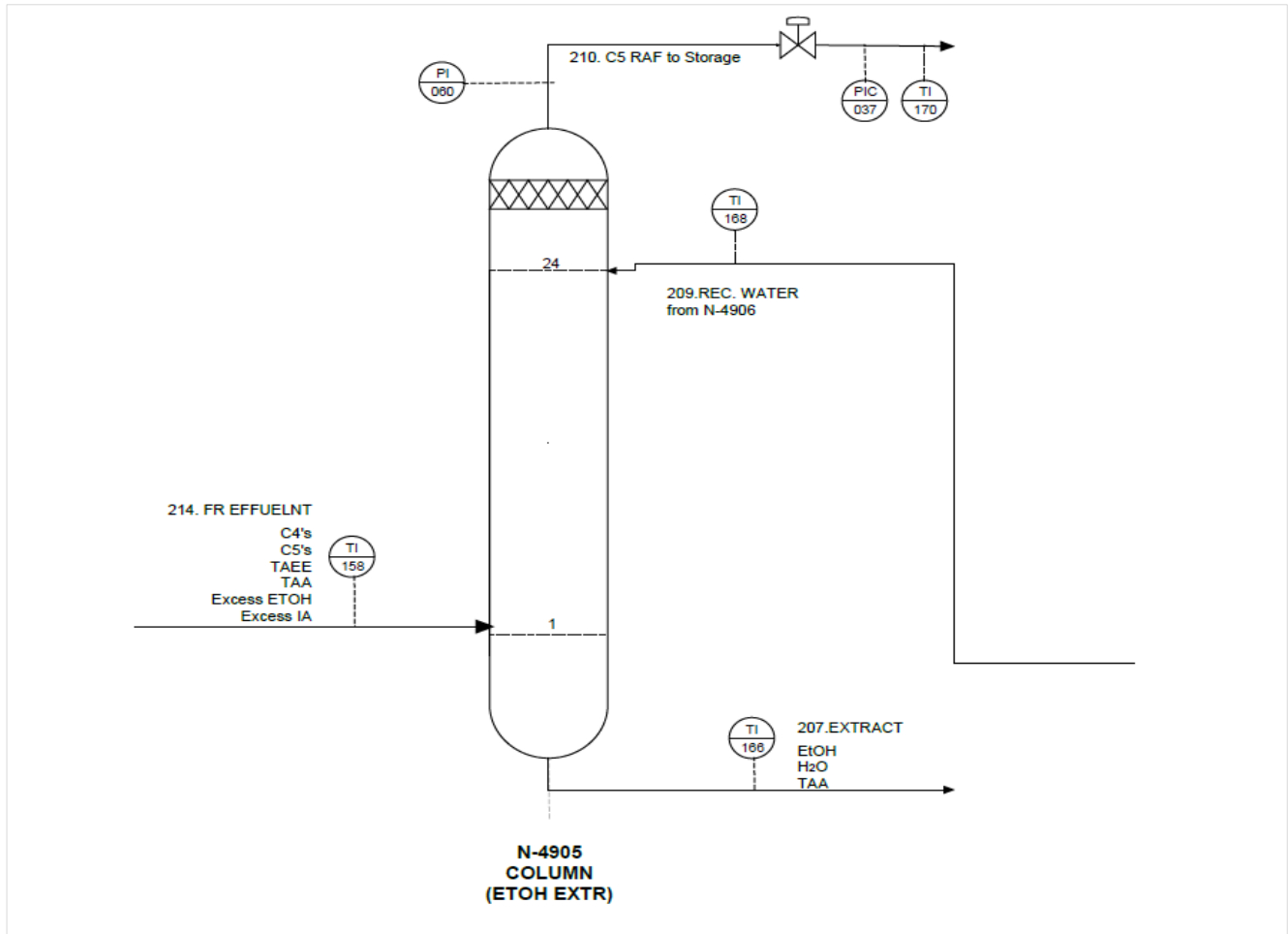


Σχήμα 4.22: Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) με χρήση των μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK και μήκος αντιδραστήρα προσομοίωσης $L = 8.8$ m (συνεχείς γραμμές). Περιλαμβάνονται δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 (κουκκίδες).

Στον Πίνακα 4.25 καταγράφονται οι ροές μάζας ΤΑΕΕ στην έξοδο του FR που προβλέπονται από την προσομοίωση σε σύγκριση με τις αντίστοιχες στο C5 raffinate των δεδομένων των ΕΛΠΕ. Παρατηρείται απόκλιση της τάξεως του ~30% και για τα δύο μοντέλα. Απόκλιση παρατηρείται και στον αντιδραστήρα PR (της τάξεως του ~10%) όπου χρησιμοποιούνται οι ίδιες προσαρμοσμένες κινητικές παράμετροι. Η απόκλιση πιθανώς οφείλεται σε λανθασμένη θεώρηση ποσοστού νερού στη τροφοδοσία του αντιδραστήρα.

4.4 ΣΤΗΛΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ N-4905 (ΕΤΟΗ EXTR)

4.4.1 Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα



Εικόνα 4.6: Διάγραμμα στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR), περιλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης πίεσης και θερμοκρασίας

Πίνακας 4.26: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR)

Χαρακτηριστικά στήλης ΕΤΟΗ EXTR	Τιμή
Δίσκοι	24
Τροφοδοσία διαλύτη/νερού εκχύλισης	1 ^{ος} δίσκος
Τροφοδοσία φέροντος υγρού/ προϊόντος FR	24 ^{ος} δίσκος
Πίεση κορυφής, P (barg)	Μετρητικό PI49060
Πτώση Πίεσης, ΔΡ	-0.03
Θερμοκρασία διαλύτη (οC)	Μετρητικό TI49168
Θερμοκρασία εκχυλίσματος (°C)	Μετρητικό TI49166

Στην Εικόνα 4.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής συμπεριλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης P & T, των οποίων δεδομένα χρησιμοποιούνται στην ακόλουθη ανάλυση των αποτελεσμάτων. Στη στήλη εισέρχεται το προϊόν του αντιδραστήρα FR, αφότου έχει ψυχθεί στον ψυκτήρα νερού M4912. Η τροφοδοσία αποτελείται κυρίως από C5's & ETOH. Ο διαλύτης προέρχεται από τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού ETOH FR, ως ανακυκλοφορία. Ο Πίνακας 4.26 περιλαμβάνει λεπτομέρειες για τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά, την πίεση λειτουργίας καθώς και τη θερμοκρασία κορυφής και πυθμένα της στήλης.

4.4.2 Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8

Για την προσομοίωση της στήλης στο Aspen Plus χρησιμοποιείται το block "Extract". Θεωρείται ένας τυπικός βαθμός απόδοσης ~80% που αντιστοιχεί σε 19 θεωρητικούς δίσκους. Επιλέγεται να οριστεί το θερμοκρασιακό προφίλ με γνώση των θερμοκρασιών πυθμένα και κορυφής των μετρητικών TI49166.PV & TI49168.PV. Ως συστατικά κλειδιά ορίζονται τα κυρίαρχα συστατικά κάθε υγρής φάσης. Καθώς το εκχύλισμα αποτελείται κυρίως από αιθανόλη και νερό, το υπόλειμμα από C5's και με παρατήρηση των δεδομένων του C5 raffinate του διωλιστηρίου (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.) ορίζονται:

Πίνακας 4.27: Συστατικά κλειδιά στη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.) της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR)

Υγρή φάση	Συστατικά κλειδιά
Κορυφή (1 ^η υγρή φάση)	IC5, NC5, CIS-2C5=, T-2C5=
Πυθμένας (2 ^η υγρή φάση)	ΕΤΟΗ, Η ₂ Ο

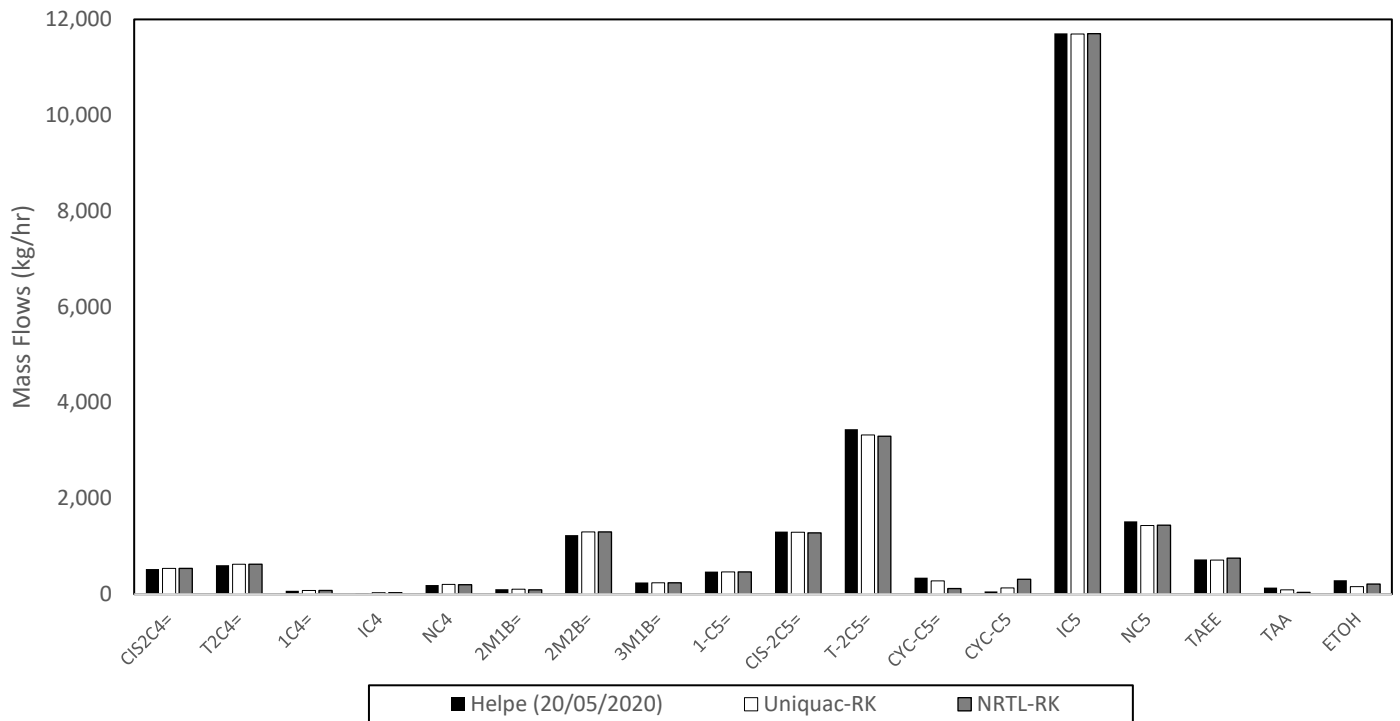
Για την αντιπροσωπευτική προσομοίωση της διεργασίας απαιτείται ανακύκλωση του ρεύματος πυθμένα της αποστακτικής στήλης ΕΤΟΗ FR. Το ρεύμα αυτό όπως έχει αναφερθεί αποτελεί τον διαλύτη (νερό), που περιέχει μικρή ποσότητα αιθανόλης. Ωστόσο, η σύγκλιση της ανακύκλωσης στο υπολογιστικό εργαλείο Aspen Plus δεν V8.8 δεν είναι δυνατή. Συνεπώς, επιλέγεται ως ρεύμα εισόδου ένα μίγμα νερού/αιθανόλης με σύσταση **85%** νερό και **15%** αιθανόλη, ροή μάζας 14.3 tn/h. Η σύσταση αυτή αποτελεί μία τυπική σύσταση πυθμένα της ΕΤΟΗ FR ενώ η ροή μάζας προκύπτει από τα δεδομένα διωλιστηρίου για τις 20/05/2020 (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.). Στη συνέχεια πραγματοποιείται και ανάλυση ευαισθησίας σχετικά με το ποσοστό αιθανόλης στον διαλύτη και το πώς αυτή επηρεάζει τη σύσταση εκχυλίσματος και υπολείμματος. Λεπτομέρειες για τους λόγους μη σύγκλισης της ανακύκλωσης αναλύονται παρακάτω.

4.4.3 Αποτελέσματα Προσομοίωσης

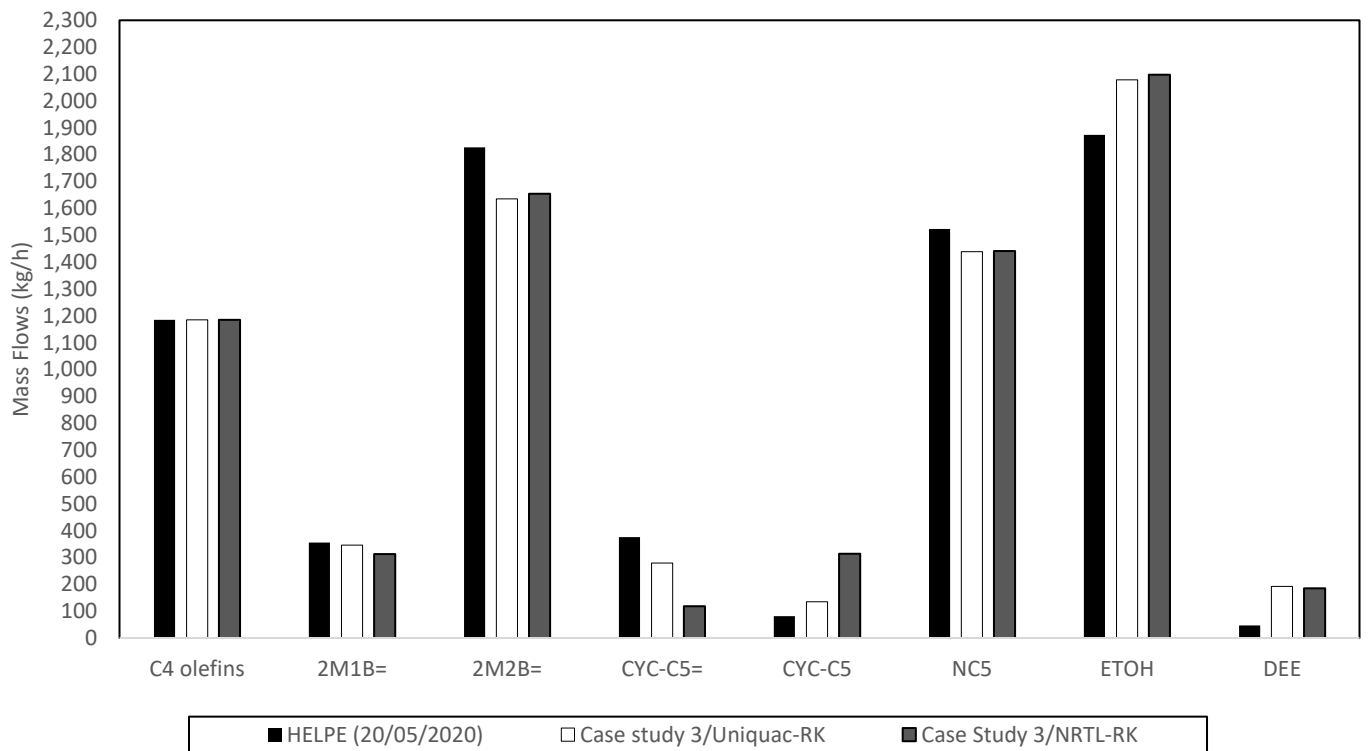
4.4.3.1 Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020

Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων θα χρησιμοποιηθούν οι ροές μάζας του C5 raffinate σε σύγκριση με τα διωλιστηριακά δεδομένα για τα μοντέλα Uniqnac-SRK, NRTL-SRK.

Στο Σχήμα 4.23 είναι εμφανής η συμφωνία μεταξύ πραγματικών δεδομένων του διωλιστηρίου και των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης τόσο με την Uniqnac-SRK όσο και με την NRTL-SRK. Στο Σχήμα 4.12 αποτυπώνονται οι ροές μάζας κορυφής της στήλης N4904 που κατευθύνεται στον αντιδραστήρα FR και κατ' επέκταση εισέρχεται στη στήλη ΕΤΟΗ EXTR αφότου μέρος τους καταναλωθούν στις αντιδράσεις.



Σχήμα 4.23: Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών υπολειμματος (C5 raffinate) της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ETOH EXTR) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.



Σχήμα 4.12: Μαζικές ροές (kg/hr) συστατικών αποστάγματος της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK για το βέλτιστο σενάριο βαθμών απόδοσης (Case Study 3)

CYC-C5= / CYC-C5

Το αδρανές κυκλοπεντένιο διέρχεται του αντιδραστήρα FR χωρίς να καταναλωθεί. Ήδη από τη στήλη N4904 τα μοντέλα προβλέπουν μικρότερη ποσότητα στην κορυφή της. Συνεπώς, η απόκλιση που παρατηρείται στη σύσταση του CYC-C5= στο C5 raffinate οφείλεται στη προηγούμενη απόκλιση στη στήλη RD. Το ίδιο ισχύει και για το κυκλοπεντάνιο. Η διαφορά μεταξύ προβλέψεων Uniqnac-SRK και NRTL-SRK είναι προσεγγιστικά όμοια με εκείνη της στήλης RD και όχι πολλαπλάσια. Αυτό συνιστά ότι τα μοντέλα επιδεικνύουν παρόμοια συμπεριφορά στη στήλη εκχύλισης.

2M2B=

Το 2M2B= που περιέχεται στο απόσταγμα της στήλης RD, εισέρχεται στο αντιδραστήρα FR, αντιδρά προς παραγωγή ΤΑΕΕ και καταλήγει στην στήλη εκχύλισης. Ήδη από τη στήλη RD η ποσότητα της κορυφής βάσει μοντέλων είναι μικρότερη της αναμενόμενης. Ωστόσο στη στήλη ΕΤΟΗ EXTR η περιεκτικότητα στο C5 raffinate είναι ελαφρώς μεγαλύτερη της αναμενόμενης. Αυτό υποδεικνύει δύο σενάρια:

- (i) είτε η αντιδρώσα ποσότητα στον FR είναι μικρότερη της αναμενόμενης.
- (ii) ή/και μικρότερη από την αναμενόμενη ποσότητα, καταλήγει στο εκχύλισμα της ΕΤΟΗ EXTR.

TAA

Η ποσότητα της ΤΑΑ που προβλέπουν τα μοντέλα στο C5 raffinate είναι μικρότερη της αναμενόμενης. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται σε 2 παράγοντες:

- (i) Είτε η παραγόμενη ποσότητα στον FR είναι μικρότερη της αναμενόμενης
- (ii) ή/και μεγαλύτερη ποσότητα της αναμενόμενης καταλήγει στον εκχύλισμα της ΕΤΟΗ EXTR.

Συνδυαστικά με την μεγαλύτερη εναπομείνουσα ποσότητα του 2M2B= (αντιδρών για την παραγωγή ΤΑΑ), το πιθανότερο σενάριο είναι το 1^ο. Οι αποκλίσεις είναι μεγαλύτερες για την NRTL-SRK. Για την NRTL-SRK χρησιμοποιούνται οι προσαρμοσμένες θερμοκρασιακά ανεξάρτητες παράμετροι αλληλεπίδρασης για το δυαδικό σύστημα ΤΑΑ/H₂O, οι οποίες προσαρμόζονται πάνω σε VLE δεδομένα. Για τη Uniqnac-SRK χρησιμοποιούνται οι προεπιλεγμένες θερμοκρασιακά εξαρτημένες LLE παράμετροι. Συνεπώς, αυτό δικαιολογεί και την υπεροχή της στη πρόβλεψη σύστασης του συγκεκριμένου συστατικού στη δεδομένη ισορροπία υγρού-υγρού που επικρατεί στη στήλη.

ΕΤΟΗ

Η αιθανόλη αποστάγματος της RD είναι περισσότερη από την αναμενόμενη για τους λόγους που αναλύονται σε προηγούμενη ενότητα. Στον αντιδραστήρα FR καταναλώνεται η απαιτούμενη ποσότητα για παραγωγή ΤΑΕΕ, η οποία από ότι αποδείχθηκε σε προηγούμενες ενότητες προβλέπεται μικρότερη της αναμενόμενης. Υπό αυτή την οπτική, η αιθανόλη του C5 raffinate θα έπρεπε να εμφανίζεται περισσότερη. Η ελαφρώς μικρότερη ποσότητα της σε σχέση με τα διωλισθηριακά δεδομένα, υποδεικνύει πως εκχυλίζεται μεγαλύτερη ποσότητα της αναμενόμενης στη στήλη ΕΤΟΗ EXTR.

Η εκχύλιση των υπόλοιπων αδρανών έρχεται σε συμφωνία με τα πραγματικά δεδομένα. Τα μοντέλα μεταξύ τους εμφανίζουν μικρές διαφορές, με μεγαλύτερες εκείνες των 2M2B=, CYC-C5, CYC-C5= όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 4.2.2.3.2.

Μετατροπή FR

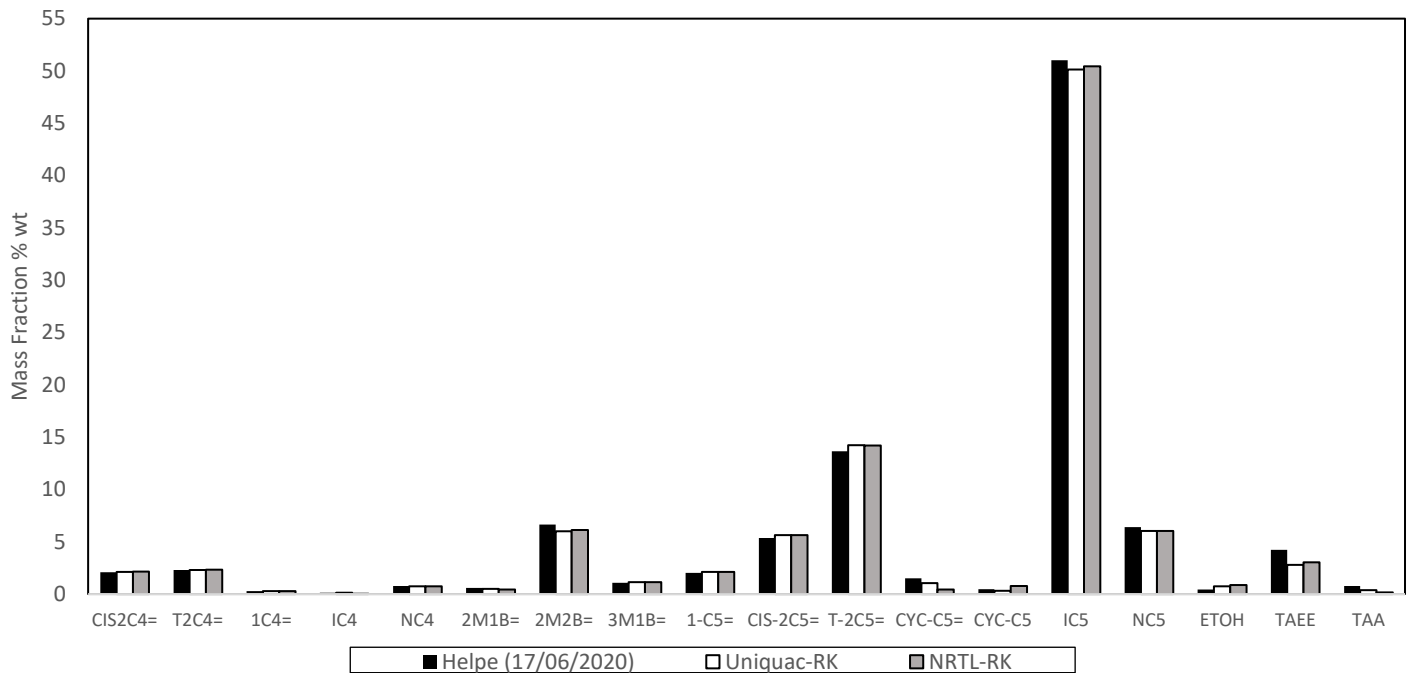
Πίνακας 4.28: % Μετατροπή_{FR} ισοαμυλενίων στην έξοδο του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK, (iii) NRTL-SRK. Για τον υπολογισμό της μετατροπής χρησιμοποιούνται οι συστάσεις του C5 raffinate της στήλης εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR.

	%Μετατροπή _{FR}	%ARD
ΕΛΠΕ (20/05/2020)	38.9	–
Προσομοίωση (Uniquac-SRK)	29.3	24.6
Προσομοίωση (NRTL-SRK)	27.9	28.2

Ο Πίνακας 4.28 περιλαμβάνει την μετατροπή του FR. Η εναπομείνασα ποσότητα ισοαμυλενίων για τον υπολογισμό της απόδοσης στο διωλιστήριο λαμβάνεται από το C5 raffinate. Επιπλέον η μετατροπή_{FR} υπολογίζεται με τον τρόπο που υποδείχτηκε στην ενότητα 4.1.3.1.1 από την εξίσωση (4.3). Τα αποτελέσματα της απόδοσης αποκλίνουν σημαντικά από τα αντίστοιχα δεδομένα του διωλιστηρίου. Η προσομοίωση προβλέπει μικρότερη κατανάλωση ισοαμυλενίων για την σχεδόν ίδια παραγόμενη ποσότητα ΤΑΕΕ. Ωστόσο, τα αποτελέσματα του 1^{ου} αντιδραστήρα PR, όπου χρησιμοποιούνται οι ίδιες κινητικές εκφράσεις, δεν υποδεικνύουν αυτή τη συμπεριφορά. Συνεπώς, πιθανά αίτια σφάλματος είναι:

- (i) Η θεώρηση πως τόσο τα ισοαμυλένια, όσο και το ΤΑΕΕ κατευθύνονται εξ' ολοκλήρου στην κορυφή της στήλης εκχύλισης, επηρεάζοντας τις υπολογιζόμενες αποδόσεις του διωλιστηρίου. Η προσομοίωση προβλέπει πως μικρή ποσότητα κατευθύνεται και στο εκχύλισμα της στήλης ΕΤΟΗ EXTR.
- (ii) Η θεώρηση λανθασμένης ποσότητας καταλύτη στον FR με αποτέλεσμα διαφορετικές αποδόσεις.

4.4.3.2 Δεδομένα Πεδίου: 17/06/2020



Σχήμα 4.24: Περιεκτικότητα % κ.β συστατικών υπολείμματος (C5 raffinate) της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ETOH EXTR) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ ΙΙ.). Περιλαμβάνονται (i) δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 17/06/2020 & (ii) αποτελέσματα της παρούσας προσομοίωσης με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK.

Στο Σχήμα 4.24 εικονίζεται η %κ.β σύσταση του C5 raffinate. Τα αποτελέσματα για τα αδρανή συστατικά προσομοιάζουν εκείνα για τις 20/05/2020. Για το 2M2B= παρατηρείται μικρότερη της αναμενόμενης ποσότητας στο ρεύμα που υπονοεί:

- (i) Μεγαλύτερη της αναμενόμενης απώλεια στο εκχύλισμα
- (ii) Μεγαλύτερη της αναμενόμενης αντιδρούσα ποσότητα στον FR

Η περίπτωση (ii) δε συνάδει με την παραγόμενη ποσότητα προϊόντων TAAE & TAA, που είναι εμφανώς μικρότερη της πραγματικής.

Μετατροπή K-4902 (FR)

Πίνακας 4.29: % Μετατροπή_{ΙΑ} ισοαμυλενίων στην έξοδο του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) σύμφωνα (i) με τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) για τις 20/05/2020 και (ii) με τα μοντέλα Uniquac-SRK, (iii) NRTL-SRK. Για τον υπολογισμό της μετατροπής χρησιμοποιούνται οι συστάσεις του C5 raffinate της στήλης εκχύλισης ETOH EXTR.

	%Μεατροπή _{ΙΑ} FR	%ARD
ΕΛΠΕ (17/06/2020)	28.1	-
Προσομοίωση (Uniquac-SRK)	25.2	10.3
Προσομοίωση (NRTL-SRK)	26.0	8.1

Ο Πίνακας 4.29 περιέχει τις αποδόσεις του αντιδραστήρα FR. Παρατηρείται ίδιας τάξεως απόκλιση %ARD από τα πραγματικά δεδομένα με αυτή που προέκυπτε και για τον PR. Συνεπώς το σφάλμα είναι συστηματικό και πιθανώς

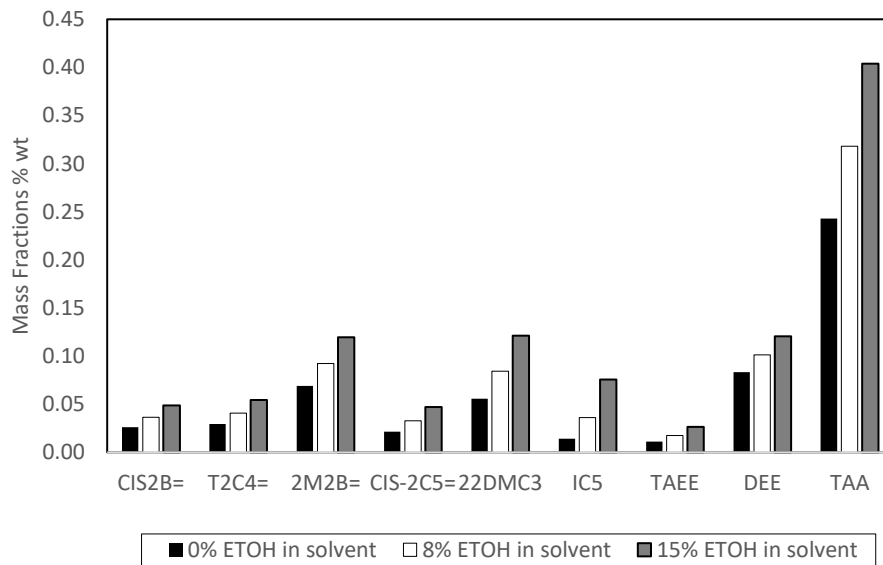
οφείλεται σε μη αρμόζουσα κινητική για τη δεδομένη τροφοδοσία (λόγος ΕΤΟΗ/ΙΑ, % κ.β περιεκτικότητα αιθανόλης σε νερό).

4.4.4 Ανάλυση Ευαισθησίας - Ποσοστό Αιθανόλης στον διαλύτη

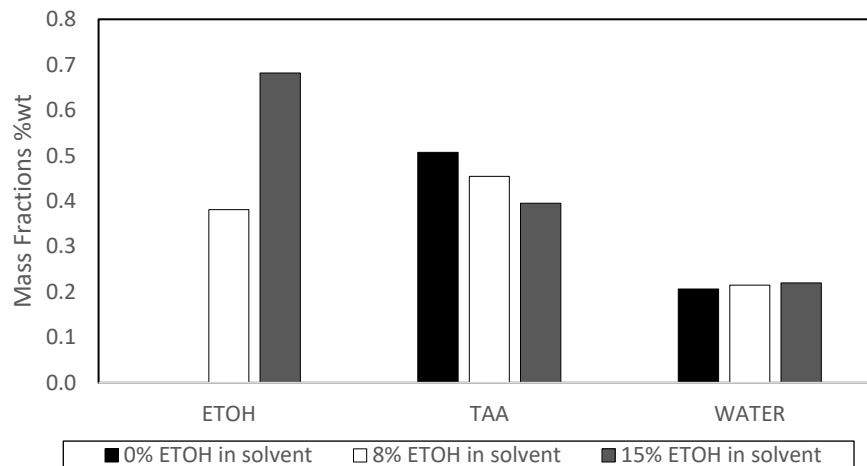
Ελέγχεται πως επηρεάζει το ποσοστό αιθανόλης στον διαλύτη της εκχύλισης για τις εξής περιπτώσεις:

- (i) 0% αιθανόλη
- (ii) 8% αιθανόλη
- (iii) 15% αιθανόλη

Παρουσιάζονται τα διαγράμματα %κ.β σύστασης εκχυλίσματος και υπολείμματος (C5 raffinate) για τις τρεις περιπτώσεις αιθανόλης στο νερό τροφοδοσίας. Σημειώνεται πως η παραμετρική ανάλυση γίνεται με χρήση της Uniquac-SRK.



Σχήμα 4.25: Περιεκτικότητα % κ.β συστατικών εκχυλίσματος της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.) για διαφορετική καθαρότητα νερού στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη (100%, 92%, 85%)



Σχήμα 4.26: Περιεκτικότητα % κ.β συστατικών υπολείμματος της στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR) για τη προσομοίωση (ΜΕΡΟΣ II.) για διαφορετική καθαρότητα νερού στο χρησιμοποιούμενο διαλύτη (100%, 92%, 85%)

Στο Σχήμα 4.25 απεικονίζεται ότι η αύξηση περιεκτικότητας του διαλύτη σε αιθανόλη οδηγεί σε αύξηση της περιεκτικότητας των υδρογονανθράκων, αιθέρων και TAA του εκχυλίσματος. Η πιο έντονη μεταβολή παρατηρείται στην TAA (~αύξηση κατά 8%) ενώ στα υπόλοιπα συστατικά παρατηρείται 1-3% αύξηση της περιεκτικότητας τους. Αν και οι ποσότητες αυτές βρίσκονται σε ίχνη, η παρουσία τους επηρεάζει τη λειτουργία της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού που ακολουθεί, που με τη σειρά της επηρεάζει την περιεκτικότητα σε αιθανόλη του διαλύτη.

Στο Σχήμα 4.26 παρουσιάζεται αντίστοιχα η μεταβολή των συστάσεων στο υπόλειμμα της εκχύλισης. Για μηδενική αιθανόλη στη τροφοδοσία διαλύτη, προβλέπεται μηδενική απώλεια αιθανόλης στο υπόλειμμα. Η ποσότητα του νερού στο υπόλειμμα είναι ανεξάρτητη της περιεχόμενης αιθανόλης στην τροφοδοσία. Αυξανόμενη της αιθανόλης στη τροφοδοσία, αυξάνεται ελαφρώς και η περιεκτικότητα της στο C5 raffinate, αλλά η αυξημένη περιεκτικότητα της στο εκχύλισμα επηρεάζει και την TAA. Συνεπώς, αύξηση της TAA παρατηρείται στο εκχύλισμα και ακολούθως μικρή μείωση της στο υπόλειμμα.

Ροή Μάζας C5-Raffinate

Με τη θεώρηση του αδρανούς ισοπεντανίου και υπό την υπόθεση πως δεν υπάρχει απώλεια του στο εκχύλισμα της στήλης η ροή του C5 raffinate προσαρμόζεται για να εξαλειφθούν σφάλματα ροομέτρων ως:

$$F_{C5\ raf}(real) = F_{C5\ raf} \frac{F_{IC5,LLCN}}{F_{IC5,C5\ Raf}} \quad (4.26)$$

Το αποτέλεσμα συγκρίνεται με την υπολογιζόμενη από τα μοντέλα ροή.

Πίνακας 4.30 : Μαζική ροή (kg/h) υπολείμματος στήλης εκχύλισης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR) για διαφορετικές καθαρότητες νερού στον χρησιμοποιούμενο διαλύτη (100%, 92%, 15%) υπολογιζόμενη με τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK.

C5 raffinate	Ροή Μάζας (kg/h)	%ARD
ΕΛΠΕ, προσαρμοσμένη	23018.5	-
Uniquac-SRK		
0% αιθανόλη στον διαλύτη	23011.26	0.03
8% αιθανόλη στον διαλύτη	23066.94	0.2
15% αιθανόλη στον διαλύτη	23094.38	0.3
NRTL-SRK		
0% αιθανόλη στον διαλύτη	22907.32	0.5
8% αιθανόλη στον διαλύτη	22982.88	0.2
15% αιθανόλη στον διαλύτη	23033.91	0.1

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.30 είναι φανερό πως:

- (i) Η αλλαγή του ποσοστού αιθανόλης στον διαλύτη μεταβάλλει ελαφρώς και τις ροές μάζας υπολείμματος και άρα και εκχυλίσματος. Συνεπώς, οι προαναφερθείσες αλλαγές στις συστάσεις αποτελούν έναν συνδυασμό της μείωσης/αύξησης των επι μέρους ροών μάζας και των συνολικών.
- (ii) Τα αποτελέσματα έρχονται και ικανοποιητική συμφωνία με τα πραγματικά δεδομένα του διυλιστηρίου.

4.4.5 Ανακύκλωση Νερού Πυθμένα της στήλης ETOH FR

Στην παρούσα ενότητα ελέγχεται η επίδραση που ασκεί το αυξανόμενο ποσοστό αιθανόλης του διαλύτη (στήλη ETOH EXTR) στη σύσταση των προϊόντων πυθμένα της στήλης ETOH FR. Η διαδικασία αυτή βοηθά στη κατανόηση του φαινομένου, έτσι όπως προβλέπεται από τη συγκεκριμένη προσομοίωση με το μοντέλο **Uniquac-SRK** και αναδεικνύει τους λόγους μη σύγκλισης της ανακύκλωσης.

Πίνακας 4.31: Μαζική ροή (kg/hr) αιθανόλης και νερού στον πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ETOH FR) υπό μεταβαλλόμενη καθαρότητα νερού (100%, 92%, 85%) στο διαλύτη εκχύλισης της στήλης εκχύλισης (ETOH EXTR)

Διαλύτης στήλης ETOH EXTR			
Αιθανόλη (kg/h)	0	1144 (8%)	2145 (15%)
Νερό (kg/h)	14300	13156	12155
Σύνολο (kg/h)	14300	14300	14300
Πυθμένας στήλης ETOH-FR			
Αιθανόλη (kg/h)	514.1	1610.4	2590.6
Νερό (kg/h)	14146	12994.7	11987
Σύνολο (kg/h)	14660	14605.1	14577.6
Makeup Νερό (kg/h)	154	161.3	168
Purge Αιθανόλης (kg/h)	514	466.4	445.6
Λόγος Purge Αιθανόλη/Ροή Πυθμένα	0.035	0.032	0.03

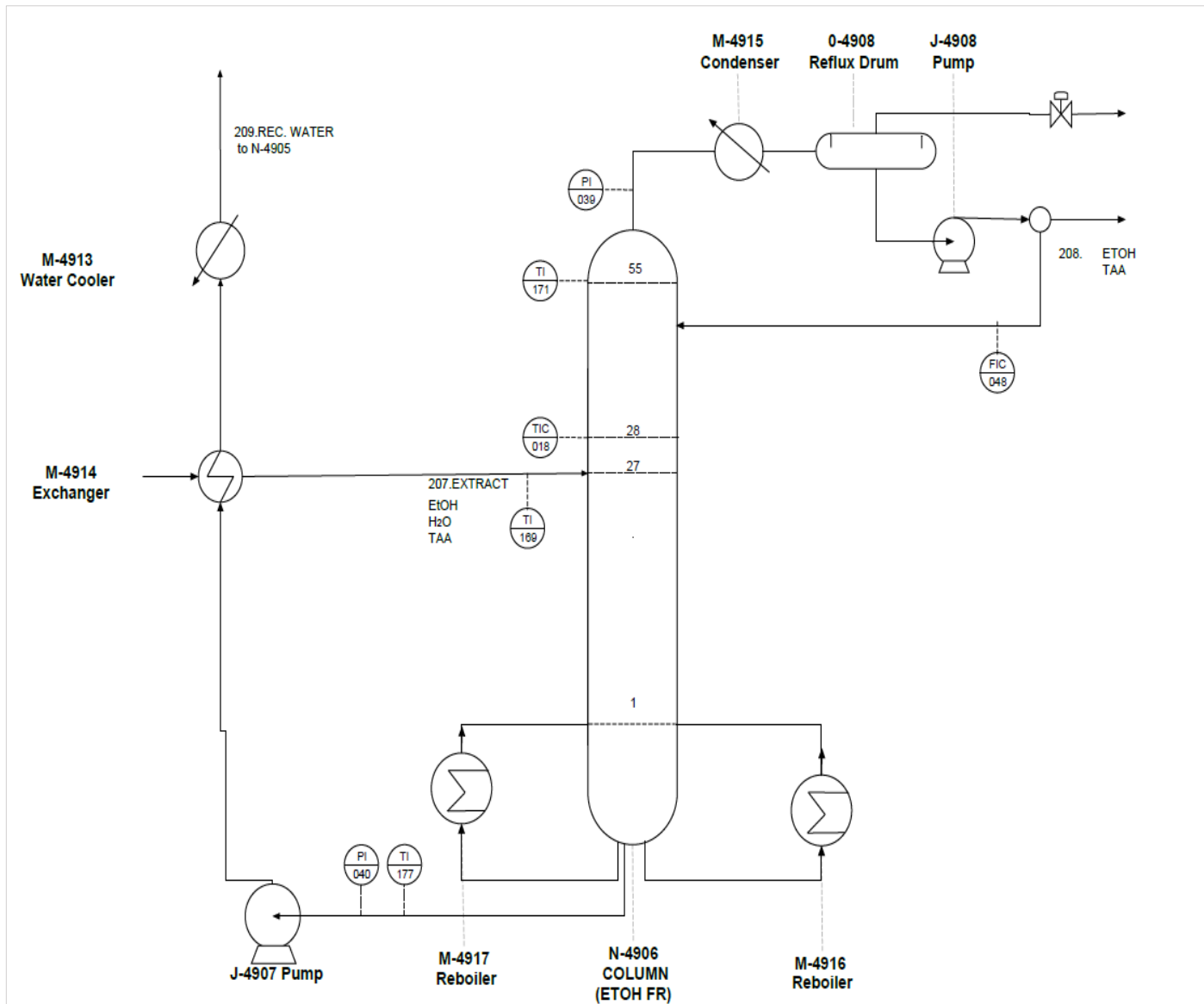
Εξάγονται τα εξής συμπεράσματα από τα περιεχόμενα του Πίνακας 4.31 :

- (i) Για τη ανακυκλοφορία του νερού από τον πυθμένα της στήλης ETOH FR στην κορυφή της στήλης ETOH EXTR απαιτείται συμπλήρωση νερού, λόγω της απώλειας μικρής ποσότητας στην κορυφή της αποστακτικής στήλης ETOH FR. Επιπλέον απαιτείται απομάκρυνση αιθανόλης για να μη συσσωρεύεται στο ανακυκλοφορούν νερό.
- (ii) Μεγαλύτερο ποσοστό αιθανόλης στο διαλύτη της ETOH EXTR απαιτεί απομάκρυνση μικρότερης ποσότητας αιθανόλης από το νερό ανακυκλοφορίας.
- (iii) Η απαιτούμενη απομάκρυνση αιθανόλης και η απαιτούμενη συμπλήρωση νερού μεταβάλλονται ανάλογα με την περιεκτικότητα του διαλύτη σε αιθανόλη. Για τη προσομοίωση της διεργασίας της ανακύκλωσης απαιτείται ο ορισμός των ροών των “makeup water” και “purge ethanol” εκ των προτέρων. Επιπλέον δεν υπάρχει κάποια σταθερή συσχέτιση μεταξύ των μεγεθών της απομάκρυνσης αιθανόλης και ροής πυθμένα της στήλης ETOH FR ώστε να απλοποιηθεί το πρόβλημα της ανακύκλωσης.

Τα παραπάνω καθιστούν την εν λόγω ανακύκλωση ένα ζήτημα προς περαιτέρω μελλοντική διερεύνηση.

4.5 ΣΤΗΛΗ ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ/ΝΕΡΟΥ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ (ΕΤΟΗ FR)

4.5.1 Κατασκευαστικά & Λειτουργικά δεδομένα



Εικόνα 4.7: Διάγραμμα στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR), περιλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης πίεσης, θερμοκρασίας και ροής.

Πίνακας 4.32: Κατασκευαστικά και λειτουργικά χαρακτηριστικά κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR)

Χαρακτηριστικά στήλης (ΕΤΟΗ FR)	Τιμή
Δίσκοι	55
Τροφοδοσία	25
Θερμοκρασία Τροφοδοσίας (°C)	78.4
Ροή Μάζας αποστάγματος (kg/h)	1360
Ρυθμός Αναρροής (kg/h)	9500
Πίεση Κορυφής (barg)	0.63
Πτώση Πίεσης	0.44

Στην Εικόνα 4.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής συμπεριλαμβανομένων των οργάνων μέτρησης P & T, των οποίων δεδομένα χρησιμοποιούνται στην ακόλουθη ανάλυση των αποτελεσμάτων. Η στήλη απόσταξης της αιθανόλης δέχεται ως τροφοδοσία το εκχύλισμα της στήλης ΕΤΟΗ EXTR που είναι πλούσιο σε αιθανόλη, νερό και περιέχει μικροποσότητες ΤΑΑ, ΤΑΕΕ, ΔΕΕ & C5's. Η τροφοδοσία προτού εισέλθει θερμαίνεται σε εναλλάκτη θερμότητας M4914. Στην απόσταγμα καταλήγει η αιθανόλη με περιεκτικότητα νερού που καθορίζεται από το αζεότροπο στις δεδομένες συνθήκες. Επιπλέον, σημαντική είναι η περιεκτικότητα σε ΤΑΑ που συνυπάρχει με την αιθανόλη. Η ύπαρξη πλευρικής ροής μπορεί να χρησιμοποιηθεί δυνητικά για την απομάκρυνση της. Στα εξεταζόμενα δεδομένα, η πλευρική ροή είναι μηδενική. Στον πυθμένα, καταλήγει το νερό ανακυκλοφορίας με σύσταση αιθανόλης οριζόμενη από το σημείο αζεοτρόπου. Στον Πίνακα 4.32 αναγράφονται λεπτομέρειες για τα κατασκευαστικά χαρακτηριστικά, την πίεση λειτουργίας καθώς και τη θερμοκρασία της τροφοδοσίας της στήλης.

4.5.2 Προσομοίωση στο Aspen Plus V8.8

Τα υπάρχοντα λειτουργικά δεδομένα της στήλης ΕΤΟΗ FR επιτρέπουν την προσομοίωση της ως στήλη Radfrac. Η στήλη επιλύεται ως "equilibrium", ορίζοντας τα στάδια ισορροπίας ως 55, το ρυθμό ροής αποστάγματος και το ρυθμό αναρροής σύμφωνα με τον Πίνακα 4.32. Για την σύγκλιση της απαιτείται ορισμός "strongly non ideal liquid" μεθόδου, παράμετρος που διαπιστώνεται μέσω δοκιμών των διαφόρων επιλογών. Δεν υπάρχει πλευρική ροή της ΤΑΑ στην κορυφή της στήλης για τα δεδομένα στις 20/05/2020 και η ανακυκλοφορία του νερού πυθμένα επιλέγεται να μην προσομοιωθεί λόγω προβλημάτων σύγκλισης.

4.5.3 Αποτελέσματα Προσομοίωσης

4.5.3.1 Δεδομένα Πεδίου: 20/05/2020

Πίνακας 4.33: Περιεκτικότητα % κ.β βασικών συστατικών αποστάγματος και πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR) βάσει προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.) με τα μοντέλα *Uniqvac-SRK* & *NRTL-SRK*, για τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) στις 20/05/2020

	% κ.β περιεκτικότητα			
	<i>Uniqvac-SRK</i>		<i>NRTL-SRK</i>	
	Απόσταγμα- Recycle ΕΤΟΗ	Πυθμένας- Recycle H ₂ O	Απόσταγμα- Recycle ΕΤΟΗ	Πυθμένας- Recycle H ₂ O
Αιθανόλη	76.6	17.8	85.2	16.9
Νερό	11	82.2	5.1	82.5
TAA	4.7	-	-	0.6
TΑΕΕ	0.3	-	0.5	-
DEE	1.4	-	1.2	-
C5's	6	-	8	-

Ο Πίνακας 4.33 καταγράφει τις % κ.β περιεκτικότητες του αποστάγματος και του ρεύματος πυθμένα. Παρατηρείται πως στην περίπτωση της *NRTL-SRK* προβλέπεται πως η TAA καταλήγει στον πυθμένα, στο νερό ανακυκλοφορίας. Τα δεδομένα του διυλιστηρίου υποδεικνύουν το αντίθετο. Το σφάλμα οφείλεται εμφανώς σε μη ικανοποιητική περιγραφή της VLE ισορροπίας.

4.5.3.2 Δεδομένα Πεδίου: 17/06/2020

Πίνακας 4.34: Περιεκτικότητα % κ.β βασικών συστατικών αποστάγματος και πυθμένα της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού (ΕΤΟΗ FR) βάσει προσομοίωσης (ΜΕΡΟΣ II.) με τα μοντέλα *Uniqvac-SRK* & *NRTL-SRK*, για τα δεδομένα πεδίου (ΕΛΠΕ) στις 17/06/2020

	% κ.β περιεκτικότητα			
	<i>Uniqvac-SRK</i>		<i>NRTL-SRK</i>	
	Απόσταγμα- Recycle ΕΤΟΗ	Πυθμένας- Recycle H ₂ O	Απόσταγμα- Recycle ΕΤΟΗ	Πυθμένας- Recycle H ₂ O
Αιθανόλη	77.8	16.3	85.5	15.8
Νερό	10.6	83.7	5.1	83.6
TAA	4.1	-	-	0.6
TΑΕΕ	0.3	-	0.5	-
DEE	1.3	-	1.2	-
C5's	5.9	-	7.7	-

Ο Πίνακας 4.34 καταγράφει % κ.β περιεκτικότητες του αποστάγματος και του ρεύματος πυθμένα. Τα αποτελέσματα έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που προβλέπονται για τις 20/05. Ελάχιστες διαφορές παρατηρούνται στην αναλογία ΕΤΟΗ/νερού στην περίπτωση της *Uniqvac* γεγονός που υποδεικνύει πως το μοντέλο είναι πιο ευαίσθητο στις αλλαγές στην τροφοδοσία αιθανόλης.

4.6 ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση σε μεταβλητές της διεργασίας για μελέτη της επίδρασης τους στη μετατροπή της διεργασίας, στα προφίλ θερμοκρασίας και συγκεντρώσεων στις στήλες κατά περίπτωση καθώς και στην καθαρότητα των συστατικών ενδιαφέροντος στα ρεύματα.

Οι παράμετροι που μελετώνται είναι οι εξής:

- i) Λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία της διεργασίας.
- ii) Λόγος αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)
- iii) Πίεση λειτουργίας στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)
- iv) Πλευρική τροφοδοσία αιθανόλης στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)
- v) Περιεκτικότητα νερού στη τροφοδοσία αιθανόλης

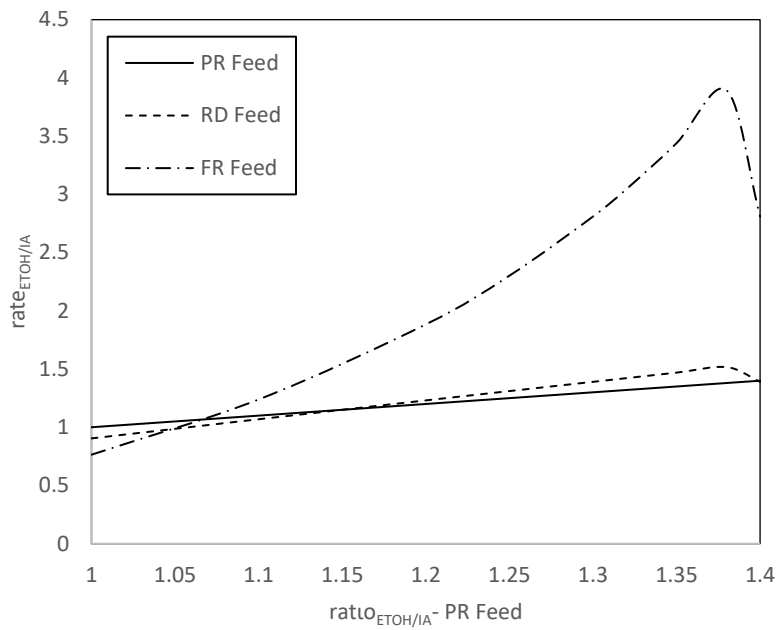
Για την πραγματοποίηση της παραμετρικής ανάλυσης ιδανικό θα είναι το μοντέλο NRTL-SRK για λόγους που επισημάνθηκαν παραπάνω. Ωστόσο, το μοντέλο δεν εμφανίζει μεγάλη ευελιξία στη σύγκλιση της RD για αυξημένη ροή αιθανόλης. Συνεπώς, επιλέγεται να χρησιμοποιηθεί η Uniquac-SRK, η οποία παρέχει εξίσου ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά στις συστάσεις των ρευμάτων. Η παραμετρική ανάλυση με την NRTL-SRK εντοπίζεται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VIII. Χρησιμοποιούνται τα δεδομένα του διυλιστηρίου για τις 20/05/2020.

4.6.1 Λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια στη τροφοδοσία του PR

Για τον έλεγχο της επίδρασης του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια αυξάνεται η ποσότητα αιθανόλης της τροφοδοσίας του PR. Ο λόγος υπολογίζεται λαμβάνοντας υπόψη τη καθαρότητα της αιθανόλης τροφοδοσίας ως:

$$\text{ratio}_{\text{ΕΤΟΗ/ΙΑ}} = \frac{\text{mole flow ETOH}}{\text{mole flow IA}} \quad (4.1)$$

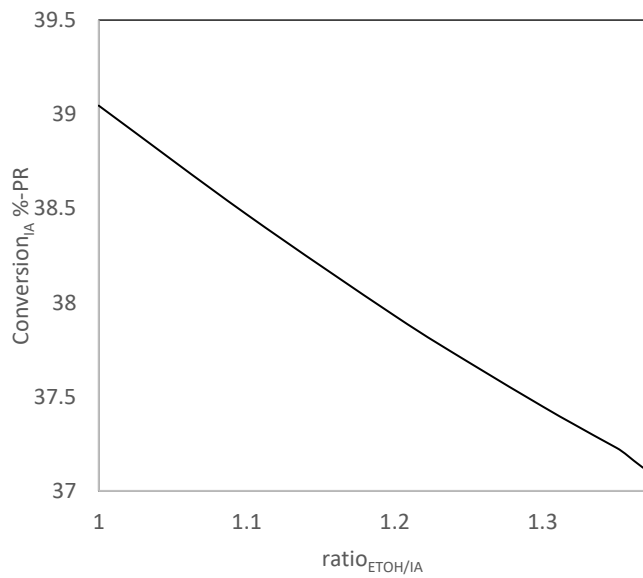
με θεώρηση περιεκτικότητας νερού στην αιθανόλη τροφοδοσίας ίση με 0.7% κ.β. Ο λόγος αιθανόλης/ισοαμυλένια στο διυλιστήριο για τις ημερομηνίες 20/05 & 17/06 είναι αντίστοιχα 1.18 & 1.10. Στην ακόλουθη ανάλυση εξετάζεται λόγος στο εύρος 1-1.4 Στο Σχήμα 4.27 εικονίζεται πως μεταβάλλεται ο λόγος στην είσοδο καθεμίας από τις μονάδες PR, RD, FR. Μικρή αύξηση του λόγου στην είσοδο του PR, προκαλεί ελαφρώς μεγαλύτερη αύξηση του λόγου στην είσοδο της στήλης και πολλαπλάσια αύξηση στην είσοδο του FR. Τα αποτελέσματα εξαρτώνται από την αντίστοιχη κατανάλωση των αντιδρώντων στις μονάδες.



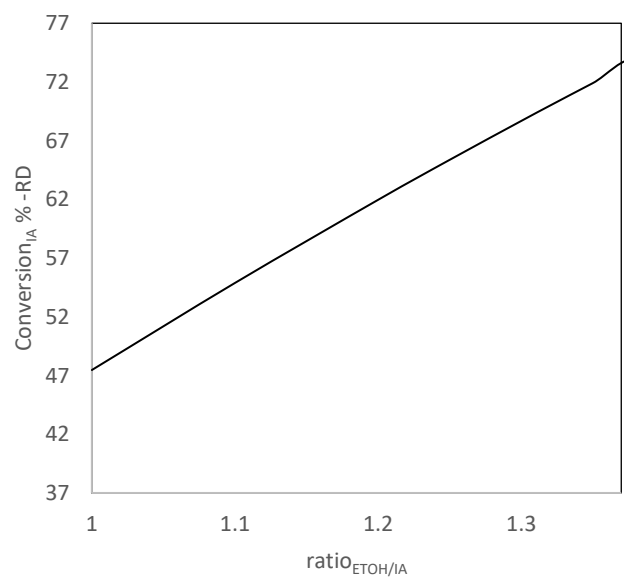
Σχήμα 4.27: Λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο των μονάδων PR, RD, FR συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR

4.6.1.1 Μετατροπή Αντίδρασης

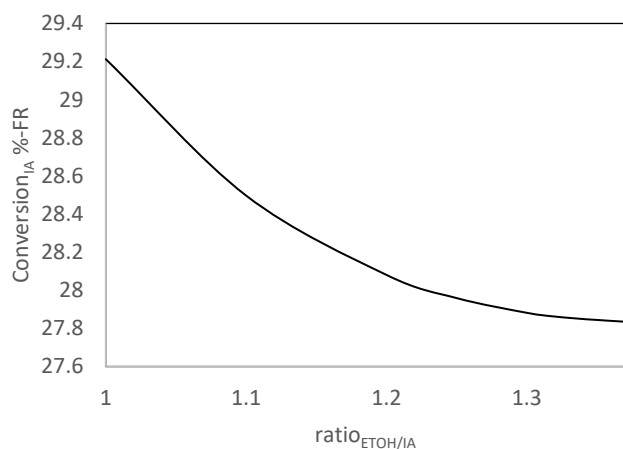
Εξετάζεται η επίδραση του λόγου στην μετατροπή των μονάδων PR, RD, FR ξεχωριστά αλλά και στο σύνολο της.



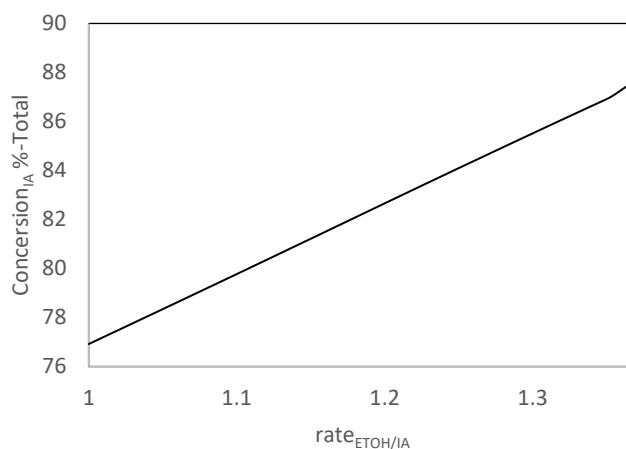
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Σχήμα 4.28: % Μετατροπή_{ΙΑ} ισοαμυλενίων συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR. (α) Μετατροπή_{ΙΑ} αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (PR), (β) Μετατροπή_{ΙΑ} στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD), (γ) Μετατροπή_{ΙΑ} τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR), (δ) συνολική μετατροπή

Από το Σχήμα 4.28 είναι εμφανές πως αυξανόμενος λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια προκαλεί μείωση της μετατροπής για τους αδιαβατικούς αντιδραστήρες PR, FR ενώ προκαλεί αύξηση μετατροπής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση RD και οδηγεί σε αυξανόμενη συνολική μετατροπή.

Η μειούμενη μετατροπή στους αδιαβατικούς αντιδραστήρες είναι σύμφωνη με τη βιβλιογραφία. Συγκεκριμένα, οι Linnekoski et al. (1998) & (1999) [49], [136] παρατήρησαν μείωση του ρυθμού αιθεροποίησης αυξανόμενου του λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ. Μείωση του ρυθμού συνεπάγεται και μειωμένη μετατροπή για εκφράσεις ρυθμού πρώτης τάξεως. Το παραπάνω αποτελεί παράδοξο, οπότε εξετάζονται παράγοντες σφάλματος.

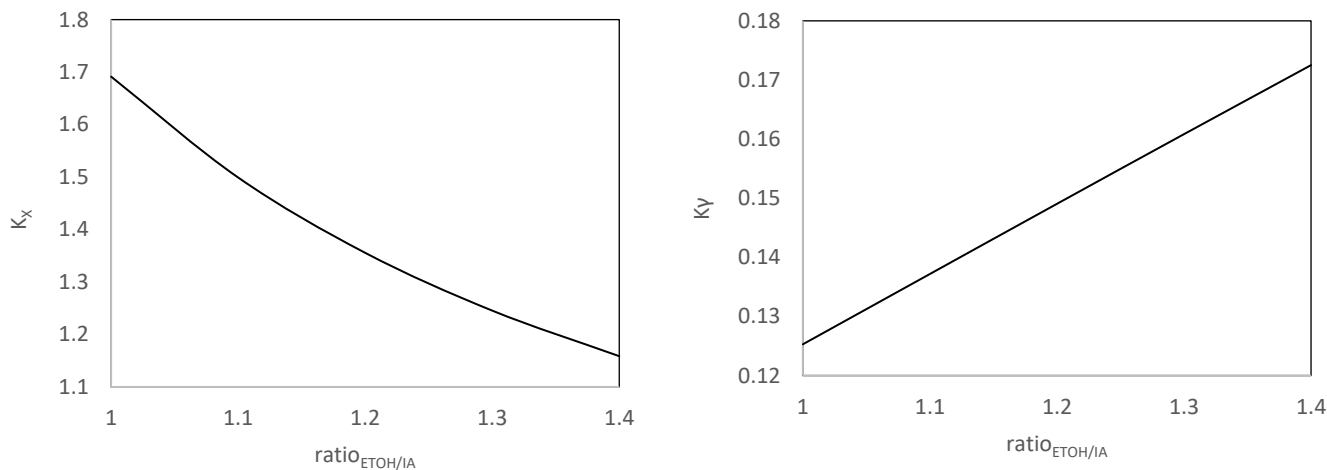
- Ένα σενάριο, αποτελεί η εμφάνιση φαινομένων ανταγωνισμού στον καταλύτη μεταξύ της αιθανόλης και του περιεχόμενου σε αυτήν νερό. Για τον σκοπό αυτό, διατηρείται σταθερή η ποσότητα του νερού στην αιθανόλη τροφοδοσίας και παράλληλα αυξάνεται ο λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια για τέλεση της παραμετρικής ανάλυσης. Τα αποτελέσματα συνεχίζουν να δίνουν μειούμενη μετατροπή στους αντιδραστήρες PR & FR.
- Ένα ακόμη σενάριο είναι η επίδραση των παράπλευρων αντιδράσεων και ιδίως αυτή που ασκεί ο ισομερισμός των ισοαμυλενίων και η ενυδάτωση του 2M2B=. Διαδοχική αφαίρεση των αντιδράσεων για διαπίστωση της αιτίας σφαλμάτων δεν δίνει αποτελέσματα που να διαφοροποιούνται από τα παραπάνω.
- Επιπλέον, ακατάλληλη σταθερά προσρόφησης αιθανόλης που επηρεάζει την έκφραση του ρυθμού αποτελεί ένα πιθανό σενάριο σφάλματος. Για το σκοπό αυτό, πραγματοποιείται ανάλυση με διαφορετικές σταθερές $K_{ΕΤΟΗ}$, που να διαφοροποιούνται από την επιλεγμένη των Boonthamtirawuti et al. (2009) [41]. Τα αποτελέσματα για ακόμη μία φορά είναι όμοια με αυτά στο Σχήμα 4.28.
- Εναλλακτικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης χρησιμοποιήθηκαν επίσης για την εύρεση της πηγής σφάλματος (Zhang et al. (1997) [5]) και τα αποτελέσματα δίνουν επίσης μειούμενη μετατροπή ισοαμυλενίων με αύξηση του λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ.

Επιπλέον η εμφάνιση αύξησης της απόδοσης σε ΕΤΒΕ στον PR με αύξηση του λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ (Ενότητα 4.6.1.2) συμφωνεί με τα αποτελέσματα παλαιότερης διπλωματικής εργασίας [9] και επιβεβαιώνει εν μέρει την αξιοπιστία της προσομοίωσης για τον PR & FR.

Η σταθερά ισορροπίας των αντιδράσεων αιθεροποίησης των ισοαμυλενίων εκφράζεται ως:

$$K_{EQ} = K_x \cdot K_y = \frac{e \cdot (a + 1 - e)}{(a - e) \cdot (1 - e)} \cdot \frac{\gamma_{TAEE}}{\gamma_{ΕΤΟΗ\gamma_{ΙΑ}}} \quad (4.2)$$

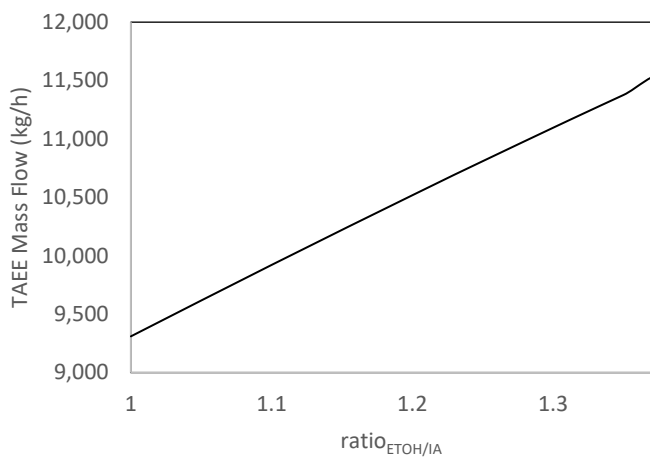
Όπου e η μετατροπή_{ΙΑ} των ισοαμυλενίων, a ο λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια και γ_i οι συντελεστές ενεργότητας των αντιδρώντων και προϊόντων. Προκύπτει πως η σταθερά συγκεντρώσεων K_x είναι αύξουσα συνάρτηση της μετατροπής e και η σταθερά ισορροπίας K_{EQ} εξαρτάται αποκλειστικά από τη θερμοκρασία, οπότε και παραμένει σταθερή. Με χρήση της προσομοίωσης υπολογίζεται πως η σταθερά συντελεστών ενεργότητας K_y αυξάνεται με την αύξηση του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια, Τα παραπάνω προϋποθέτουν η σταθερά συγκεντρώσεων K_x να είναι φθίνουσα συνάρτηση του λόγου προκειμένου να διατηρείται η K_{EQ} σταθερή για δεδομένη T και άρα η μετατροπή_{ΙΑ} e να μειώνεται επίσης. Το Σχήμα 4.29 (α) & (β) απεικονίζει τη σταθερά K_x & K_y αντίστοιχα συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια και επιβεβαιώνει τα παραπάνω πορίσματα.



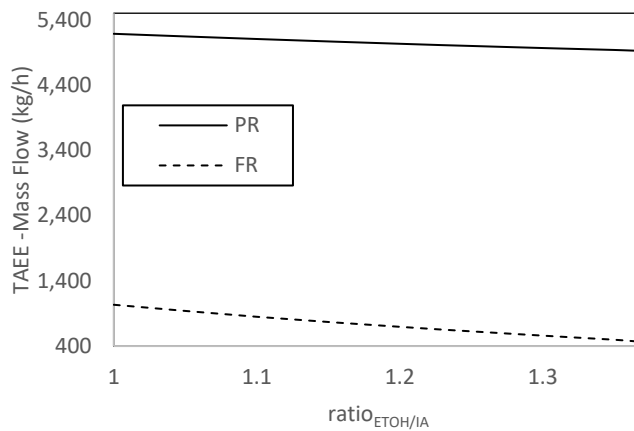
Σχήμα 4.29: Σταθερά K συναρτήσει λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια για τον αρχικ'π αδιαβατικό αντιδραστήρα (PR). (α) Σταθερά ισορροπίας συγκεντρώσεων K_x , (β) σταθερά συντελεστών ενεργότητας K_y

4.6.1.2 Ροή Μάζας προϊόντων

Εξετάζεται η επίδραση του λόγου στη μαζική ροή των προϊόντων στον PR στην έξοδο των αντιδραστήρων και στο προϊόν πυθμένα της στήλης. Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση και στη σύσταση των υπόλοιπων προϊόντων του αντιδραστήρα PR (THEE, DEE).

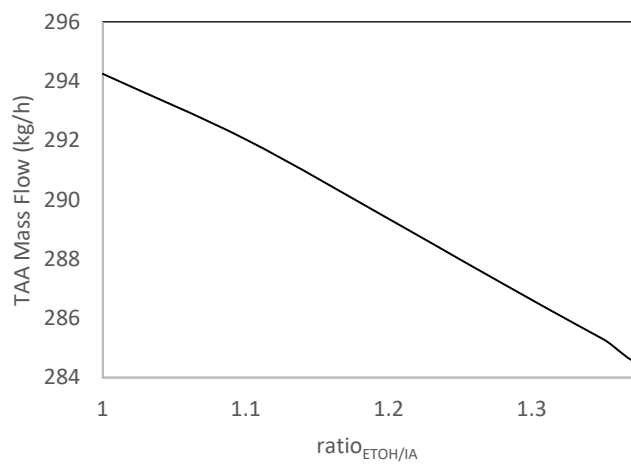


(α)

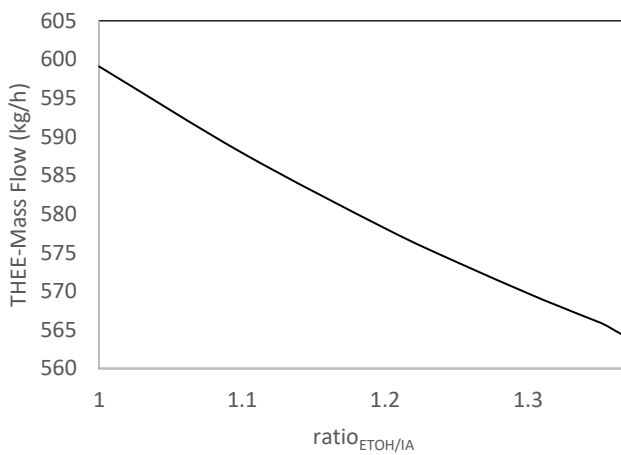


(β)

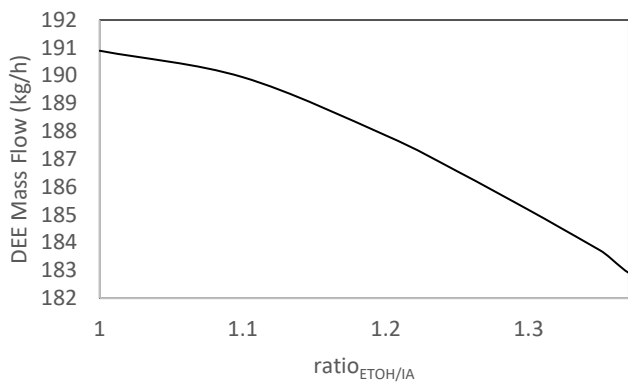
Σχήμα 4.30: Μαζική ροή (kg/h) προϊόντος TAE συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR (α) στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) και (β) στον αρχικό (PR) και τελικό (FR) αδιαβατικό αντιδραστήρα



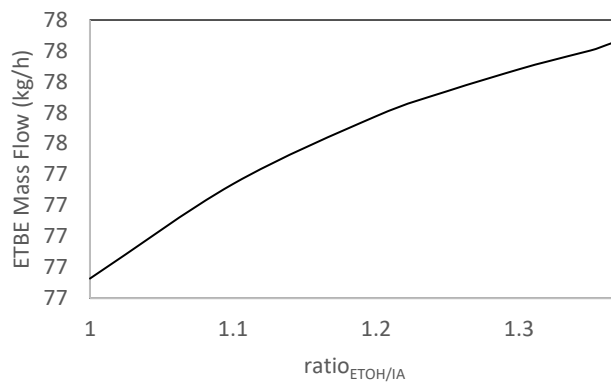
(α)



(β)



(γ)



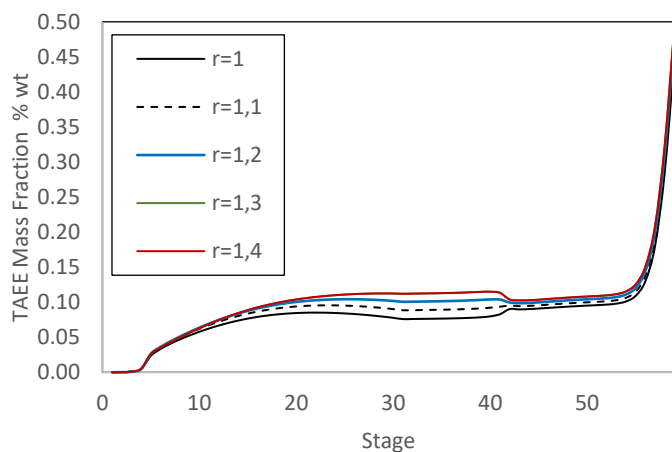
(δ)

Σχήμα 4.31: Μαζική ροή (kg/h) δευτερευόντων προϊόντων συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου (α) TAA, (β)THEE, (γ)DEE, (γ)ETBE

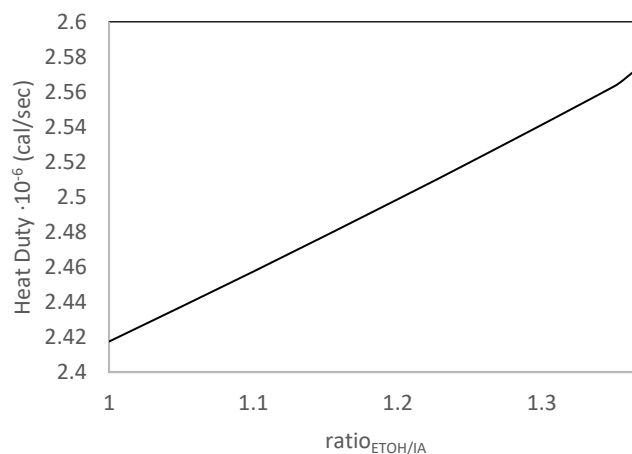
Όπως είναι αναμενόμενο από τη μεταβολή της μετατροπής των ισοαμυλενίων, το Σχήμα 4.30 δείχνει έντονη αύξηση της περιεκτικότητας του TAEΕ στο ρεύμα προϊόντος της στήλης και λιγότερο σημαντική μείωση στην έξοδο του PR & FR. Από το Σχήμα 4.31 συμπεραίνεται πως η μεταβολή στα κλάσματα μάζας των προϊόντων THEE, DEE & TAA στον PR αφορά επίσης σε μείωση, η οποία όμως είναι αρκετά μικρότερη της αντίστοιχης μείωσης του TAEΕ. Η αύξηση του λόγου ETOH/IA προκαλεί ωστόσο αύξηση του ETBE στον αντιδραστήρα όπως αναμένεται και από παλαιότερη διπλωματική εργασία [9].

4.6.1.3 Στήλη Απόσταξης με Χημική Αντίδραση, N-4903/N-4904 (RD)

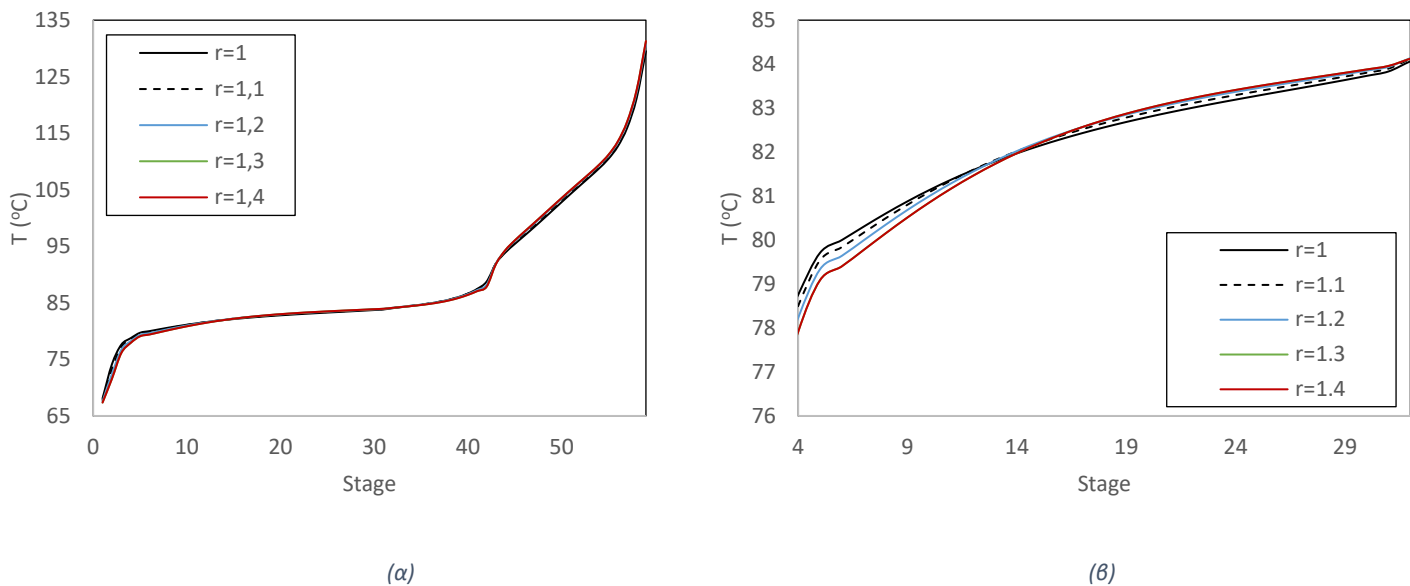
Παρατίθενται τα παρακάτω διαγράμματα που αφορούν τη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση, για διάφορους λόγους ETOH/IA: (i) Προφίλ συγκέντρωσης TAEΕ (Σχήμα 4.32), (ii) Φορτίο Αναβραστήρα (Σχήμα 4.33), (iii) Θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης και σε μεγέθυνση στο τμήμα αντίδρασης. (Σχήμα 4.34) (α) & (β).



Σχήμα 4.32: Προφίλ συγκεντρώσεων στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για το συστατικό TAEΕ συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια στην είσοδο του αρχικού αντιδραστήρα (PR)



Σχήμα 4.33: Φορτίο αναβραστήρα (10^6 cal/sec) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια στην είσοδο του αρχικού αντιδραστήρα (PR)



Σχήμα 4.34: Θερμοκρασιακό προφίλ (°C) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσεως του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια στην είσοδο του αρχικού αντιδραστήρα (PR) (α) κατά μήκος της στήλης RD, (β) κατά μήκος του τμήματος αντίδρασης

Από το Σχήμα 4.32 είναι εμφανές πως η εντονότερη μεταβολή στην κατανομή του ΤΑΕΕ εμφανίζεται μεταξύ της τροφοδοσίας (δίσκος 42 στην προσομοίωση) και του ήμισυ της ζώνης αντίδρασης (δίσκοι 5-32 στην προσομοίωση). Αυτό συμβαίνει διότι παράγεται η επιπλέον ποσότητα ΤΑΕΕ, η οποία αυξάνεται όσο αυξάνεται και ο λόγος. Η κατανομή σε πυθμένα και κορυφή δε διαφοροποιείται για τις διάφορες περιπτώσεις του λόγου.

Από το Σχήμα 4.33 συμπεραίνεται πως το φορτίο αναβραστήρα είναι μέγιστο για τον βέλτιστο λόγο. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς στον λόγο παρατηρείται μέγιστη απόδοση και κατ' επέκταση αυξημένη ροή πυθμένα που περιέχει τους παραγόμενους αιθέρες. Η αυξημένη ροή, απαιτεί ακολούθως και μέγιστο φορτίο αναβραστήρα. Το φορτίο αυξάνεται έως και 6.5% και η μεταβολή αυτή είναι σημαντικού μεγέθους. Απαιτείται τεχνοοικονομική ανάλυση προκειμένου να διαπιστωθεί ο βέλτιστος λόγος ώστε το κόστος να είναι το ελάχιστο.

Από το Σχήμα 4.34 (α) διαπιστώνεται πως η θερμοκρασία κατά μήκος της στήλης δε διαφοροποιείται σημαντικά για τις διαφορετικές περιπτώσεις του λόγου. Ωστόσο, μεγέθυνση του διαγράμματος στο τμήμα της αντίδρασης (Σχήμα 4.34 (β)), υποδεικνύει μεταβολή έως και 2 βαθμούς. Η μεταβολή είναι διττής φύσεως. Η αύξηση του λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ προκαλεί μείωση της θερμοκρασίας στην ανώτερη καταλυτική κλίση (βαθμίδες 5-14) και λιγότερη έντονη (έως μηδαμινή) αύξηση στις δύο άλλες κλίνες (βαθμίδες 14-32). Θεωρητικά, η αύξηση της θερμοκρασίας αναμένεται λόγω αύξησης παραγόμενου ΤΑΕΕ και άρα αύξηση του εξώθερμου των αντιδράσεων. Η μείωση της θερμοκρασίας στο άνω τμήμα, πιθανώς οφείλεται σε (i) μεταβολή των σημείων βρασμού των μιγμάτων στις βαθμίδες ισορροπίας λόγω αυξημένης ποσότητας αιθανόλης και (ii) σε περιορισμένη αντίδραση σε σύγκριση με τις άλλες δύο καταλυτικές κλίνες.

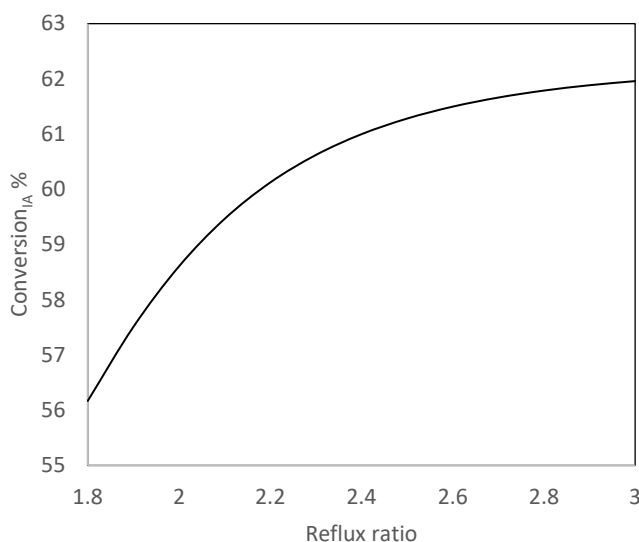
4.6.2 Λόγος αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

Ο λόγος αναρροής της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση λαμβάνει διαφορετικές τιμές στο εύρος 1-3:

$$\text{Λόγος αναρροής (Reflux ratio, R.R.)} = \frac{\text{Ρυθμός αναρροής}}{\text{Ρυθμός Ροής Αποστάγματος}} \quad (4.3)$$

Ο λόγος αναρροής που χρησιμοποιείται στο διυλιστήριο είναι ίσος με 2.33.

4.6.2.1 Μετατροπή Αντίδρασης στη στήλη RD

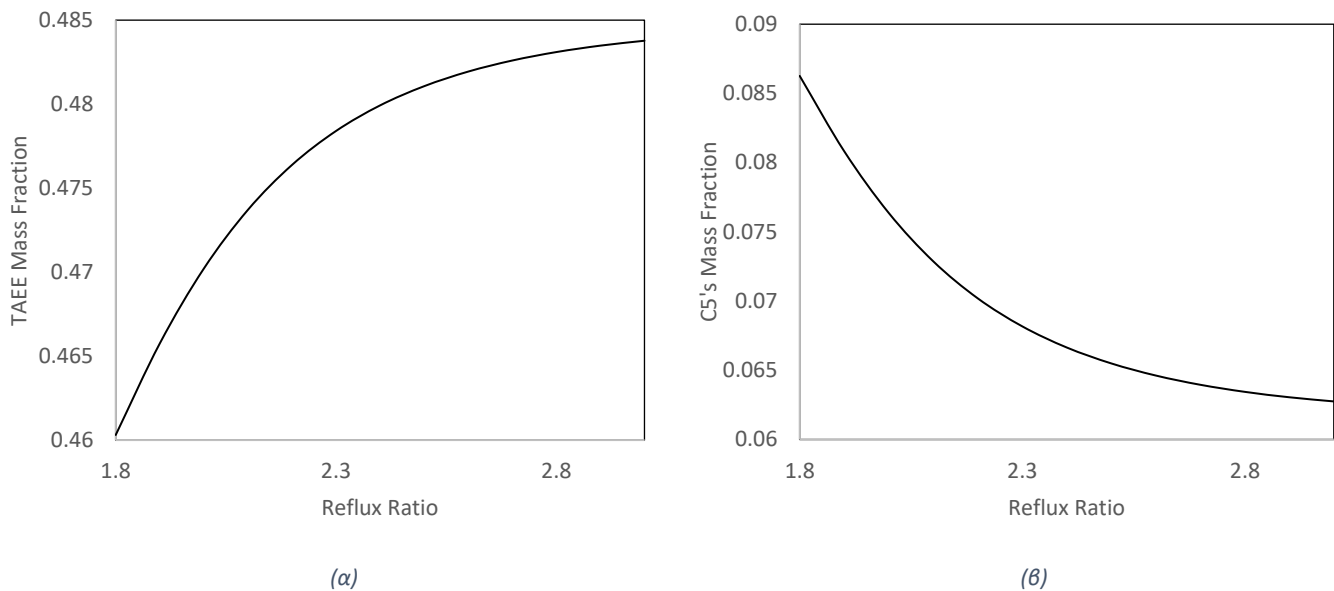


Σχήμα 4.35: % Μετατροπή_{ΙΑ} ισοαμυλενίων συναρτήσει του λόγου αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

Από το Σχήμα 4.35 είναι εμφανές πως η αύξηση του λόγου αναρροής αυξάνει την μετατροπή των ισοαμυλενίων. Ο ρυθμός αύξησης της μετατροπής είναι μειούμενος, έως ότου προσεγγισθεί μέγιστη τιμή μετατροπής. Η τιμή αυτή αναμένεται να σταθεροποιηθεί σε ~62-63% για R.R. > 3 σύμφωνα με τα δεδομένα της προσομοίωσης. Στη στήλη τα ισοαμυλένια αντιδρούν μόνο προς παραγωγή ΤΑΕΕ, οπότε αναμένεται όμοια αύξηση και στην περιεκτικότητα ΤΑΕΕ όπως καταγράφεται παρακάτω. Ο λόγος αναρροής 2.33 που χρησιμοποιείται στο διυλιστήριο αντιστοιχεί σε απόδοση στήλης ~ 60.5. Δεν επιλέγεται η μέγιστη τιμή του, διότι αύξηση του δεν προκαλεί σημαντική αύξηση της απόδοσης, αλλά αυξάνει το λειτουργικό και κατασκευαστικό κόστος της στήλης. Η αύξηση του λειτουργικού κόστους είναι εμφανής και από το απαιτούμενο ενεργειακό φορτίο αναβραστήρα όπως φαίνεται στην ενότητα 4.6.1.3.

4.6.2.2 Καθαρότητα συστατικών στο Προϊόν Πυθμένα της στήλης RD

Εξετάζεται πως μεταβάλλεται η σύσταση του προϊόντος πυθμένα σε ΤΑΕΕ και σε C5's. Η μεταβολή του ΤΑΕΕ οφείλεται στην αυξανόμενη μετατροπή των ισοαμυλενίων, ενώ η μεταβολή των C5's στην επίδραση που δέχεται ο διαχωρισμός από τον λόγο αναρροής.

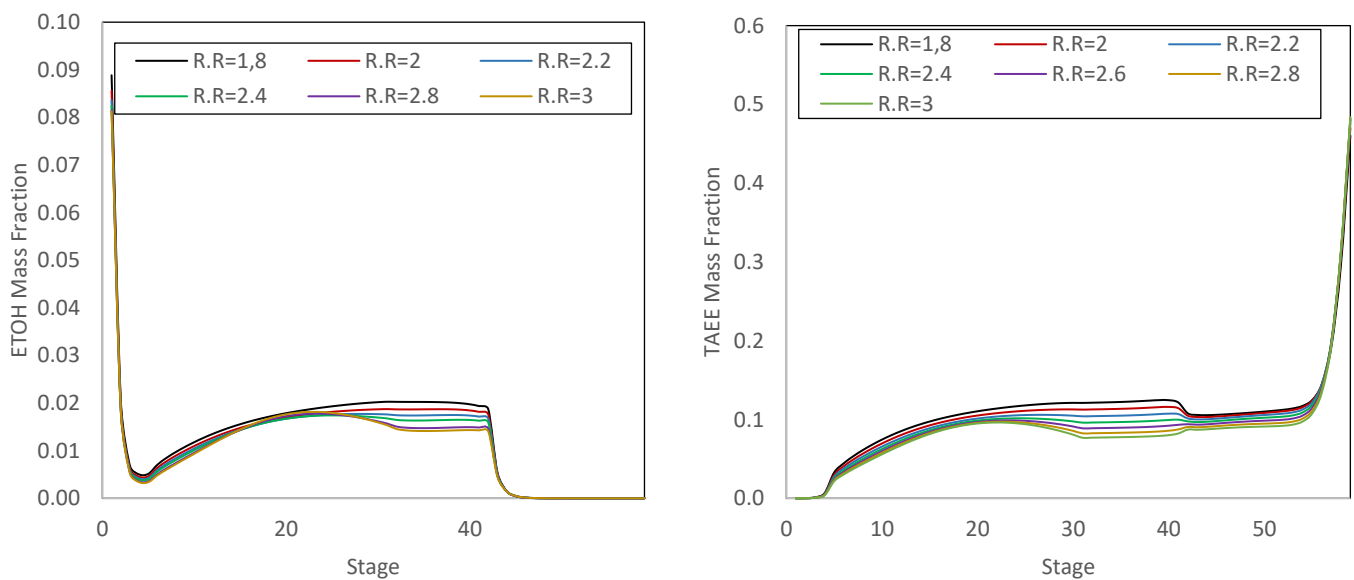


Σχήμα 4.36: Καθαρότητα συστατικών στη στήλη απόσταξης στον προϊόν πυθμένα με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής (α) TAE (β) C5's

Στο Σχήμα 4.36 (α) εμφανίζεται η αναμενόμενη αύξηση της περιεκτικότητας του TAE που παρουσιάζει ομοιότητα με τη μεταβολή της μετατροπής των ισοαμυλενίων. Το Σχήμα 4.36 (β) εμφανίζει την βελτίωση που επιδέχεται ο διαχωρισμός των C5's με αύξηση του λόγου αναρροής, καθώς μικρότερη ποσότητα καταλήγει στον πυθμένα και ακολούθως το απόσταγμα έχει μεγαλύτερη καθαρότητα σε C5's όπως αναμένεται με αύξηση του R.R.

4.6.2.3 Προφίλ Συγκεντρώσεων Αιθανόλης & TAE στη στήλη RD

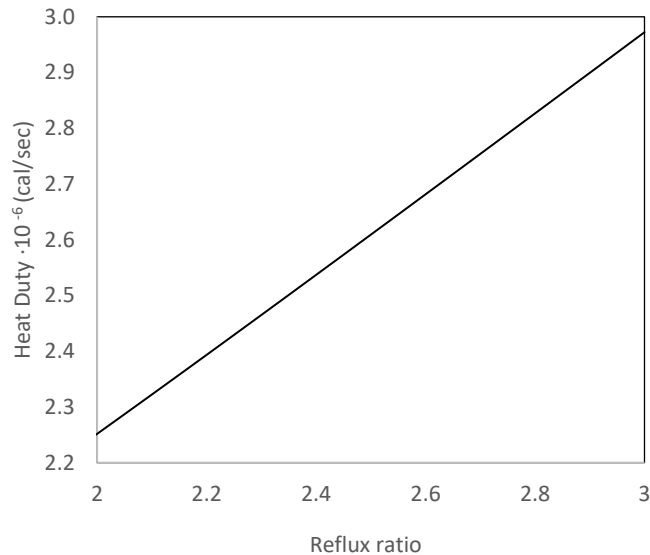
Παρακάτω παρουσιάζονται τα προφίλ συγκεντρώσεων κατά μήκος της στήλης για τους διαφορετικούς λόγους αναρροής, για τα συστατικά TAE, ETOH.



Σχήμα 4.37 Προφίλ συγκεντρώσεων στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής (α) ETOH (β) TAE

Από το Σχήμα 4.37 είναι εμφανές πως η μεγαλύτερη μεταβολή στις συγκεντρώσεις των ΤΑΕΕ & ΕΤΟΗ παρατηρείται στους δίσκους 30-40 (όπως είναι αριθμημένοι στην προσομοίωση) που αντιστοιχούν στο τμήμα που παρεμβάλλεται της τροφοδοσίας και της πρώτης καταλυτικής κλίνης. Για τους μεγαλύτερους λόγους αναρροής παρατηρείται η ελάχιστη ποσότητα ΤΑΕΕ και ΕΤΟΗ. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι σε μεγαλύτερους λόγους αυξάνεται η καθαρότητα στο απόσταγμα και στον πυθμένα, ελαττώνοντας αντίστοιχα τη συγκέντρωση των συστατικών αυτών στο ενδιάμεσο τμήμα της στήλης, όπου δεν πραγματοποιείται αντίδραση.

4.6.2.4 Φορτίο Αναβραστήρα της στήλης RD



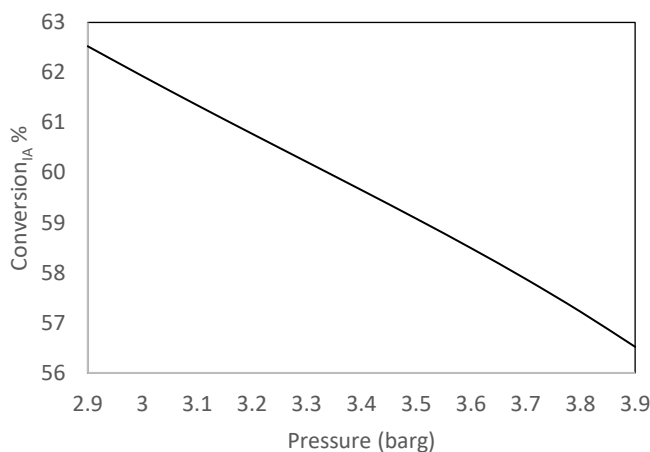
Σχήμα 4.38: Φορτίο αναβραστήρα ($\sim 10^6$ cal/sec) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής

Το φορτίο αναβραστήρα αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του λόγου αναρροής (Σχήμα 4.37). Για το επιλεγμένο εύρος R.R μάλιστα παρατηρείται αύξηση του φορτίου κατά 33%, μέγεθος σημαντικό. Η επιλογή του βέλτιστου λόγου αναρροής συνιστά συνδυαστική ανάλυση κόστους και παραγωγικότητας, ώστε να επιτυγχάνεται χαμηλό λειτουργικό κόστος με παράλληλη καλή απόδοση στήλης. Στο διυλιστήριο επιλέγεται λόγος 2.33. Σύμφωνα με το Σχήμα 4.36 επιτυγχάνεται σημαντική καθαρότητα ΤΑΕΕ σε αυτόν τον λόγο, που δε διαφέρει ιδιαίτερα από τις καθαρότητες σε μεγαλύτερους λόγους. Επιπλέον, σε μεγαλύτερους λόγους αναρροής θα έπρεπε να ελεγχθεί και η υδραυλική δυνατότητα των δίσκων.

4.6.3 Πίεση λειτουργίας στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

Η στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση λειτουργεί στο διωλιστήριο σε πίεση κορυφής 3.2 barg και επιλέγεται να αναλυθεί η επίδραση της μεταβολής της στα όρια 2.9-3.9 barg.

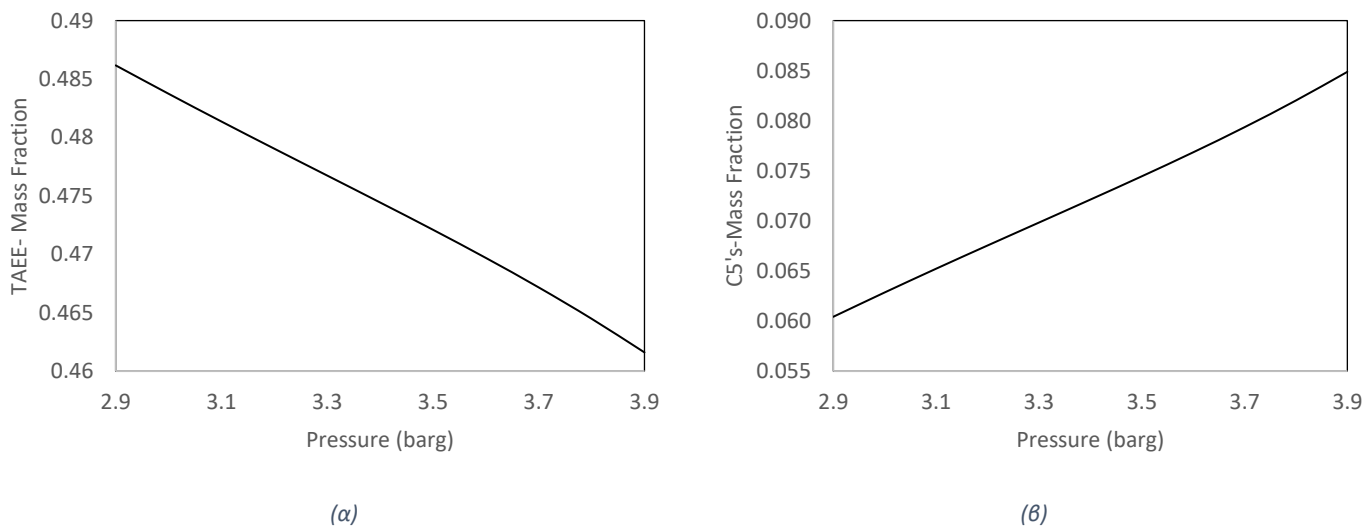
4.6.3.1 Μετατροπή Αντίδρασης στη στήλη RD



Σχήμα 4.39: % Μετατροπή_{IA} ισοαμυλενίων συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.39, η μετατροπή των ισοαμυλενίων στη στήλη μειώνεται γραμμικά με την αύξηση της πίεσης. Η αύξηση της πίεσης προκαλεί αύξηση των σημείων βρασμού των μιγμάτων με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η απόσταξη. Μείωση της περιεκτικότητας των ισοαμυλενίων στο τμήμα της αντίδρασης, οδηγεί σε μειωμένη μετατροπή όπως υποδεικνύει το διάγραμμα. Η δυσχέρεια του διαχωρισμού επιβεβαιώνεται από την καθαρότητα των C5's στον πυθμένα της στήλης, όπως αναλύεται παρακάτω.

4.6.3.2 Καθαρότητα συστατικών στο Προϊόν Πυθμένα της στήλης RD

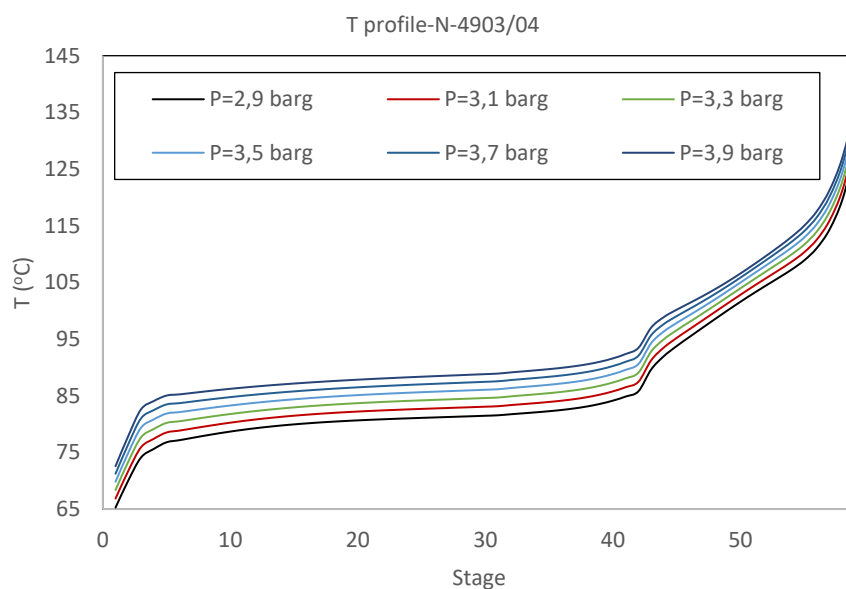


Σχήμα 4.40 Καθαρότητα συστατικών στον προϊόν πυθμένα στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης (α) TAE (β) C5's

Στο Σχήμα 4.40 εικονίζονται οι μεταβολές στην καθαρότητα των ΤΑΕΕ και C5's στον πυθμένα της στήλης συναρτήσει της πίεσης. Η ελαττούμενη ποσότητα ΤΑΕΕ οφείλεται στη μειωμένη μετατροπή των ισοαμυλενίων και όχι σε διαφυγή ποσότητας ΤΑΕΕ στο απόσταγμα της στήλης. Τα C5's, περιλαμβανομένων των ισοαμυλενίων, αυξάνονται σε περιεκτικότητα στον πυθμένα της στήλης καθώς η αύξηση της πίεσης τα καθιστά «βαρύτερα». Συνεπώς, μειώνεται και η διαθέσιμη ποσότητα των ισοαμυλενίων στο τμήμα της αντίδρασης, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως.

Η μείωση της μετατροπής με αύξηση της πίεσης εξηγείται θεωρητικά ως εξής: Η στήλη έχει προσεγγισθεί ως “equilibrium” και συνεπώς καθοριστικό ρόλο στη λειτουργία της προσομοίωσης έχει η ισορροπία του συστήματος των εξώθερμων αντιδράσεων. Με την αύξηση της πίεσης, αυξάνεται η θερμοκρασία κατά μήκος της RD (Ενότητα 4.6.3.3) και συνεπώς ευνοείται η μετατόπιση της ισορροπίας προς αριστερά, δηλαδή προς τα αντιδρώντα.

4.6.3.3 Θερμοκρασιακό Προφίλ στη στήλη RD



Σχήμα 4.41: Θερμοκρασιακό προφίλ (°C) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της πίεσης της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

Στο Σχήμα 4.41 εικονίζεται το θερμοκρασιακό προφίλ κατά μήκος της στήλης για ορισμένες από τις εξεταζόμενες πιέσεις. Η θερμοκρασία αυξάνεται αυξανόμενης της πίεσης όπως είναι αναμενόμενο. Μεγαλύτερη μεταβολή παρατηρείται στο τμήμα της αντίδρασης και μικρότερη στο τμήμα κάτω από την τροφοδοσία της N-4903 (τροφοδοσία στο 42^ο στάδιο).

4.6.4 Πλευρική τροφοδοσία Αιθανόλης στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

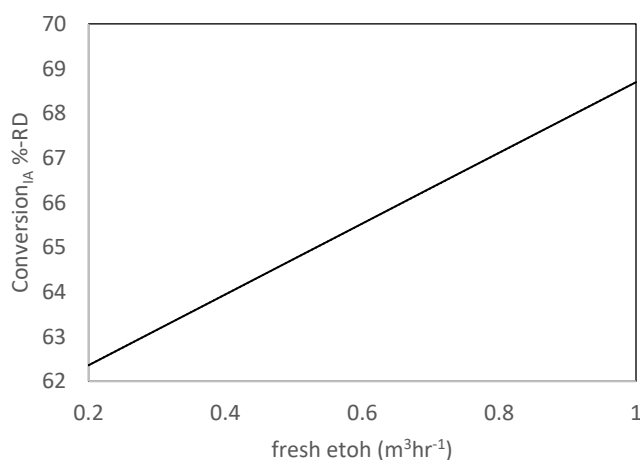
Παρακάτω αναλύεται η επίδραση που ασκεί η δυνητική πλευρική παροχή φρέσκιας αιθανόλης στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD). Η παροχή επιλέγεται να τροφοδοτηθεί πάνω από την πρώτη καταλυτική κλίνη. Ελέγχεται ογκομετρική παροχή που κυμαίνεται στο σύνολο της μεταξύ των ορίων 0.2-1 m³/hr.

Στο Σχήμα 4.42 εικονίζεται η γραμμική μεταβολή της μετατροπής των ισοαμυλενίων συναρτήσει της αυξανόμενης ογκομετρικής παροχής της φρέσκιας αιθανόλης. Εξετάζεται η μεταβολή της μετατροπής (α) στη στήλη RD και (β) στον τελικό αντιδραστήρα FR.

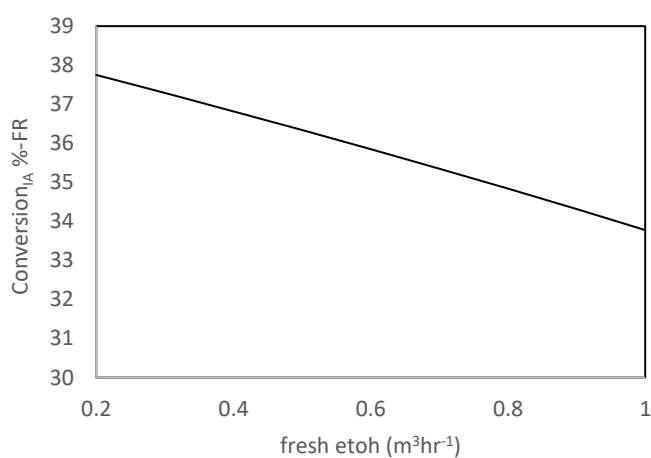
Για τη στήλη παρατηρείται σημαντική αύξηση της μετατροπής με την προστιθέμενη αιθανόλη. Συγκεκριμένα, η κλίση της καμπύλης ανέρχεται σε ~ 7.9 hr/m³, που συνιστά προσαύξηση της μετατροπής κατά 7.9%, για μεταβολή της παροχής αιθανόλης κατά 1m³/hr.

Για τον FR, παρατηρείται σημαντική μείωση της μετατροπής. Το παραπάνω αποτέλεσμα είναι αναμενόμενο, καθώς όμοια συμπεριφορά παρατηρείται και με αύξηση του λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ στη τροφοδοσία του PR. Για μεταβολή της παροχής αιθανόλης κατά 1m³/hr η μετατροπή μειώνεται κατά 4%, μεταβολή μικρότερης τάξεως από την αντίστοιχη στην RD. Συνεπώς, η συνολική μετατροπή παρουσιάζει αύξηση συναρτήσει της αύξησης της πλευρικής παροχής αιθανόλης όπως εικονίζεται στο Σχήμα 4.42 . Υπό τις υπάρχουσες συνθήκες η ολική μετατροπή στο διυλιστήριο των ΕΛΠΕ ανέρχεται σε 82.6% σύμφωνα με την προσομοίωση.

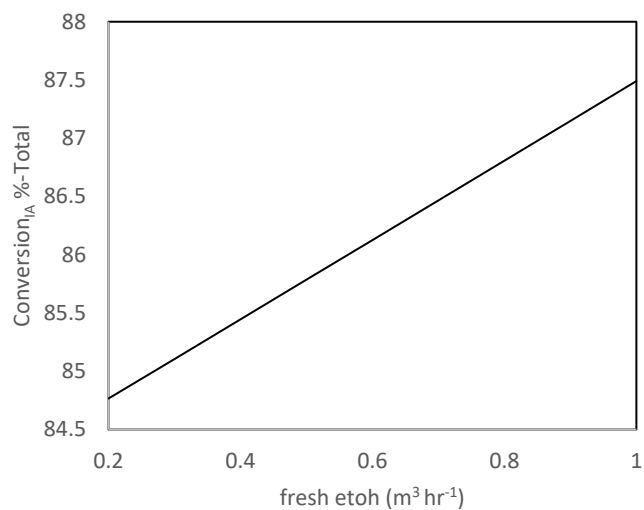
Ένα εναλλακτικό σενάριο διεργασίας για την επίτευξη της ίδιας μετατροπής, θα είναι η μείωση της λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ σε 1.1 στην τροφοδοσία του PR και αύξηση της πλευρικής τροφοδοσίας αιθανόλης σε 0.9 m³/hr. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η ποσότητα της αιθανόλης ανακυκλοφορίας που περιέχει σημαντική ποσότητα νερού. Κατ' επέκταση, μειώνεται ελαφρά και η παραγόμενη ποσότητα TAA που δημιουργεί προβλήματα στην πορεία της διεργασίας. Ο Πίνακας 4.35 περιέχει λεπτομέρειες για το σενάριο. Ωστόσο, η μείωση αυτή του λόγου αντιστοιχεί σε ροή 565 kg/hr αιθανόλης και η πλευρική τροφοδοσία σε προσθήκη 710 kg/hr αιθανόλης. Συνεπώς, για το εναλλακτικό σενάριο απαιτούνται προσεγγιστικά 150 kg/hr φρέσκιας αιθανόλης για μείωση της TAA κατά 10 kg/hr και για εξασφάλιση όμοιας μετατροπής με την υφιστάμενη διεργασία.



(α)



(β)



(γ)

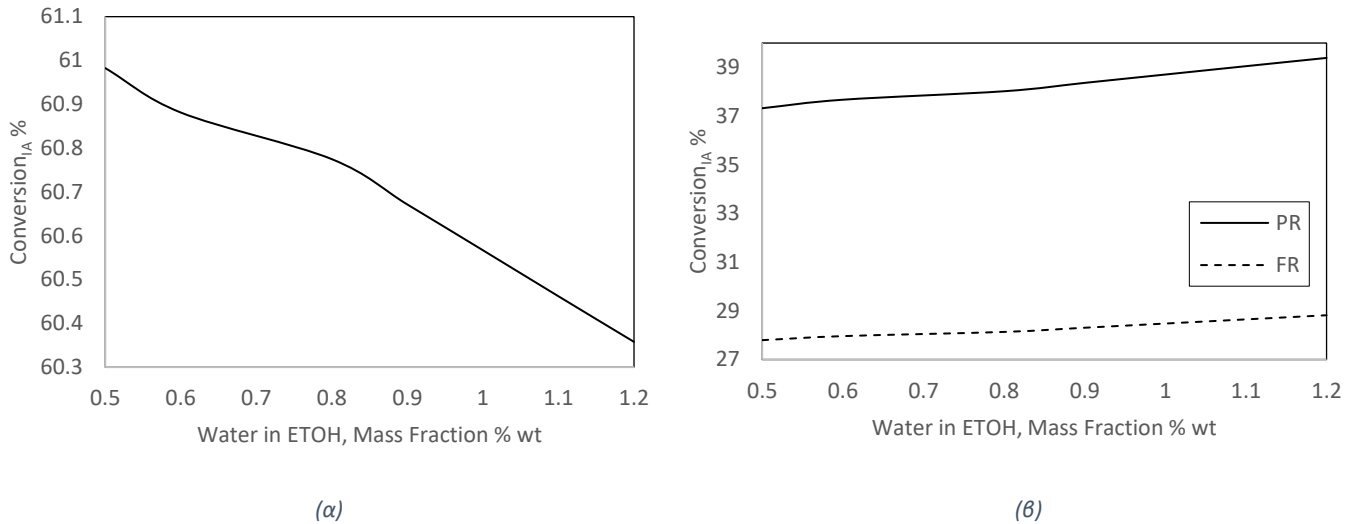
Σχήμα 4.42: % Μετατροπή_{IA} ισοαμυλενίων συναρτήσει της παροχής πλευρικής τροφοδοσίας φρέσκιας αιθανόλης στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (α) RD, (β) FR (γ) Ολική

Πίνακας 4.35: Εναλλακτικό σενάριο τροφοδοσίας αιθανόλης στη διεργασία της μονάδας για επίτευξη ίδιας μετατροπής_{IA}.

	Υφιστάμενη διεργασία	Εναλλακτική διεργασία
Λόγος ΕΤΟΗ/ΙΑ στον PR	1.18	1.1
Πλευρική τροφοδοσία φρέσκιας ΕΤΟΗ στην RD (m³/hr)	–	0.9
Συνολική Μετατροπή _{IA} (%)	82.65	82.7
Συνολική ΤΑΑ (kg/h)	442.1	431.9

4.6.5 Περιεκτικότητα νερού στη τροφοδοσία της αιθανόλης

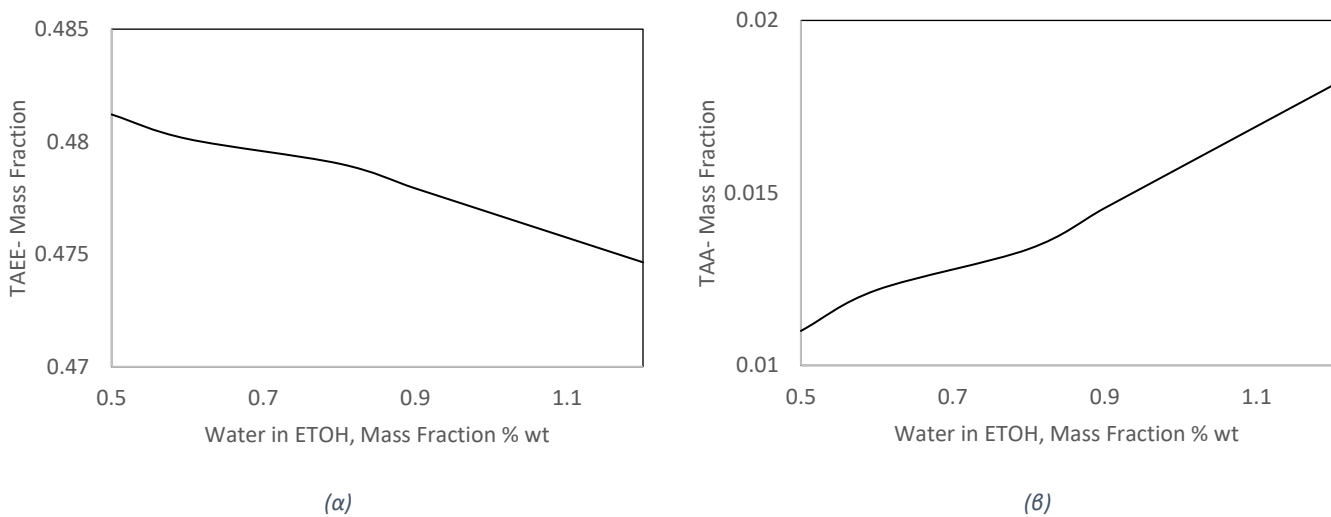
4.6.5.1 Μετατροπή αντίδρασης



Σχήμα 4.43: % Μετατροπή_{RD} συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης (α) στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) και (β) στον αρχικό (PR) και τελικό (FR) αδιαβατικό αντιδραστήρα

Στο Σχήμα 4.43 εικονίζεται η μεταβολή της μετατροπής των ισοαμυλενίων στις μονάδες PR, RD & FR. Η αύξηση του ποσοστού του νερού προκαλεί αύξηση της μετατροπής των ισοαμυλενίων στους δύο αντιδραστήρες και μείωση στη στήλη. Τα ισοαμυλένια καταναλώνονται τόσο για την παραγωγή TAEΕ όσο και την παραγωγή TAA και ειδικά στην περίπτωση του αυξανόμενου νερού, η TAA προβλέπεται να αυξηθεί. Η αύξηση αυτή προκαλεί και την παρατηρούμενη αύξηση της απόδοσης των ισοαμυλενίων, καθώς η μεταβολή της ποσότητας TAEΕ είναι μηδαμινή.

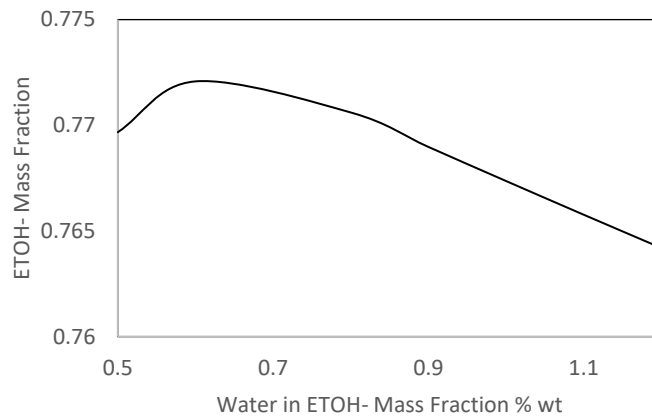
4.6.5.2 Καθαρότητα συστατικών στο προϊόν πυθμένα



Σχήμα 4.44: Περιεκτικότητα % κ.β συστατικών στο προϊόν πυθμένα της στήλης RD συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης (α) TAEΕ, (β) TAA

Στο Σχήμα 4.44 παρατηρείται η μεταβολή της καθαρότητας των ΤΑΕΕ και ΤΑΑ στο προϊόν πυθμένα της στήλης. Η παρατηρούμενη μείωση στο ΤΑΕΕ είναι της τάξεως του ~0.5% και οφείλεται στην ελαφρώς μικρότερη ποσότητα αιθανόλης τροφοδοσίας, λόγω του αυξημένου σε αυτή ποσοστού νερού. Η αύξηση της ΤΑΑ που παρατηρείται με αύξηση του ποσοστού νερού εμφανίζει σχεδόν γραμμική εξάρτιση και η αύξηση του νερού τροφοδοσίας κατά 0.6% κ.β. προκαλεί αύξηση της ΤΑΑ κατά 1%. Η ΤΑΑ αυτή αναφέρεται στην παραγόμενη ποσότητα εντός του PR, επειδή στη στήλη η επιπλέον παραγόμενη ποσότητα είναι μηδαμινή.

4.6.5.3 Καθαρότητα αιθανόλης στο απόσταγμα της στήλης (ETOH FR)



Σχήμα 4.45: Περιεκτικότητα % κ.β αιθανόλης στο απόσταγμα της στήλης RD συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης

Στο Σχήμα 4.45 εικονίζεται η μεταβολή της καθαρότητας της αιθανόλης στο απόσταγμα της στήλης κλασμάτωσης αιθανόλης/νερού, συναρτήσει του ποσοστού νερού τροφοδοσίας. Όπως είναι εμφανές, η καθαρότητα εμφανίζει μέγιστο για ποσοστό νερού 0.6% και ελαττώνεται πιο δραστικά για μεγαλύτερες περιεκτικότητες. Συνεπώς, ποσοστό νερού στη τροφοδοσία που κυμαίνεται σε ~0.5-0.6% είναι ιδανικό για εξασφάλιση της μέγιστης καθαρότητας αιθανόλης ανακυκλοφορίας. Σημειώνεται πως η προσομοίωση έχει πραγματοποιηθεί με απουσία ανακυκλοφορίας αιθανόλης και νερού από τη στήλη ETOH FR, και η εκχύλιση στη στήλη ETOH-EXTR πραγματοποιείται με τροφοδοσία 85% νερό, 15% αιθανόλη.

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας μελετάται η υφιστάμενη μονάδα παραγωγής ΤΑΕΕ του Διυλιστηρίου ΕΛΠΕ Ασπροπύργου, στο υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus V8.8. Στα πλαίσια της μελέτης αυτής, δημιουργείται αντιπροσωπευτική προσομοίωση της διεργασίας παραγωγής που περιλαμβάνει τις μονάδες από τον αρχικό αδιαβατικό αντιδραστήρα έως και τη στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης-νερού. Η δημιουργηθείσα προσομοίωση αποτελεί εργαλείο για τη μελέτη της επίδρασης διαφορετικών λειτουργικών παραμέτρων στην παραγωγικότητα των προϊόντων και για τη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των πολυσυστατικών μίγμάτων στα επι μέρους ρεύματα.

Για την ακριβή προσομοίωση της διεργασίας απαραίτητη είναι η χρήση ενός θερμοδυναμικού μοντέλου που είναι ικανό να παρέχει αξιόπιστη πρόρρηση ιδιοτήτων για το μη ιδανικό σύστημα της διεργασίας. Έχει πραγματοποιηθεί, λοιπόν, θερμοδυναμική ανάλυση με χρήση των μοντέλων Uniquac-SRK & NRTL-SRK τα οποία κρίνονται ως τα καταλληλότερα για το σύστημα. Σκοπός είναι η ανάπτυξη ενός μοντέλου που περιγράφει ικανοποιητικά τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του συστήματος καθώς αυτό επηρεάζει τις αντιδράσεις (μέσω ενεργότητας) αλλά και τους διαχωρισμούς. Γίνεται, λοιπόν, η αξιολόγηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που διατίθενται από τις βάσεις δεδομένων του Aspen Plus για τα δυαδικά συστήματα. Η μελέτη περιλαμβάνει πρόβλεψη διφασικής ισορροπίας ατμού-υγρού και υγρού-υγρού σε δυαδικά και τριαδικά μίγματα και σύγκριση της με πειραματικά δεδομένα. Αρχικά, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης προσαρμόζονται -όπου κρίνεται απαραίτητο- σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού. Οι τελικώς επιλεγμένες παράμετροι για το σύνολο των δυαδικών συστημάτων χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη της ισορροπίας σε τριαδικά συστήματα ατμού-υγρού και σε δυαδικά & τριαδικά συστήματα υγρού-υγρού. Συνολικά, ελέγχονται τριάντα πέντε δυαδικά συστήματα ισορροπίας ατμού-υγρού, δέκα υγρού-υγρού, επτά τριαδικά συστήματα ατμού-υγρού και τέσσερα υγρού-υγρού. Πραγματοποιείται προσαρμογή παραμέτρων σε επτά συστήματα και διαπιστώνεται πως δεν υπάρχει εμφανής υπεροχή κάποιου μοντέλου όσον αφορά στα συστήματα ατμού-υγρού, που είναι και βαρύνουσας σημασίας για την παρούσα διεργασία. Στα συστήματα υγρού-υγρού η Uniquac-SRK παρέχει ελαφρώς καλύτερη πρόρρηση και ιδίως για το δυαδικό μίγμα TAA/H₂O. Συνεπώς, κρίνεται δόκιμο να χρησιμοποιηθούν και τα δύο μοντέλα στην προσομοίωση για έλεγχο της συμπεριφοράς τους στο πραγματικό πολυσυστατικό σύστημα. Από τα αποτελέσματα αποφαινεται:

- Τόσο η Uniquac-SRK όσο και η NRTL-SRK παρέχουν ικανοποιητική πρόβλεψη συστάσεων στις επιμέρους διεργασίες της μονάδας με μικρές διαφορές μεταξύ τους. Στο στάδιο της εκχύλισης και της απόσταξης αιθανόλης (ΕΤΟΗ EXTR, ΕΤΟΗ FR) γίνεται εμφανής η υπεροχή της Uniquac-SRK στη πρόρρηση της αλληλεπίδρασης TAA/H₂O λόγω καλύτερων παραμέτρων.
- Η NRTL-SRK παρέχει πιο ικανοποιητική πρόβλεψη θερμοκρασιών για τους αδιαβατικούς αντιδραστήρες γεγονός που δικαιολογείται από επίλυση του ισοζυγίου ενέργειας με καταλληλότερες παραμέτρους έναντι της Uniquac-SRK. Στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση η NRTL-SRK παρέχει πιο ακριβή πρόβλεψη θερμοκρασίας κορυφής, ενώ κατά μήκος της στήλης τα μοντέλα δίνουν όμοια αποτελέσματα.
- Η Uniquac-SRK αλγοριθμικά συγκλίνει με μεγαλύτερη ευκολία από την NRTL και συνεπώς παρέχει μεγαλύτερα περιθώρια για μεταβολές στις λειτουργικές παραμέτρους με σκοπό την εξέταση της επίδρασης τους.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, λοιπόν, προτείνεται η χρήση του μοντέλου NRTL-SRK για ενεργειακή μελέτη της διεργασίας ενώ σε περιπτώσεις εμφάνισης προβλημάτων σύγκλισης ή και ανάγκης μελέτης του τελικού τμήματος της διεργασίας η Uniquac-SRK μπορεί να αποτελέσει εξίσου αξιόπιστη εναλλακτική.

Για την κινητική μελέτη του δεδομένου συστήματος, όπου πραγματοποιούνται πολλαπλές παράλληλες αντιδράσεις, επιλέγεται βάσει βιβλιογραφίας ο μηχανισμός LHHW, ως ο καταλληλότερος για την περιγραφή έντεκα συνολικά

καταλυτικών εξώθερμων αντιδράσεων. Μελετώνται οι αντιδράσεις αιθεροποίησης των ισοολεφινών της τροφοδοσίας για παραγωγή TAAE, THEE και ETBE και οι παράπλευρες αντιδράσεις παραγωγής TAA και DEE. Στην προσομοίωση, χρησιμοποιούνται οι βιβλιογραφικές τιμές ενέργειας ενεργοποίησης και σταθεράς ισορροπίας των αντιδράσεων ύστερα από συγκριτική μελέτη των δεδομένων. Επιλέγεται επιπλέον η χρήση μίας εκ των πολλών διαθέσιμων σταθερώς προσρόφησης αιθανόλης για την ανάπτυξη της προσομοίωσης, προκειμένου το μοντέλο να είναι συνεκτικό. Επιλέγεται να προσαρμοστούν οι προεκθετικοί παράγοντες της κινητικής σταθεράς έτσι ώστε να προβλέπονται με ακρίβεια οι συστάσεις εξόδου του αρχικού αδιαβατικού αντιδραστήρα σύμφωνα με δεδομένα του διυλιστηρίου. Ο προεκθετικός παράγοντας αναπαριστά τη συχνότητα των συγκρούσεων μεταξύ αντιδρώντων μορίων, εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τον χώρο που διαθέτουν τα μόρια για να συγκρουστούν. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και ο καταλύτης της διεργασίας διαφέρουν από τα αντίστοιχα μεγέθη στην επιλεγμένη βιβλιογραφία και προσαρμόζοντας τον προεκθετικό παράγοντα, λαμβάνεται επιπλέον υπόψη και ενδεχόμενη γήρανση του καταλύτη που μειώνει την πιθανότητα σύγκρουσης των αντιδρώντων μορίων.

Η προκαταρκτική προσομοίωση που δημιουργείται βασισμένη και προσαρμοσμένη στην υπάρχουσα προσομοίωση της CDTech, δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα πραγματικά δεδομένα του διυλιστηρίου. Αίτια είναι η χρήση αντιπροσωπευτικών συστατικών για μια οικογένεια συστατικών, ενώ στην τελική προσομοίωση που δίνει πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα χρησιμοποιούνται σχεδόν όλα τα συστατικά.

Στην προσομοίωση που δημιουργείται βάσει των δεδομένων του διυλιστηρίου, παρατήρηση του θερμοκρασιακού προφίλ του αρχικού αντιδραστήρα οδηγεί στο συμπέρασμα πως τμήμα του είναι απενεργοποιημένο λόγω δηλητηρίασης και προσομοιώνεται καταλλήλως όπως περιγράφεται στην ενότητα 4.1. Υπό τις παραπάνω συνθήκες εξάγονται προσαρμοσμένοι προεκθετικοί παράγοντες τόσο για την NRTL-SRK όσο και για τη Uniquac-SRK, που παρέχουν αποτελέσματα συστάσεων με ιδιαίτερα ικανοποιητική σύγκλιση με τα δεδομένα του διυλιστηρίου (με %ARD \approx 3% στη μετατροπή των ισοαμυλενίων). Τα αποτελέσματα επιτρέπουν τη θεώρηση πως οι προσαρμοσμένοι παράγοντες είναι αντιπροσωπευτικοί και χρησιμοποιούνται και στο δεύτερο αδιαβατικό αντιδραστήρα (FR). Οι αντιδράσεις στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) προσεγγίσθηκαν με την "equilibrium" λειτουργία στο Aspen Plus με απαίτηση εισαγωγής μόνο της θερμοδυναμικής σταθεράς ισορροπίας. Εξαιρέση αποτέλεσε η αντίδραση παραγωγής DEE που είναι φύσει μονόδρομη αντίδραση και προσομοιώνεται και στη στήλη ως "kinetic". Η επίλυση της στήλης reactive distillation είναι επιτυχής καθώς οι διαχωρισμοί των συστατικών και οι παραγόμενες ποσότητες προϊόντων προβλέπονται με ικανοποιητική ακρίβεια (με %ARD \approx 9% στη μετατροπή των ισοαμυλενίων). Μικρές εξαιρέσεις αποτελούν οι διαχωρισμοί ορισμένων «βαριών» C5's όπου κατανέμονται σε πυθμένα και κορυφή με τρόπο διαφορετικό από ότι υποδεικνύουν τα δεδομένα του διυλιστηρίου. Η προσομοίωση του τελικού αδιαβατικού αντιδραστήρα (FR) με τους προσαρμοσμένους προεκθετικούς παράγοντες και τον μηχανισμό LHHW δίνει ικανοποιητική πρόβλεψη της παραγόμενης ποσότητας TAAE (%ARD_{Uniquac} <1% , %ARD_{NRTL} <5%), δίνοντας ωστόσο μεγαλύτερα σφάλματα στην μετατροπή των ισοαμυλενίων (%ARD \approx 30%). Η στήλη εκχύλισης ETOH EXTR προσομοιώνεται χωρίς την λειτουργία της ανακυκλοφορίας του διαλύτη-νερού λόγω εμφάνισης προβλημάτων σύγκλισης. Υποτέθηκε περιεκτικότητα αιθανόλης στο διαλύτη σε σύσταση που προσεγγίζει την αζεοτροπική και προκύπτουν αποτελέσματα για το υπόλειμμα όμοια με αυτά του διυλιστηρίου. Μικρή αβεβαιότητα υπάρχει για συστατικά για τα οποία δεν διατίθενται αρκετά δεδομένα και για τα οποία υπάρχει το ενδεχόμενο σημαντικής αλληλεπίδρασης με το νερό-διαλύτη. Για τον χρήστη, προτείνεται η χειροκίνητη αλλαγή της σύστασης του διαλύτη. Λόγω της παραπάνω υπόθεσης, η στήλη εκχύλισης (ETOH EXTR) και η ακόλουθη στήλη κλασμάτωσης (ETOH FR) εξυπηρετούν σε παροχή προσεγγιστικών αποτελεσμάτων στους αντίστοιχους διαχωρισμούς. Όπως προαναφέρθηκε, στις δύο αυτές στήλες σημαντική είναι η υπεροχή της Uniquac-SRK καθώς η NRTL-SRK δίνει μεγαλύτερα σφάλματα στη στήλη ETOH EXTR και προβλέπει την TAA στον πυθμένα της στήλης ETOH FR, γεγονός που δεν ανταπεξέρχεται στην πραγματικότητα.

Τα παραπάνω ικανοποιητικά αποτελέσματα της προσομοίωσης, ιδίως για τις μονάδες PR, RD & FR, επέτρεψαν τη χρήση της για σύγκριση με δεδομένα άλλης διυλιστηριακής ημέρας (17/06/2020). Τα μέσα σχετικά σφάλματα στη μετατροπή των ισοαμυλενίων ανέρχονται σε %ARD = 7.5, 12.5 & 26 αντίστοιχα για τον PR, την RD και τον FR. Τα αποτελέσματα αυτά δε διαφέρουν σημαντικά από τα αντίστοιχα για τις 20/05/2020. Τα θερμοκρασιακά προφίλ προβλέπονται με όμοιο τρόπο και σε αυτήν την περίπτωση. Τα παραπάνω οδηγούν στο συμπέρασμα πως η προσομοίωση είναι ικανή να προβλέψει με ικανοποιητική ακρίβεια τη λειτουργία της μονάδας.

Αφότου ελέγχεται η αξιοπιστία του μοντέλου, πραγματοποιείται παραμετρική ανάλυση με εξέταση των επιδράσεων που ασκούν οι μεταβολές στο αρχικό τμήμα της διεργασίας (PR, RD, FR). Συνοπτικά τα ευρήματα είναι:

- (i) Αύξηση του λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ στην είσοδο του PR προκαλεί αύξηση της συνολικής μετατροπής ισοαμυλενίων (από την είσοδο του PR στην έξοδο του FR). Ωστόσο, η αύξηση του λόγου προκαλεί διττής φύσεως μεταβολές στις επιμέρους αποδόσεις των προϊόντων. Συγκεκριμένα, οι αποδόσεις μειώνονται στους αδιαβατικούς αντιδραστήρες PR και FR με αύξηση του λόγου και αυξάνονται στη στήλη RD. Εξαίρεση αποτελεί το προϊόν ETBE, το οποίο αυξάνεται σε κάθε μονάδα με αύξηση του λόγου αιθανόλης/ΙΑ. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με βιβλιογραφικές έρευνες [49]. Ωστόσο, η αύξηση απόδοσης στη στήλη είναι μεγαλύτερη της μείωσης στους αντιδραστήρες και τελικώς υπερισχύει συνεισφέροντας στη συνολική αύξηση της μετατροπής. Επιπλέον, αύξηση του λόγου κατά 0.4 προκαλεί έως και 6.5% αύξηση του φορτίου του αναβραστήρα της στήλης RD. Η μεταβολή αυτή είναι σημαντικού μεγέθους και απαιτείται τεχνοοικονομική μελέτη για εύρεση της «χρυσής τομής» απόδοσης και κόστους.
- (ii) Αύξηση του λόγου αναρροής της στήλης RD αυξάνει την μετατροπή των ισοαμυλενίων. Επιπλέον, βελτιώνει την καθαρότητα των C5's στην κορυφή της στήλης με μικρότερες απώλειες των λιγότερο πτητικών C5's στον πυθμένα. Τέλος, μία αύξηση του λόγου κατά 0.7 επέφερε 33% αύξηση του φορτίου αναβραστήρα. Εφόσον ο ρυθμός αύξησης της απόδοσης είναι μειούμενος, ο προτιμώμενος λόγος αναρροής πρέπει να διατηρείται σε μία ενδιάμεση τιμή.
- (iii) Η προσομοίωση προβλέπει μείωση της μετατροπής των ισοαμυλενίων με αύξηση της πίεσης λειτουργίας της στήλης RD, γεγονός που δεν ανταπεξέρχεται στην πραγματικότητα. Θεωρητικά, δικαιολογείται από την αύξηση της θερμοκρασίας που προκαλεί η αύξηση της πίεσης και η οποία λειτουργεί ευνοϊκά προς την αντίστροφη πορεία των εξώθερμων αντιδράσεων ισορροπίας. Η επίδραση της πίεσης στην πραγματική διεργασία πιθανώς συνδέεται με την επίδραση που ασκεί στα κινητικά φαινόμενα επί των καταλυτικών κλινών.
- (iv) Η παροχή πλευρικής τροφοδοσίας φρέσκιας αιθανόλης στη στήλη RD αυξάνει ως αναμένεται τη μετατροπή των ισοαμυλενίων στην RD και την μειώνει στον FR, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα του ευρήματος (i). Προτείνεται εναλλακτικό σενάριο της παρούσας διεργασίας που δίνει όμοια συνολική μετατροπή ($\approx 82.5\%$). Παροχή πλευρικής τροφοδοσίας αιθανόλης $0.9 \text{ m}^3/\text{h}$ και μείωση του λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια της τροφοδοσίας του PR σε ΕΤΟΗ/ΙΑ =1.1 δίνει συνολική μετατροπή 82.5%. Παράλληλα μειώνεται η παραγωγή του ανεπιθύμητου παραπροϊόντος TAA στον αρχικό αντιδραστήρα που παράγεται λόγω περιεχόμενου νερού στην αιθανόλη ανακυκλοφορίας. Η μείωση του λόγου προκαλεί αύξηση της μετατροπής ισοαμυλενίων στον PR, μειώνει τη συνολική μετατροπή η οποία όμως ενισχύεται με την πλευρική τροφοδοσία αιθανόλης στην RD. Ωστόσο, το εναλλακτικό σενάριο απαιτεί πρακτικά προσθήκη επιπλέον 150 kg/hr αιθανόλης συγκριτικά με την υφιστάμενη διεργασία, για μείωση της παραγόμενης TAA κατά 10kg/hr και διατήρηση της μετατροπής στα ίδια επίπεδα.

6 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Όπως σε κάθε ερευνητική δουλειά, τα συμπεράσματα οδηγούν στην ανάγκη για περαιτέρω διερεύνηση. Συγκεκριμένα, προτείνονται τα εξής θέματα εμβάθυνσης για μελλοντική έρευνα:

1. Η ανάλυση ανέδειξε αδυναμία πρόβλεψης ακριβούς θερμοκρασιακού προφίλ στους αδιαβατικούς αντιδραστήρες PR και FR. Υπενθυμίζεται πως το μοντέλο Uniquac-SRK εμφάνιζε μεγαλύτερες αποκλίσεις στην πρόβλεψη των θερμοκρασιών. Ο υπολογισμός της περισσειας ειδικής θερμότητας $C_{p,mix}^E$ δίνει διαφορετικά αποτελέσματα για τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK και η υπολογισμένη τιμή της παραπάνω ιδιότητας εισάγει στο ισοζύγιο ενέργειας πιθανά σφάλματα από λανθασμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης των δύο μοντέλων. (Ενότητα 4.1.3.2.1.3). Τα παραπάνω συνιστούν εκ νέου αξιολόγηση των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης για τα μοντέλα Uniquac-SRK και NRTL-SRK, με στόχο τη βελτιστοποίηση του ενθαλπικού όρου. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτεί το δυαδικό σύστημα TAA/H₂O για το μοντέλο NRTL-SRK, για το οποίο οι παράμετροι κρίνονται ακατάλληλες. Προτείνεται επιπλέον και η προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε δεδομένα υγρού-υγρού και χρήση δύο σετ παραμέτρων αντίστοιχα προς τις διεργασίες ισορροπίας ατμού-υγρού και υγρού-υγρού.

Επιπλέον, προσεγγιστική επίλυση του ισοζυγίου ενέργειας για τον PR οδηγεί σε όμοια αποτελέσματα με αυτά που προέκυπταν από τον προσομοιωτή, γεγονός που αφήνει περιθώρια για περαιτέρω διερεύνηση του τρόπου με τον οποίο το Aspen επιλύει τα ισοζύγια ενέργειας σε έναν αντιδραστήρα τύπου RPLUG.

Ακόμη, για πληρέστερη εξέταση του εμφανιζόμενου προβλήματος, προτείνεται η αξιολόγηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων που διατίθενται στη βάση δεδομένων του Aspen σε σύγκριση με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

2. Η στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση που προσομοιώνεται με το block Radfrac επιτρέπει τον ορισμό των αντιδράσεων είτε ως “kinetic” με κινητική εκθετικού τύπου Power Law, είτε ως “equilibrium”. Παρότι η “equilibrium” προσέγγιση των αντιδράσεων της στήλης RD οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα, δημιουργεί πιθανώς πρόβλημα σύγκλισης με τον ορισμό αντιδράσεων ισομερισμού. Το πρόβλημα εμφανίζεται σε αντιδράσεις ισομερισμού των οποίων και οι δύο ισομερείς μορφές συμμετέχουν και σε άλλες αντιδράσεις. Αυτό πιθανόν δημιουργεί ανακρίβειες στην πρόρρηση των συστάσεων εξόδου και δεν αφήνει περιθώρια για προσθήκη άλλων αντιδράσεων ενδιαφέροντος που αφορούν στον ισομερισμό των ισοαμυλενίων. Ενδιαφέρουσα θα είναι λοιπόν η συγγραφή εξωτερικού κώδικα για την εισαγωγή κινητικής τύπου LHHW στη στήλη reactive distillation.
3. Η λειτουργία της στήλης απόσταξης χημική αντίδραση RD, μπορεί να προσομοιωθεί είτε ως “equilibrium” είτε ως “rate based”. Επιλέγεται να προσομοιωθεί ως “equilibrium”, λειτουργία που υποθέτει ότι η υγρή και η αέρια φάση σε κάθε βαθμίδα βρίσκονται σε ισορροπία, γεγονός που δεν ανταπεξέρχεται στην πραγματικότητα. Για το σκοπό αυτό απαιτείται θεώρηση διαφορετικών βαθμού απόδοσης κατά μήκος της στήλης. Αντιθέτως, η “rate based” λειτουργία κάνει επίλυση σε δυναμικές συνθήκες βάσει θερμοδυναμικών, φυσικών και ιδιοτήτων μεταφοράς των μιγμάτων και των καθαρών συστατικών. Το τελευταίο αποτελεί πιο ρεαλιστική προσέγγιση για ένα πολυσυστατικό σύστημα που περιλαμβάνει καταλυτικές αντιδράσεις όπου τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας δεν είναι αμελητέα.
4. Η προσομοίωση των εναλλακτών θερμότητας της υφιστάμενης διεργασίας του διωλιστηρίου ΕΛΠΕ πραγματοποιείται με χρήση θερμαντήρων και ψυκτών χάριν απλοποίησης του μοντέλου. Η ενεργειακή

ολοκλήρωση της διεργασίας με δίκτυο εναλλακτών θερμότητας είναι ενδιαφέρουσα βελτιστοποίηση του μοντέλου προκειμένου να είναι εφικτή και περαιτέρω τεχνοοικονομική μελέτη.

5. Έπειτα από παραδοχή, η προσομοίωση δε συμπεριλαμβάνει την ανακυκλοφορία του νερού από τη στήλη κλασμάτωσης ΕΤΟΗ FR στη στήλη εκχύλισης ΕΤΟΗ EXTR, λόγω προβλημάτων σύγκλισης που αναλύονται στην Ενότητα 4.4.5. Η παραπάνω ανακυκλοφορία σε συνδυασμό με την δυνητική ανακυκλοφορία αιθανόλης από τη στήλη ΕΤΟΗ FR στην τροφοδοσία αιθανόλης του PR μπορούν να εξετασθούν εκ νέου μελλοντικά.
6. Ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι η προσθήκη της πλευρικής απομάκρυνσης της αλκοόλης ΤΑΑ από την στήλη κλασμάτωσης αιθανόλης ΕΤΟΗ FR, καθώς είναι μια λειτουργία που προβλέπεται στην υφιστάμενη διεργασία του διυλιστηρίου.
7. Η διάρκεια λειτουργίας της υφιστάμενης μονάδας του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ δεν επιτρέπει την μελέτη της αποτελεσματικότητας της προσομοίωσης σε βάθος χρόνου. Παράγοντες όπως γήρανση του καταλύτη και μεταβαλλόμενη περιεκτικότητα νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης μπορούν να εξετασθούν μελλοντικά.
8. Στην παραμετρική ανάλυση αναδεικνύεται παράδοση συμπεριφορά της μετατροπής των ισοαμυλενίων με αύξηση του λόγου ΕΤΟΗ/ΙΑ στην τροφοδοσία του PR και η μετατροπή μειώνεται στον αντιδραστήρες PR και FR. Πιθανά αίτια αναλύονται στις αντίστοιχες ενότητες και υπάρχουν περιθώρια για περαιτέρω διερεύνηση και επιβεβαίωσης των αποτελεσμάτων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Kitchaiya and R. Datta, "Ethers from Ethanol. 2. Reaction Equilibria of Simultaneous tert-Amyl Ethyl Ether Synthesis and Isoamylene Isomerization," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 1092–1101, 1995, doi: 10.1021/ie00043a010.
- [2] N. Boz, T. Dogu, K. Murtezaoglu, and G. Dogu, "Effect of hydrogen ion-exchange capacity on activity of resin catalysts in tert-amyl-ethyl-ether synthesis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 268, no. 1–2, pp. 175–182, 2004, doi: 10.1016/j.apcata.2004.03.034.
- [3] G. Bozga, A. Motelica, R. Dima, V. Plesu, A. Toma, and C. Simion, "Evaluation of published kinetic models for tert-amyl ethyl ether synthesis," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 47, no. 12, pp. 2247–2255, 2008, doi: 10.1016/j.cep.2007.12.002.
- [4] L. K. Rihko, J. A. Linnekoski, and A. O. I. Krause, "Reaction Equilibria in the Synthesis of 2-Methoxy-2-methylbutane and 2-Ethoxy-2-methylbutane in the Liquid Phase," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 39, no. 4, pp. 700–704, 1994, doi: 10.1021/je00016a013.
- [5] 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.*, vol. 36, no. 11, pp. 4586–4594, 1997, doi: 10.1021/ie970099r.
- [6] V. J. Cruz, J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, and C. Fité, "Acid ion-exchange resins catalysts for the liquid-phase dimerization/etherification of isoamylenes in methanol or ethanol presence," *React. Funct. Polym.*, vol. 65, no. 1–2, pp. 149–160, 2005, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2005.01.011.
- [7] R. Soto, C. Fité, E. Ramírez, R. Bringué, and F. Cunill, "Equilibrium of the simultaneous etherification of isobutene and isoamylenes with ethanol in liquid-phase," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, no. 4, pp. 644–656, 2014, doi: 10.1016/j.cherd.2013.11.012.
- [8] P. K. Kiviranta-Pääkkönen, L. K. Struckmann née Rihko, J. A. Linnekoski, and A. O. I. Krause, "Dehydration of the Alcohol in the Etherification of Isoamylenes with Methanol and Ethanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 37, no. 1, pp. 18–24, 1998, doi: 10.1021/ie970454d.
- [9] Μάνου Λυδία, "Προσομοίωση μονάδας παραγωγής ETBE του διυλιστηρίου Motor Oil με χρήση Aspen Plus.," 2020.
- [10] N. Oktar, K. Mürtezaoğlu, G. Doğu, I. Günderten, and T. Doğu, "Etherification rates of 2-methyl-2-butene and 2-methyl-1-butene with ethanol for environmentally clean gasoline production," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 74, no. 2, pp. 155–161, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4660(199902)74:2<155::AID-JCTB982>3.0.CO;2-T.
- [11] "Pubchem- National Library of Medicine National Center for Biotechnology Information." <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
- [12] R. Reich, M. Cartes, J. Wisniak, and H. Segura, "Phase Equilibria in the Systems Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether + Benzene and + Toluene," vol. 9568, no. 97, pp. 299–303, 1998.
- [13] A. A. Efimova, "The thermodynamics of vaporization of ethyl tert -butyl ether , isobutyl tert -butyl ether , and di-isopropyl ether," vol. 39, pp. 142–147, 2007, doi: 10.1016/j.jct.2006.05.007.
- [14] S. P. Verevkin, E. L. Krasnykh, T. V Vasil'tsova, and A. Heintz, "Vaporization Enthalpies of Branched Ethers," pp. 591–599, 2003.
- [15] Τζώρτζη Ιωάννα, "Προσομοίωση λειτουργίας βιομηχανικού αντιδραστήρα με απόσταξη για παραγωγή TAME των ΕΛΠΕ Ασπροπύργου ," 2018.
- [16] S. S. Jayadeokar and M. M. Sharma, "Simultaneous hydration and etherification of isoamylene using sub-azeotropic ethanol: Use of ion exchange resins as catalyst," *React. Polym.*, vol. 19, no. 3, pp. 169–179, 1993, doi: 10.1016/0923-1137(93)90075-Q.
- [17] Vandana Sahkre, "Reactive Distillation: Modeling, Simulation and Optimization," [Online]. Available: www.intechopen.com.
- [18] U. Sahapatsombud, A. Arpornwichanop, S. Assabumrungrat, P. Prasertthdam, and S. Goto, "Simulation studies on reactive distillation for synthesis of tert-amyl ethyl ether," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 22, no. 3, pp. 387–392, 2005, doi: 10.1007/BF02719416.
- [19] F. Aiouache and S. Goto, "Sorption effect on kinetics of etherification of tert-amyl alcohol and ethanol," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 10, pp. 2065–2077, 2003, doi: 10.1016/S0009-2509(03)00052-6.

- [20] C. A. González-Ruggerio, T. Keller, J. Pilarczyk, W. Sałacki, and A. Górak, "TAAE synthesis from isoamylenes and ethanol by catalytic distillation: Pilot plant experiments and model validation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 102, pp. 1–10, 2012, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.04.012.
- [21] J. A. Linnekoski, A. O. Krause, and L. K. Rihko, "Kinetics of the Heterogeneously Catalyzed Formation of tert-Amyl Ethyl Ether," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 310–316, 1997, doi: 10.1021/ie960251+.
- [22] R. J. R. Robert A. Innes, Wilkins Township, Allegheny Couty, "Dehydrogenation Of Ethylbenzene to Styrene Using SO₂ and Ferrite Catalysts in the form of Spinels or Perovskites," *ACM SIGGRAPH Comput. Graph.*, vol. 28, no. 2, pp. 131–134, 1994, doi: 10.1145/178951.178972.
- [23] N. F. Shah and M. M. Sharma, "Dimerization of isoamylenes: Ion exchange resin and acid-treated clay as catalysts," *React. Polym.*, vol. 19, no. 3, pp. 181–190, 1993, doi: 10.1016/0923-1137(93)90076-R.
- [24] A. De Renzi, A. Panunzi, A. Vitagliano, and G. Paiaro, "Catalytic dimerisation of olefins by a cationic platinum(II) complex," *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, vol. 11, no. 2, p. 47, 1976, doi: 10.1039/C39760000047.
- [25] Tassios Dimitrios P., "Applied Chemical Engineering Thermodynamics," pp. 472–501, 1993.
- [26] S. B. C. Subramaniam, "Liquid Phase Synthesis of Methyl tert-Butyl Ether Catalyzed by Ion Exchange Resin," vol. 65, no. August, 1987.
- [27] A. Rehfinger, "KINETICS LIQUID EXCHANGE OF METHYL TERTIARY ETHER PHASE SYNTHESIS INTRINSIC RATE EXPRESSION IN LIQUID PHASE ACTIVITIES," vol. 45, pp. 1605–1617, 1990.
- [28] C. Oost and U. Hoffmann, "THE SYNTHESIS OF TERTIARY AMYL METHYL ETHER (TAME): MICROKINETICS OF THE REACTIONS," vol. 51, no. 3, pp. 329–340, 1996.
- [29] H. Panneman and A. A. C. M. Beenackers, "Synthesis of Methyl ferf-Butyl Ether Catalyzed by Acidic Ion-Exchange Resins . Influence of the Proton Activity," pp. 4318–4325, 1995, doi: 10.1021/ie00039a023.
- [30] D. Parra, J. Tejero, F. Cunill, and J. F. Izquierdo, "KINETIC STUDY OF MTBE LIQUID-PHASE SYNTHESIS USING C₄ OLEFINIC CUT," vol. 49, no. 24, pp. 4563–4578, 2000.
- [31] F. C. Thyron, "Kinetics and Mechanism of Ethyl tert-Butyl Liquid-phase Synthesis," vol. 30, pp. 141–149, 1991.
- [32] N. Boz and T. Dogu, "Reflux-recycle-reactor for high yield and selectivity in TAME and TAAE production," *AIChE J.*, vol. 51, no. 2, pp. 631–640, 2005, doi: 10.1002/aic.10320.
- [33] C. Ciornei, G. Bumbac, and V. Plesu, "Modelling and simulation of operation for the TAAE synthesis by catalytic distillation," *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 20, no. C, pp. 655–660, 2005, doi: 10.1016/S1570-7946(05)80231-7.
- [34] Z. Lei, H. Zhang, J. J. Liu, and B. L. Yang, "Synthesis of tert-amyl Ethyl Ether for Gasoline Additive," *Energy Procedia*, vol. 75, pp. 3265–3270, 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.701.
- [35] A. Arce, A. Arce, E. Rodil, and A. Soto, "Isobaric vapor-liquid equilibria for systems composed by 2-ethoxy-2-methylbutane, methanol or ethanol and water at 101.32 kPa," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 233, no. 1, pp. 9–18, 2005, doi: 10.1016/j.fluid.2005.04.003.
- [36] S. Semar, S. I. Sandler, and M. Antosik, "Total Pressure Measurements of Binary Mixtures Containing tert-Amyl Methyl Ether and tert-Amyl Alcohol," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 40, no. 3, pp. 712–718, 1995, doi: 10.1021/je00019a039.
- [37] R. C. Everson and W. Jansen, "Isobaric vapor-liquid equilibria of binary and ternary mixtures of heavy ethers, isoamylenes, and alcohols. 2. Tertiary amyl ethyl ether, 2-methyl-1-butene, and ethanol," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 46, no. 2, pp. 247–250, 2001, doi: 10.1021/je000053w.
- [38] A. Heine, K. Fischer, and J. Gmehling, "Various thermodynamic properties for binary systems with tertiary ethers," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 44, no. 3, pp. 373–378, 1999, doi: 10.1021/je980203r.
- [39] "The Arrhenius Law - Pre-exponential Factors."
[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Kinetics/06%3A_Modeling_Reaction_Kinetics/6.02%3A_Temperature_Dependence_of_Reaction_Rates/6.2.03%3A_The_Arr](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Kinetics/06%3A_Modeling_Reaction_Kinetics/6.02%3A_Temperature_Dependence_of_Reaction_Rates/6.2.03%3A_The_Arr).
- [40] V. M. T. M. Silva and A. E. Rodrigues, "Kinetic studies in a batch reactor using ion exchange resin catalysts for oxygenates production: Role of mass transfer mechanisms," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 2, pp. 316–331, 2006, doi: 10.1016/j.ces.2005.07.017.
- [41] O. Boonthamtirawuti, W. Kiatkittipong, A. Arpornwichanop, P. Prasertthadam, and S. Assabumrungrat, "Kinetics of liquid phase synthesis of tert-amyl ethyl ether from tert-amyl alcohol and ethanol over Amberlyst 16," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 15, no. 4, pp. 451–457, 2009, doi: 10.1016/j.jiec.2006.11.001.

- [42] A. O. I. Krause and K. I. Keskinen, "Etherification," *Handb. Heterog. Catal.*, pp. 2864–2881, 2008, doi: 10.1002/9783527610044.hetcac0145.
- [43] A. O. K. Liisa K. Rihko, Paivi K. Kiviranta-Paakkonen, "Kinetic Model for the Etherification of Isoamylenes with Methanol," no. 1996, pp. 614–621, 1997.
- [44] S. U. Monica Quiroga, Maria Rosa Capeletti, Nora Figoli, "Catalyst deactivation by acetonitrile in MTBE synthesis," vol. 177, pp. 37–42, 1999.
- [45] D. Varisli and T. Dogu, "Simultaneous production of tert-amyl ethyl ether and tert-amyl alcohol from isoamylene-ethanol-water mixtures in a batch-reactive distillation column," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 14, pp. 5227–5232, 2005, doi: 10.1021/ie049241w.
- [46] F. Aiouache and S. Goto, "Reactive distillation-pervaporation hybrid column for tert-amyl alcohol etherification with ethanol," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 12, pp. 2465–2477, 2003, doi: 10.1016/S0009-2509(03)00116-7.
- [47] F. Cunill, M. Vila, J. F. Izquierdo, M. Iborra, and J. Tejero, "Effect of Water Presence on Methyl tert-Butyl Ether and Ethyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Syntheses," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, no. 3, pp. 564–569, 1993, doi: 10.1021/ie00015a020.
- [48] F. Cunill, M. Vila, J. F. Izquierdo, and J. Tejero, "Effect of Water Presence on Methyl tert-Butyl Ether and Ethyl tert-Butyl Ether Liquid-Phase Syntheses," pp. 564–569, 1993.
- [49] J. A. Linnekoski, A. O. I. Krause, and L. K. Struckmann, "Etherification and hydration of isoamylenes with ion exchange resin," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 170, no. 1, pp. 117–126, 1998, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00040-4.
- [50] A. Technology, *Aspen Physical Property Methods*. 2013.
- [51] V. J. Cruz *et al.*, "Kinetic modelling of the liquid-phase dimerization of isoamylenes on Amberlyst 35," *React. Funct. Polym.*, vol. 67, no. 3, pp. 210–224, 2007, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.003.
- [52] C. J. Stehman, W. Percival, and C. Whitmore, "Hydrocarbons XI. Synthesis of Nineteen Decenes," vol. 300, no. 8, pp. 4163–4165, 1950.
- [53] N. C. C. F.C. Whitmore, W.S Ropp, "The Dimerization of Triptene with Sulfuric Acid'," no. 11, pp. 1–5, 1950.
- [54] S. L. A. Smirnov V. V., Pavlov S. Yu., Groshkov, V., "No Title," 1976.
- [55] K. I. Dolejšek Z., Grubner O., Hala E., Hanus V., "The purification and analyses of isoprene: II," *Chem. Prum*, 1961.
- [56] L. R. D. Verrazzi A., Kikic I., Garbers P., Barreau A., "Vapor-Liquid Equilibrium in Binary Systems Ethanol + C4 and C5 Hydrocarbons," *J. Chem. Eng. Data*, 1998.
- [57] C. T. HS Lai, YF Lin, "Isobaric (vapor+ liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol+ water+ 1, 3-propanediol) and three constituent binary systems at P= 101.3 kPa," *Chem. Thermodyn.*, 2014.
- [58] O. Kamihama N., Matsuda H., Kurihara K., Tochigi K., "Isobaric vapor–liquid equilibria for ethanol+ water+ ethylene glycol and its constituent three binary systems," *Chem. Eng. Data*, 2012.
- [59] J. Abu Al-Rub F. A., Banat F.A., "Vapor-liquid equilibrium of ethanol-water system in the presence of molecular sieves."
- [60] Y. N. M. Stabnikov V. N., Protsyuk T. B., "No Title," 1979.
- [61] Vrevskii, M. S. Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va, Chast Khim., "No Title," 1910.
- [62] M. Z. Wrewsky, "Composition and vapor pressure of binary mixtures," *Phys. Chem. Stoichiom.*, 1913.
- [63] A. V. Z. F. K. Nikolskaya, "Nikolskaya, A. V. Zh. Fiz. Khim.," 1946.
- [64] C. A. Herraiz J., Shen, S., "No Title," *Chem. Eng. Data*, 1998.
- [65] Dobson, "The Partial Pressures of Aqueous Ethyl Alcohol," *J. Chem. Soc. Trans.*, 1925.
- [66] P. Voutsas, E. C., Pamouktsis C., Argyris D., "No Title," *G. D. Fluid Phase Equilib.*, 2011.
- [67] K. Kurihara K., Minoura T., Takeda K., "Isothermal Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Ethanol + Water, Methanol + Water, and Ethanol + Water," *Chem. Eng. Data*, 1995.
- [68] R. Narasigadu C., Naidoo P., Coquelet C., Richon D., "A novel static analytical apparatus for phase equilibrium measurements," *D. Fluid Phase Equilib.*, 2013.
- [69] N. Ogorodnikov S. K., Kogan V. B., "Separation of C5 Hydrocarbons by Azeotropic and Extractive Rectification.I. Prop. of Binary Systems Formed by C5 Hydrocarbons," *M. S. Zh. Prikl. Khim.*
- [70] W. Sinor J. E., "Vapor-Liquid Equilibria at Atmospheric Pressure. Systems Containing Ethyl Alcohol, n-Hexane, Benzene, and Methylcyclopentane," *J. H. J. Chem. Eng. Data*, 1960.
- [71] S. O'Shea S. J., "No Title," *Chem. Thermodyn.*, 1986.
- [72] R. Diaz Pena, M.; Cheda, "Liquid-vapor equilibrium: I. The systems benzene + cyclohexane at 70C and ethanol +

- n-hexane at 50C.," *D. An. Quim.*, 1970.
- [73] S. Kudryavtseva L. S., "Liquid-vapor equilibrium in the systems acetone-hexane and hexane-ethyl alcohol at 35, 45, and 55 deg. and 760 mm of Hg.," *M. P. Zh. Prikl. Khim.*, 1963.
- [74] V. P. . M. Kozhenkov, A. V.; Kononov, "No Title," 1980.
- [75] "Fischer K., Park S.-J.," *Gmehling, J. ELDATA Int. Electron. J. Physico-Chemical Data*, 1996.
- [76] A. Ouni T., Uusi-Kyyny P., Pokki J. -P., "Isothermal Vapor Liquid Equilibrium for Binary 2-Methylpropene - C1-C4 Alcohol-Systems," *Chem. Eng. Data*, 2004.
- [77] Y. B. H. G. Wang H., "Measurement of Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium Data for the System of Ether-Alcohol-Water," 2002.
- [78] W. H. Yang B., "Vapor-Liquid Equilibrium for Mixtures of Water, Alcohols, and Ethers," *Chem. Eng. Data*, 2002.
- [79] L. Kammerer K., Schnabel S., Silkenbaumer D., "Vapor-Liquid Equilibria of Binary Mixtures Containing an Alcohol and a Branched Ether. Experimental Results and Modeling.," *Fluid Phase Equilib.*, 1999.
- [80] S. Quitain A. T., Goto, "Liquid-Liquid Equilibria of Ternary ETBE-EtOH-H₂O and Quaternary ETBE-EtOH-H₂O-TBA Mixtures," *Can. J. Chem. Eng.*, 1998.
- [81] S. Rarey J., Horstman, "Vapor-Liquid Equilibria and Vapor Pressure Data for the Systems Ethyl tert-Butyl Ether + Ethanol and Ethyl tert-Butyl Ether + Water," *Gmehling, J. J. Chem. Eng. Data*, 1999.
- [82] K. Kireev V. A., "Boiling Points and the Vapor Composition of the System Ethyl Alcohol and Ether," *Prikl. Khim. (Leningrad)*, 1934.
- [83] I. N. K. K. Z. Nagai J., "Studies on volatility of fuels containing ethyl alcohol, III. Total & partial vp of mixtures of ethyl alcohol & cyclohexane," 1935.
- [84] F. Andreeva N. G., Komarova L. F., Garber Yu. N., "Liquid-liquid and liquid-vapor equilibria in the system water + tertiary amyl alcohol + butyl alcohol," *I. V. J. Appl. Chem. USSR (Engl. Transl.)*, 1976.
- [85] A. Laakkonen M., Pokki, J. -P., Uusi-Kyyny P., "Vapour liquid equilibrium for the 1-butene + methanol, + ethanol, + 2-propanol, + 2-butanol and + 2-methyl-2-propanol systems at 326 K," *Fluid Phase Equilib.*, 2003.
- [86] T. Campbell S. W., Wilsak, R. A., "(Vapor + liquid) equilibrium behavior of (n-pentane + ethanol) at 372.7, 397.7, and 422.6 K," *G. J. Chem. Thermodyn.*, 1987.
- [87] K. Seo J., Lee, J., "Isothermal vapor-liquid equilibria for ethanol and n-pentane system at the near critical region," *H. Fluid Phase Equilib.*, 2000.
- [88] T. Lindberg G. W., "Effect of organic and inorganic salts on relative volatility of nonaqueous systems," *Chem. Eng. Data*, 1971.
- [89] A. Sundberg A. T., Laavi H., Kim Y., Uusi-Kyyny P., Pokki J. -P., "No Title," *V. J. Chem. Eng. Data*, 2012.
- [90] T. Wolfe D., Kay W. B., "Phase Equilibria in the-Pentane + Pent-1-ene Syst. 2. Dew and Bubble Points points.," *A. S. J. Chem. Eng. Data*, 1983.
- [91] E.-N. Rice P., "Isothermal vapor-liquid equilibrium data for the systems n-pentane with n- hexane, n-octane and n-decane," *A. Fluid Phase Equilib.*, 1995.
- [92] R. S. M. B. B.-G. Abdulagatov I.M., "Viscosity of N-Pentane, N-Heptane and Their Mixtures within the Temperature Range from 298K up to Critical Points at the Saturation Vapor Pressure," *Phys. Chem. Stoichiom.*, 1996.
- [93] N. M. S. Z. P. Burova G. V., Kogan V. B., "Liquid-vapor equilibria in ternary systems consisting of c(5) hydrocarbons and separating agents, at elevated temperatures under pressure," *Khim. (Leningrad)*, 1965.
- [94] V. Cummings L. W. T., Stones F. W., "High-Pressure Rectification II. N-Pentane-N-Heptane System," *M. A. Ind. Eng. Chem.*, 1933.
- [95] R. Leu A. D., "Vapor-Liquid Equilibrium for Four Binary Systems," *D. B. J. Chem. Eng. Data*, 1999.
- [96] W. R. Kretschmer C. B., "The solubility of propane and the butanes in ethanol," *J. Am. Chem. Soc.*, 1951.
- [97] U. A. Holderbaum T., "Vapor-liquid equilibria for the system butane/ethanol at 25.3, 50.6 and 72.5 degree Celsius," *Gmehling, J. Fluid Phase Equilib.*, 1991.
- [98] H. Machida H., Matsumura K., "High pressure vapor-liquid equilibria measurements and modeling of butane/ethanol system and isobutane/ethanol system," *H. Fluid Phase Equilib.*, 2014.
- [99] T. Gomez-Nieto M., "Vapor-liquid equilibrium measurements for the propane + ethanol system at elevated pressures," *G. AIChE J.*, 1978.
- [100] K. Horioe H., Tanimoto T., Yamamoto I., "Phase equilibrium study for the separation of ethanol-water solution using subcritical and supercritical hydrocarbon solvent extraction," *Fluid Phase Equilib.*, 1993.

- [101] Y. Joung S. N., Shin H. Y., Kim H. S., "High-Pressure Vapor-Liquid Equilibrium Data and Modeling of Propane + Methanol and Propane + Ethanol Systems," *Fluid Phase Equilib.*, 2004.
- [102] K. Van Ness H. C., Soczek C. A., "Thermodynamic excess properties for ethanol - n-heptane," *N. K. J. Chem. Eng. Data*, 1967.
- [103] N. Katz K., "Vapor-liquid equilibria for ethyl alcohol - n-heptane at low pressure," *M. Ind. Eng. Chem.*, 1956.
- [104] H. Wang Q., Chen G., "No Title," *J. Fuel Chem. Technol.*, 1990.
- [105] J. Linek, "Isobaric vapor-liquid equilibria in six binary systems containing hexane + a pentanol isomer at 27, 53, and 93 kPa," *Wichterle, I. ELDATA Int. Electron. J. Physico-Chemical Data*, 1995.
- [106] C. Rhodes J. M., Bhethanabotla V. R., "No Title," *S. W. J. Chem. Eng. Data*, 1997.
- [107] W. Wolfova J., Linek, J., "Vapor-liquid equilibria in the heptane - 3-pentanol and heptane - 2-methyl-2-butanol systems at constant temperature," *I. Fluid Phase Equilib.*, 1990.
- [108] W. P. Moeller, S. W. Englund, T. K. Tsui, and D. F. Othmer, "Compositions of Vapors from Boiling Solutions - Equilibria under Pressure of Systems: Ethyl Ether-Ethyl Alcohol and Ethyl Ether-Water-Ethyl Alcohol," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 43, no. 3, pp. 711-717, 1951, doi: 10.1021/ie50495a039.
- [109] E. Borisova I. A., "No Title," 1982.
- [110] V. Gomis, A. Font, R. Pedraza, and M. D. Saquete, "Isobaric vapor-liquid and vapor-liquid-liquid equilibrium data for the water-ethanol-hexane system," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 259, no. 1 SPEC. ISS., pp. 66-70, 2007, doi: 10.1016/j.fluid.2007.04.011.
- [111] S. J. J. Villamanan R. M., Vega-Maza D., Chamorro C. R., Villamanan Olfos M. A., "Thermodynamics of fuels with a biosynthetic component (III): Vapor liquid equilibrium data for the ternary mixture ethyl 1, 1-dimethylethyl ether, n-heptane and 1-hexene at T = 313.15K," *Fluid Phase Equilib.*, 2008.
- [112] K. L. S. Pavlova S. P., Pavlov S. Yu., Serafimov L. A., "No Title," *Prom-st Sint. Kauch*, 1966.
- [113] T. H. S. Black C., Joris G. G., "The Solubility of Water in Hydrocarbons," *J. Chem. Phys*, 1948.
- [114] McAuliffe C., "Solubility in Water of Paraffin, Cycloparaffin, Olefin, Acetylene, Cycloolefin, and Aromatic Hydrocarbons," *J. Phys. Chem.*, 1966.
- [115] L. B. C.-Y. Polak J., "Mutual solubilities of hydrocarbons and water at 0 and 25 C," *Can. J. Chem.*, 1973.
- [116] Price L. C., "No Title," *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull*, 1976.
- [117] T. B. Chapoy A., Haghighi H., "Development of a Henry's constant correlation and solubility measurements of n-pentane, i-pentane, cyclopentane, n-hexane, and toluene in water," *J. Chem. Thermodyn*, 2008.
- [118] Abramov A. A., "Estimating of the interaction energy between water and organic solvents," *Zh. Fiz. Khim*, 1995.
- [119] M. P. Domanska U., Lachwa J., "Phase Equil. and Vol. Prop. in Binary Mixt. Cont. Branched Chain Ethers (Methyl 1,1-Dimethylethyl Ether or Ethyl 1,1-Dimethylethyl Ether or Methyl 1,1-Dimethylpropyl Ether or Ethyl 1,1-Dimethylpropyl)," *J. Chem. Eng. Data*, 1999.
- [120] A.-K. J. A. Fandary M. S. H., Aljima, A. S., "Liquid-Liquid Equilibria for the System Water + Ethanol + Ethyl tert-Butyl Ether," *J. Chem. Eng. Data*, 1999.
- [121] B. R. Ginnings P. M., "Aqueous Solubilities of the Isomeric Pentanols," *J. Am. Chem. Soc.*, 1937.
- [122] L. A. S. C. Hyde A. J., Langbridge D. M., "Soap + Water + Amphiphile Systems," *Discuss. Faraday Soc*, 1954.
- [123] I. L. Krupatkin, "Krupatkin, I. L.," *Zh. Obs. Khim.*, 1955.
- [124] A.-M. Fahim M. A., "Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary System Water + Acetic Acid + 2-Methyl-2-butanol," *S. A. J. Chem. Eng. Data*, 1996.
- [125] C. L.-J. J. Chiou D.-R., "Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Water + 2-Methyl-2-butanol + Diethylene Glycol Monobutyl Ether," *Chem. Eng. Data*, 2001.
- [126] H. Park S.-J., Han K. J., "No Title," *S. Fluid Phase Equilib.*, 2007.
- [127] L. Pierotti R. A., "No Title," 1972.
- [128] P. Guseva A. N., "Isothermal cross sections of the systems cyclanes + water," 1964.
- [129] L. McBain J. W., "The solubilization of four typical hydrocarbons in aqueous solution by three typical detergents," *K. J. J. Phys. Colloid Chem.*, 1951.
- [130] J. H. McCants J. F., Jones, "Ternary solubility data for systems involving 1-propanol and water," *Ind. Eng. Chem.*, 1953.
- [131] M. Jones J. H., "Ternary solubility data. 1-butanol-methyl 1-butyl ketone-water, 1-butyraldehyde-ethyl acetate-water, 1-hexane-methyl ethyl ketone-water.," *J. F. Ind. Eng. Chem.*, 1954.
- [132] M. J. J. Kudchadker A. P., "Solubility of hexane in water," 1961.

- [133] M. D. C. Leinonen P. J., "Multicomponent solubility of hydrocarbons in water," *J. Chem. Eng.*, 1973.
- [134] N. Budantseva L. S., Lesteva, T. M., "No Title," 1976.
- [135] S. S. I. Wagner G., "Liquid - Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate + Water + Hydrocarbon Mixtures. 3. Effect of Temperature," *J. Chem. Eng. Data*, 1995.
- [136] A. O. I. Juha A. Linnekoski, Kiviranta-Pääkkönen, Päivi Krause, "Simultaneous isomerization and etherification of isoamylenes with methanol," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 26, no. 4, pp. 479–489, 1999, doi: 10.1002/ceat.200390072.
- [137] M. H. A. Delion, B. Torck, "Hydration of Isopentenes in an Acetone Environment Over Ion Exchange Resin: Thermodynamic and Kinetic Analysis," *J. Catal.*, vol. 187, pp. 177–187, 1987.
- [138] J. C. González and J. R. Fair, "Preparation of Tertiary Amyl Alcohol in a Reactive Distillation Column. 1. Reaction Kinetics, Chemical Equilibrium, and Mass-Transfer Issues," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 9, pp. 3833–3844, 1997, doi: 10.1021/ie960749b.
- [139] Octave Levenspiel, *Μηχανική Χημικών Διεργασιών*, 3rd ed. 2011.
- [140] "AspenTech- Customizing RadFrac Convergence- Advanced Distillation with Aspen Plus," 2002. .
- [141] V. Fuangfoo S., Kersting M., "No Title," *Chem. Eng. Data*, 1999.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΔΙΥΛΙΣΤΗΡΙΟΥ ΕΛΠΕ

20/05/2020

Πίνακας Ι.1:(α) Ισοζύγιο Μάζας (β) λειτουργικά δεδομένα για τη μονάδα παραγωγής ΤΑΕΕ σύμφωνα με δεδομένα πεδίου του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ για τις 20/05/2020

(α)

(β)

Ρεύμα	106-LLCN	202-FRESH ETOH FEED	204-RC FEED	205-ETHER PRODUCT	206-RD OVHD TO FINISH REACTOR	210-C5 RAFFINATE TO STORAGE
Φάση	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
Συστατικά						
C1	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.01	0	0.01	0.00	0.01	0.01
NC3	0.03	0	0.02	0.00	0.04	0.03
12C4==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
13C4==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
CIS2C4=	1.38	0	1.20	0.00	2.21	2.27
T2C4=	1.60	0	1.40	0.00	2.59	2.63
C4 olefins	2.98	0.00	2.60	0.00	4.80	
1C4=	0.20	0	0.17	0.00	0.31	0.30
IC4=	0.11	0	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.08	0	0.07	0.00	0.13	0.12
NC4	0.51	0	0.45	0.00	0.83	0.84
2M1B=	5.42	0	0.94	0.12	1.44	0.45
2M2B=	16.25	0	10.52	0.55	7.40	5.34
3M1B=	0.61	0	0.53	0.00	0.97	1.06
3M12B==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2M1.3B==	0.01	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C13P==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
T13P==	0.01	0	0.00	0.00	0.00	0.00
CYC-C5==	0.01	0	0.01	0.00	0.00	0.00
1.4P==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C5 dienes	0.03	0	0.01	0.00	0.00	
1-C5=	1.18	0	1.01	0.00	1.86	2.04
CIS-2C5=	3.28	0	2.85	0.02	5.28	5.67
T-2C5=	8.44	0	7.36	0.01	13.81	14.94
2.2DMC3	0.01	0	0.00	0.00	0.01	0.01
CYC-C5=	1.05	0	0.91	0.27	1.52	1.51
CYC-C5	3.27	0	2.54	4.73	0.33	0.25
IC5	29.46	0	25.71	0.00	47.43	50.81

ΜΕΤΡΗΤΙΚΟ	ΕΝΔΕΙΞΗ
T ~ °C	
P ~ barg	
F ~ tn/h	
PR	
PI49021.PV	4.60
TIC49013.pv	52.1
TI49136.PV	52.2
TI49137.PV	58.9
TI49138.PV	62.6
TI49139.PV	66.1
TI49135.PV	66.8
RD	
PIC49034B.PV	3.20
PI49024.PV	3.55
PDI49302.pv	0.02
PDI49027.pv	0.10
TI49155.PV	74.9
T bed 3	80.9
T bed 2	81.4
T bed 1	82.4
TI49154.PV	83.4
TI49146.pv	87.0
TI49147.pv	99.4
TIC49148.pv	102.5
TIC49149.pv	109.5
TIC49014.PV	115.4
TI49150.pv	117.8
TI49189.pv	135.4
TI49143.PV	133.6
FIC49035	57.8
FIC49036.pv	49.2
TI49135.pv	66.8

NCS	3.70	0	3.22	0.00	6.17	6.59
2.3DM1B=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2.3DM2B=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2M1P=	0.79	0	0.25	0.53	0.00	0.00
2M2P=	1.82	0	1.40	2.95	0.00	0.00
CIS3M2P=	0.71	0	0.50	1.00	0.00	0.00
T-3M2P=	0.91	0	0.79	1.64	0.00	0.00
2E1B=	0.15	0	0.03	0.07	0.00	0.00
Reactive C6's	4.38	0.00	2.97	6.19	0.00	
1MCYCLC5=	0.35	0	0.25	0.54	0.00	0.00
1-C6=	0.05	0	0.07	0.12	0.00	0.00
3M1P=	0.13	0	0.11	0.20	0.00	0.00
3MCYCLC5=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
4M1P=	0.14	0	0.12	0.23	0.00	0.00
4M2TP=	0.01	0	0.01	0.02	0.00	0.00
C2C6=	0.35	0	0.30	0.62	0.00	0.00
C3C6=	0.09	0	0.08	0.16	0.00	0.00
CYCLC6=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
T2C6=	0.89	0	0.76	1.58	0.00	0.00
T3C6=	0.38	0	0.32	0.65	0.00	0.00
33DM1B=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
3M12P==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C6 olefins	2.39	0	2.02	4.12	0.00	0.00
22DMC4	0.07	0	0.06	0.11	0.02	0.01
23DMC4	0.15	0	0.14	0.36	0.00	0.00
3MC5	4.47	0	3.81	8.01	0.00	0.00
MCYCLC5	0.52	0	0.49	0.93	0.00	0.00
CYCLC6	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2MC5	10.13	0	8.58	18.18	0.01	0.00
BENZENE	0.34	0	0.30	0.56	0.00	0.00
NC6	0.68	0	0.59	1.20	0.00	0.00
C6's	15.68	0	13.38	28.15	0.03	0.00
24DM1C5=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
33DM1C5=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
34DM1C5=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C7/C7+	0.23	0	0.37	0.73	0.00	0.00
ETOH	0.00	99.3	8.75	0.23	7.59	1.26
ETBE	0.00	0	0.20	0.45	0.00	0.01
TAE	0.00	0	10.86	48.29	0.01	3.14
THEE	0.00	0	1.16	2.71	0.04	0.01
DEE	0.00	0	0.00	0.00	0.19	0.00
TAA	0.00	0	0.64	1.42	0.00	0.60
WATER	0.00	0.7	-	-	-	-
DIA	0.00	0	0.00	0	0	0
Σύνολο %κ.β	99.98	100.00	99.86	99.19	100.20	99.90
Σύνολο kg/h	39740	6740	42700	22400.00	26300.00	22228.25

TIC49015.PV	46.6
TI49134.PV	106.5
TI49133.PV	23.9
FR	
PI49032.PV	6.17
PDI49033A.PV	-0.02
PDI49033B.PV	-0.01
TI49159.PV	48.07
TI49160.PV	49.03
TI49161.PV	49.43
TI49162.PV	49.92
TI49163.PV	49.44
TI49157.PV	49.29
ETOH EXTR	
TI49158.PV	43.4
PI49060.PV	4.8
PIC49037.PV	6.0
PDI49036.PV	-0.03
TI49166.PV	46.7
TI49170.PV	47.4
TI49168.PV	48.3
ETOH FR	
PI49039.PV	0.63
PI49040.PV	1.07
TI49169.PV	78.4
TI49171.PV	90.8
TIC49018.PV	100.3
TI49177.PV	110.7
FIC49048.pv	9.5
FIC49048.pv	9.5

17/06/2020

Πίνακας 1.2:(α) Ισοζύγιο Μάζας (β) λειτουργικά δεδομένα για τη μονάδα παραγωγής ΤΑΕΕ σύμφωνα με δεδομένα πεδίου του διυλιστηρίου ΕΛΠΕ για τις 17/06/2020

(α)

(β)

Ρεύμα	106-LLCN	202-FRESH ETOH FEED	204-RC FEED	205-ETHER PRODUCT	206-RD OVHD TO FINISH REACTOR	210-C5 RAFFINATE TO STORAGE
Φάση	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID	LIQUID
Συστατικά						
C1	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C2	0.01	0	0.01	0.00	0.01	0.01
NC3	0.02	0	0.02	0.00	0.04	0.04
12C4==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
13C4==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
CIS2C4=	1.26	0	1.11	0.00	2.02	2.08
T2C4=	1.37	0	1.22	0.00	2.23	2.29
C4 olefins	2.63	0.00	2.33	0.00	4.25	4.37
1C4=	0.17	0	0.15	0.00	0.27	0.27
IC4=	0.10	0	0.00	0.00	0.00	0.00
IC4	0.07	0	0.06	0.00	0.11	0.13
NC4	0.43	0	0.38	0.00	0.70	0.77
2M1B=	5.68	0	0.95	0.13	1.55	0.58
2M2B=	16.31	0	10.31	0.59	7.92	6.65
3M1B=	0.67	0	0.58	0.00	1.07	1.08
3M12B==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2M1.3B==	0.01	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C13P==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
T13P==	0.01	0	0.00	0.00	0.00	0.00
CYC-C5==	0.01	0	0.01	0.00	0.00	0.00
1.4P==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C5 dienes	0.03	0	0.01	0.00	0.00	0.00
1-C5=	1.24	0	1.07	0.00	2.00	2.01
CIS-2C5=	3.34	0	2.91	0.02	5.47	5.37
T-2C5=	8.40	0	7.32	0.03	14.02	13.65
2.2DMC3	1.06	0	0.00	0.00	0.01	0.01
CYC-C5=	1.06	0	0.93	0.26	1.49	1.51
CYC-C5	3.32	0	2.56	4.78	0.26	0.45
IC5	29.35	0	25.61	0.08	48.06	51.03
NC5	3.62	0	3.17	0.01	6.19	6.40
2.3DM1B=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00

ΜΕΤΡΗΤΙΚΟ T ~ °C P ~ barg F ~ tn/h	ΕΝΔΕΙΞΗ
PR	
PI49021.PV (barg)	4.64
TIC49013.pv (°C)	51.9
TI49136.PV	52.0
TI49137.PV	60.4
TI49138.PV	64.1
TI49139.PV	66.9
TI49135.PV	67.4
RD	
PIC49034B.PV	3.2
PI49024.PV	3.6
PDI49302.pv	0.019
PDI49027.pv	0.090
TI49155.PV	75.1
T bed 3	81.0
T bed 2	81.4
T bed 1	82.5
TI49154.PV	83.3
TI49146.pv	87.5
TI49147.pv	99.6
TIC49148.pv	102.5
TIC49149.pv	109.5
TIC49014.PV	115.4
TI49150.pv	117.4
TI49189.pv	134.8
TI49143.PV	133.0
FIC49035	57.8
FIC49036.pv	51.5
TI49135.pv	67.36
TIC49015.PV	45.3
TI49134.PV	107.5

2.3DM2B=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2M1P=	0.83	0	0.24	0.51	0.00	0.00
2M2P=	1.78	0	1.36	2.87	0.00	0.00
CIS3M2P=	0.72	0	0.49	1.01	0.00	0.00
T-3M2P=	0.91	0	0.79	1.64	0.00	0.00
2E1B=	0.16	0	0.03	0.07	0.00	0.00
Reactive C6's	4.40	0.00	2.91	6.10	0.00	0.00
1MCYCLC5=	0.33	0	0.25	0.52	0.00	0.00
1-C6=	0.05	0	0.07	0.14	0.00	0.00
3M1P=	0.15	0	0.12	0.24	0.00	0.01
3MCYCLC5=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
4M1P=	0.15	0	0.13	0.25	0.00	0.00
4M2TP=	0.01	0	0.01	0.01	0.00	0.00
C2C6=	0.35	0	0.30	0.62	0.00	0.00
C3C6=	0.09	0	0.08	0.16	0.00	0.00
CYCLC6=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
T2C6=	0.88	0	0.76	1.55	0.00	0.00
T3C6=	0.38	0	0.32	0.65	0.00	0.00
33DM1B=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
3M12P==	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C6 olefins	2.39	0	2.04	4.14	0.00	0.00
22DMC4	0.07	0	0.06	0.11	0.01	0.04
23DMC4	0.16	0	0.16	0.40	0.00	0.01
3MC5	4.52	0	3.86	8.15	0.00	0.00
MCYCLC5	0.52	0	0.48	0.93	0.00	0.00
CYCLC6	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
2MC5	10.29	0	8.76	18.60	0.01	0.04
BENZENE	0.32	0	0.28	0.57	0.00	0.00
NC6	15.88	0	13.60	28.76	0.02	0.00
C6's	0.66	0	0.57	1.17	0.00	0.00
24DM1C5=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
33DM1C5=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
34DM1C5=	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00
C7/C7+	0.22	0	0.38	0.74	0.00	0.00
ETOH	0.00	99.3	7.57	0.20	6.58	0.44
ETBE	0.00	0	0.26	0.56	0.00	0.02
TAE	0.00	0	12.23	47.54	0.01	4.24
THEE	0.00	0	1.37	2.74	0.01	0.01
DEE	0.00	0	0.00	0.00	0.19	0.00
TAA	0.00	0	0.56	1.30	0.00	0.78
WATER	0.00	0.7	0.00	-	-	-
DIA	0.00	0	0.00	0	0	0
Σύνολο %κ.β	101.06	100.00	99.86	99.15	100.23	99.92
Σύνολο kg/h	39670	6400	42300	22335.43	26153.11	21893.76

TI49133.PV	24.1
FR	
PI49032.PV	6.15
PDI49033A.PV	-0.02
PDI49033B.PV	-0.01
TI49159.PV	46.07
TI49160.PV	47.25
TI49161.PV	47.95
TI49162.PV	48.87
TI49163.PV	48.30
TI49157.PV	48.07
ETOH EXTR	
TI49158.PV	38.2
PI49060.PV	4.8
PIC49037.PV	6.0
PDI49036.PV	-0.03
TI49166.PV	41.8
TI49170.PV	44.3
TI49168.PV	45.5
ETOH FR	
PI49039.PV	0.63
PI49040.PV	1.03
TI49169.PV	75.3
TI49171.PV	90.6
TIC49018.PV	99.8
TI49177.PV	109.5
FIC49048.pv	9.4

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ANTOINE

Πίνακας ΙΙ.1: Συντελεστές Cij εκτεταμένης εξίσωσης Antoine, σύμφωνα με την εξίσωση DIPPR 101

Συστατικά	T μονάδες	P ^s Μονάδες	C _{1i}	C _{2i}	C _{3i}	C _{4i}	C _{5i}	C _{6i}	C _{7i}	C _{8i}	C _{9i}
1-C4=	K	bar	40.29853353	-4019.2	0	0	-4.5229	4.88E-17	6	87.8	419.5
2M1P=	C	bar	73.14207454	-6149.1	0	0	-9.5861	8.50E-06	2	137.42	505
CIS3M2P=	K	bar	61.1038352	-5812.4	0	0	-7.689	6.02E-06	2	138.31	515
2.3DM1B=	K	bar	46.25349523	-5139.1	0	0	-5.2839	2.36E-17	6	115.89	501
2M2P=	C	bar	62.65907454	-5925.9	0	0	-7.8673	5.42E-06	2	138.07	514
CYC-C5=	K	bar	56.43907454	-5187.5	0	0	-7.0785	6.82E-06	2	138.13	507
CIS-2C5=	C	bar	39.65807454	-4616.5	0	0	-4.3069	2.35E-17	6	-151.4	201.85
T-2C5=	C	bar	66.04707454	-5413.2	0	0	-8.6036	9.16E-06	2	-140.26	201.05
CYC-C5	C	bar	54.82807454	-5198.5	0	0	-6.8103	6.19E-06	2	179.28	511.7
IC5	C	bar	59.79550018	-4976	0	0	-7.7169	8.73E-06	2	113.25	460.4
NC5	C	bar	67.22807454	-5420.3	0	0	-8.8253	9.62E-06	2	143.42	469.7
NC3	C	bar	47.56507454	-3492.6	0	0	-6.0669	1.09E-05	2	-187.68	96.68
13B==	C	bar	64.05907454	-4621.9	0	0	-8.5323	1.23E-05	2	-108.9	151.85
CIS2B=	C	bar	61.02807454	-4691.2	0	0	-7.9776	1.04E-05	2	-138.89	162.35
T2C4=	C	bar	60.19107454	-4563.1	0	0	-7.9053	1.13E-05	2	-105.53	155.45
IC4=	C	bar	66.49707454	-4634.1	0	0	-8.9575	1.34E-05	2	-140.34	144.75
IC4	C	bar	96.91707454	-5039.9	0	0	-15.012	0.022725	1	-159.61	134.65
NC4	C	bar	54.83007454	-4363.2	0	0	-7.046	9.45E-06	2	-138.29	151.97
2M1B=	C	bar	81.61807454	-5525.4	0	0	-11.852	0.014205	1	-137.57	191.85
2M2B=	C	bar	72.41407454	-5640.5	0	0	-9.6453	1.11E-05	2	-133.76	196.85
3M1B=	C	bar	63.34207454	-4961.7	0	0	-8.3216	1.01E-05	2	-168.49	179.55
3M12B==	C	bar	55.06207454	-5213.4	0	0	-6.7693	4.81E-06	2	-113.62	216.85
2M1.3B==	C	bar	68.14307454	-5239.6	0	0	-9.4314	0.009585	1	-145.88	210.85
T13P==	C	bar	56.41307454	-5145.9	0	0	-7.2358	0.004937	1	-87.44	226.85
1.4P==	C	bar	48.04507454	-4721.5	0	0	-5.697	2.59E-06	2	-148.29	205.85
1-C5=	C	bar	35.48107454	-4289.5	0	0	-3.7345	2.54E-17	6	-165.13	191.65
22DMC3	C	bar	30.74307454	-3723.2	0	0	-3.1133	3.15E-17	6	-16.55	160.65
CYC-C5==	C	bar	11.14807454	-3246.6	0	0	-0.14244	5.06E-18	6	-85	233.85
2.3DM2B=	C	bar	46.30407454	-5512.8	0	0	-5.1975	1.03E-17	6	-74.23	254.85
T-3M2P=	C	bar	66.56407454	-6115.6	0	0	-8.4764	6.32E-06	2	-138.45	243.85
2E1B=	C	bar	41.53107454	-5144.6	0	0	-4.5172	1.15E-17	6	-131.54	237.85
1MCYCC5=	C	bar	41.21907454	-5286.9	0	0	-4.4509	1.09E-17	6	-126.53	268.85
1-C6=	C	bar	40.46407454	-5104.7	0	0	-4.3484	1.17E-17	6	-139.76	230.85
3M1P=	C	bar	74.01007454	-5906.5	0	0	-9.8547	1.04E-05	2	-152.95	221.85
3MCYCC5=	C	bar	41.08807454	-5120.3	0	0	-4.4554	1.33E-17	6	-158.15	252.85
4M1P=	C	bar	96.47707454	-6300.9	0	0	-14.283	0.016832	1	-153.64	222.85
4M2TP=	C	bar	70.38107454	-5982.8	0	0	-9.1711	8.15E-06	2	-140.8	227.85
C2C6=	C	bar	42.60307454	-5230.7	0	0	-4.6826	1.59E-17	6	-141.12	238.25
C3C6=	C	bar	68.50407454	-6052.5	0	0	-8.8452	7.62E-06	2	-137.82	235.85
CYCLC6=	C	bar	76.67107454	-6624.9	0	0	-10.059	8.26E-06	2	-103.48	287.25
T2C6=	C	bar	43.15907454	-5250.2	0	0	-4.7627	1.63E-17	6	-132.98	236.65
T3C6=	C	bar	68.66507454	-6092	0	0	-8.8555	7.58E-06	2	-113.42	235.85
33DM1B=	C	bar	53.32407454	-5163.6	0	0	-6.4223	4.72E-17	6	-115.2	206.85
22DMB	C	bar	81.68307454	-6085.2	0	0	-11.092	1.21E-05	2	-98.87	215.85
23DMB	C	bar	65.64807454	-5691.1	0	0	-8.501	8.03E-06	2	-127.96	226.85
3MC5	C	bar	45.57707454	-5239.7	0	0	-5.1592	2.17E-17	6	-162.9	231.45
MCYCLC5	C	bar	43.85507454	-5149.8	0	0	-5.0136	3.22E-06	2	-142.42	259.55
CYCLC6	C	bar	39.57407454	-5226.4	0	0	-4.2278	9.76E-18	6	6.54	280.65
2MP	C	bar	42.06607454	-5041.2	0	0	-4.6404	1.94E-17	6	-153.6	224.55
NC6	C	bar	93.13707454	-6995.5	0	0	-12.702	1.24E-05	2	-95.32	234.45
NC7	C	bar	76.31607454	-6996.4	0	0	-9.8802	7.21E-06	2	-90.58	267.05
ETOH	C	bar	61.79107454	-7122.3	0	0	-7.1424	2.89E-06	2	-114.1	240.85
ETBE	C	bar	52.67507454	-5820.2	0	0	-6.1343	2.14E-17	6	-93.95	236.25
TAEE	C	bar	47.54307454	-5880.2	0	0	-5.4353	2.67E-06	2	-83.15	272.85
THEE	C	bar	66.01007454	-7978.8	0	0	-7.7757	1.01E-17	6	-93.15	309.85
DEE	C	bar	125.3870745	-6954.3	0	0	-19.254	0.024508	1	-116.3	193.55
TAA	C	bar	104.2670745	-9860.1	0	0	-13.162	1.47E-17	6	-9	270.55
WATER	C	bar	62.13607454	-7258.2	0	0	-7.3037	4.17E-06	2	0.01	373.95
DIA	C	bar	64.62207454	-8191.9	0	0	-7.5708	7.20E-18	6	-64.82	342.85
BENZENE	C	bar	71.59407454	-6486.2	0	0	-9.2194	6.98E-06	2	5.53	288.9
C13P==	C	bar	65.50707454	-5460.5	0	0	-8.7812	0.0072383	1	-140.8	225.85

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ. ΕΙΔΙΚΕΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ (DIPPR)

Πίνακας ΙΙΙ.1: Ειδικές θερμότητες καθαρών συστατικών (~J/kg-K) συναρτήσει των θερμοκρασιών T=52.1 °C, T=59.45°C, T=66.8°C όπως υπολογίζονται από την εξίσωση DIPPR του Aspen

Cp (J/kg-K) Συστατικό	Cp (J/kg-K)			Cp (J/kg-K) Συστατικό	Cp (J/kg-K)		
	T=52.1 °C	T=59.45°C	T=66.8°C		T=52.1 °C	T=59.45°C	T=66.8°C
C1	96.39757	63.86725	33.78416	2E1B=	2334.114	2383.199	2433.138
C2	1855.281	701.4037	983.8416	1MCYCC5=	1926.124	1967.526	2009.076
NC3	3366.489	3648.85	4082.154	1-C6=	2300.218	2346.475	2393.672
13B==	2480.221	2533.065	2593.027	3M1P=	2396.678	2425.166	2454.533
CIS2B=	2408.83	2459.322	2516.916	3MCYCC5=	1929.654	1972.51	2015.58
T2C4=	2590.753	2652.384	2721.752	4M1P=	2223.585	2257.205	2292.521
1-C4=	2584.79	2641.272	2706.04	4M2TP=	2485.047	2515.243	2545.575
IC4=	2595.957	2667.905	2751.95	C2C6=	2191.987	2234.036	2276.915
IC4	2721.336	2803.259	2899.892	C3C6=	2227.226	2263.471	2300.884
NC4	2684.504	2745.581	2814.173	CYCLC6=	1993.002	2029.139	2064.777
2M1B=	2442.598	2484.606	2529.268	T2C6=	2279.454	2319.744	2360.791
2M2B=	2308.723	2340.631	2374.9	T3C6=	2335.742	2371.582	2408.612
3M1B=	2497.69	2537.449	2580.257	33DM1B=	2288.636	2312.826	2337.049
3M12B==	2403.66	2443.732	2484.63	22DMB	2371.507	2404.664	2438.945
2M1,3B==	2394.537	2439.167	2485.199	23DMB	2354.526	2398.575	2442.98
T13P==	2444.6	2489.86	2534.636	3MC5	2383.85	2420.741	2458.222
1,4P==	2449.023	2495.854	2544.072	MCYCLC5	2037.279	2071.819	2107.05
1-C5=	2384.834	2434.348	2485.49	CYCLC6	2006.578	2043.541	2080.739
CIS-2C5=	2233.101	2274.921	2318.031	2MP	2382.132	2426.528	2471.84
T-2C5=	2379.165	2415.176	2453.404	NC6	2449.526	2492.666	2535.981
22DMC3	2549.358	2604.917	2663.324	NC7	2383.847	2422.966	2462.03
CYC-C5=	1990.714	2031.843	2072.73	ETOH	2828.867	2899.546	2974.524
CYC-C5	2016.319	2059.395	2101.4	ETBE	2240.549	2279.236	2317.759
CYC-C5==	1547.798	1606.164	1665.966	TAE	2060.776	2105.733	2151.064
IC5	2494.851	2543.566	2594.313	THEE	2188.234	2221.91	2256.049
NC5	2525.779	2568.21	2612.587	DEE	2440.856	2463.979	2490.388
2,3DM1B=	2461.707	2496.782	2531.776	TAA	3160.679	3222.778	3281.07
2,3DM2B=	2262.111	2303.293	2344.374	WATER	4212.685	4244.616	4278.258
2M1P=	2393.082	2426.722	2461.368	DIA	2184.503	2221.315	2258.241
2M2P=	2303.526	2344.619	2386.707	BENZENE	1848.298	1877.029	1905.707
CIS3M2P=	2245.852	2286.231	2327.828	C13P==	2383.268	2426.636	2470.98
T-3M2P=	2362.575	2393.688	2424.776				

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV. ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ & ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Πίνακας ΙV.1: Αποτελέσματα Ανάλυσης των πειραματικών δυαδικών δεδομένων ισορροπίας ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΙΦΑΥ							ΣΦΑΛΜΑ UNIQUAC-SRK				ΣΦΑΛΜΑ NRTL-SRK				ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ		
Διαδικό	ΣΕΤ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	Quality	Unifac Παράμετροι	ΔT ή ΔP	% AARD T ή P	100 Δγ	% AARD γ	ΔT ή ΔP	% AARD T ή P	100 Δγ	% AARD γ	ΚΑΛΥΤΕΡΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	ΜΟΝΤΕΛΟ	ΣΕΤ
2M2B=/ ETOH	1 [54]	T-x	312-352	1.0132	0.4	-	ΔT: 0.47	T: 0.14	-	-	ΔT: 0.05	T: 0.05	-	-	-	-	-
2M1B=/ 2M2B=	1 [55]	T-x-γ	306-309	0.99	0.2	-	ΔT: 0.25	T: 0.08	4.45	9.06	ΔT: 0.08	T: 0.08	4.46	9.07	-	NRTL, UNIQUAC	[33]
2M1B=/ ETOH	3 [37], [56]	T-x-γ (1) P-x (2)	298-348	0.87-7.48	0.3	Uniquac NRTL	ΔT: 2.29 ΔP: 0.06-0.39	T: 0.71 P: 3.42-5.99	2.95	9.44	ΔT: 2.15 ΔP: 0.05-0.33	T: 0.71 P: 2.79-4.94	2.53	8	-	NRTL, UNIQUAC	[34]
2M1B= / TAEE	1[56]	T-x-γ	302 -366	0.87	0.1	-	ΔT: 0.79	T: 0.24	1.11	2.13	ΔT: 0.78	T: 0.2	1.12	2.13	-	-	-
ETOH/ TAEE	3[56],[38], [35]	T-x-γ (2) P-x (1)	347-365	0.70-1.65	0.9	-	ΔT: 0.16-0.73 ΔP: 0.01	T: 0.12-0.64 P: 0.81	0.62-1.82	1.07-2.98	ΔT: 0.73-0.74 ΔP: 0.01	T: 0.05-0.21 P: 0.73	0.62-1.65	1.04-2.75	-	-	-
ETOH / H2O	14 [57], [58], [59], [35], [60], [61], [62], [63], [64], [65], [65], [66], [67]	T-x-γ (8) P-x-γ (6)	298-373	0.03-1.0133	1	-	ΔT: 0.08-0.24 ΔP: 0.0007-0.005	T: 0.02-0.08 P: 0.44-1.17	0.28-1.14	0.4-2.16	ΔT: 0.03-0.22 ΔP: 0.0006-0.005	T: 0.02-0.07 P: 0.40-0.98	0.32-1.22	0.51-2.16	-	-	-
2M2P= / ETOH	1[68]	P-x-γ	383	3.16-5.01	0.7	-	ΔP : 0.02	P: 0.45	0.82	1.99	ΔP: 0.02	P: 0.37	0.78	1.80	-	-	-
iC5 / ETOH	1[54]	T-x	302-352	1.0132	0.4	-	ΔT: 0.29	T: 0.1	-	-	ΔT: 0.33	T: 0.11	-	-	-	-	-
iC5 / 2M2B=	1[69]	T-x	301-312	1.0132	0.5	-	ΔT: 0.06	T: 0.02	-	-	ΔT: 0.06	T: 0.02	-	-	-	-	-
nC6 / ETOH	7 [70], [71], [72], [73]	T-x-γ (2) P-x-γ (5)	308-351	0.4-0.89 . 24.53-48.85	0.9	-	ΔT: 0.45-0.66 ΔP: 0.01-0.02	T: 0.14-0.19 P: 1.39-3.24	1.36-2.72	4.00-12.59	ΔT: 0.26-0.31 ΔP: 0.002-0.007	T: 0.08-0.09 P: 1.05-1.28	0.61-1.27	1.78-6.71	NRTL	UNIQUAC	[35]
1-C5=/ ETOH	1[56]	P-T-x	324-374	1.14-7.63	-	-	ΔP: 0.05	P: 1.48	-	-	ΔP: 0.05	P: 1.05	-	-	-	-	-
iC5 / nC6	1[74]	T-x-γ	301-342	1.0133	0.6	-	ΔT: 0.12	T: 0.04	0.43	0.9	ΔT: 0.12	T: 0.04	0.43	0.36	-	-	-
iC4=/ ETOH	2 [75] [76]	P-x	323-34	0.29-15.192	0.5	-	ΔP: 0.09-0.16	P: 1.87-2.48	-	-	ΔP: 0.05-0.15	P: 1.07-2.31	-	-	-	-	-
ETBE/ ETOH	5 [35], [77], [78], [79]	T-x-γ (3) P-x-γ (2)	313-351	0.18-1.0132	1	-	ΔT: 0.23-0.45 ΔP: 0.001-0.002	T: 0.07-0.13 P: 0.39-0.40	0.62-1.75	1.52-5.74	ΔT: 0.18-0.45 ΔP: 0.0008-0.002	T: 0.05-0.13 P: 0.27-0.29	0.58-1.69	1.52-5.50	-	-	-
ETBE/ H ₂ O	7 [80], [81]	P-x	293-313	0.07-0.38	0.3	Uniquac NRTL	ΔP: 0.02-0.05	P: 12.54-27.8	-	-	ΔP: 0.02-0.16	P: 12.77-26.6	-	-	-	UNIQUAC NRTL	[36]
DEE/ ETOH	7[82], [83]	T-x-γ (5) P-x-γ (6)	273.15-351.5	0.016-1.67	0.6	-	ΔT: 0.3 ΔP: 0.005-0.025	T: 0.09 P: 1.01-4.96	0.18-3.93	0.22-9.04	ΔT: 0.3 ΔP: 0.007-0.024	T: 0.09-1.67 P: 0.99-4.72	0.16-3.93	0.29-23.67	-	-	-

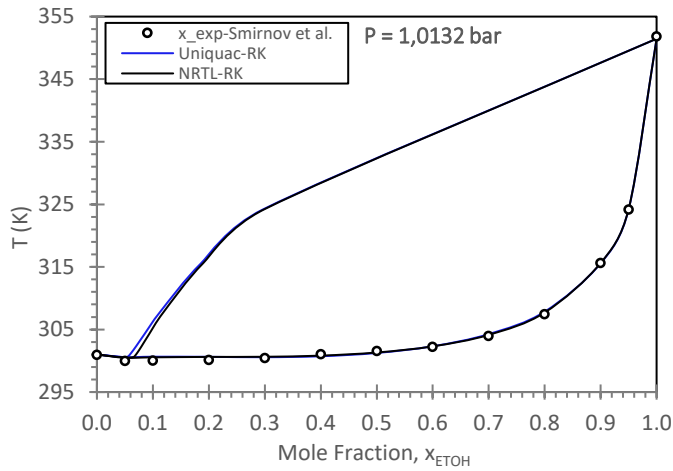
Πίνακας 2.4: Συνέχεια(...)

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΙΦΑΥ							ΣΦΑΛΜΑ UNIQUAC-SRK				ΣΦΑΛΜΑ NRTL-SRK					ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ	
Διαδικό	ΣΕΤ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	Διαδικό	ΣΕΤ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	ΔT ή ΔP	%AARD T ή P	100Δ y	%AARD y	ΔT ή ΔP	%AARD T ή P	100Δy	%AARD y	ΚΑΛΥΤΕΡΟ ΜΟΝΤΕΛΟ	ΜΟΝΤΕΛΟ	ΣΕΤ
TAA/ H2O	5 [84],[75]	T-x-y (1) P-x (4)	283 -375	0.008-1.0132	0.3	-	ΔT: 0.45 ΔP: 0.0003-0.0150	T: 0.12 P: 1.8-3.9	3.30	6.55	ΔT: 0.3 ΔP: 0.0006-0.0180	T: 0.09 P: 0.5-4.7	4	8.7	UNIQUAC	NRTL	[63]
ΕΤΟΗ/ 1-C4=	2 [85]	P-x	326	0.344-6.447	0.5	Uniquac NRTL	ΔP: 0.05-0.09	P: 1.2-1.5	-	-	ΔP: 0.05-0.08	P: 1.3-1.6	-	-	-	-	-
ΕΤΟΗ/nC5	3 [86], [87]	P-x/ P-x-y	372 -422	2.2-19.68	1	-	ΔP: 0.05-0.14	P: 0.9-1.14	0.5-1.5	1.1-9.2	ΔP: 0.06-0.36	P: 0.8-1.05	0.5-1.6	1.1-9.6	-	-	-
ΕΤΟΗ/ CYC-C5	2 [56]	P-x	323 -373.5	0.299-5.7	0.3	NRTL	ΔP: 0.03-0.08	P: 1.6-2.4	-	-	ΔP: 0.04-0.15	P: 2.9-3.5	-	-	-	NRTL, UNIQUAC	[7]
ΕΤΟΗ/ CYC-C5=	2 [56]	P-x	323- 373	0.299-5.3	0.3	-	ΔP: 0.02-0.05	P: 0.9-1.7	-	-	ΔP: 0.02-0.03	P: 0.7-1.8	-	-	-	-	-
ΕΤΟΗ/ 1-C6=	1 [88]	P-x-y	333	0.466-1.175	0.3	-	ΔP: 0.01	P: 0.5	1.3	3.9	ΔP: 0.01	P: 0.9	1.4	4.43	-	-	-
TAA/ TAE	1 [89]	P-x-y	358	0.527-0.69	1	-	ΔP: 0.0016	P: 0.3	0.1	0.2	ΔP: 0.002	P: 0.2	0.08	0.20	-	-	-
TAA/ 2M2B=	2 [89]	P-x-y	298 - 303	0.022-0.75	0.5	-	ΔP: 0.0067-0.0071	P: 1.4-1.4	0.8-0.9	20-27.5	ΔP: 0.007	P: 1.4	0.8-0.9	20.2-27.7	-	-	-
iC5/1-C5=	1 [75]	P-x	363	5.63-5.85	0.5	-	ΔP: 0.04	P: 0.8	-	-	ΔP: 0.04	P: 0.8	-	-	-	-	-
nC5/1-c5=	1 [90]	P-T-x	343-460	3.13-34.94	-	-	ΔP: 0.3	P: 1.2	-	-	ΔP: 0.31	P: 1.2	-	-	-	NRTL, UNIQUAC	[37]
nC5/nC6	3 [91]	P-x/P-x-y	298-309	0.20-1.00	0.6	-	ΔP: 8E-4-0.04	P: 0.2-5.9	1.1-1.9	2.8-4.9	ΔP: 7E-4-0.04	P: 0.2-5.9	1.12-1.69	2.8-4.5	-	NRTL, UNIQUAC	[38]
nC5/nC7	4 [92], [93], [94]	P-x-y P-T-x	293 -526	6.51-33.4	-	-	ΔP: 0.3-0.5	P: 0.017-0.02	7.8-10.4	11.1-12.5	ΔP: 0.33-0.48	P: 0.016-0.02	5.9-6.8	7.2-9.7	NRTL	-	-
ic4=/ ETBE	2 [95]	P-x-y	323-373	0.46-18.38	1	Uniquac NRTL	ΔP: 0.01-0.14	P: 0.6-1.4	0.1-0.3	0.2-0.4	ΔP: 0.01-0.08	P: 0.7-0.78	0.09-0.2	0.1-0.2	-	-	-
ΕΤΟΗ/ nC4	8 [96], [97], [75], [98]	P-x-y/P-x	298-373	0.079-15.7	0.5	-	ΔP: 0.03-0.21	P: 1.5-8.6	0.8-1.4	12.7-16.3	ΔP: 0.004-0.16	P: 0.4-2.4	0.8-1.4	12.3-16.3	NRTL	-	-
ΕΤΟΗ/ nC3	4 [99]-[101]	P-x-y	313.6-375	0.184-45.9	0.5	Uniquac NRTL	ΔP: 0.7-2.7	P: 9- 17	0.5-2.6	17.7-28.3	ΔP: 0.7-3.1	P: 9.3-19.5	0.5-2.6	17.1-29.9	UNIQUAC	NRTL, UNIQUAC	[39]
ΕΤΟΗ/ nC7	3 [102], [103], [104]	T-x-y	336-371	0.53-1.0132	0.7	-	ΔT: 0.7-1.30	T: 0.2-0.4	2.1-2.9	5-7.3	ΔT: 0.3-1.3	T: 0.08-0.4	0.9-2.9	2.4-7.3	NRTL	NRTL	[40] [41] [42]
TAA/ nC5	3 [36]	P-x	343-383	0.27-7.37	0.5	-	ΔP: 0.02-0.03	P: 0.5-0.9	-	-	ΔP: 0.02-0.03	P: 0.6-1.2	-	-	-	-	-
TAA/nC6	2 [105]	T-x-y	305-373	0.27 & 0.94	1	-	ΔT: 0.22-0.27	T: 0.07-0.08	0.5-0.8	1.8-5.8	ΔT: 0.3-1.3	T: 0.06-0.07	0.5-0.8	1.9-4.1	-	-	-
TAA/nC7	4 [106], [107]	P-x-y/P-x	313-348	0.0566-0.5315	0.8	-	ΔP: 0.001-0.002	P: 0.4-1	0.7-0.9	1.6-2.9	ΔP: 0.0009-0.002	P: 0.3-0.8	0.7-0.9	1.4-2.4	-	-	-

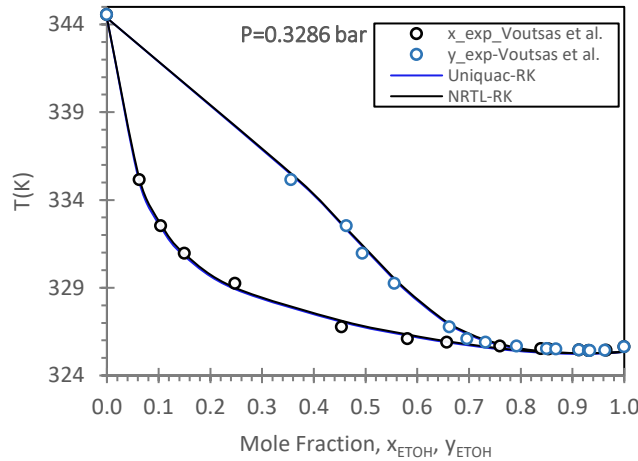
Πίνακας IV.2: Αποτελέσματα Ανάλυσης προσαρμογής παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε δυαδικά συστήματα ατμού-υγρού με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK

ΔΥΑΔΙΚΟ	ΣΦΑΛΜΑ UNIQUAC-SRK										ΣΦΑΛΜΑ NRTL-SRK										ΕΠΙΛΕΓΜΕΝΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΚΑΛΥΤΕΡΟ ΜΟΝΤΕΛΟ
	ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ASPEN					ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ					ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ASPEN					ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ						
	ΔΤ ή ΔΡ	%AARD Τ ή Ρ	100Δγ	%AARD γ	TD	ΔΤ ή ΔΡ	%AARD Τ ή Ρ	100Δγ	%AARD γ	TD	ΔΤ ή ΔΡ	%AARD Τ ή Ρ	100Δγ	%AARD γ	TD	ΔΤ ή ΔΡ	%AARD Τ ή Ρ	100Δγ	%AARD γ	TD		
2M1B=/2M2B=	ΔΤ: 0.3	T: 0.08	4.5	9.1	–	ΔΤ: 0.3	T: 0.1	4.1	8.4	–	ΔΤ: 0.1	T: 0.1	4.46	9	–	ΔΤ: 0.3	T: 0.1	4.1	8.4	–	ASPEN	–
2M1B=/ΕΤΟΗ	ΔΤ:2.3 ΔΡ:0.06-0.4	T: 0.7 P: 3.4-5.9	2.95	9.44	–	ΔΤ: 1.9 ΔΡ: 0.04-0.4	T: 0.6 P: 2-5.4	2	5.4	–	ΔΤ: 2.2 ΔΡ: 0.05-0.3	T: 0.7 P: 2.8- 4.9	2.53	8	–	ΔΤ: 2 ΔΡ: 0.03	T: 0.6 P: 1.9-3.8	2.1	5.9	–	REGRESSED	–
nC6/ ΕΤΟΗ	ΔΤ:0.6 ΔΡ:0.01	T: 0.1-0.2 P: 1.4-3.2	1.4- 2.7	4.0-12.6	–	ΔΤ: 0.5 ΔΡ: 0.01	T: 0.1-0.2 P: 1.05-3.5	1.3-3	4.1-12.9	–	ΔΤ: 0.3 ΔΡ: 0.004	T: 0.1 P: 1-1.3	0.61-1.27	1.8-6.7	–	–	–	–	–	–	REGRESSED	NRTL-SRK
ΕΤΒΕ/ H ₂ O	ΔΡ: 0.02-0.05	P: 12.54- 27.8	–	–	ΔΡ: 0.02- 0.05	P: 0.9-6.6	–	–	–	–	ΔΤ: 0.3 ΔΡ: 0.02- 0.16	T: 0.1 P: 12.77- 26.6	–	–	–	ΔΡ: 0.002	P: 1-7.8	–	–	–	REGRESSED	–
TAA/ H ₂ O	ΔΤ:0.5 ΔΡ:3E-4-0.02	T: 0.1 P: 1.9-3.9	3.3	6.6	Χ	–	–	–	–	–	ΔΤ: 0.3 ΔΡ: 6E-4- 0.02	T: 0.1 P:0.5-4.7	4.00	8.68	–	ΔΤ: 0.3 ΔΡ: 8E-4- 0.02	T: 0.07 P:2.2-5.3	4.1	8.9	–	REGRESSED	Uniquac- SRK
ΕΤΟΗ/ CVC-C5	ΔΡ:0.05	P: 1.6-2.4	–	–	Χ	ΔΡ: 0.05	P: 1.6-2.3	–	–	Χ	ΔΡ: 0.1	P: 2.9-3.5	–	–	Χ	ΔΡ: 0.06	P: 1.6-2.4	–	–	Χ	REGRESSED	–
nC5/ 1-C5=	ΔΡ:0.3	P: 1.2	–	–	Χ	ΔΡ: 0.06	P: 0.2	–	–	Χ	ΔΡ: 0.3	P: 1.21	–	–	Χ	ΔΡ: 0.06	P: 0.2	–	–	Χ	REGRESSED	–
nC5/ nC6	ΔΡ:8E-4-0.04	P: 0.2-5.9	1.1- 1.9	2.8-4.9	–	ΔΡ: 0.005- 0.01	P: 1.3-2	0.9- 1.10	2.3-27	–	ΔΡ: 7E-4- 0.04	P: 0.2-5.9	1.12-1.69	2.8-4.5	–	ΔΡ: 0.01	P: 1.3-2.1	1.1	2.4-2.7	–	REGRESSED	–
ΕΤΟΗ/ nC3	ΔΡ:1.2-2.7	P: 10.9-17	1.2- 2.4	27.9- 28.3	–	ΔΡ: 0.5-1.5	P: 3.7	0.9-1.6	18-19	–	ΔΡ: 1.5-3	P: 13.2-19.5	1.25-2.43	29.3	–	ΔΡ: 0.35- 0.44	P: 3.6	0.9-1.6	17.9- 18.7	–	REGRESSED	–
ΕΤΟΗ/ nC7	ΔΤ:0.7-1.3	T: 0.2-0.4	2.1- 2.9	5-7.3	Χ	–	–	–	–	–	ΔΤ: 0.3-1.3	T: 0.08-0.4	0.91-2.97	2.4-7.3	Χ	ΔΤ: 0.2- 0.6	T: 0.06-0.2	0.6-2	1.5-8.5	Χ	REGRESSED	NRTL

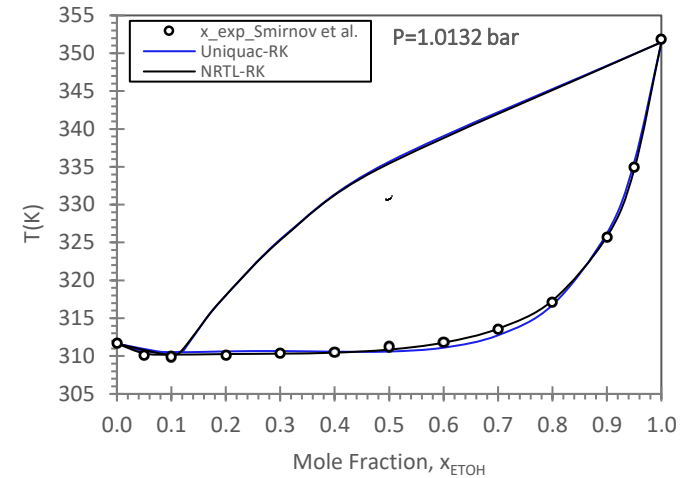
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V. ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ (UNIQUAC-SRK, NRTL-SRK)



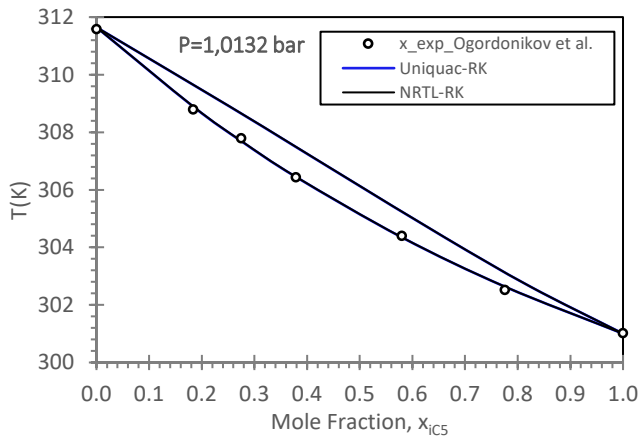
Σχήμα V.1: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ 2M2B= σε $P=1.0132$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [54] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους των databank APV88 VLE-LIT για Uniquac-RK και NISTV88 NIST-RK για NRTL-RK.



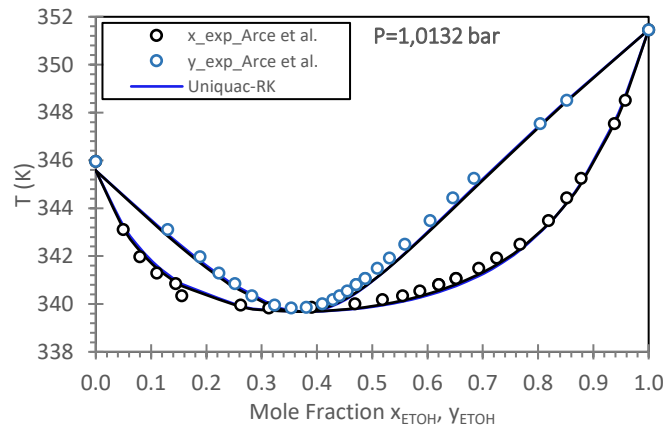
Σχήμα V.2: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ H₂O σε $P=0.3286$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [66] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK



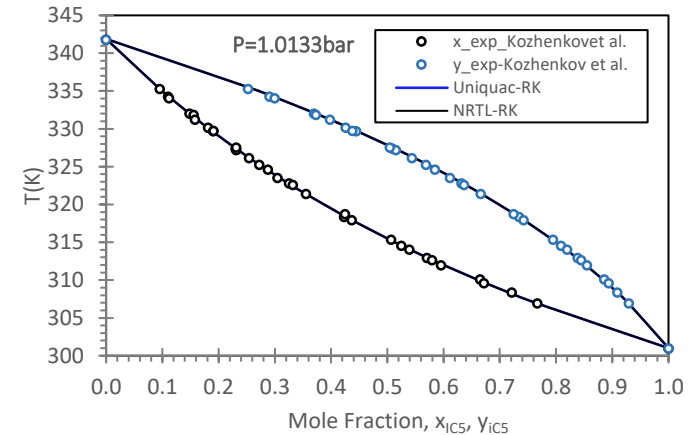
Σχήμα V.3: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ iC₅ σε $P=1.0132$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [54] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK



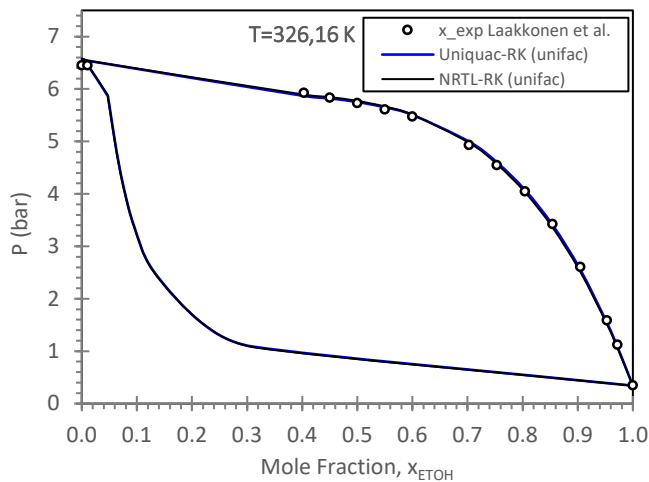
Σχήμα V.4: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα iC₅/2M2B= σε $P=1.0132$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [69] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK



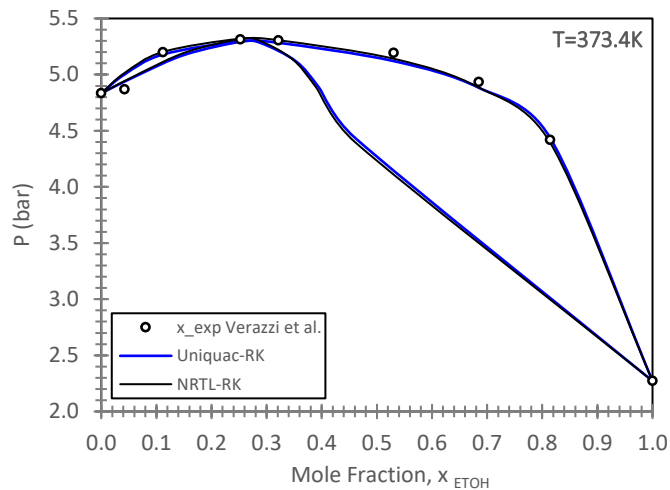
Σχήμα V.5: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/ETBE σε $P=1.0132$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [35] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 VIST-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK



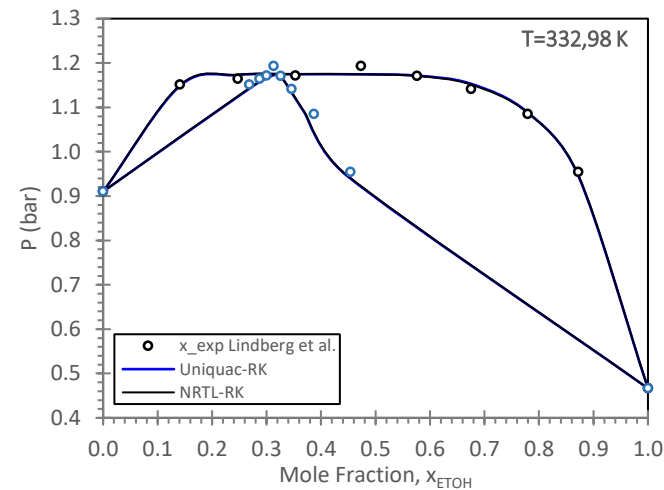
Σχήμα V.6: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα iC₅/nC₆ σε $P=1.0133$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [74] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της Databank APV88 VLE-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK



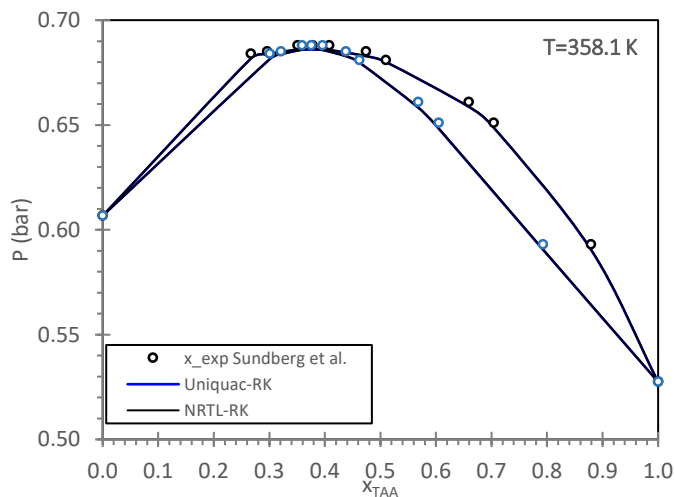
Σχήμα V.7: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/1-C4= σε $T=326.16$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [85] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac



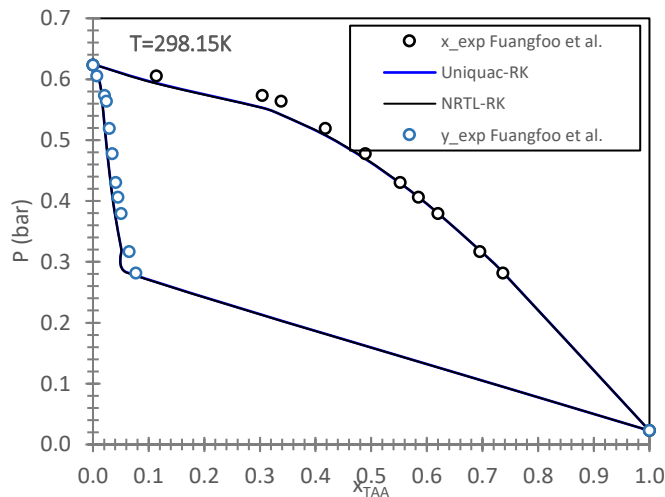
Σχήμα V.8: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/CYC-C5= σε $T=373.4$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [56] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK



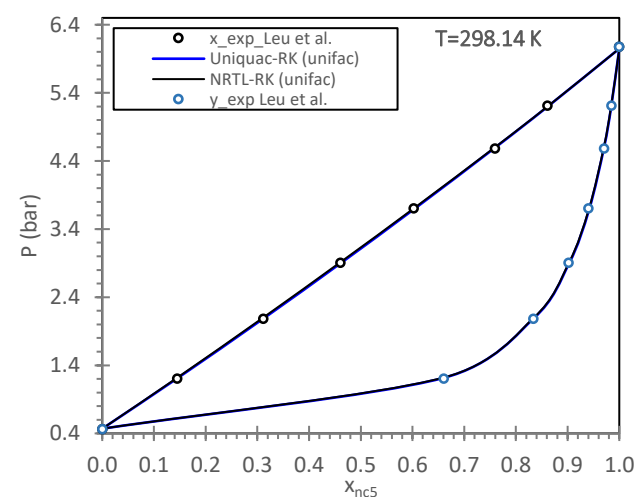
Σχήμα V.9: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ETOH/1-C6= σε $T=332.98$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [88] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK



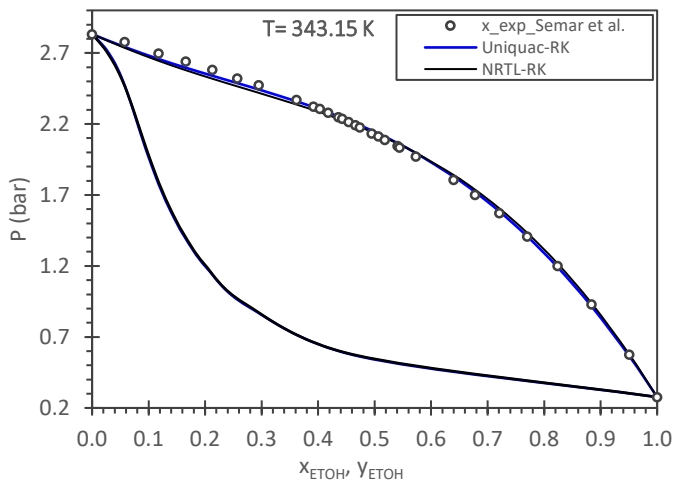
Σχήμα V.10: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAAE/TAA σε $T=358.1$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [89] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK



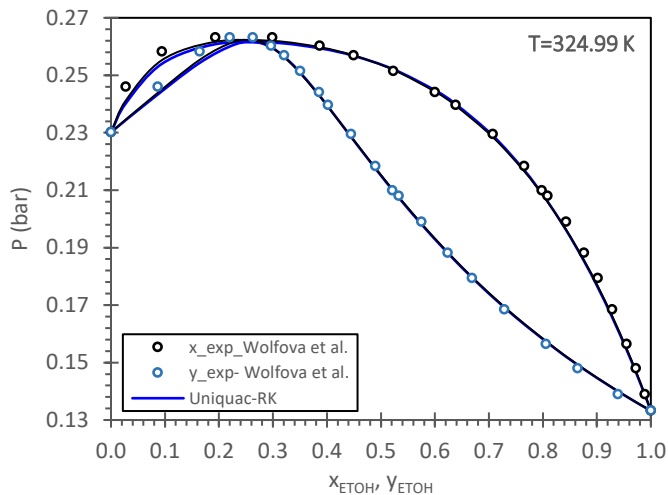
Σχήμα V.11: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/2M2B= σε $T=298.15$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [141] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK



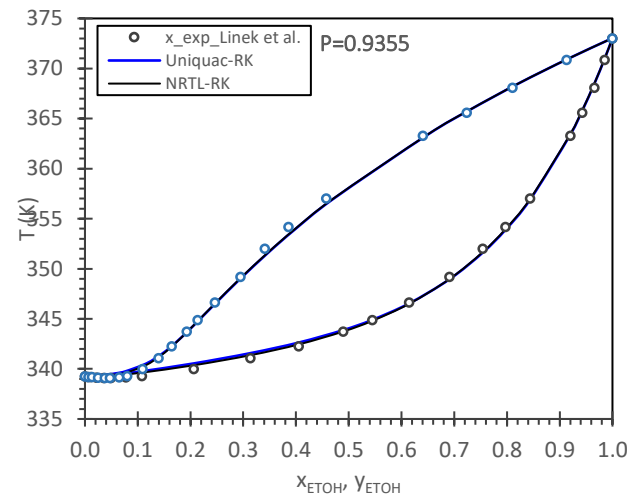
Σχήμα V.12: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα iC4-/ETBE σε $T=298.14$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους [95] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους μέσω Unifac (συνεχείς γραμμές)



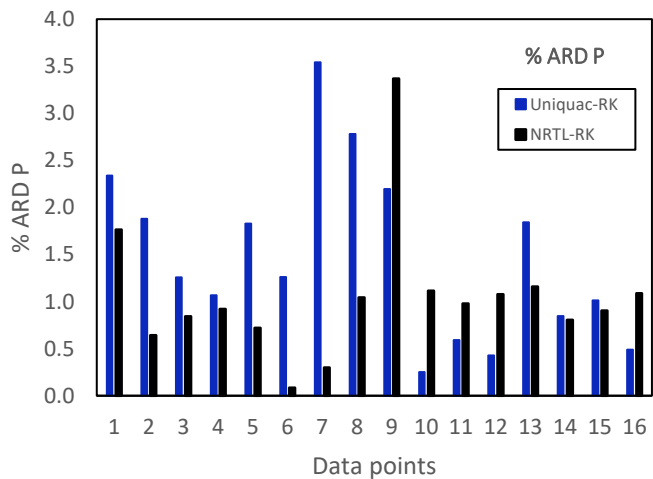
Σχήμα V.13: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/nC5 σε $T=343.15$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [36] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (συνεχείς γραμμές)



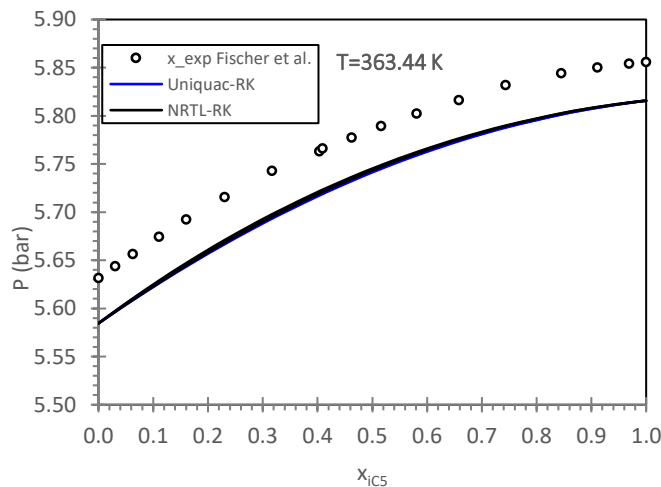
Σχήμα V.14: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/nC6 σε $P=0.9355$ bar. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [107] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (συνεχείς γραμμές)



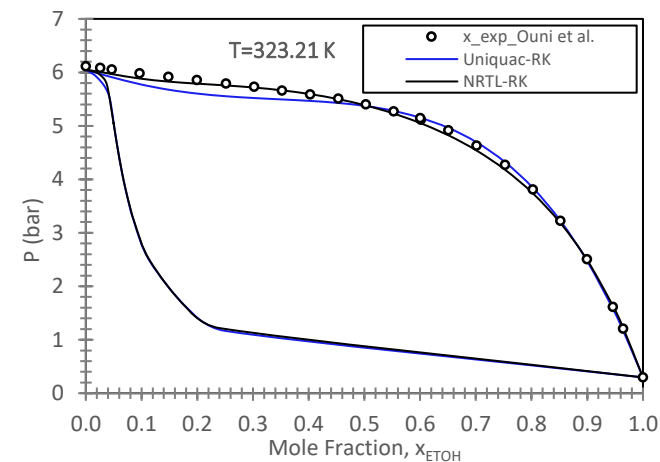
Σχήμα V.15: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα TAA/nC7 σε $T=324.99$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [107] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με τις παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (συνεχείς γραμμές)



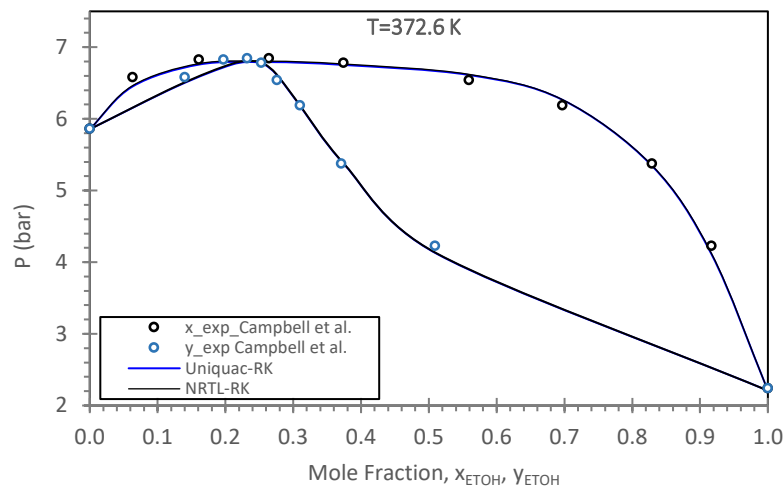
Σχήμα V.16: Διάγραμμα σχετικού σφάλματος πίεσης (%ARD P) συναρτήσει διαφόρων συστάσεων x_{ETOH} για το μίγμα ETOH/1-C5=. Περιλαμβάνονται σφάλματα πρόβλεψης με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK με τα μοντέλα Uniquac-RK (μπλε ράβδοι) & NRTL-RK (μαύρες ράβδοι)



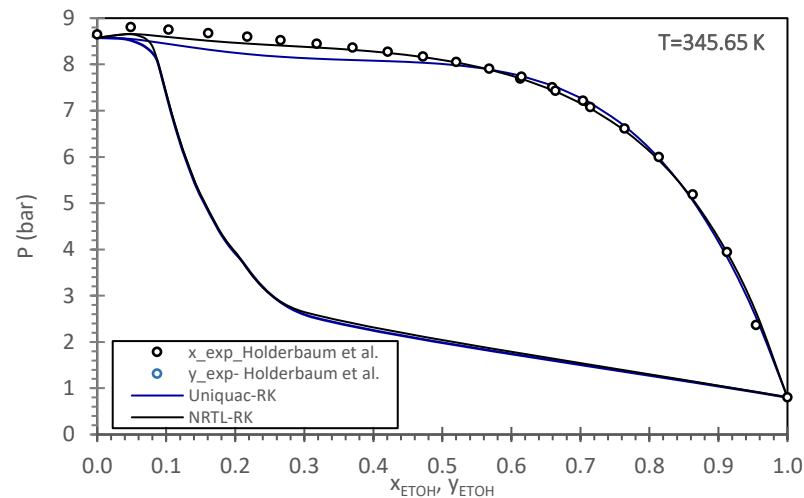
Σχήμα V.17: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα $iC5/1-C5=$ σε $T=363.44$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης [75] (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK (συνεχείς γραμμές)



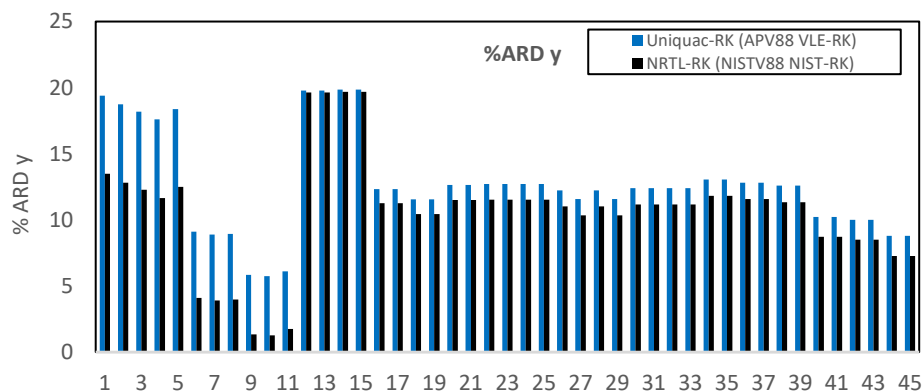
Σχήμα V.18: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα $iC4/ETOH$ σε $T=323.21$ K. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης [76] (κουκκίδες), πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK για Uniquac-RK & NRTL-RK



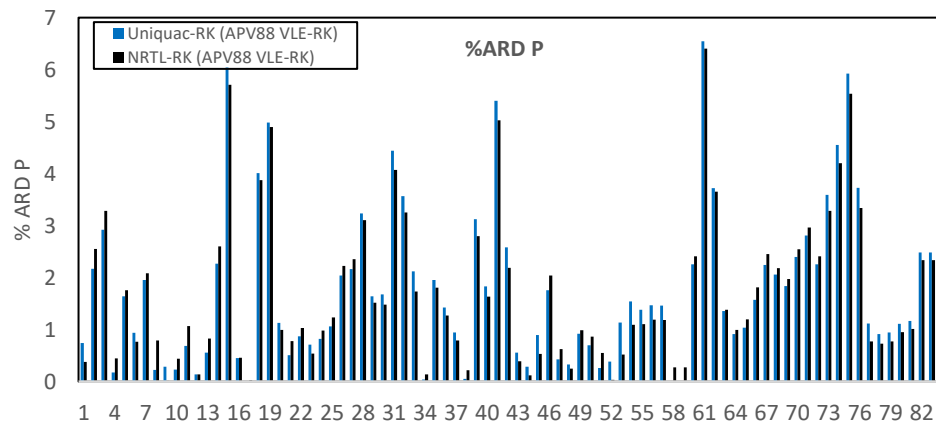
Σχήμα V.19: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/nC5 σε $T=372.6\text{ K}$. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής & ατμώδους φάσης (κουκκίδες) [86], πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK, NRTL-SRK με παραμέτρους της databank APV88 VLE-RK



Σχήμα V.20: Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού για το μίγμα ΕΤΟΗ/nC4 σε $T=345.65\text{ K}$. Περιλαμβάνονται πειραματικά σημεία σύστασης υγρής φάσης (κουκκίδες) και πρόβλεψη ισορροπίας με τα μοντέλα Uniquac-SRK & NRTL-SRK με παραμέτρους της databank NISTV88 NIST-RK



Σχήμα V.21: Διάγραμμα σχετικού σφάλματος σύστασης ατμώδους φάσης (%ARD y) συναρτήσει διαφόρων συστάσεων x_{ETOH} για το μίγμα nC5/nC7. Περιλαμβάνονται σφάλματα πρόβλεψης με παραμέτρους των databank APV88 VLE-RK για την Uniquac-RK (μπλε ράβδοι) και NISTV88 NIST-RK για την NRTL-RK (μαύρες ράβδοι)



Σχήμα V.22: Διάγραμμα σχετικού σφάλματος πίεσης (%ARD P) συναρτήσει διαφόρων συστάσεων x_{ETOH} για το μίγμα nC5/nC7. Περιλαμβάνονται σφάλματα πρόβλεψης με παραμέτρους των databank APV88 VLE-RK για την Uniquac-RK (μπλε ράβδοι) και NISTV88 NIST-RK για την NRTL-RK (μαύρες ράβδοι)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VI. ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΑΙΘΑΝΟΛΗΣ & ΝΕΡΟΥ

Πίνακας VI.1: Συντελεστές της συσχέτισης $\ln K = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T$ για τις σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων και προσρόφησης αιθανόλης & νερού

K	$\ln K = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T$				Βιβλιογραφία
	A	B	C	D	
$K_{EQ} : 2M1B = + ETOH \leftrightarrow TAE$	79,0788	1755,47	-15,4588	0,024802	Linnekoski et al. (1997) [21]
$K_{EQ} : 2M2B = + ETOH \leftrightarrow TAE$	65,49816	1012,796	-12,7312	0,0179	Linnekoski et al. (1997) [21]
$K_{EQ} : 2M1B = + \leftrightarrow 2M1B =$	32,83792	-94,3491	-5,66924	0,007962	Linnekoski et al. (1997) [21]
$K_{EQ} : iC4 = + ETOH \leftrightarrow ETBE$	-7,98	3850	-	-	Λυδία Μάνου [9]
$K_{EQ} : 2M1P = + ETOH \leftrightarrow THEE$	158,97	376,63	-28,6775	0,0310	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : 2M2P = + ETOH \leftrightarrow THEE$	143,1025	-59,0925	-25,8511	0,02706	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : CIS3M2P = + ETOH \leftrightarrow THEE$	79,80	732,40	-14,5059	0,0105	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : T3M2P = + ETOH \leftrightarrow THEE$	30,63	2152,90	-6,3139	0,0001	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : 2E1B = + ETOH \leftrightarrow THEE$	133,7634	50,66547	-23,6501	0,022878	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : 2M2B = + WATER \leftrightarrow TAA$	-7,97	3161,82	0,0930	-0,0003	Gonzalez et al. (1997) [20]
K_{ETOH}	84,55217	0,002322	-15,8717	0,0262432	Boonthamtirawuti et al. (2009) [41]
K_{H2O}	-4,62	1208,15	0,1741	-0,0003	Linnekoski et al. (1998) [49]

Πίνακας VI.2: Συντελεστές της συσχέτισης $\ln(1/K) = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T$ για τις σταθερές ισορροπίας αντιδράσεων

K	$\ln(1/K) = A + B/T + C \cdot \ln T + D \cdot T$				Βιβλιογραφία
	A	B	C	D	
$K_{EQ} : 2M1B = + ETOH \leftrightarrow TAE$	-32,6835	-2776,66	7,088165	-0,00895	Linnekoski et al. (1997) [21]
$K_{EQ} : 2M2B = + ETOH \leftrightarrow TAE$	-45,4601	-1491,74	9,174928	-0,01175	Linnekoski et al. (1997) [21]
$K_{EQ} : 2M1B = + \leftrightarrow 2M1B =$	-7,32641	-644,756	1,292908	-0,00158	Linnekoski et al. (1997) [21]
$K_{EQ} : iC4 = + ETOH \leftrightarrow ETBE$	-5,55319	-3462,85	2,327172	-0,00344	Λυδία Μάνου [9]
$K_{EQ} : 2M1P = + ETOH \leftrightarrow THEE$	-163,40	194,39	28,9192	-0,0271	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : 2M2P = + ETOH \leftrightarrow THEE$	-138,793	-68,7199	25,11555	-0,02602	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : CIS3M2P = + ETOH \leftrightarrow THEE$	76,13	-5360,93	-12,1133	0,0273	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : T3M2P = + ETOH \leftrightarrow THEE$	-28,83	-2220,92	6,0224	0,0001	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : 2E1B = + ETOH \leftrightarrow THEE$	-134,256	42,99368	23,64176	-0,02211	Zhang et al. (1997) [5]
$K_{EQ} : 2M2B = + WATER \leftrightarrow TAA$	6,81	-3158,02	0,1407	-0,0003	Gonzalez et al. (1997) [138]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VII. ΠΡΟΤΥΠΕΣ ΕΝΘΑΛΠΙΕΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ, ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ & ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ

Πίνακας VII.1: Πρότυπη ενθαλπία εξάτμισης ΔH_{vap}° , σχηματισμού αέριας κατάστασης $\Delta H_{f, gas}^{\circ}$ και υγρής κατάστασης $\Delta H_{f, liq}^{\circ}$ για τα αντιδρώντα και προϊόντα του συστήματος αντιδράσεων της διεργασίας.

Συστατικό	$\Delta H_{f, gas}^{\circ}$ (KJ/kmol)	ΔH_{vap}° (KJ/kmol)	$\Delta H_{f, liq}^{\circ}$ (KJ/kmol)
2M1B=	-35276.4	25522.3	-60798.7
2M2B=	-41772.0	26220.1	-67992.1
ΕΤΟΗ	-234792.9	39158.7	-273951.6
ΤΑΕΕ	-332177.7	32417.8	-364595.5
IC4=	-17088.6	22028.9	-39117.5
ΕΤΒΕ	-313690.1	29873.4	-343563.5
2M1P=	-59205.8	28232.1	-87437.9
2M2P=	-66731.9	28971.8	-95703.8
CIS3M2P=	-62128.4	28961.0	-91089.4
T3M2P=	-63097.8	29205.1	-92302.8
2E1B=	-55860.8	28853.1	-84713.9
THEE	-333476.8	38181.6	-371658.5
TAA	-330578.8	39824.9	-370403.7
H ₂ O	-241656.3	40666.5	-282322.8
DEE	-251931.4	26559.3	-278490.7

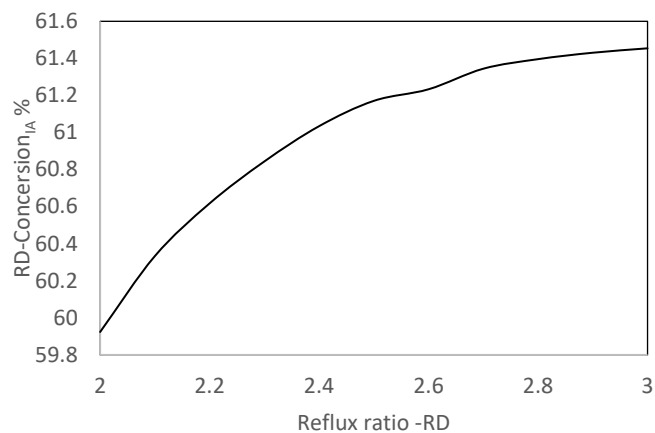
Πίνακας VII.2: Πρότυπη ενθαλπία αντιδράσεων συστήματος για την εφαρμογή του ισοζυγίου ενέργειας (4.22)

Αντίδραση	ΔH_{RXN}° (KJ/kmol)	$F_{Ai} \cdot X$ (kmol/h)	$F_{Ai} \cdot X \cdot \Delta H_{RXN}^{\circ}$ (KJ/h)
1. 2M1B= + ΕΤΟΗ \leftrightarrow ΤΑΕΕ	-29845.3	19.9	-593199.8
2. 2M2B= + ΕΤΟΗ \leftrightarrow ΤΑΕΕ	-22651.8	23.7	-536965.5
3. 2M2B= \leftrightarrow 2M1B=	-7193.4	5 *	-35966.9
4. IC4= + ΕΤΟΗ \leftrightarrow ΕΤΒΕ	-30494.4	0.76	-23158.8
5. 2M1P= + ΕΤΟΗ \leftrightarrow THEE	-10269.0	2.42	-24831.6
6. 2M2P= + ΕΤΟΗ \leftrightarrow THEE	-2003.2	0.88	-2003.16
7. CIS3M2P= + ΕΤΟΗ \leftrightarrow THEE	-6617.5	0.62	-4073.7
8. T3M2P= + ΕΤΟΗ \leftrightarrow THEE	-5404.1	0.037	-199.7
9. 2E1B= + ΕΤΟΗ \leftrightarrow THEE	-12993.0	0.55	-7171.5
10. 2M2B= + H ₂ O \leftrightarrow TAA	-20088.9	3.55	-71325.8
11. 2ΕΤΟΗ \leftrightarrow DEE + H ₂ O	-12910.4	5.14	-66365.2
Σύνολο			-1365022.5

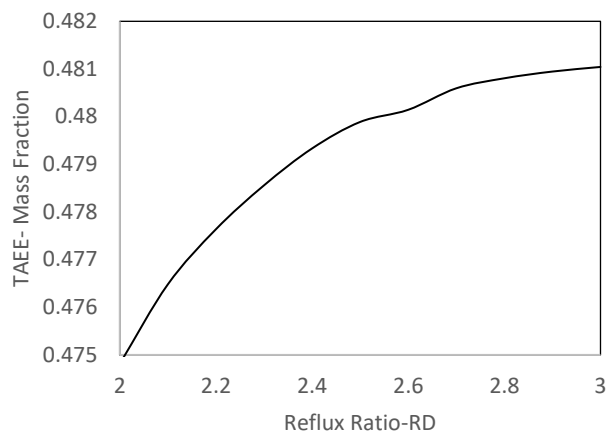
*Η εν λόγω απόδοση, αποτελεί υπόθεση, διότι δεν είναι δυνατή η διαπίστωση της πραγματικής απόδοσης στο σύστημα των πολλαπλών αντιδράσεων, όταν είναι εξαρτώμενες.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ VIII. ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΤΟ ΜΟΝΤΕΛΟ NRTL-SRK

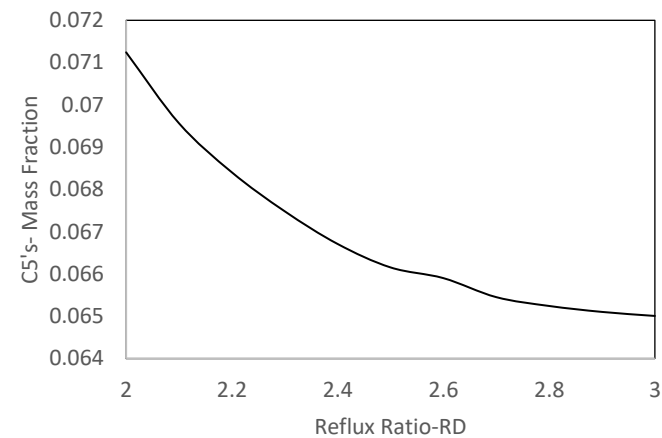
Λόγος αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)



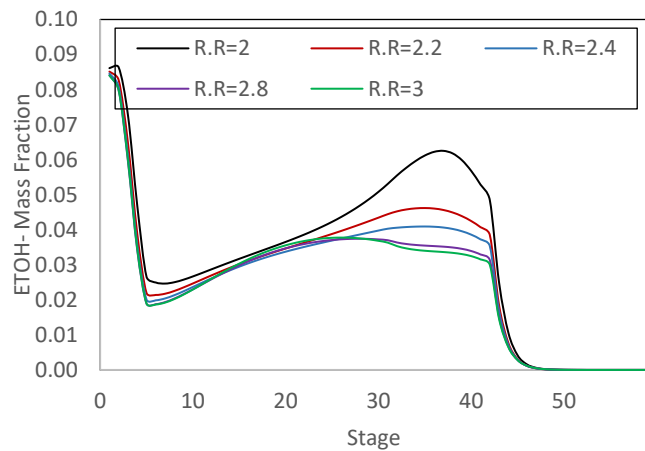
Σχήμα VIII.1: Μετατροπή/Α ισοαμυλενίων συναρτήσει του λόγου αναρροής στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)



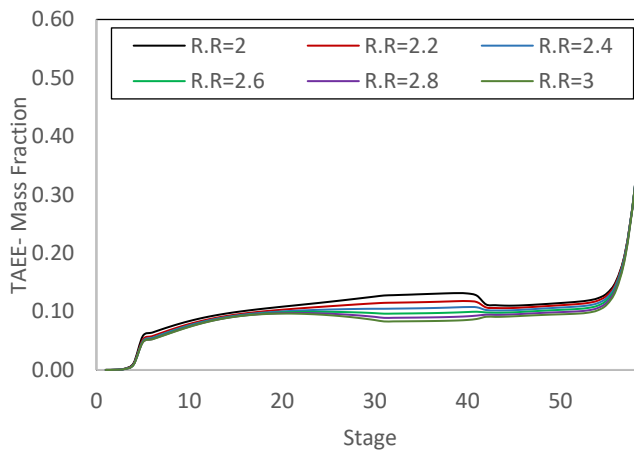
Σχήμα VIII.2: Καθαρότητα TAAE στη στήλη απόσταξης στον προϊόν πυθμένα με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής



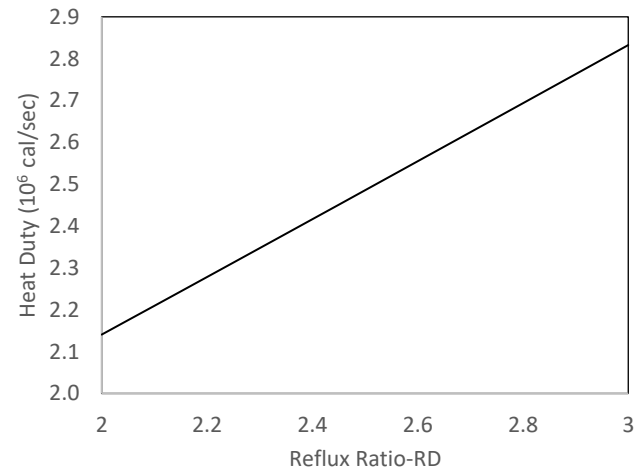
Σχήμα VIII.3: Καθαρότητα C5's στη στήλη απόσταξης στον προϊόν πυθμένα με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής



Σχήμα VIII.4: Προφίλ συγκεντρώσεων ETOH στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής

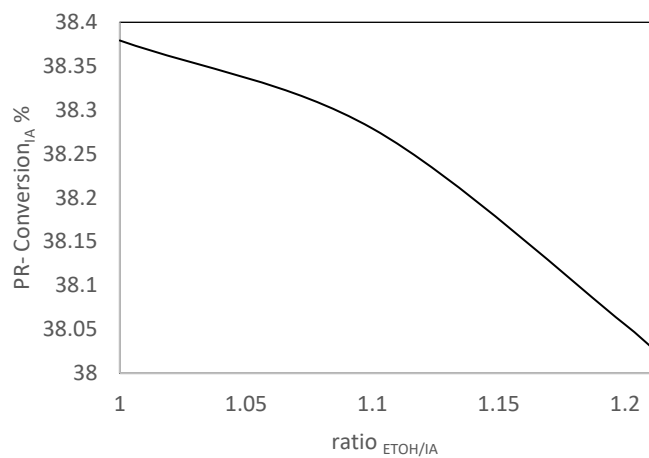


Σχήμα VIII.5: Προφίλ συγκεντρώσεων TAAE στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής

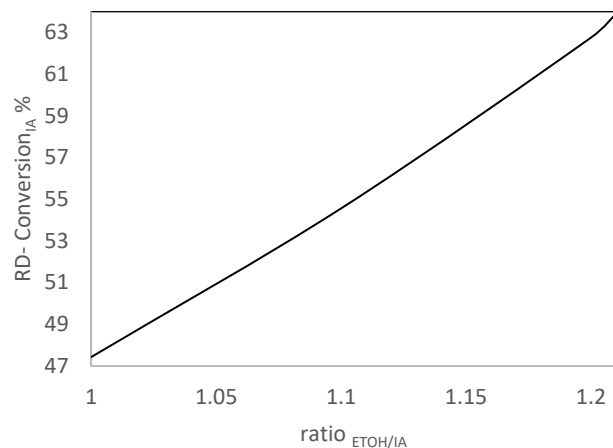


Σχήμα VIII.6: Φορτίο αναβραστήρα (10⁶ cal/sec) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αναρροής

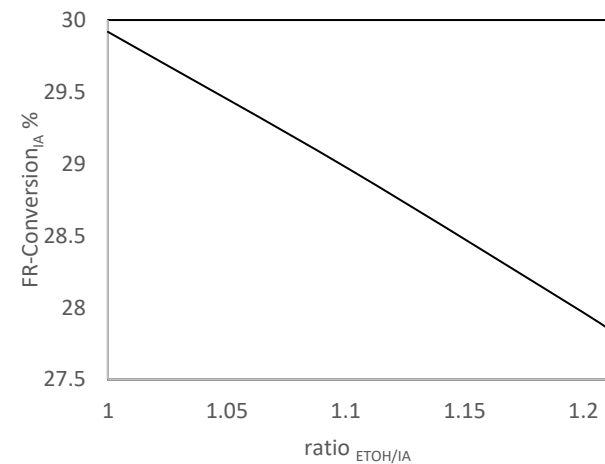
Λόγος αιθανόλη/ισοαμυλένια στη τροφοδοσία του PR



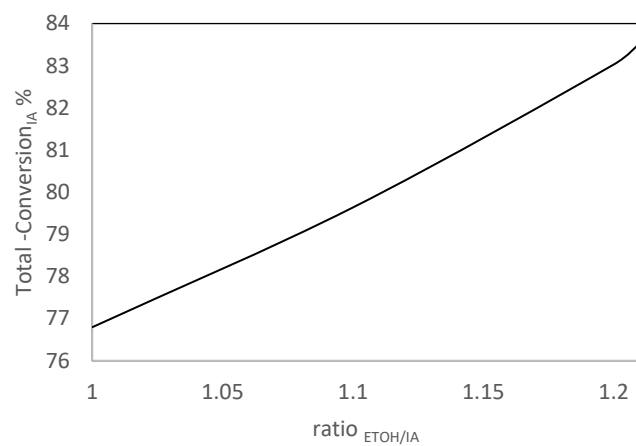
Σχήμα VIII.7: Μετατροπή_{IA} ισοαμυλενίων αρχικού αδιαβατικού συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR.



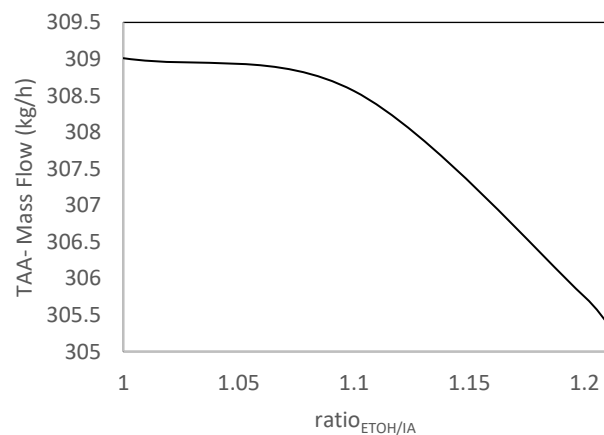
Σχήμα VIII.8: Μετατροπή_{IA} ισοαμυλενίων στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR.



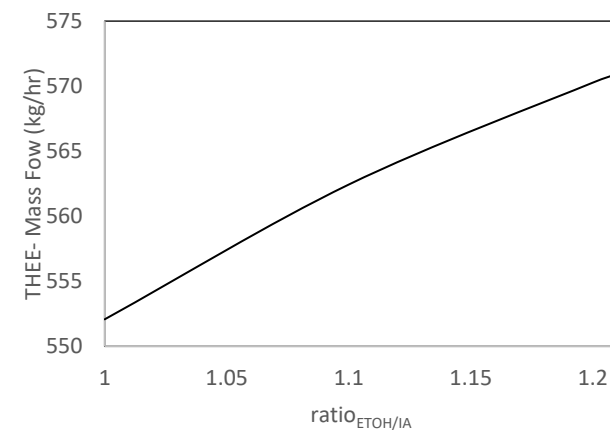
Σχήμα VIII.9: Μετατροπή_{IA} ισοαμυλενίων τελικού αδιαβατικού συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR.



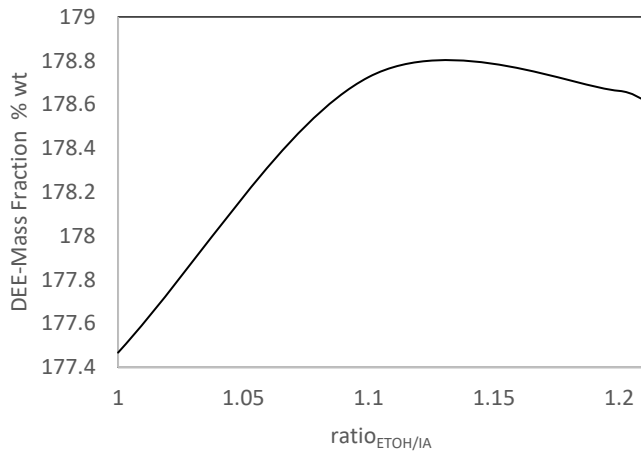
Σχήμα VIII.10: Συνολική Μετατροπή_{IA} συναρτήσει του λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην τροφοδοσία του PR.



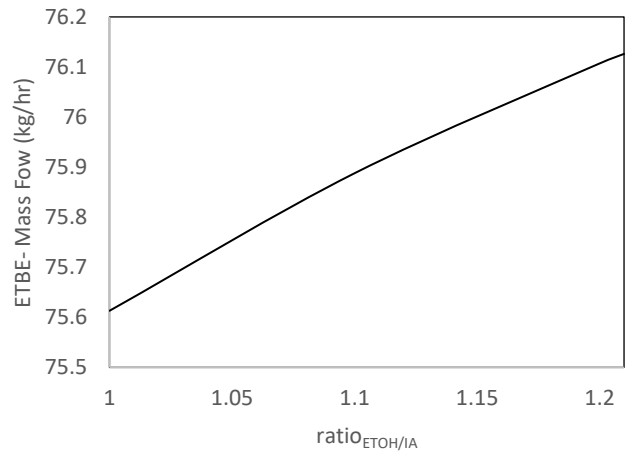
Σχήμα VIII.11: Μαζική ροή (kg/h) TAA συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου



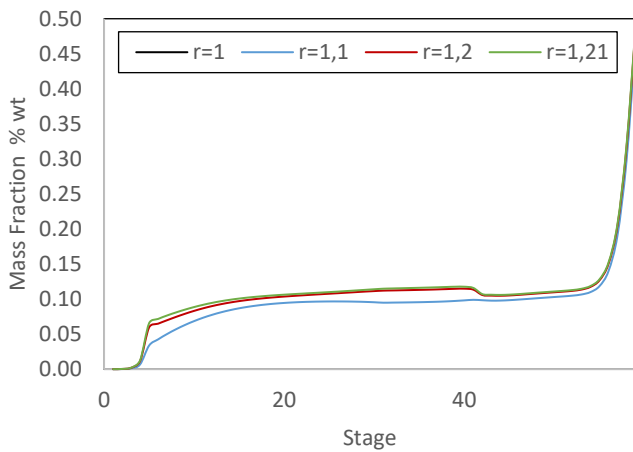
Σχήμα VIII.12: Μαζική ροή (kg/h) THEE συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου



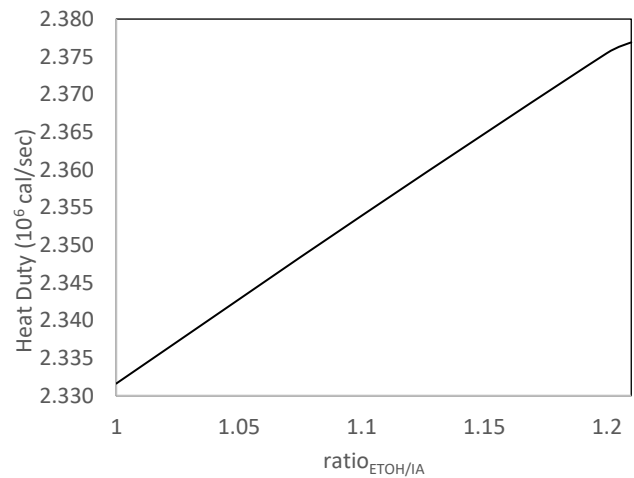
Σχήμα VIII.13: Μαζική ροή (kg/h) DEE συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου



Σχήμα VIII.14: Μαζική ροή (kg/h) ETBE συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλη/ισοαμυλένια στην είσοδο του PR στο ρεύμα εξόδου

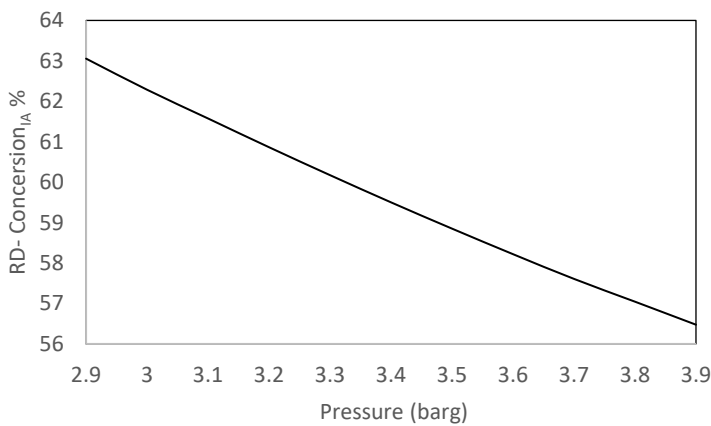


Σχήμα VIII.15: Προφίλ συγκεντρώσεων στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) για το συστατικό TAEΕ συναρτήσει του

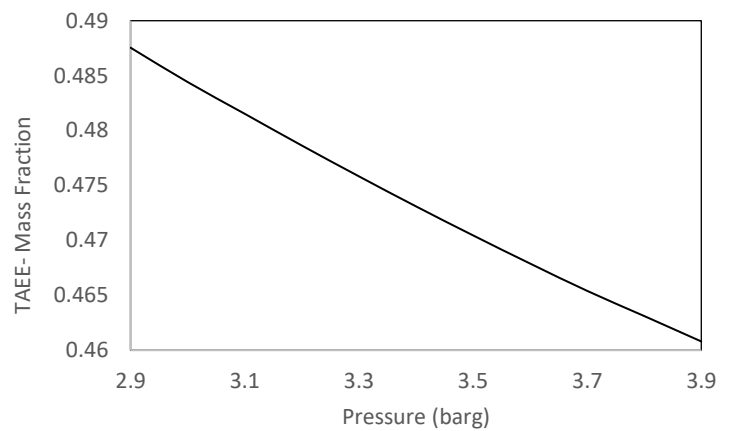


Σχήμα VIII.16: Φορτίο αναβραστήρα (10^6 cal/sec) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει του μεταβαλλόμενου λόγου αιθανόλης/ισοαμυλένια στην είσοδο του αρχικού αντιδραστήρα (PR)

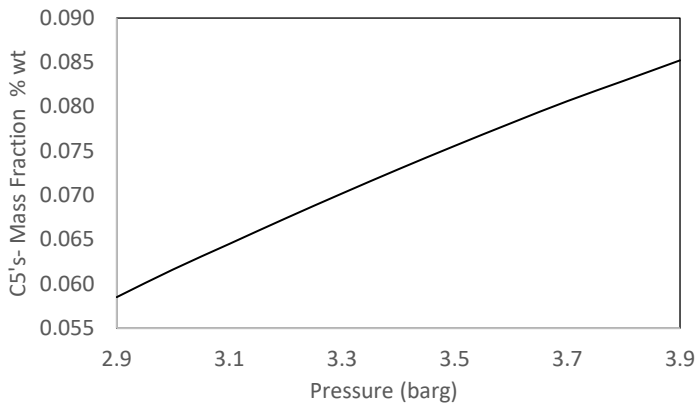
Πίεση λειτουργίας στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)



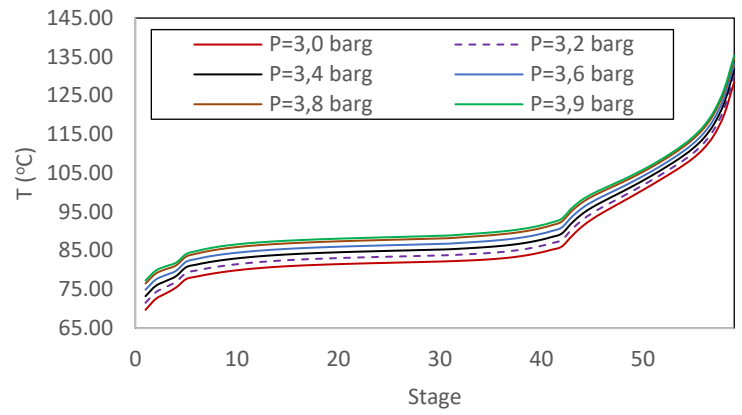
Σχήμα VIII.17: % Μετατροπή/IA ισοαμυλενίων συναρτήσει της πίεσης λειτουργίας της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)



Σχήμα VIII.18: Καθαρότητα TAEΕ στο προϊόν πυθμένα στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης

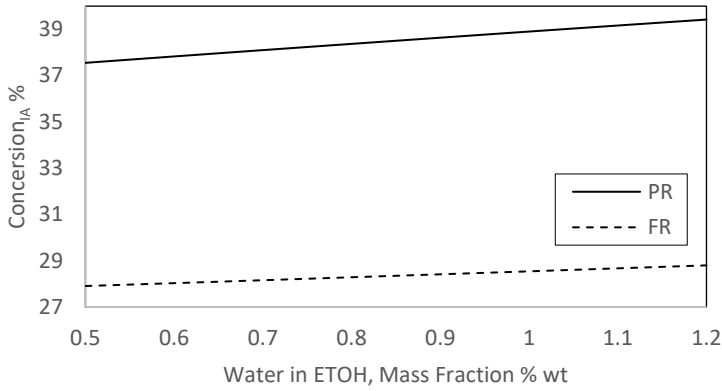


Σχήμα VIII.19: Καθαρότητα C5's στον προϊόν πυθμένα στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της μεταβαλλόμενης πίεσης

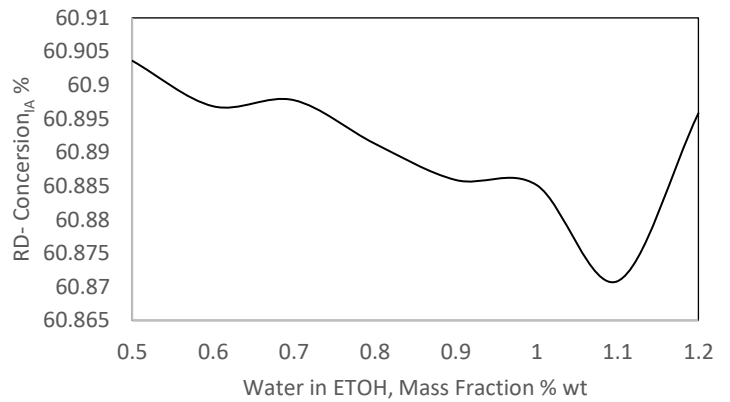


Σχήμα VIII.20: Θερμοκρασιακό προφίλ (°C) στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της πίεσης της στήλης απόσταξης με χημική αντίδραση (RD)

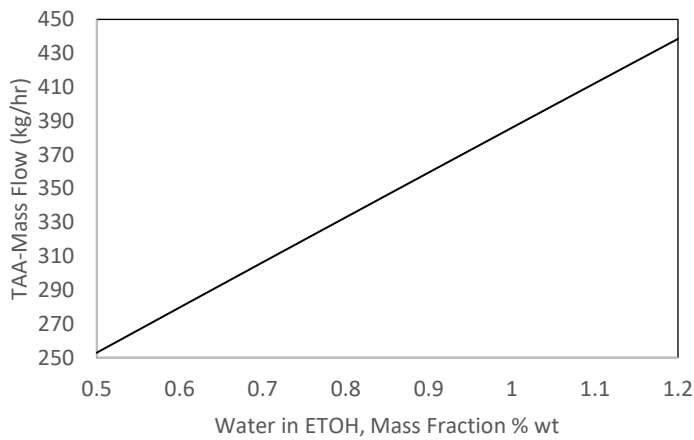
Περιεκτικότητα νερού στη τροφοδοσία της αιθανόλης



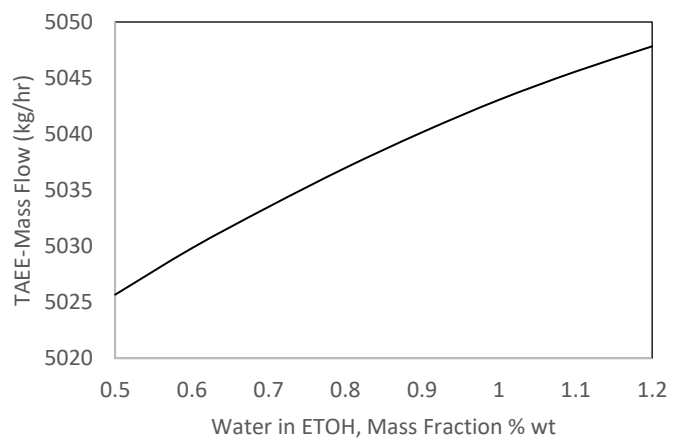
Σχήμα VIII.21 Μετατροπή_{ΙΑ} στον αρχικό (PR) και τελικό (FR) αδιαβατικό αντιδραστήρα συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης



Σχήμα VIII.22: Μετατροπή_{ΙΑ} στη στήλη απόσταξης με χημική αντίδραση (RD) συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης



Σχήμα VIII.23: Περιεκτικότητα % κ.β TAA στο προϊόν πυθμένα της στήλης RD συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης



Σχήμα VIII.24: Περιεκτικότητα % κ.β TAE στο προϊόν πυθμένα της στήλης RD συναρτήσει της μεταβαλλόμενης περιεκτικότητας νερού στην τροφοδοσία αιθανόλης

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΧ. ΔΥΑΔΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

UNIQUAC-SRK

Πίνακας ΙΧ.1: Επιλεγμένες δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο Uniquac-SRK

Comp. i	Comp.j	T units	Source	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CIJ	CJI	DIJ	DJI	TLOWER	TUPPER	EIJ	EJI
ΕΤΟΗ	2Μ2Β=	C	APV88 VLE-LIT	0	0	62.3312	-494.7242	0	0	0	0	35	65	0	0
ΕΤΟΗ	IC5	K	APV88 VLE-RK	-1.9024	-35.5203	721.4888	10000	0	0	0	0	299.95	351.83	0	0
ΕΤΟΗ	NC6	K	USER	0	0	73.7002	-535.2084	0	0	0	0	331.28182	351.46159	0	0
ΕΤΟΗ	NC7	K	APV88 VLE-RK	0.0821	1.5558	47.8503	-1063.373	0	0	0	0	309.45	371.15	0	0
ΕΤΟΗ	WATER	K	APV88 VLE-RK	1.8217	-2.371	-664.5371	712.6383	0	0	0	0	298.14	408.65	0	0
ΕΤΟΗ	DEE	K	APV88 VLE-RK	-1.3507	1.6535	472.208	-782.3231	0	0	0	0	293.15	417.95	0	0
ΕΤΟΗ	1-C6=	C	NISTV88 NIST-RK	0.0925668	-0.380222	27.9718	-359.346	0	0	0	0	25	59.834	0	0
ΕΤΟΗ	2Μ1.3Β==	C	NISTV88 NIST-RK	-4.01438	9.59389	1318.68	-3467.18	0	0	0	0	32.892	61.084	0	0
2Μ2Β=	2Μ1Β=	K	APV88 VLE-RK	0	0	3.8035	-6.85	0	0	0	0	293.15	311.58	0	0
2Μ2Β=	IC5	K	NISTV88 NIST-RK	0.257341	-0.329772	0	0	0	0	0	0	302.514	308.782	0	0
2Μ2Β=	NC5	C	APV88 VLE-RK	0	0	-3.8856	-6.752	0	0	0	0	20	25	0	0
2Μ2Β=	WATER	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-1174.3551	-191.4208	0	0	0	0	20	20	0	0
2Μ2Β=	2Μ1.3Β==	K	NISTV88 NIST-RK	-1.12421	1.37019	389.285	-473.423	0	0	0	0	293.145	322.027	0	0
2Μ1Β=	NC5	C	APV88 VLE-RK	0	0	-6.8084	-5.2966	0	0	0	0	5	25	0	0
2Μ1Β=	2Μ1.3Β==	C	NISTV88 NIST-RK	5.49251	-3.99803	-1829.68	1340.37	0	0	0	0	30.784	48.867	0	0
TAA	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	-0.205499	1.06275	186.002	-643.163	0	0	0	0	24.994	75	0	0
TAA	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	0.7194	-2.4651	-247.3019	565.3176	0	0	0	0	293.15	303.15	0	0
IC4=	2Μ1.3Β==	C	NISTV88 NIST-RK	-0.447522	-0.077974	111.672	75.8519	0	0	0	0	45.378	94.375	0	0
NC4	1-C4=	C	NISTV88 NIST-RK	-0.109062	0.197931	23.0644	-57.855	0	0	0	0	37.731	104.425	0	0
NC4	NC5	C	APV88 VLE-RK	0	0	156.9726	-236.878	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	NC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.159356	-0.222829	21.7052	-18.4662	0	0	0	0	-19.996	141.816	0	0
3Μ1Β=	2Μ1.3Β==	C	NISTV88 NIST-RK	-0.633438	0.467228	0	0	0	0	0	0	21.387	32.183	0	0
IC5	NC6	K	APV88 VLE-RK	0	0	29.292	-33.8512	0	0	0	0	300.92	341.75	0	0
IC5	WATER	C	APV88 LLE-ASPEN	5.9717	-3.4084	-3109.6646	423.6068	0	0	0	0	0	25	0	0
IC5	DEE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.121926	0.0536527	0	0	0	0	0	0	27.794	34.592	0	0
IC5	2Μ1.3Β==	C	NISTV88 NIST-RK	0.0126193	-0.0688761	0	0	0	0	0	0	28.435	31.933	0	0
NC5	1-C5=	K	USER	0.4085	-0.3382	-24.6656	-46.6034	0	0	0	0	344.8525	465.8158	0	0
NC5	NC6	K	USER	0	0	-243.132	160.0179	0	0	0	0	-243.1316	160.0179	0	0
NC5	NC7	K	APV88 VLE-RK	-2.4039	1.5313	936.8567	-585.7745	0	0	0	0	403.75	526.65	0	0
NC5	WATER	C	APV88 LLE-ASPEN	8.0988	-3.4265	-3732.937	411.7873	0	0	0	0	0	30	0	0

NC5	DEE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.323391	0.213831	0	0	0	0	0	0	33.472	35.871	0	0
NC5	2M1.3B==	C	NISTV88 NIST-RK	-0.333005	0.275142	-25.2597	10.8189	0	0	0	0	19.995	50.027	0	0
1-C5=	WATER	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-1855.5886	-536.8755	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	2M1.3B==	C	APV88 VLE-RK	0.7573	0.0832	-497.4278	159.1788	0	0	0	0	0	25	0	0
CYC-C5	WATER	C	APV88 LLE-ASPEN	6.9587	-2.2512	-3246.9409	49.705	0	0	0	0	0	40	0	0
2M1P=	WATER	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-2079.4946	-470.524	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	NC7	C	APV88 VLE-RK	0	0	-10.9595	12.0514	0	0	0	0	14	98.6	0	0
NC6	WATER	C	APV88 LLE-ASPEN	6.6998	-1.4906	-3322.4485	-117.258	0	0	0	0	0	55	0	0
NC6	DEE	C	NISTV88 NIST-RK	-8.10563	4.03222	2319.31	-1116.97	0	0	0	0	34.582	66.973	0	0
NC6	1-C6=	C	NISTV88 NIST-RK	-0.204589	0.187466	-4.38263	-1.34231	0	0	0	0	14.997	68.58	0	0
NC6	2M1.3B==	C	APV88 VLE-RK	0	0	34.6413	-73.2852	0	0	0	0	0	25	0	0
NC7	WATER	C	APV88 LLE-ASPEN	-11.9621	3.3137	711.5895	-1071.5444	0	0	0	0	0	50	0	0
WATER	DEE	C	NISTV88 NIST-RK	-2.4504	2.03256	682.36	-1231.48	0	0	0	0	-3.827	95.174	0	0
WATER	1-C6=	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-508.8657	-1041.8453	0	0	0	0	25	30	0	0
WATER	2M1.3B==	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-445.9791	-1570.4565	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	2.3DM1B=	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-98.3429	-1246.8571	0	0	0	0	30	30	0	0
WATER	CYC-C5=	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-524.5161	-1491.1532	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	CYC-C5=	C	APV88 VLE-RK	0	0	2.5982	-2.7196	0	0	0	0	0	25	0	0
ETOH	2M1B=	K	USER	0	0	71.5535156	-497.969052	0	0	0	0	0	347.63793	0	0
ETOH	TAA	C	R-PCES	0	0	45.6306568	-73.3230509	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	NC3	K	USER	0	0	-41.146134	-231.018683	0	0	0	0	298.15	298.15	0	0
ETOH	1-C4=	C	R-PCES	0	0	25.647945	-403.713349	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	3M1B=	C	R-PCES	0	0	31.6247863	-430.976805	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	46.7727317	-469.184467	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	46.7727317	-469.184467	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	CYC-C5	K	USER	0.2047	2.0853	23.427	-1389.072	0	0	0	0	323.4	373.4	0	0
ETOH	2M1P=	C	R-PCES	0	0	48.8884974	-475.841013	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	THEE	C	R-PCES	0	0	77.3348545	-414.885306	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	60.57784	-513.611285	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	60.57784	-513.611285	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	2E1B=	C	R-PCES	0	0	48.8884974	-475.841013	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	48.7387692	-475.723859	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	2M2B=	C	R-PCES	0	0	22.8910157	-33.6738927	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	NC3	C	R-PCES	0	0	16.0161549	-30.1207374	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	IC4=	C	R-PCES	0	0	15.6222048	-26.2430446	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	NC4	C	R-PCES	0	0	14.2260661	-28.5524751	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	1-C4=	C	R-PCES	0	0	-1.13816123	-13.344449	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	3M1B=	C	R-PCES	0	0	4.94099773	-18.3171349	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	IC5	C	R-PCES	0	0	12.6804023	-27.1985468	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	NC5	C	R-PCES	0	0	12.894232	-27.3630412	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	1-C5=	C	R-PCES	0	0	5.21560327	-18.5280777	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	11.4547519	-23.9573765	0	0	0	0	25	25	0	0

TAE	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	11.4547519	-23.9573765	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-14.6111988	-8.91867562	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	2M1P=	C	R-PCES	0	0	19.5697035	-30.590178	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	NC6	C	R-PCES	0	0	11.878077	-26.4469911	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	NC7	C	R-PCES	0	0	11.0814228	-25.7250147	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	WATER	C	R-PCES	0	0	-207.266743	-270.144841	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	DEE	C	R-PCES	0	0	21.3224804	-26.9961973	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	THEE	C	R-PCES	0	0	33.0412998	-37.8778195	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	1-C6=	C	R-PCES	0	0	8.26854984	-21.0841822	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-31.8303635	10.3749302	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	21.3667375	-32.5341005	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	21.3667375	-32.5341005	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	2E1B=	C	R-PCES	0	0	19.5697035	-30.590178	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	19.3485316	-30.4084826	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	27.9802789	-38.1410937	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	2M2P=	C	R-PCES	0	0	21.3667375	-32.5341005	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-36.9935257	26.9750472	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	ETBE	C	R-PCES	0	0	46.0700518	-51.3102542	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	NC3	C	R-PCES	0	0	40.6292148	-46.4629241	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	IC4=	C	R-PCES	0	0	44.0553497	-49.1429995	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	NC4	C	R-PCES	0	0	40.6243425	-46.4579798	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	1-C4=	C	R-PCES	0	0	28.3770653	-33.1937107	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	42.4864394	-47.5098567	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	42.5387105	-47.5642828	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	52.9895894	-58.5778704	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	52.9895894	-58.5778704	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	3.19223075	-10.4878038	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	53.4140448	-59.0322368	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	NC6	C	R-PCES	0	0	40.6150218	-46.4483574	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	NC7	C	R-PCES	0	0	40.6117178	-46.4449047	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	DEE	C	R-PCES	0	0	-46.4411714	23.7283213	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	THEE	C	R-PCES	0	0	-4.17194778	-3.36831519	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	49.25554	-54.6094849	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	54.1776314	-59.8495822	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	54.1776314	-59.8495822	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	53.4140448	-59.0322368	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.4047469	-59.0223145	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	51.9851247	-57.5643812	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	54.1776314	-59.8495822	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	155.765027	-191.110524	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-23.6703295	12.0324281	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	TAA	C	R-PCES	0	0	-283.645273	103.428061	0	0	0	0	25	25	0	0

2M1B=	NC3	C	R-PCES	0	0	32.0970581	-39.4888687	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	IC4=	C	R-PCES	0	0	53.0839808	-58.6800539	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	NC4	C	R-PCES	0	0	32.093361	-39.4853424	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	1-C4=	C	R-PCES	0	0	45.4456806	-50.5957393	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	52.5085712	-58.0663743	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	IC5	C	R-PCES	0	0	32.0994349	-39.4910707	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	52.5164968	-58.0746906	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	54.7056025	-60.4143111	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	54.7056025	-60.4143111	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	2.04878863	-11.9252623	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	53.8334915	-59.4871363	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	NC6	C	R-PCES	0	0	32.0859709	-39.4781053	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	NC7	C	R-PCES	0	0	32.0833206	-39.4754645	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	WATER	C	R-PCES	0	0	-601.972389	-350.705937	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	DEE	C	R-PCES	0	0	-45.2180308	23.3923335	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	THEE	C	R-PCES	0	0	-2.19319201	-5.92655089	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	54.4142372	-60.0988774	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	49.1418897	-54.6613401	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	49.1418897	-54.6613401	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	53.8334915	-59.4871363	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.8452477	-59.4995492	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	44.3707568	-49.9823063	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	49.1418897	-54.6613401	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	160.607144	-198.429418	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-20.7743811	9.17029548	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	NC3	C	R-PCES	0	0	156.022311	-422.270171	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	IC4=	C	R-PCES	0	0	100.576883	-265.786715	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	NC4	C	R-PCES	0	0	147.353122	-416.05528	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	1-C4=	C	R-PCES	0	0	72.8107319	-232.033489	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	3M1B=	C	R-PCES	0	0	80.9925346	-254.823232	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	IC5	C	R-PCES	0	0	141.27984	-411.865527	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	1-C5=	C	R-PCES	0	0	81.3446458	-255.077818	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	98.1145626	-288.345874	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	98.1145626	-288.345874	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	121.503367	-399.374889	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	2M1P=	C	R-PCES	0	0	105.082566	-296.649696	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	DEE	C	R-PCES	0	0	108.235871	-204.83163	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	THEE	C	R-PCES	0	0	110.512349	-256.635316	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	1-C6=	C	R-PCES	0	0	86.7244724	-271.751986	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	23.0077103	-159.777914	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	118.112163	-328.336902	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	118.112163	-328.336902	0	0	0	0	25	25	0	0

TAA	2E1B=	C	R-PCES	0	0	105.082566	-296.649696	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	104.811385	-296.432992	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	134.512428	-356.667853	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	2M2P=	C	R-PCES	0	0	118.112163	-328.336902	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	50.2398873	-233.817355	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	ETBE	C	R-PCES	0	0	116.502674	-241.641056	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	NC4	C	R-PCES	0	0	54.5293477	-60.2217701	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	1-C4=	C	R-PCES	0	0	-25.9578603	14.2532532	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-8.69157006	0.788673343	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-8.57584304	0.691705349	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	17.1941157	-22.330504	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	17.1941157	-22.330504	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	17.1638213	-21.653336	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	2M1P=	C	R-PCES	0	0	21.1590977	-26.1544387	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0217434	19.266678	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0638718	3.39116161	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	1-C6=	C	R-PCES	0	0	5.76305501	-11.78309	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-58.4402621	30.4100562	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.807674	-43.7163454	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.807674	-43.7163454	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1590977	-26.1544387	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.086537	-26.0847278	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.0911118	-52.3274583	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.807674	-43.7163454	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	131.138174	-154.91595	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.8204679	13.8769328	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	1-C4=	C	R-PCES	0	0	51.4870008	-56.9778804	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	54.483358	-60.1727995	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	IC5	C	R-PCES	0	0	28.5363219	-37.6893416	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	NC5	C	R-PCES	0	0	28.5235402	-37.6774013	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	54.4606235	-60.1479106	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	52.6187667	-58.240258	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	52.6187667	-58.240258	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-1.2391689	-11.0883902	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	50.8415641	-56.3861561	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	NC6	C	R-PCES	0	0	28.5193223	-37.673271	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	NC7	C	R-PCES	0	0	28.5158112	-37.6698102	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	WATER	K	USER	9.765	-0.839	-4297.01	-294.61	0	0	0	0	298.15	298.15	0	0
IC4=	DEE	C	R-PCES	0	0	-43.5651569	21.9500375	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	THEE	C	R-PCES	0	0	-0.649936211	-8.29643399	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	53.7829208	-59.4325885	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	43.9047357	-49.5248747	0	0	0	0	25	25	0	0

IC4=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	43.9047357	-49.5248747	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	50.8415641	-56.3861561	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	50.8676046	-56.4131156	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	38.467313	-44.5545566	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	43.9047357	-49.5248747	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	174.480309	-220.096629	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-18.2092811	6.20445084	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-8.69192951	0.789069688	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	IC5	C	R-PCES	0	0	54.5315298	-60.2241116	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-8.57459247	0.690781432	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	16.9674898	-22.1241402	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	16.9674898	-22.1241402	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	21.9936163	-26.6247256	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	2M1P=	C	R-PCES	0	0	21.1570127	-26.1525521	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	WATER	K	USER	6.848	-0.843	-3491.83	-371	0	0	0	0	298	298	0	0
NC4	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0216529	19.266439	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0629113	3.39050226	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	1-C6=	C	R-PCES	0	0	5.76562097	-11.7853329	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-58.4393221	30.4086922	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8049516	-43.7136557	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8049516	-43.7136557	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1570127	-26.1525521	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.0835999	-26.0821702	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.2774833	-52.5173066	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8049516	-43.7136557	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	107.127225	-121.978833	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.8202505	13.8762356	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	52.5247691	-58.1205746	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	IC5	C	R-PCES	0	0	26.5004226	-39.2309991	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	NC5	C	R-PCES	0	0	26.5015026	-39.2318786	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	52.4995086	-58.0943316	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	45.3955893	-50.9612878	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	45.3955893	-50.9612878	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	13.9663591	-28.5965543	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	43.6984983	-49.3321517	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	NC6	C	R-PCES	0	0	26.5013516	-39.2317667	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	NC7	C	R-PCES	0	0	26.5011255	-39.231583	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	WATER	K	USER	4.424	-0.351	-2366.73	-562.29	0	0	0	0	279.146	377.575	0	0
1-C4=	DEE	C	R-PCES	0	0	-39.6666923	17.903545	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	THEE	C	R-PCES	0	0	2.73572682	-13.5317964	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	30.1708171	-34.9656924	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	35.7938432	-42.297312	0	0	0	0	25	25	0	0

1-C4=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	35.7938432	-42.297312	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	43.6984983	-49.3321517	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	43.7154371	-49.3477066	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	31.6211275	-39.334743	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	35.7938432	-42.297312	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	151.101191	-184.243541	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-13.1812112	-0.00908592	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	IC5	C	R-PCES	0	0	28.0911717	-37.6266727	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	NC5	C	R-PCES	0	0	28.0932343	-37.628436	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	54.5305551	-60.2230631	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	51.2151604	-56.766604	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	51.2151604	-56.766604	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	14.0479157	-25.2548239	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	50.1090108	-55.6400897	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	NC6	C	R-PCES	0	0	28.0929103	-37.6281981	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	NC7	C	R-PCES	0	0	28.0925112	-37.6278715	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	WATER	C	R-PCES	0	0	-543.330328	-364.214852	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	DEE	C	R-PCES	0	0	-43.1803926	21.5787473	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	THEE	C	R-PCES	0	0	-0.288805202	-8.84159584	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	53.4376935	-59.0719977	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	42.8875273	-48.563094	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	42.8875273	-48.563094	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	50.1090108	-55.6400897	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	50.1183855	-55.6494837	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	37.8721225	-44.0800028	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	42.8875273	-48.563094	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	141.007838	-169.373818	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-17.6661828	5.55448413	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	NC5	C	R-PCES	0	0	54.5305806	-60.2230903	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	16.8221238	-21.9946874	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	16.8221238	-21.9946874	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	25.4130395	-30.1636165	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	2M1P=	C	R-PCES	0	0	21.1616441	-26.1566679	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	NC7	C	R-PCES	0	0	54.5283855	-60.2207401	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.062294	3.39017501	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	1-C6=	C	R-PCES	0	0	5.76448713	-11.7844249	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8103363	-43.7189736	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8103363	-43.7189736	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1616441	-26.1566679	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.0874657	-26.0857196	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.4133321	-52.6535138	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8103363	-43.7189736	0	0	0	0	25	25	0	0

IC5	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	86.0689557	-94.9862785	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	16.8325243	-22.0038544	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	16.8325243	-22.0038544	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	24.9612503	-29.7119248	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	2M1P=	C	R-PCES	0	0	21.1549511	-26.1507664	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0627462	3.39040956	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	1-C6=	C	R-PCES	0	0	5.76661306	-11.7861636	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8022537	-43.7110544	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8022537	-43.7110544	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1549511	-26.1507664	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.0812166	-26.0801976	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.3890793	-52.6293867	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8022537	-43.7110544	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	87.1703898	-96.3519948	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.8197165	13.8752113	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	51.2565079	-56.8092999	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	51.2565079	-56.8092999	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	13.788454	-25.0045555	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	50.130113	-55.6613697	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	NC6	C	R-PCES	0	0	28.109471	-37.6279641	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	NC7	C	R-PCES	0	0	28.109419	-37.6279241	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	DEE	C	R-PCES	0	0	-43.1957965	21.5926076	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	THEE	C	R-PCES	0	0	-0.306142478	-8.81650405	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	53.455772	-59.0909247	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	42.9212164	-48.5942243	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	42.9212164	-48.5942243	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	50.130113	-55.6613697	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	50.1400397	-55.6713203	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	37.8932992	-44.096727	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	42.9212164	-48.5942243	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	141.656653	-170.309814	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-17.6908588	5.58211251	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	15.0183004	-23.0300915	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	54.6465167	-60.3451905	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	NC6	C	R-PCES	0	0	34.2554264	-41.0821351	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	NC7	C	R-PCES	0	0	34.1808748	-41.0109931	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	WATER	C	R-PCES	0	0	-626.452385	-345.674651	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	DEE	C	R-PCES	0	0	-45.4853994	23.5389017	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	THEE	C	R-PCES	0	0	-2.60558255	-5.28650873	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	53.6861575	-59.3235666	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-13.4859427	4.79966638	0	0	0	0	25	25	0	0

T-2C5=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	51.272833	-56.8335714	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	51.272833	-56.8335714	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	54.6465167	-60.3451905	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.6306801	-60.3285845	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.5705086	-53.1203254	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	51.272833	-56.8335714	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	139.318104	-166.942437	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-21.4368928	9.94046851	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	15.0183004	-23.0300915	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	54.6465167	-60.3451905	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	NC6	C	R-PCES	0	0	34.2554264	-41.0821351	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	NC7	C	R-PCES	0	0	34.1808748	-41.0109931	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	WATER	C	R-PCES	0	0	-626.452385	-345.674651	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	DEE	C	R-PCES	0	0	-45.4853994	23.5389017	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	THEE	C	R-PCES	0	0	-2.60558255	-5.28650873	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	53.6861575	-59.3235666	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-13.4859427	4.79966638	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	51.272833	-56.8335714	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	51.272833	-56.8335714	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	54.6465167	-60.3451905	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.6306801	-60.3285845	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.5705086	-53.1203254	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	51.272833	-56.8335714	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	139.318104	-166.942437	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-21.4368928	9.94046851	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	2M1P=	C	R-PCES	0	0	12.8259627	-21.5242863	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	NC6	C	R-PCES	0	0	37.9051829	-44.0414724	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	NC7	C	R-PCES	0	0	37.4169575	-43.4157099	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	DEE	C	R-PCES	0	0	-41.1314919	10.0807975	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.2434173	0.30973996	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	1-C6=	C	R-PCES	0	0	0.578780957	-9.26464597	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-50.0487834	18.9611053	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	25.0080561	-32.618866	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	25.0080561	-32.618866	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	2E1B=	C	R-PCES	0	0	12.8259627	-21.5242863	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	12.719868	-21.3857516	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	32.51792	-41.272419	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	2M2P=	C	R-PCES	0	0	25.0080561	-32.618866	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	52.1723572	-55.4687422	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	ETBE	C	R-PCES	0	0	-22.1561363	3.32480967	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	NC6	C	R-PCES	0	0	35.6500338	-42.1509877	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	NC7	C	R-PCES	0	0	35.6480978	-42.1490428	0	0	0	0	25	25	0	0

2M1P=	DEE	C	R-PCES	0	0	-45.953674	23.8140172	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	THEE	C	R-PCES	0	0	-3.08700147	-4.65820451	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	53.1037998	-58.701137	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-17.7973928	8.23172471	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	52.0698687	-57.6489872	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	52.0698687	-57.6489872	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.5304627	-60.2229653	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	48.3559423	-53.8823527	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	52.0698687	-57.6489872	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	148.622778	-180.427809	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-22.2305609	10.7133904	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0627599	3.39042276	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8007448	-43.7096524	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8007448	-43.7096524	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1538781	-26.1498988	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.0800086	-26.0793008	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.4644267	-52.7041955	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8007448	-43.7096524	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	70.4786981	-76.1365012	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0208436	19.2650835	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0628099	3.39044723	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-58.4365516	30.4050729	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.7996266	-43.7086408	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.7996266	-43.7086408	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1531154	-26.1493171	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.0792043	-26.0787611	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.5179998	-52.7568795	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.7996266	-43.7086408	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-93.5944729	83.0130998	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	THEE	C	R-PCES	0	0	-297.182521	-242.332913	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-328.48538	-743.068793	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-328.48538	-743.068793	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-342.813351	-643.834206	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-319.512534	-833.514848	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-328.48538	-743.068793	0	0	0	0	25	25	0	0
ETBE	WATER	K	USER	0	0	-817.54	-36.58	0	0	0	0	298.15	298.15	0	0
DEE	THEE	C	R-PCES	0	0	32.2448103	-38.5970721	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	1-C6=	C	R-PCES	0	0	24.3114024	-46.1839663	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-4.74304983	-20.9380637	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	24.2775276	-47.5180578	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	24.2775276	-47.5180578	0	0	0	0	25	25	0	0

DEE	2E1B=	C	R-PCES	0	0	24.9074652	-47.16664	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	24.9063882	-47.163375	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	23.4096021	-47.6357392	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	2M2P=	C	R-PCES	0	0	24.2775276	-47.5180578	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	59.1514329	-72.5702842	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	1-C6=	C	R-PCES	0	0	19.5570466	-28.749703	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-36.3970604	15.958477	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	27.1169961	-36.2099981	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	27.1169961	-36.2099981	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	2E1B=	C	R-PCES	0	0	24.2364574	-33.2582325	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	24.2167662	-33.2395295	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	27.3314229	-36.6173078	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	2M2P=	C	R-PCES	0	0	27.1169961	-36.2099981	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	37.5625721	-39.9373079	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	ETBE	C	R-PCES	0	0	50.7264441	-56.1824995	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-2.84002258	-4.12553905	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	47.850956	-53.3693809	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	47.850956	-53.3693809	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	53.2464158	-58.8719549	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.2478659	-58.8735524	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	43.1716499	-48.8548904	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	47.850956	-53.3693809	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-16.6766282	25.8446829	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	26.9684867	-42.0120729	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	26.9684867	-42.0120729	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	27.408621	-38.3716367	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	27.414864	-38.3661008	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	27.9861523	-46.3933574	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	26.9684867	-42.0120729	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	ETBE	C	R-PCES	0	0	6.17051788	-27.1830851	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	51.6775473	-57.1811792	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	51.6579724	-57.1603417	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	53.6259573	-59.2700341	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	141.945684	-170.654471	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-24.4007717	12.5773555	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	51.6775473	-57.1811792	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	51.6579724	-57.1603417	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	53.6259573	-59.2700341	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	141.945684	-170.654471	0	0	0	0	25	25	0	0

T-3M2P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-24.4007717	12.5773555	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.5304627	-60.2229653	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	48.3559423	-53.8823527	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	52.0698687	-57.6489872	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	148.622778	-180.427809	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-22.2305609	10.7133904	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	48.3491492	-53.8757962	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	52.0542716	-57.6328644	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	148.132294	-179.704948	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-22.2220251	10.7050016	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	53.5323728	-59.1577877	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	152.640581	-186.336596	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-25.836657	13.4739387	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	141.945684	-170.654471	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-24.4007717	12.5773555	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	34.8810714	-36.595795	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	DIA	C	R-PCES	0	0	50.9840278	-518.407321	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	DIA	C	R-PCES	0	0	16.740651	-28.5340348	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	DIA	C	R-PCES	0	0	53.8033368	-59.4550171	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	48.0614078	-53.5781507	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	DIA	C	R-PCES	0	0	107.910662	-326.800415	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0318833	-46.0063958	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	DIA	C	R-PCES	0	0	42.6112244	-48.3004666	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0328157	-46.0073513	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	DIA	C	R-PCES	0	0	34.6388046	-41.3806088	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	41.6039588	-47.367335	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0362207	-46.0107965	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0322519	-46.0067726	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	DIA	C	R-PCES	0	0	41.6418695	-47.4017168	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	DIA	C	R-PCES	0	0	49.9936922	-55.5206984	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	DIA	C	R-PCES	0	0	49.9936922	-55.5206984	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	DIA	C	R-PCES	0	0	24.322603	-31.0126024	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	DIA	C	R-PCES	0	0	51.267016	-56.8217265	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0316675	-46.0061822	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0310917	-46.0056072	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	DIA	C	R-PCES	0	0	-326.324579	-762.167847	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	DIA	C	R-PCES	0	0	24.0535408	-47.5028822	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	DIA	C	R-PCES	0	0	27.2141561	-36.3465864	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	46.7141853	-52.245138	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	DIA	C	R-PCES	0	0	27.0939403	-42.8895537	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	DIA	C	R-PCES	0	0	54.4569127	-60.1448161	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	DIA	C	R-PCES	0	0	54.4569127	-60.1448161	0	0	0	0	25	25	0	0

2E1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	51.267016	-56.8217265	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	51.243646	-56.7975166	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	DIA	C	R-PCES	0	0	54.4326197	-60.1252541	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	DIA	C	R-PCES	0	0	54.4569127	-60.1448161	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	DIA	C	R-PCES	0	0	16.4680271	-9.68796038	0	0	0	0	25	25	0	0
ETBE	DIA	C	R-PCES	0	0	24.3630635	-37.1990365	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	T2C4=	C	APV88 VLE-RK	0	0	8.6404	-14.2084	0	0	0	0	5	85	0	0
ETOH	T2C4=	C	NISTV88 NIST-RK	-0.185569	0.975597	83.2882	-733.724	0	0	0	0	50.55	101.47	0	0
TAEF	T2C4=	C	R-PCES	0	0	9.40464525	-22.217942	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	47.9403743	-53.2117287	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	54.449827	-60.1374619	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	T2C4=	C	R-PCES	0	0	94.3095192	-270.665514	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	T2C4=	C	R-PCES	0	0	1.65804135	-8.0634212	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	54.8720999	-60.5949451	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	50.041843	-55.5683062	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	53.7230809	-59.3699065	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	T2C4=	C	R-PCES	0	0	1.36631965	-7.83885749	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	T2C4=	C	R-PCES	0	0	1.37332714	-7.84388569	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	53.7492575	-59.3974167	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	53.1500282	-58.75094	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	53.1500282	-58.75094	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	T2C4=	C	R-PCES	0	0	-0.699761558	-8.7093981	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	52.3271363	-57.8709543	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	T2C4=	C	R-PCES	0	0	1.30984768	-7.79941359	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	T2C4=	C	R-PCES	0	0	1.26747523	-7.77139716	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	T2C4=	C	R-PCES	0	0	-356.404122	-574.256903	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	T2C4=	C	R-PCES	0	0	23.7363631	-45.505472	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	T2C4=	C	R-PCES	0	0	17.5603221	-26.8677326	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	54.0877476	-59.7554176	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	T2C4=	C	R-PCES	0	0	30.3104531	-38.5502823	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	43.798009	-48.8680088	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	43.798009	-48.8680088	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	52.3271363	-57.8709543	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	52.3216979	-57.865395	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	34.7923579	-39.5839629	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	43.798009	-48.8680088	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	T2C4=	C	R-PCES	0	0	131.553234	-151.418676	0	0	0	0	25	25	0	0
ETBE	T2C4=	C	R-PCES	0	0	19.3745925	-31.858442	0	0	0	0	25	25	0	0
DIA	T2C4=	C	R-PCES	0	0	41.3860831	-46.3782773	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	T13P==	C	APV88 VLE-RK	0	0	-146.0749	130.8218	0	0	0	0	34	41.2	0	0
WATER	1.4P==	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-456.5471	-1570.9814	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	3M12B==	C	R-PCES	0	0	6.70559338	-381.742264	0	0	0	0	25	25	0	0

ETOH	T13P==	C	R-PCES	0	0	-22.4520354	-333.667255	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-41.6046761	-309.208887	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-20.6242379	4.50432526	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	T13P==	C	R-PCES	0	0	-31.7199909	8.23886018	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-43.3500168	14.5082854	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	18.370699	-22.5710231	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-27.2212073	15.365474	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-42.1910157	24.5301974	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	41.6681677	-46.3025112	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-4.34918863	-2.76440317	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-26.1129625	14.5090492	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	3M12B==	C	R-PCES	0	0	53.2396879	-209.662479	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	T13P==	C	R-PCES	0	0	17.5059444	-163.679168	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-4.00098649	-140.315931	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-45.9921623	34.1650584	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	T13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6656701	30.4785969	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-67.6030217	32.5297386	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	2.15552714	-1.00093	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	T13P==	C	R-PCES	0	0	12.1346029	-17.5321745	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-12.4997201	4.02172221	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-46.7813051	33.0268528	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	T13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6392237	30.4207681	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-67.6033167	32.5303712	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-8.84447286	9.73912866	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	T13P==	C	R-PCES	0	0	32.4702066	-37.2497128	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	10.2692724	-15.8428118	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	46.4726097	-51.5440491	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	14.402079	-19.6780582	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-9.75917449	1.76537846	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-46.3440306	31.392687	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	T13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6129159	30.3722708	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-67.6027195	32.5292276	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-46.3328345	31.3950875	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	T13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6155762	30.3769387	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-67.6035764	32.5308055	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	46.5955154	-51.677685	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	T13P==	C	R-PCES	0	0	14.2908205	-19.5727552	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-9.87786728	1.86427284	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	32.5244002	-36.9277934	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-11.2849484	3.00512846	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-30.9754256	17.803454	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	32.5244002	-36.9277934	0	0	0	0	25	25	0	0

CIS-2C5=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-11.2849484	3.00512846	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-30.9754256	17.803454	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-43.8450038	25.4868716	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	T13P==	C	R-PCES	0	0	-53.3466937	24.2085665	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-64.0174137	27.1133524	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	24.5316612	-29.0701015	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-15.5678807	6.53745782	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-34.1764172	19.9574003	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-45.6988947	29.9431326	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	T13P==	C	R-PCES	0	0	-57.5956284	30.3428551	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-67.6036818	32.5309383	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-45.0963486	28.7355143	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	T13P==	C	R-PCES	0	0	-57.579027	30.3158371	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-67.6037386	32.5309953	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-421.189836	-461.459019	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	T13P==	C	R-PCES	0	0	-430.519649	-367.69798	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	3M12B==	C	R-PCES	0	0	0.043304846	-21.1092654	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	T13P==	C	R-PCES	0	0	-3.64540883	-21.6810466	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-16.0718047	-12.5697273	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-20.7992789	6.26500137	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	T13P==	C	R-PCES	0	0	-35.1811871	15.2909359	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-47.9228389	22.2923748	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	31.7205457	-36.433461	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-0.371403007	-6.25387054	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-22.769386	12.0623056	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	3M12B==	C	R-PCES	0	0	36.8230312	-41.962023	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	1.4P==	C	R-PCES	0	0	51.8437214	-57.357109	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	2.57065888	-8.06919371	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-32.9820492	19.2526281	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-46.2072199	26.4277638	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	2.57065888	-8.06919371	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-32.9820492	19.2526281	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-46.2072199	26.4277638	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	24.5316612	-29.0701015	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-15.5678807	6.53745782	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-34.1764172	19.9574003	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	24.536035	-29.0815255	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-15.5085685	6.48828245	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-34.1296954	19.9262577	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-15.0890865	8.04629454	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-42.0131163	24.7129788	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-53.1522005	29.2683475	0	0	0	0	25	25	0	0

2M2P=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	2.57065888	-8.06919371	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	T13P==	C	R-PCES	0	0	-32.9820492	19.2526281	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-46.2072199	26.4277638	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	112.323414	-124.32923	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	T13P==	C	R-PCES	0	0	78.2712857	-84.1099446	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	40.1699212	-41.3787001	0	0	0	0	25	25	0	0
ETBE	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-13.5902568	-1.69138886	0	0	0	0	25	25	0	0
ETBE	T13P==	C	R-PCES	0	0	-24.5300272	4.0972623	0	0	0	0	25	25	0	0
ETBE	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-37.9216301	12.4372727	0	0	0	0	25	25	0	0
DIA	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-9.3453304	1.13419838	0	0	0	0	25	25	0	0
DIA	T13P==	C	R-PCES	0	0	-35.2263193	20.6117746	0	0	0	0	25	25	0	0
DIA	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-47.8516145	27.1245669	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-34.7194729	33.0866658	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	T13P==	C	R-PCES	0	0	3.94466183	-10.1087408	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-19.1608995	9.23743998	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	T13P==	C	R-PCES	0	0	38.3594898	-44.0064014	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	1.4P==	C	R-PCES	0	0	21.8595573	-28.2740296	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	1.4P==	C	R-PCES	0	0	51.1298833	-56.5988842	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	13B==	C	NISTV88 NIST-RK	0.0587708	0.0920282	-43.2069	-25.2069	0	0	0	0	4.999	65.539	0	0
1-C4=	13B==	C	NISTV88 NIST-RK	0.274751	-0.18922	18.2327	-74.2555	0	0	0	0	4.459	71.212	0	0
WATER	13B==	C	APV88 LLE-ASPEN	1.3555	0.0482	-731.5855	-1043.5379	0	0	0	0	7	21	0	0
DEE	13B==	C	NISTV88 NIST-RK	0.291642	-0.29164	0	0	0	0	0	0	25.044	25.044	0	0
T2C4=	CIS2B=	C	NISTV88 NIST-RK	-0.14484	0.130881	-0.138189	0.573109	0	0	0	0	4.999	84.978	0	0
NC4	CIS2B=	C	APV88 VLE-RK	0	0	12.5192	-20.0389	0	0	0	0	5	65	0	0
NC5	22DMC3	C	NISTV88 NIST-RK	-0.419325	0.621165	181.081	-249.566	0	0	0	0	-9.998	19.995	0	0
2M2B=	CYC-C5==	C	APV88 VLE-RK	0	0	38.244	-64.4283	0	0	0	0	37.7	41.25	0	0
2M1.3B==	CYC-C5==	C	NISTV88 NIST-RK	0.234056	-0.234056	0	0	0	0	0	0	34.492	39.59	0	0
CYC-C5=	CYC-C5==	C	APV88 VLE-RK	0	0	-296.3695	188.2276	0	0	0	0	0	15	0	0
NC5	CYC-C5==	C	APV88 VLE-RK	0	0	-350.6307	183.7621	0	0	0	0	5	15	0	0
NC6	CYC-C5==	C	APV88 VLE-RK	0	0	-46.0879	3.2726	0	0	0	0	10	70.06	0	0
WATER	4M1P=	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	-511.3511	-2162.2832	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	CYCLC6=	C	APV88 VLE-RK	0	0	156.6879	-276.0257	0	0	0	0	10	10	0	0
NC5	CYCLC6=	C	APV88 VLE-RK	0	0	-114.2588	81.9511	0	0	0	0	5	25	0	0
ETOH	CYCLC6=	C	APV88 LLE-LIT	0	0	43.917	-234.29	0	0	0	0	20	40	0	0
WATER	CYCLC6=	C	APV88 LLE-ASPEN	-1.7861	2.263	55.8405	-1683.4445	0	0	0	0	10	40	0	0
NC6	CYCLC6=	C	APV88 VLE-RK	0	0	73.5425	-103.638	0	0	0	0	5	25	0	0
CYC-C5	22DMB	C	APV88 LLE-LIT	0	0	-27.138	75.253	0	0	0	0	20	40	0	0
WATER	22DMB	C	APV88 LLE-ASPEN	-3.1208	3.0004	403.8267	-2298.4102	0	0	0	0	0	25	0	0
NC6	22DMB	C	NISTV88 NIST-RK	-6.9057	7.82101	2095.35	-2368.3	0	0	0	0	24.994	25	0	0
CYC-C5	23DMB	C	APV88 VLE-RK	0	0	26.1544	-32.4618	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	23DMB	C	APV88 VLE-RK	0	0	-36.3449	36.3882	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	23DMB	C	APV88 LLE-ASPEN	-3.4794	7.7715	496.6373	-3607.4673	0	0	0	0	0	50	0	0

WATER	3MC5	C	APV88 LLE-ASPEN	-2.3399	6.3919	142.7366	-3267.5989	0	0	0	0	0	25	0	0
NC6	3MC5	C	NISTV88 NIST-RK	0.252962	-0.29811	-0.50554	0.166504	0	0	0	0	9.948	39.99	0	0
NC5	MCYCLC5	C	NISTV88 NIST-RK	-0.172101	0.329772	-12.673	-39.0972	0	0	0	0	36.182	70.374	0	0
NC6	MCYCLC5	C	NISTV88 NIST-RK	0.181339	0.141598	123.299	-290.818	0	0	0	0	-143.499	71.724	0	0
WATER	MCYCLC5	C	APV88 LLE-ASPEN	-2.1315	6.7023	54.5088	-3138.2498	0	0	0	0	10	30	0	0
ETOH	MCYCLC5	C	NISTV88 NIST-RK	2.54389	-9.70466	-772.654	2690.08	0	0	0	0	40	76.073	0	0
NC4	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	0	0	60.6272	-56.9077	0	0	0	0	10	40	0	0
2M1.3B==	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	0	0	-13.083	-21.6427	0	0	0	0	5	25	0	0
CYC-C5	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.274171	-0.301274	8.80479	-18.1303	0	0	0	0	14.997	34.992	0	0
CYC-C5==	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	0	0	22.8241	-72.4502	0	0	0	0	10	10	0	0
NC5	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.984167	-1.37925	-181.574	250.824	0	0	0	0	23.845	185.739	0	0
CYCLC6=	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.590255	-0.705128	-84.9291	100.044	0	0	0	0	14.997	82.95	0	0
23DMB	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.0510561	-0.00882448	-27.1994	5.44235	0	0	0	0	14.997	34.992	0	0
MCYCLC5	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-0.177683	0.19314	14.6352	-19.5966	0	0	0	0	24.994	79.659	0	0
NC7	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-0.426848	0.438817	-24.3341	-18.2477	0	0	0	0	19.988	98.154	0	0
TAA	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	-0.0184	0.7671	115.9099	-526.7747	0	0	0	0	25	102.2	0	0
ETOH	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	0.9353	-2.7888	-232.8002	368.4024	0	0	0	0	0	77.15	0	0
WATER	CYCLC6	C	APV88 LLE-ASPEN	-3.476	8.291	493.955	-3739.0974	0	0	0	0	10	53	0	0
DEE	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.150542	-0.0102774	11.193	-94.3928	0	0	0	0	24.986	24.994	0	0
NC6	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.397289	-0.388332	-12.3292	-24.9002	0	0	0	0	-102.547	89.98	0	0
NC6	2MP	C	NISTV88 NIST-RK	0.332193	-0.407827	-1.07929	0.791242	0	0	0	0	9.948	39.99	0	0
WATER	2MP	C	APV88 LLE-ASPEN	-2.7745	4.2675	261.2654	-2642.0044	0	0	0	0	0	25	0	0
C1	C2	C	NISTV88 NIST-RK	-0.436449	0.145465	9.54141	-29.745	0	0	0	0	-182.452	-92.738	0	0
C1	NC3	C	NISTV88 NIST-RK	-0.27258	-0.0572148	-11.9637	-34.7712	0	0	0	0	-181.642	-93.338	0	0
C1	13B==	C	R-PCES	0	0	-95.4859799	48.7648863	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	CIS2B=	C	R-PCES	0	0	48.3427822	-53.1865733	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	T2C4=	C	R-PCES	0	0	48.3427822	-53.1865733	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	1-C4=	C	R-PCES	0	0	-9.8912233	4.21596095	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	IC4=	C	R-PCES	0	0	9.21079383	-13.4867982	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	IC4	C	R-PCES	0	0	-24.8132229	28.9196693	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	NC4	C	R-PCES	0	0	-24.5944729	28.6660665	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2M1B=	C	R-PCES	0	0	44.9584322	-49.5413371	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2M2B=	C	R-PCES	0	0	-25.0944729	26.0017245	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	3M1B=	C	R-PCES	0	0	37.1756082	-41.3221664	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	3M12B==	C	R-PCES	0	0	14.6279922	-8.42478711	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-68.3147695	43.2660027	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	T13P==	C	R-PCES	0	0	-66.9171727	44.7063921	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-77.3523177	46.9240181	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	1-C5=	C	R-PCES	0	0	36.7110248	-40.8311171	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	71.1395425	-78.279086	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	71.1395425	-78.279086	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	22DMC3	C	R-PCES	0	0	-22.9382229	26.771687	0	0	0	0	25	25	0	0

C1	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-38.9823927	69.6099217	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-15.3191894	19.9723376	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-69.6754461	47.5044922	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	IC5	C	R-PCES	0	0	-27.5944729	32.0649881	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	NC5	C	R-PCES	0	0	-27.3992589	31.8431014	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	56.8426675	-61.2545581	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-20.1561851	22.1165428	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2M1P=	C	R-PCES	0	0	56.0926675	-60.3786849	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-31.1818794	32.8005039	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-31.1818794	32.8005039	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-31.1818794	32.8005039	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2E1B=	C	R-PCES	0	0	56.0926675	-60.3786849	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-35.5475979	60.3921108	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	1-C6=	C	R-PCES	0	0	53.9642992	-58.1254895	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	3M1P=	C	R-PCES	0	0	54.8426675	-59.1501216	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-40.0632229	68.4380767	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	4M1P=	C	R-PCES	0	0	54.8426675	-59.1501216	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	90.8270425	-102.628424	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	C2C6=	C	R-PCES	0	0	-2.08471259	-45.6116144	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	C3C6=	C	R-PCES	0	0	90.3596098	-102.030352	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-39.9382229	68.1674286	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	T2C6=	C	R-PCES	0	0	90.3596098	-102.030352	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	T3C6=	C	R-PCES	0	0	90.3596098	-102.030352	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-30.3444729	29.1982107	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	22DMB	C	R-PCES	0	0	-25.5319729	29.7302554	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	23DMB	C	R-PCES	0	0	-29.8132229	34.5423984	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	3MC5	C	R-PCES	0	0	-29.6384248	34.3462715	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-36.2936626	65.9377394	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-44.4694729	50.3214011	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	2MP	C	R-PCES	0	0	-29.6384248	34.3462715	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	NC6	C	R-PCES	0	0	-29.4694729	34.1554565	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	NC7	C	R-PCES	0	0	-31.0319729	35.8885321	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	ETOH	C	R-PCES	0	0	-650.949586	147.334944	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	ETBE	C	R-PCES	0	0	-25.2529569	15.6169317	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	TAAE	C	R-PCES	0	0	-17.1639365	9.1354812	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	THEE	C	R-PCES	0	0	29.5949193	-34.0617555	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	DEE	C	R-PCES	0	0	-54.8353126	31.0874958	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	TAA	C	R-PCES	0	0	-466.228914	204.862094	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	WATER	C	R-PCES	0	0	-1331.2377	-303.457743	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	DIA	C	R-PCES	0	0	-39.7106381	41.9857182	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	NC3	C	NISTV88 NIST-RK	0.0677772	0.0487231	73.6417	-129.89	0	0	0	0	-145.542	20.665	0	0
C2	13B==	C	R-PCES	0	0	-86.0192294	35.3589789	0	0	0	0	25	25	0	0

C2	CIS2B=	C	R-PCES	0	0	2.04053541	-8.38289275	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	T2C4=	C	R-PCES	0	0	2.04053541	-8.38289275	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	1-C4=	C	R-PCES	0	0	-25.9594802	14.2540519	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	IC4=	C	R-PCES	0	0	-5.91249002	-1.55060037	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	IC4	C	R-PCES	0	0	54.5322078	-60.2248801	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	NC4	C	R-PCES	0	0	54.5232834	-60.2151361	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	2M1B=	C	R-PCES	0	0	10.0124023	-15.6552635	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	2M2B=	C	R-PCES	0	0	33.0355347	-37.8514427	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-8.693532	0.790083191	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-37.3197856	29.4832408	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-58.4408301	30.4110506	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	T13P==	C	R-PCES	0	0	-57.685517	30.5534751	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-67.6028754	32.5285303	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-8.58148208	0.696284852	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	17.6348848	-22.7424037	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	17.6348848	-22.7424037	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	22DMC3	C	R-PCES	0	0	54.5300607	-60.2225354	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	161.840316	-200.491726	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	8.02807825	-12.4345662	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-64.5472987	32.5736898	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	IC5	C	R-PCES	0	0	54.5276607	-60.2199008	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	NC5	C	NISTV88 NIST-RK	-0.233078	0.021343	0	0	0	0	0	0	4.437	4.441	0	0
C2	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.0901604	-26.0880643	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	46.7329241	-51.9559579	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	2M1P=	C	R-PCES	0	0	21.1603457	-26.1556348	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8095718	-43.7182801	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8095718	-43.7182801	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8095718	-43.7182801	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1603457	-26.1556348	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-23.8288479	34.4028045	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	1-C6=	C	R-PCES	0	0	5.75369008	-11.7746002	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	3M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67061512	-11.6995839	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-26.7975979	39.3216971	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	4M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67061512	-11.6995839	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	27.7327975	-32.5418299	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	C2C6=	C	R-PCES	0	0	19.5126908	-51.2492786	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	C3C6=	C	R-PCES	0	0	27.7692603	-32.5777545	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-26.6522236	39.0783865	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	T2C6=	C	R-PCES	0	0	27.7692603	-32.5777545	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	T3C6=	C	R-PCES	0	0	27.7692603	-32.5777545	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	7.48841333	-13.3462321	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	22DMB	C	R-PCES	0	0	54.5300765	-60.2225523	0	0	0	0	25	25	0	0

C2	23DMB	C	R-PCES	0	0	54.53386	-60.2267178	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5238041	-60.2156466	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-26.0007229	40.4928422	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	54.9346198	-60.6748744	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5238041	-60.2156466	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	NC6	C	R-PCES	0	0	54.5146251	-60.2055461	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	NC7	C	R-PCES	0	0	54.51143	-60.2019836	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-1.11014	-0.358119	0	0	0	0	0	0	22.15	22.15	0	0
C2	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.8201953	13.8770779	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	TAE	C	R-PCES	0	0	-22.7679649	9.63611203	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0684759	3.39472239	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0216664	19.2664366	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	TAA	C	R-PCES	0	0	-433.112713	170.300782	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	WATER	C	R-PCES	0	0	-1317.99575	-299.983376	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0250614	-45.9992376	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	13B==	C	R-PCES	0	0	-86.0196667	35.360207	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	CIS2B=	C	R-PCES	0	0	1.65804135	-8.0634212	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	IC4=	C	NISTV88 NIST-RK	2.63105	-4.74085	-756.533	1405.39	0	0	0	0	48.327	86.123	0	0
NC3	IC4	C	NISTV88 NIST-RK	0.303487	-0.143682	-22.1723	-20.3384	0	0	0	0	-35.993	76.82	0	0
NC3	22DMC3	C	R-PCES	0	0	54.5261258	-60.218319	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-64.1158643	32.1224427	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	IC5	C	NISTV88 NIST-HOC	-0.294463	0.443105	185.19	-279.621	0	0	0	0	-0.05	74.973	0	0
NC3	NC5	C	APV88 VLE-RK	-1.1781	0.1454	285.5431	20.2262	0	0	0	0	63.41	110	0	0
NC3	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-16.1134278	23.2961224	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	3M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67581591	-11.7041839	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	133.563288	-158.797351	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	4M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67581591	-11.7041839	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	27.2979161	-32.1131647	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	C2C6=	C	R-PCES	0	0	30.9476978	-51.294444	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	C3C6=	C	R-PCES	0	0	27.3411172	-32.1560057	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	132.803857	-157.719075	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	T2C6=	C	R-PCES	0	0	27.3411172	-32.1560057	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	T3C6=	C	R-PCES	0	0	27.3411172	-32.1560057	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	7.48796521	-13.3458508	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	22DMB	C	NISTV88 NIST-IG	1.00973	-1.00974	0	0	0	0	0	0	75	75	0	0
NC3	23DMB	C	R-PCES	0	0	54.5359515	-60.2289414	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5305149	-60.2230294	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-21.4694729	32.6232461	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-0.130326	0.430818	-397.29	76.7206	0	0	0	0	-117.136	39.85	0	0
NC3	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5305149	-60.2230294	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	NC6	C	NISTV88 NIST-RK	4.82104	-6.29722	-1603.22	2008.57	0	0	0	0	24.994	82.528	0	0
NC3	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	-1.20509	4.14946	436.701	-1379.51	0	0	0	0	1.85	44.989	0	0

NC3	WATER	C	NISTV88 NIST-IG	4.63061	-6.2896	-1593.53	1066.75	0	0	0	0	0.07	82.223	0	0
13B==	CIS2B=	C	APV88 VLE-RK	0	0	-4.8866	1.9029	0	0	0	0	5	65	0	0
13B==	T2C4=	C	APV88 VLE-RK	0	0	-21.0127	16.2563	0	0	0	0	5	65	0	0
13B==	IC4=	C	R-PCES	0	0	28.1221698	-45.980422	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	IC4	C	R-PCES	0	0	35.3594499	-86.0199027	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	2M1B=	C	R-PCES	0	0	29.3985578	-51.2434149	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	2M2B=	C	R-PCES	0	0	31.6514678	-60.9029541	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	3M1B=	C	R-PCES	0	0	27.9345139	-45.1264924	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	3M12B==	C	R-PCES	0	0	16.4437719	-26.9207633	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	39.5999028	-45.5930822	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	T13P==	C	R-PCES	0	0	38.7253543	-44.821334	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	1.4P==	C	R-PCES	0	0	47.0737239	-52.6103287	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	1-C5=	C	R-PCES	0	0	27.9438184	-45.1639576	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	29.8266333	-53.5634375	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	29.8266333	-53.5634375	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	35.3594185	-86.0199043	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	72.3451463	-86.6187999	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	30.5611375	-83.0121843	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	37.5261814	-42.8586111	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	IC5	C	R-PCES	0	0	35.3602707	-86.0203039	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	NC5	C	R-PCES	0	0	35.3618069	-86.0211065	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	30.4172983	-55.4376762	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	33.7051104	-70.673103	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	2M1P=	C	R-PCES	0	0	30.4278525	-55.4679394	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	32.3226993	-64.1860189	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	32.3226993	-64.1860189	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	32.3226993	-64.1860189	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	30.4278525	-55.4679394	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	32.0693074	-53.4656641	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	1-C6=	C	R-PCES	0	0	29.0347405	-49.7713039	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	29.0259118	-49.7390464	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	55.5416019	-71.452055	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	29.0259118	-49.7390464	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	30.8576032	-57.7413651	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	60.6040329	-97.4422083	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	30.8621139	-57.76735	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	54.7608332	-70.6559771	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	30.8621139	-57.76735	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	30.8621139	-57.76735	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	29.1789823	-50.360283	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	22DMB	C	R-PCES	0	0	35.3605064	-86.0204208	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	23DMB	C	R-PCES	0	0	35.3595833	-86.0199262	0	0	0	0	25	25	0	0

13B==	3MC5	C	R-PCES	0	0	35.3606487	-86.0205138	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	35.5878674	-76.8096113	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	1.03	-1.63306	-285.499	464.226	0	0	0	0	29.984	139.982	0	0
13B==	2MP	C	R-PCES	0	0	35.3606487	-86.0205138	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	NC6	C	R-PCES	0	0	35.361846	-86.0211697	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	NC7	C	R-PCES	0	0	35.3618305	-86.0211908	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	ETOH	C	R-PCES	0	0	-268.732707	-70.6859112	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	ETBE	C	R-PCES	0	0	23.5216383	-60.0257874	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	TAAE	C	R-PCES	0	0	22.9786038	-63.1894931	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	THEE	C	R-PCES	0	0	30.8240166	-68.4928014	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	TAA	C	R-PCES	0	0	-102.228392	-39.1498801	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	DIA	C	R-PCES	0	0	32.6027515	-65.6377937	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	1-C4=	C	R-PCES	0	0	49.0447606	-54.3887941	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	1C4=	C	R-PCES	0	0	54.7493206	-60.4470552	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	1C4	C	R-PCES	0	0	30.2384254	-38.4891283	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2M1B=	C	R-PCES	0	0	54.4472023	-60.1343042	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2M2B=	C	R-PCES	0	0	49.3971715	-54.9299561	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	53.6718804	-59.308471	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-34.7194729	33.0866658	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	1.55561776	-7.98540193	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	3.94466183	-10.1087408	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-19.1608995	9.23743998	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	53.7011612	-59.3397003	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	53.2790587	-58.905507	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	53.2790587	-58.905507	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	30.3008489	-38.5447392	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	152.410608	-186.123603	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	12.1048598	-21.9337975	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-13.9381794	5.22685156	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	1C5	C	R-PCES	0	0	30.1025223	-38.3661692	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	NC5	C	R-PCES	0	0	30.1133236	-38.3760251	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	52.6174104	-58.2187264	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	42.0014268	-47.8005406	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	52.6252164	-58.2271227	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	46.6501687	-52.1931473	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	46.6501687	-52.1931473	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	46.6501687	-52.1931473	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	52.6252164	-58.2271227	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	113.261885	-131.120631	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	54.0514997	-59.7118679	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	54.0427459	-59.7023938	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	142.862321	-172.180583	0	0	0	0	25	25	0	0

CIS2B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	54.0427459	-59.7023938	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	51.0289404	-56.575206	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	34.8798576	-45.2867862	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	51.0147407	-56.5607638	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	142.142566	-171.136872	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	51.0147407	-56.5607638	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	51.0147407	-56.5607638	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.2605016	-59.9366398	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	30.1837579	-38.439954	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	29.9887726	-38.2616284	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	29.9977569	-38.2699318	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	95.5791385	-109.756902	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	29.427879	-37.7325279	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	2MP	C	R-PCES	0	0	29.9977569	-38.2699318	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	NC6	C	R-PCES	0	0	30.0071221	-38.2785794	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	NC7	C	R-PCES	0	0	29.9232769	-38.2008777	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	1.3181	-0.150148	-866.401	83.3275	0	0	0	0	50.57	101.42	0	0
CIS2B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-19.2193177	7.46095124	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	TAAE	C	R-PCES	0	0	-11.7612072	-0.72013653	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	THEE	C	R-PCES	0	0	-1.35587143	-7.20465641	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	DEE	C	R-PCES	0	0	-44.1515824	22.5107393	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	TAA	C	R-PCES	0	0	-270.664969	94.3092456	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	WATER	C	R-PCES	0	0	-574.25646	-356.404351	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	DIA	C	R-PCES	0	0	44.9912863	-50.5528414	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	IC4	C	R-PCES	0	0	30.2384254	-38.4891283	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	30.3008489	-38.5447392	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-13.9381794	5.22685156	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	113.261885	-131.120631	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	54.0427459	-59.7023938	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	142.862321	-172.180583	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	54.0427459	-59.7023938	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	51.0289404	-56.575206	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	34.8798576	-45.2867862	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	51.0147407	-56.5607638	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	142.142566	-171.136872	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	51.0147407	-56.5607638	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	51.0147407	-56.5607638	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.2605016	-59.9366398	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	22DMB	C	R-PCES	0	0	30.1837579	-38.439954	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	23DMB	C	R-PCES	0	0	29.9887726	-38.2616284	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	3MC5	C	R-PCES	0	0	29.9977569	-38.2699318	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	95.5791385	-109.756902	0	0	0	0	25	25	0	0

T2C4=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	29.427879	-37.7325279	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	2MP	C	R-PCES	0	0	29.9977569	-38.2699318	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	IC4	C	R-PCES	0	0	26.4995396	-39.2303164	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	26.4976964	-39.2289242	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	14.9223718	-20.0010872	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	100.844514	-115.341218	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	1-C6=	C	NISTV88 NIST-RK	-0.614224	0.43165	0	0	0	0	0	0	100.45	100.45	0	0
1-C4=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	48.9506427	-54.4703645	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	137.777022	-165.067282	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	48.9506427	-54.4703645	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	41.5660141	-47.3437875	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	36.9737252	-48.5173954	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	41.530245	-47.3098745	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	136.989049	-163.941872	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	41.530245	-47.3098745	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	41.530245	-47.3098745	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	48.4044628	-53.9228265	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	22DMB	C	R-PCES	0	0	26.4994821	-39.2302541	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	23DMB	C	R-PCES	0	0	26.5004094	-39.2309813	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	3MC5	C	R-PCES	0	0	26.5007304	-39.2312495	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	72.4901505	-83.992655	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.161578	-0.270884	0	0	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	2MP	C	R-PCES	0	0	26.5007304	-39.2312495	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	IC4	C	NISTV88 NIST-RK	-0.0133418	0.0523534	1.40926	-18.2617	0	0	0	0	4.444	71.093	0	0
IC4=	NC4	C	NISTV88 NIST-RK	0.255228	-0.252212	2.42754	-20.2913	0	0	0	0	4.444	71.093	0	0
IC4=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	28.5409966	-37.6937251	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-9.90963962	2.32236279	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	136.0066	-162.499465	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	53.8175304	-59.4699199	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	163.270422	-202.742933	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	53.8175304	-59.4699199	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	49.8389108	-55.3995732	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	46.9350236	-60.5224941	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	49.7833338	-55.3411866	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	162.60395	-201.716092	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	49.7833338	-55.3411866	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	49.7833338	-55.3411866	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.5979693	-59.2398284	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	22DMB	C	R-PCES	0	0	28.5383096	-37.6912249	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	23DMB	C	R-PCES	0	0	28.543994	-37.6965396	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	3MC5	C	R-PCES	0	0	28.531361	-37.6846169	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	117.284171	-138.458982	0	0	0	0	25	25	0	0

IC4=	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.168254	-0.266622	0	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	2MP	C	R-PCES	0	0	28.531361	-37.6846169	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-0.0306006	0.41402	-420.854	-95.7775	0	0	0	49.98	101.49	0	0
IC4	NC4	C	APV88 VLE-RK	0	0	-108.9243	93.8853	0	0	0	75	103.3	0	0
IC4	2M1B=	C	R-PCES	0	0	10.0145799	-15.6568763	0	0	0	25	25	0	0
IC4	2M2B=	C	R-PCES	0	0	33.0384518	-37.8541745	0	0	0	25	25	0	0
IC4	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-8.69444869	0.790771472	0	0	0	25	25	0	0
IC4	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-46.7968784	33.0276518	0	0	0	25	25	0	0
IC4	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-58.4411931	30.4116258	0	0	0	25	25	0	0
IC4	T13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6364582	30.4153792	0	0	0	25	25	0	0
IC4	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-67.6022933	32.5282975	0	0	0	25	25	0	0
IC4	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-8.5766252	0.69214445	0	0	0	25	25	0	0
IC4	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	16.9527054	-22.1108536	0	0	0	25	25	0	0
IC4	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	16.9527054	-22.1108536	0	0	0	25	25	0	0
IC4	22DMC3	C	R-PCES	0	0	54.5320213	-60.2246132	0	0	0	25	25	0	0
IC4	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	106.048644	-120.555889	0	0	0	25	25	0	0
IC4	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	22.5660315	-27.1940028	0	0	0	25	25	0	0
IC4	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-63.8437796	31.8366735	0	0	0	25	25	0	0
IC4	IC5	C	NISTV88 NIST-RK	0.385375	0.0308472	-478.351	207.016	0	0	0	15.736	55.315	0	0
IC4	NC5	C	R-PCES	0	0	54.5287298	-60.2211123	0	0	0	25	25	0	0
IC4	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.0908282	-26.0886885	0	0	0	25	25	0	0
IC4	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.3077644	-52.5478349	0	0	0	25	25	0	0
IC4	2M1P=	C	R-PCES	0	0	21.1648533	-26.1596109	0	0	0	25	25	0	0
IC4	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8141555	-43.7227832	0	0	0	25	25	0	0
IC4	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8141555	-43.7227832	0	0	0	25	25	0	0
IC4	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8141555	-43.7227832	0	0	0	25	25	0	0
IC4	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1648533	-26.1596109	0	0	0	25	25	0	0
IC4	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	98.0556997	-111.062192	0	0	0	25	25	0	0
IC4	1-C6=	C	R-PCES	0	0	5.76176401	-11.782097	0	0	0	25	25	0	0
IC4	3M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67189088	-11.700835	0	0	0	25	25	0	0
IC4	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	113.613497	-131.16334	0	0	0	25	25	0	0
IC4	4M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67189088	-11.700835	0	0	0	25	25	0	0
IC4	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	27.0503689	-31.8736382	0	0	0	25	25	0	0
IC4	C2C6=	C	R-PCES	0	0	39.5300472	-53.4044009	0	0	0	25	25	0	0
IC4	C3C6=	C	R-PCES	0	0	27.0980143	-31.9209418	0	0	0	25	25	0	0
IC4	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	112.729339	-129.980137	0	0	0	25	25	0	0
IC4	T2C6=	C	R-PCES	0	0	27.0980143	-31.9209418	0	0	0	25	25	0	0
IC4	T3C6=	C	R-PCES	0	0	27.0980143	-31.9209418	0	0	0	25	25	0	0
IC4	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	7.48919109	-13.3468774	0	0	0	25	25	0	0
IC4	22DMB	C	R-PCES	0	0	54.533766	-60.226489	0	0	0	25	25	0	0
IC4	23DMB	C	R-PCES	0	0	54.5302832	-60.2227762	0	0	0	25	25	0	0
IC4	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5281463	-60.2204759	0	0	0	25	25	0	0

IC4	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	132.950526	-157.980438	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	54.8084451	-60.5291462	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5281463	-60.2204759	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	NC6	C	R-PCES	0	0	54.5267044	-60.2189251	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	NC7	C	R-PCES	0	0	54.5248735	-60.2169349	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	ETOH	C	NISTV88 NIST-IG	-0.929513	0.322438	-112.946	-89.9628	0	0	0	0	10.044	90.35	0	0
IC4	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.820504	13.8779562	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	TAAE	C	R-PCES	0	0	-20.8497466	6.84951919	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0627439	3.39040163	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	DEE	C	NISTV88 NIST-RK	0.597044	-0.674865	-127.527	116.137	0	0	0	0	49.55	50	0	0
IC4	TAA	C	R-PCES	0	0	-415.848316	147.057696	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	WATER	C	NISTV88 NIST-RK	4.22789	-4.76116	-2191.51	1051.33	0	0	0	0	1.8	90.04	0	0
IC4	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0363402	-46.0109545	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	22DMC3	C	R-PCES	0	0	54.5223754	-60.2144001	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-63.8567405	31.8498381	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	98.9148898	-112.15843	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	3M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67643428	-11.7046543	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	114.459492	-132.300707	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	4M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67643428	-11.7046543	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	27.0677011	-31.8902717	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	C2C6=	C	R-PCES	0	0	39.7142588	-53.6468128	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	C3C6=	C	R-PCES	0	0	27.1143487	-31.9366081	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	113.579928	-131.120627	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	T2C6=	C	R-PCES	0	0	27.1143487	-31.9366081	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	T3C6=	C	R-PCES	0	0	27.1143487	-31.9366081	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	7.4865153	-13.3446698	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	22DMB	C	R-PCES	0	0	54.5263151	-60.2185409	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	23DMB	C	R-PCES	0	0	54.5345456	-60.2273687	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5314093	-60.223989	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	133.550199	-158.826961	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5314093	-60.223989	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	0.536744	-0.261238	-366.767	214.064	0	0	0	0	55.925	141.132	0	0
NC4	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	0.917116	-0.341035	-748.792	137.522	0	0	0	0	9.998	134.93	0	0
2M1B=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	32.0996363	-39.4912475	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-22.2784687	11.9625296	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	125.101576	-147.062333	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	54.4275575	-60.113423	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	151.959823	-185.505775	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	54.4275575	-60.113423	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	53.3964046	-59.0411996	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	56.6211725	-66.1512998	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	53.3555107	-58.9974501	0	0	0	0	25	25	0	0

2M1B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	151.263646	-184.468698	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	53.3555107	-58.9974501	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	53.3555107	-58.9974501	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.4977804	-60.1882258	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	32.0988629	-39.4905239	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	32.1064618	-39.4978533	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	32.0959071	-39.4876749	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	111.837246	-130.328527	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	32.4370695	-39.8287138	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	32.0959071	-39.4876749	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	TAAE	C	NISTV88 NIST-RK	1.11372	-0.257203	-300.873	-0.77875	0	0	0	0	28.95	92.95	0	0
2M2B=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	40.6329835	-46.4666453	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	127.345735	-150.115779	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	49.2388572	-54.5919084	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	150.1743	-182.871694	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	49.2388572	-54.5919084	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	54.7193445	-60.4290806	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	56.2088308	-66.1255394	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	54.697147	-60.4048618	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	149.487562	-181.853459	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	54.697147	-60.4048618	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	54.697147	-60.4048618	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	49.8831567	-55.2745607	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	40.6317359	-46.4653922	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	40.6392832	-46.4730787	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	40.626783	-46.4603358	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	125.944827	-148.650503	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	41.0220292	-46.8738576	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	2MP	C	R-PCES	0	0	40.626783	-46.4603358	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	TAA	C	NISTV88 NIST-RK	-1.41822	0.599758	0	0	0	0	0	0	25	30	0	0
3M1B=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	28.0908403	-37.6263778	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-3.53361379	-3.42598416	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	95.8590119	-108.654337	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	53.4509944	-59.0859216	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	130.918335	-155.147627	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	53.4509944	-59.0859216	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	48.3115923	-53.82895	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	47.9294944	-54.6783571	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	48.2811311	-53.7981558	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	130.115952	-154.024682	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	48.2811311	-53.7981558	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	48.2811311	-53.7981558	0	0	0	0	25	25	0	0

3M1B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.1757334	-58.7981163	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	28.0926934	-37.6279443	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	28.0903257	-37.625943	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	28.0914469	-37.6269227	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	73.0767886	-83.0144731	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	28.2333335	-37.7603285	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	28.0914469	-37.6269227	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	39.025456	-54.677122	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	38.3961618	-46.6637036	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	90.399349	-103.303167	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	41.1915362	-47.16823	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	126.226308	-150.099863	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	41.1915362	-47.16823	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	37.5839031	-44.6157585	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	52.0581483	-63.2182517	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	37.5922004	-44.6194436	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	125.423282	-148.976429	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	37.5922004	-44.6194436	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	37.5922004	-44.6194436	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	42.3840179	-48.2997877	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	22DMB	C	R-PCES	0	0	36.1440889	-52.398996	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	23DMB	C	R-PCES	0	0	35.3364995	-51.8176093	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	3MC5	C	R-PCES	0	0	35.3554634	-51.8262243	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	70.2135485	-85.0432862	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	37.9281164	-55.4678824	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	2MP	C	R-PCES	0	0	35.3554634	-51.8262243	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	30.6728386	-58.7383924	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	63.3871515	-73.7700709	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	29.5365395	-38.2709827	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	111.835797	-131.415165	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	29.5365395	-38.2709827	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	27.0678107	-39.0499755	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	60.5768074	-79.6469882	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	27.0521858	-39.0479939	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	110.834649	-130.098038	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	27.0521858	-39.0479939	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	27.0521858	-39.0479939	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	29.2095171	-38.1669082	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	22DMB	C	R-PCES	0	0	30.6725375	-58.738191	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	23DMB	C	R-PCES	0	0	30.6738418	-58.7391065	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	3MC5	C	R-PCES	0	0	30.6706581	-58.7368433	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	46.2495124	-65.8516932	0	0	0	0	25	25	0	0

2M1.3B==	2MP	C	R-PCES	0	0	30.6706581	-58.7368433	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	30.7578041	-58.0127084	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	46.2084716	-51.1969121	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	38.6041513	-47.1657611	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	30.1766183	-38.6176502	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	85.5856279	-97.8872394	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	30.1766183	-38.6176502	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	27.1573772	-38.7422129	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	56.4363454	-72.788098	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	27.1560399	-38.7521874	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	84.4800058	-96.5511731	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	27.1560399	-38.7521874	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	27.1560399	-38.7521874	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	29.9672238	-38.6031733	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	22DMB	C	R-PCES	0	0	30.719213	-57.9918474	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	23DMB	C	R-PCES	0	0	30.6532701	-57.952401	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	3MC5	C	R-PCES	0	0	30.657357	-57.9549604	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	32.8164616	-52.787431	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	30.463709	-57.822773	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	2MP	C	R-PCES	0	0	30.657357	-57.9549604	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	32.5712416	-67.6523887	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	47.7527421	-52.8280872	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	29.3395407	-41.5898709	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	27.1862267	-39.0894995	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	66.783131	-77.7439233	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	27.1862267	-39.0894995	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	27.1979741	-43.4619332	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	62.4682681	-84.1073942	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	27.1993642	-43.4792971	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	65.7072536	-76.5398431	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	27.1993642	-43.4792971	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	27.1993642	-43.4792971	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	27.1115938	-39.3295879	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	22DMB	C	R-PCES	0	0	32.5725027	-67.6529216	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	23DMB	C	R-PCES	0	0	32.5724206	-67.652799	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	3MC5	C	R-PCES	0	0	32.573523	-67.6534405	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	31.654544	-58.8752342	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	32.629587	-67.6934728	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	2MP	C	R-PCES	0	0	32.573523	-67.6534405	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	28.1028761	-37.6225516	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-3.67715203	-3.29758281	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	IC5	C	NISTV88 NIST-RK	-0.0463282	0.0367023	0	0	0	0	0	0	90.29	90.29	0	0

1-C5=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	96.6672397	-109.672145	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	53.4698263	-59.1056551	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	131.558671	-156.045544	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	53.4698263	-59.1056551	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	48.3613189	-53.8791121	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	48.028604	-54.8244354	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	48.3300205	-53.8474279	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	130.759093	-154.92439	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	48.3300205	-53.8474279	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	48.3300205	-53.8474279	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.187444	-58.8102885	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	28.1052791	-37.6244103	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	28.1077527	-37.6264593	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	28.108437	-37.6270597	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	73.9607386	-84.03866	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	28.2789161	-37.7874398	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	2MP	C	R-PCES	0	0	28.108437	-37.6270597	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	1.04431	-0.0397981	-807.97	69.1378	0	0	0	0	50.24	100.46	0	0
CIS-2C5=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	34.5131816	-41.3232611	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-25.7447513	14.1564409	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	103.880825	-118.738087	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	53.6641745	-59.3001413	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	132.731996	-157.647616	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	53.6641745	-59.3001413	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	53.8879172	-59.5441946	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	47.7183813	-54.332461	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	53.8809398	-59.5368684	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	131.974719	-156.581931	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	53.8809398	-59.5368684	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	53.8809398	-59.5368684	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.1137632	-59.7782376	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	34.4099137	-41.2277062	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	34.2379384	-41.0654937	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	34.2464704	-41.0736163	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	92.8923639	-105.678629	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	33.7815335	-40.6239296	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	2MP	C	R-PCES	0	0	34.2464704	-41.0736163	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	34.5131816	-41.3232611	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-25.7447513	14.1564409	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	103.880825	-118.738087	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	53.6641745	-59.3001413	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	132.731996	-157.647616	0	0	0	0	25	25	0	0

T-2C5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	53.6641745	-59.3001413	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	53.8879172	-59.5441946	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	47.7183813	-54.332461	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	53.8809398	-59.5368684	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	131.974719	-156.581931	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	53.8809398	-59.5368684	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	53.8809398	-59.5368684	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.1137632	-59.7782376	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	34.4099137	-41.2277062	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	34.2379384	-41.0654937	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	34.2464704	-41.0736163	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	92.8923639	-105.678629	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	33.7815335	-40.6239296	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	2MP	C	R-PCES	0	0	34.2464704	-41.0736163	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	107.767294	-122.758218	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	13.4877284	-18.445679	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-63.9657436	31.7964165	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	IC5	C	R-PCES	0	0	54.5270369	-60.2192864	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	21.090646	-26.0885247	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	47.2429572	-52.4823533	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	2M1P=	C	R-PCES	0	0	21.1588315	-26.1541918	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	2M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8083604	-43.7170376	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8083604	-43.7170376	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	38.8083604	-43.7170376	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	2E1B=	C	R-PCES	0	0	21.1588315	-26.1541918	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	99.7697685	-113.217292	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	1-C6=	C	R-PCES	0	0	5.75456805	-11.7759479	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	3M1P=	C	R-PCES	0	0	5.6705691	-11.6996952	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	115.308741	-133.401648	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	4M1P=	C	R-PCES	0	0	5.6705691	-11.6996952	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	27.1227126	-31.943215	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	C2C6=	C	R-PCES	0	0	52.7890961	-64.7333154	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	C3C6=	C	R-PCES	0	0	27.1619794	-31.982395	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	114.424768	-132.212563	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	T2C6=	C	R-PCES	0	0	27.1619794	-31.982395	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	T3C6=	C	R-PCES	0	0	27.1619794	-31.982395	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	7.48827367	-13.3461193	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	22DMB	C	R-PCES	0	0	54.5292942	-60.2217166	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	23DMB	C	R-PCES	0	0	54.5336215	-60.2263833	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5228926	-60.2147949	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	133.942416	-159.342658	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	54.9061768	-60.6377246	0	0	0	0	25	25	0	0

22DMC3	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5228926	-60.2147949	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	NC6	C	R-PCES	0	0	54.5129373	-60.2040501	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	NC7	C	R-PCES	0	0	54.5096818	-60.2004627	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	ETOH	C	R-PCES	0	0	-623.853091	87.0823404	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.8203705	13.8771637	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	TAE	C	R-PCES	0	0	-20.7792115	8.01893529	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.067865	3.39361913	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0214408	19.2659654	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	TAA	C	R-PCES	0	0	-415.99459	147.268487	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	WATER	C	R-PCES	0	0	-1317.99593	-299.981474	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0226758	-45.9969469	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	53.3374436	-59.1020488	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	25.6867771	-16.604301	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	52.8899136	-58.5109475	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	25.6867771	-16.604301	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	111.424697	-125.747978	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	119.768555	-139.745023	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	111.903384	-126.345927	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	52.9982343	-58.6256094	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	111.903384	-126.345927	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	111.903384	-126.345927	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	125.522956	-143.698992	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	99.5837135	-113.038248	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	89.7480259	-101.74385	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	90.1764165	-102.226197	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	32.5206058	-41.7604779	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	60.0146388	-70.1717387	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	2MP	C	R-PCES	0	0	90.1764165	-102.226197	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	1.09949	-0.944897	-510.959	214.368	0	0	0	0	50.21	100.48	0	0
CYC-C5	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-64.911226	35.0186326	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	35.7667982	-39.6413716	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	3M1P=	C	R-PCES	0	0	0.485149391	-9.14475838	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	67.4115519	-73.4708743	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	4M1P=	C	R-PCES	0	0	0.485149391	-9.14475838	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	16.1769134	-23.0308662	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	C2C6=	C	R-PCES	0	0	46.2099564	-58.7772511	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	C3C6=	C	R-PCES	0	0	16.1898222	-23.0763152	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	CYCLC6=	C	NISTV88 NIST-RK	0.438556	-0.174415	-20.553	-103.582	0	0	0	0	51	80.35	0	0
CYC-C5	T2C6=	C	R-PCES	0	0	16.1898222	-23.0763152	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	T3C6=	C	R-PCES	0	0	16.1898222	-23.0763152	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	2.79577014	-12.2039919	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	3MC5	C	R-PCES	0	0	37.983791	-44.0951005	0	0	0	0	25	25	0	0

CYC-C5	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-14.5632229	19.075587	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	2MP	C	R-PCES	0	0	37.983791	-44.0951005	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	IC5	C	R-PCES	0	0	31.7518825	-63.7818297	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	27.3965954	-40.9635471	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	29.9024928	-51.8435467	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	2M1P=	C	R-PCES	0	0	27.4192421	-40.9996513	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	27.987352	-46.1606485	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	27.987352	-46.1606485	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	27.987352	-46.1606485	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	27.4192421	-40.9996513	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	3.84373724	-19.4924574	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	1-C6=	C	R-PCES	0	0	27.692279	-38.417453	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	27.6786591	-38.38877	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	17.5413309	-26.4492126	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	27.6786591	-38.38877	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	26.4817594	-41.130995	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	74.0145487	-97.8783674	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	26.499775	-41.1647575	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	26.499775	-41.1647575	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	26.499775	-41.1647575	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	27.8755484	-39.0082526	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	22DMB	C	R-PCES	0	0	31.7244881	-63.8882641	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	23DMB	C	R-PCES	0	0	31.6124433	-63.6492921	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	3MC5	C	R-PCES	0	0	31.6217642	-63.6587144	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	14.3055807	-43.2774947	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	2MP	C	R-PCES	0	0	31.6217642	-63.6587144	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	NC7	C	R-PCES	0	0	31.5319461	-63.5743539	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	ETOH	C	R-PCES	0	0	-327.030836	-40.5366372	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	ETBE	C	R-PCES	0	0	10.4269044	-34.410804	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	TAAE	C	R-PCES	0	0	14.5236141	-48.9951582	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	THEE	C	R-PCES	0	0	20.247998	-43.9586303	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	DEE	C	R-PCES	0	0	-14.9399128	-12.7346416	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	TAA	C	R-PCES	0	0	-155.603741	-11.0290478	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	WATER	C	R-PCES	0	0	-346.995047	-448.118392	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	DIA	C	R-PCES	0	0	27.5706859	-46.5068769	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	82.7221738	-91.9793662	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	3M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67373477	-11.7023854	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	98.7293808	-111.595377	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	4M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67373477	-11.7023854	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	26.9151783	-31.7447406	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	C2C6=	C	R-PCES	0	0	48.1154838	-58.3139143	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	C3C6=	C	R-PCES	0	0	26.964619	-31.7938497	0	0	0	0	25	25	0	0

IC5	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	97.7416882	-110.333157	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	T2C6=	C	R-PCES	0	0	26.964619	-31.7938497	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	T3C6=	C	R-PCES	0	0	26.964619	-31.7938497	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	7.48784889	-13.345789	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	22DMB	C	R-PCES	0	0	54.5305483	-60.2230541	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	23DMB	C	R-PCES	0	0	54.5309106	-60.2234461	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5298668	-60.2223301	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	122.410024	-143.321552	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	54.8072066	-60.5264213	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5298668	-60.2223301	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-4.48226	2.20049	1131.08	-518.405	0	0	0	0	20	49.77	0	0
NC5	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	83.5264561	-92.955072	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	3M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67636705	-11.7045435	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	99.5483931	-112.647368	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	4M1P=	C	R-PCES	0	0	5.67636705	-11.7045435	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	26.927547	-31.7564655	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	C2C6=	C	R-PCES	0	0	48.2559356	-58.5112037	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	C3C6=	C	R-PCES	0	0	26.9762258	-31.8048447	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	T2C6=	C	R-PCES	0	0	26.9762258	-31.8048447	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	T3C6=	C	R-PCES	0	0	26.9762258	-31.8048447	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	7.48521388	-13.3436838	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	22DMB	C	R-PCES	0	0	54.5235794	-60.2156808	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	23DMB	C	R-PCES	0	0	54.5329808	-60.2256612	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5311612	-60.2237141	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5311612	-60.2237141	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	ETOH	C	APV88 VLE-RK	3.54	-1.1425	-1781.1674	479.5202	0	0	0	0	99.55	149.45	0	0
NC5	TAA	C	NISTV88 NIST-RK	2.48632	-1.29535	-1095.72	530.274	0	0	0	0	70	110	0	0
2.3DM1B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	115.011217	-133.31805	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	53.1004508	-58.6975638	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	141.733066	-170.464059	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	53.1004508	-58.6975638	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	54.6240541	-60.3257852	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	66.8598769	-74.7113286	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	54.5959972	-60.2956101	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	141.002323	-169.407882	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	54.5959972	-60.2956101	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	54.5959972	-60.2956101	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.4190754	-59.0375836	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	35.6312703	-42.1367967	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	35.6329692	-42.1384458	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	35.6248356	-42.1304843	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	106.606367	-122.99731	0	0	0	0	25	25	0	0

2.3DM1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	35.9311899	-42.4410176	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	35.6248356	-42.1304843	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	130.48011	-154.465327	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	37.564506	-42.425514	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	149.865961	-182.417224	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	37.564506	-42.425514	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	50.1885102	-55.5928856	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	75.6298778	-88.512814	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	50.1641385	-55.5664717	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	149.169808	-181.384587	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	50.1641385	-55.5664717	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	50.1641385	-55.5664717	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	38.5758272	-43.4626945	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	48.9724995	-54.5009614	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	49.2128883	-54.7563543	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	49.1786385	-54.7198147	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	139.835585	-167.864498	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	50.5460691	-56.2026035	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	2MP	C	R-PCES	0	0	49.1786385	-54.7198147	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-1.49224	0.221522	0	0	0	0	0	0	61.69	76.24	0	0
2M1P=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	115.559549	-134.051004	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	53.1006892	-58.6979035	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	142.197398	-171.136448	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	53.1006892	-58.6979035	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	54.652515	-60.3564125	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	67.1362319	-75.0850844	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	54.6236127	-60.3253058	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	141.468239	-170.0811	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	54.6236127	-60.3253058	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	54.6236127	-60.3253058	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.4115349	-59.029524	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	35.6577116	-42.1584929	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	35.6669779	-42.1675877	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	35.6581934	-42.1589765	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	107.214356	-123.789405	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	36.0027237	-42.5087514	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1P=	2MP	C	R-PCES	0	0	35.6581934	-42.1589765	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	115.552869	-134.03598	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	45.7937324	-50.961679	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	138.620246	-166.004083	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	45.7937324	-50.961679	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	53.4461613	-59.0657566	0	0	0	0	25	25	0	0

2M2P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	66.0388113	-74.420067	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	137.886887	-164.953006	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	46.6355588	-51.8455574	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	43.6012361	-49.2303579	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	43.6098931	-49.2392489	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	43.6001121	-49.2292091	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	118.684101	-138.535207	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	43.9763729	-49.62613	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	2MP	C	R-PCES	0	0	43.6001121	-49.2292091	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-1.19003	0.201548	0	0	0	0	0	0	110.05	110.05	0	0
CIS3M2P=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	115.552869	-134.03598	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	45.7937324	-50.961679	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	138.620246	-166.004083	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	45.7937324	-50.961679	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	53.4461613	-59.0657566	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	66.0388113	-74.420067	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	137.886887	-164.953006	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	46.6355588	-51.8455574	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	43.6012361	-49.2303579	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	43.6098931	-49.2392489	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	43.6001121	-49.2292091	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	118.684101	-138.535207	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	43.9763729	-49.62613	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	2MP	C	R-PCES	0	0	43.6001121	-49.2292091	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	115.552869	-134.03598	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	45.7937324	-50.961679	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	138.620246	-166.004083	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	45.7937324	-50.961679	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	53.4461613	-59.0657566	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	66.0388113	-74.420067	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	137.886887	-164.953006	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	53.4353239	-59.0540407	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	46.6355588	-51.8455574	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	43.6012361	-49.2303579	0	0	0	0	25	25	0	0

T-3M2P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	43.6098931	-49.2392489	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	43.6001121	-49.2292091	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	118.684101	-138.535207	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	43.9763729	-49.62613	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	2MP	C	R-PCES	0	0	43.6001121	-49.2292091	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	115.559549	-134.051004	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	53.1006892	-58.6979035	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	142.197398	-171.136448	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	53.1006892	-58.6979035	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	54.652515	-60.3564125	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	67.1362319	-75.0850844	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	54.6236127	-60.3253058	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	141.468239	-170.0811	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	54.6236127	-60.3253058	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	54.6236127	-60.3253058	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	53.4115349	-59.029524	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	35.6577116	-42.1584929	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	35.6669779	-42.1675877	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	35.6581934	-42.1589765	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	107.214356	-123.789405	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	36.0027237	-42.5087514	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	35.6581934	-42.1589765	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	82.5217917	-90.9112214	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	82.0136381	-90.3295531	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	53.6066401	-59.2326067	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	82.0136381	-90.3295531	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	85.3129984	-94.1840464	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	20.6798583	-15.8626646	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	85.7921585	-94.7391781	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	53.5405411	-59.1616992	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	85.7921585	-94.7391781	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	85.7921585	-94.7391781	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	93.1328722	-103.281902	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	84.2299693	-93.4689017	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	74.3108716	-82.3782135	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	74.7363825	-82.8457165	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	38.3524616	-44.3311893	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	44.5217198	-51.5274308	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	2MP	C	R-PCES	0	0	74.7363825	-82.8457165	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	NC6	C	R-PCES	0	0	75.1613437	-83.3133137	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	NC7	C	R-PCES	0	0	60.3739175	-65.4556994	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-479.784939	44.8780588	0	0	0	0	25	25	0	0

1MCYCC5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	4.64667045	-9.25182559	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	TAAE	C	R-PCES	0	0	19.9960251	-29.9960274	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	THEE	C	R-PCES	0	0	25.0615515	-30.1583773	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	DEE	C	R-PCES	0	0	-37.4542756	23.0723444	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	TAA	C	R-PCES	0	0	-286.511177	82.179892	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	WATER	C	R-PCES	0	0	-655.075577	-332.785473	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	DIA	C	R-PCES	0	0	13.9680271	-10.4311938	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	54.5304595	-60.2229619	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	3MCYCC5=	C	NISTV88 NIST-RK	0.257256	-0.257256	0	0	0	0	0	0	74.81	74.81	0	0
1-C6=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	54.5304595	-60.2229619	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	52.0646357	-57.6425007	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	-74.6882229	68.0023152	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	52.0407261	-57.6176116	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	124.34288	-145.962288	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	52.0407261	-57.6176116	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	52.0407261	-57.6176116	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.5051442	-60.1961858	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	30.9792628	-38.7792988	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	30.9827763	-38.7823313	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	30.9837981	-38.7832608	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	74.8944445	-84.2933782	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-2.90696	2.89711	851.96	-861.078	0	0	0	0	24.994	40	0	0
1-C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	30.9837981	-38.7832608	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	0.236902	-0.252917	-26.3635	22.9192	0	0	0	0	25	40	0	0
1-C6=	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	0.213762	-0.270464	-12.8259	22.2974	0	0	0	0	40	69.36	0	0
3M1P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	124.598304	-146.31344	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	52.0359958	-57.6127193	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	-75.4833453	68.6547758	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	52.012765	-57.5885542	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	123.776569	-145.184999	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	52.012765	-57.5885542	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	52.012765	-57.5885542	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.5104646	-60.2017543	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	30.9619969	-38.7707024	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	30.9609352	-38.7697423	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	30.9623691	-38.7710428	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	74.1349527	-83.4068018	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	31.1284184	-38.9313154	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	2MP	C	R-PCES	0	0	30.9623691	-38.7710428	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	NC6	C	R-PCES	0	0	30.9641869	-38.7726877	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	NC7	C	R-PCES	0	0	30.9639355	-38.7724805	0	0	0	0	25	25	0	0

3M1P=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-451.646614	35.5922531	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-20.1474793	8.46732461	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	TAE	C	R-PCES	0	0	-10.6718414	-1.90559051	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	THEE	C	R-PCES	0	0	-1.80869723	-6.4963858	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	DEE	C	R-PCES	0	0	-44.849833	23.1078799	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	TAA	C	R-PCES	0	0	-271.536479	86.4305189	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	WATER	C	R-PCES	0	0	-587.551969	-353.742791	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	DIA	C	R-PCES	0	0	46.690418	-52.2220629	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	108.348974	-121.772597	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	107.277389	-120.454272	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	125.69714	-144.44162	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	107.712394	-120.990754	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	54.5314316	-60.2239945	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	107.712394	-120.990754	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	107.712394	-120.990754	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	117.980571	-133.854688	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	97.866719	-109.804345	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	88.646766	-99.1512184	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	89.0514248	-99.6111149	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	33.7731845	-41.0058778	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	59.7432776	-67.9534543	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	2MP	C	R-PCES	0	0	89.0514248	-99.6111149	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	NC6	C	R-PCES	0	0	89.4552628	-100.070677	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	NC7	C	R-PCES	0	0	84.7533814	-94.7884044	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-449.100819	31.802247	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	18.7236588	-19.9997127	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	TAE	C	R-PCES	0	0	36.4999313	-47.1883352	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	THEE	C	R-PCES	0	0	43.8118806	-47.6362716	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	DEE	C	R-PCES	0	0	-50.251883	38.7202295	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	TAA	C	R-PCES	0	0	-256.754618	61.939992	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	WATER	C	R-PCES	0	0	-574.103043	-343.197893	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	DIA	C	R-PCES	0	0	20.3525988	-13.7901384	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	52.0359958	-57.6127193	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	-75.4833453	68.6547758	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	52.012765	-57.5885542	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	123.776569	-145.184999	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	52.012765	-57.5885542	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	52.012765	-57.5885542	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	54.5104646	-60.2017543	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	30.9619969	-38.7707024	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	30.9609352	-38.7697423	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	30.9623691	-38.7710428	0	0	0	0	25	25	0	0

4M1P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	74.1349527	-83.4068018	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	31.1284184	-38.9313154	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	2MP	C	R-PCES	0	0	30.9623691	-38.7710428	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	NC6	C	R-PCES	0	0	30.9641869	-38.7726877	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	NC7	C	R-PCES	0	0	30.9639355	-38.7724805	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-451.646614	35.5922531	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-20.1474793	8.46732461	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	TAAE	C	R-PCES	0	0	-10.6718414	-1.90559051	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	THEE	C	R-PCES	0	0	-1.80869723	-6.4963858	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	DEE	C	R-PCES	0	0	-44.849833	23.1078799	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	TAA	C	R-PCES	0	0	-271.536479	86.4305189	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	DIA	C	R-PCES	0	0	46.690418	-52.2220629	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	-69.7194729	63.8745577	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	54.5304825	-60.2229861	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	122.41549	-143.319028	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	54.5304825	-60.2229861	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	54.5304825	-60.2229861	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	52.3030269	-57.8444636	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	22DMB	C	R-PCES	0	0	38.139075	-44.2848189	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	23DMB	C	R-PCES	0	0	37.9839995	-44.1357346	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	3MC5	C	R-PCES	0	0	37.9924668	-44.1439491	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	89.6464558	-101.289454	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	37.5922966	-43.7500525	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	2MP	C	R-PCES	0	0	37.9924668	-44.1439491	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	NC6	C	R-PCES	0	0	38.0013762	-44.1525847	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	NC7	C	R-PCES	0	0	37.9356034	-44.088642	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-486.261725	47.961609	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-22.7048908	11.2085232	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	TAAE	C	R-PCES	0	0	-12.6264046	0.568732772	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	THEE	C	R-PCES	0	0	-3.39806007	-4.22359472	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	DEE	C	R-PCES	0	0	-46.0571929	23.7413037	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	TAA	C	R-PCES	0	0	-301.008544	100.221674	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	WATER	C	R-PCES	0	0	-669.184433	-338.36418	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	DIA	C	R-PCES	0	0	52.6391896	-58.2398812	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	63.0570405	-68.7360719	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	139.87256	-167.436012	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	63.0570405	-68.7360719	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	63.0570405	-68.7360719	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	16.9055271	-16.2857495	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	1.47213433	-4.59999165	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	20.5987114	-23.6889388	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	19.9728796	-23.0483628	0	0	0	0	25	25	0	0

C2C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	92.2665425	-102.225224	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	22.6770128	-25.098212	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	19.9728796	-23.0483628	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	NC6	C	R-PCES	0	0	19.3400983	-22.401505	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	-58.3444729	53.7382068	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-528.40825	80.0103312	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-91.3805529	72.7976908	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	TAE	C	R-PCES	0	0	-84.7681645	66.941844	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	THEE	C	R-PCES	0	0	-97.9189574	84.5749093	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	DEE	C	R-PCES	0	0	-104.827456	70.4266498	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	TAA	C	R-PCES	0	0	-342.21987	133.994728	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	WATER	C	R-PCES	0	0	-709.438517	-212.244252	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	-33.9069729	39.7382655	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	122.964648	-144.069894	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	52.2709823	-57.8107052	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	38.1500958	-44.2931065	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	38.0001235	-44.1486903	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	38.008104	-44.1564409	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	90.3321815	-102.135667	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	37.6378203	-43.7924187	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	38.008104	-44.1564409	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	NC6	C	R-PCES	0	0	38.0165338	-44.164621	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	37.9508819	-44.1007219	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-486.367991	48.1123955	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-22.7117032	11.2120201	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	TAE	C	R-PCES	0	0	-12.6956307	0.69010462	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	THEE	C	R-PCES	0	0	-3.40895011	-4.21337671	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	DEE	C	R-PCES	0	0	-46.0559508	23.7352719	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	TAA	C	R-PCES	0	0	-301.220761	100.499959	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	WATER	C	R-PCES	0	0	-669.483819	-338.347462	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	52.6364306	-58.23675	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	107.079696	-120.210833	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	107.079696	-120.210833	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	117.358423	-133.066753	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	97.2854597	-109.119972	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	88.0565151	-98.4754062	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	88.4612117	-98.9345014	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	33.725983	-40.9527844	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	2MP	C	R-PCES	0	0	88.4612117	-98.9345014	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	NC7	C	R-PCES	0	0	84.1581213	-94.1152313	0	0	0	0	25	25	0	0

CYCLC6=	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.229311	0.229311	0	0	0	0	0	0	70.56	79.85	0	0
CYCLC6=	TAE	C	R-PCES	0	0	36.0235919	-46.6933543	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	THEE	C	R-PCES	0	0	43.2215807	-47.0765631	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	DEE	C	R-PCES	0	0	-49.709475	38.1370857	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	TAA	C	R-PCES	0	0	-256.977798	62.2138639	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	DIA	C	R-PCES	0	0	20.113569	-13.6572656	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	52.2709823	-57.8107052	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	38.1500958	-44.2931065	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	38.0001235	-44.1486903	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	38.008104	-44.1564409	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	90.3321815	-102.135667	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	37.6378203	-43.7924187	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	38.008104	-44.1564409	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	NC6	C	R-PCES	0	0	38.0165338	-44.164621	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	37.9508819	-44.1007219	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-486.367991	48.1123955	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-22.7117032	11.2120201	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	TAE	C	R-PCES	0	0	-12.6956307	0.69010462	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	THEE	C	R-PCES	0	0	-3.40895011	-4.21337671	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	DEE	C	R-PCES	0	0	-46.0559508	23.7352719	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	TAA	C	R-PCES	0	0	-301.220761	100.499959	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	WATER	C	R-PCES	0	0	-669.483819	-338.347462	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	52.6364306	-58.23675	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	52.2709823	-57.8107052	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	38.1500958	-44.2931065	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	38.0001235	-44.1486903	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	38.008104	-44.1564409	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	90.3321815	-102.135667	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	37.6378203	-43.7924187	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	38.008104	-44.1564409	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	NC6	C	R-PCES	0	0	38.0165338	-44.164621	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	37.9508819	-44.1007219	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-486.367991	48.1123955	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-22.7117032	11.2120201	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	TAE	C	R-PCES	0	0	-12.6956307	0.69010462	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	THEE	C	R-PCES	0	0	-3.40895011	-4.21337671	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	DEE	C	R-PCES	0	0	-46.0559508	23.7352719	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	TAA	C	R-PCES	0	0	-301.220761	100.499959	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	WATER	C	R-PCES	0	0	-669.483819	-338.347462	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	52.6364306	-58.23675	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	31.4221555	-39.0512468	0	0	0	0	25	25	0	0

33DM1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	31.4233661	-39.0523887	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	31.4193687	-39.0486512	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	90.1795561	-102.643321	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	31.6584232	-39.2831866	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	31.4193687	-39.0486512	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	NC6	C	R-PCES	0	0	31.4158647	-39.045381	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	NC7	C	R-PCES	0	0	31.414265	-39.04383	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	ETOH	C	R-PCES	0	0	-454.046745	39.4563187	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	-20.4148847	8.76957477	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	TAAE	C	R-PCES	0	0	-11.5199361	0.322066748	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	THEE	C	R-PCES	0	0	-1.97322482	-6.25176116	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	DEE	C	R-PCES	0	0	-45.0098406	23.235184	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	TAA	C	R-PCES	0	0	-276.256587	93.1607364	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	WATER	C	R-PCES	0	0	-593.491985	-352.462881	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	47.2711359	-52.7941875	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	23DMB	C	R-PCES	0	0	54.5360552	-60.228974	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5279004	-60.220218	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	125.032464	-146.88889	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	54.8889173	-60.6171227	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5279004	-60.220218	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	NC7	C	R-PCES	0	0	54.5181467	-60.2097062	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	ETOH	C	R-PCES	0	0	-622.621096	82.367635	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.8203724	13.8771131	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	TAAE	C	R-PCES	0	0	-20.4503988	7.35324539	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0652674	3.39184162	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0216622	19.2664592	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	TAA	C	R-PCES	0	0	-412.600851	142.369267	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0279822	-46.0024226	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	3MC5	C	R-PCES	0	0	54.5304672	-60.2229698	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	113.78292	-131.669638	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5304672	-60.2229698	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	NC7	C	R-PCES	0	0	54.5301402	-60.2226224	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	0.557493	-0.88427	-618.916	322.952	0	0	0	0	25	69.9	0	0
23DMB	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.8211662	13.8788447	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	TAAE	C	R-PCES	0	0	-19.2537144	4.91289808	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0616136	3.38992802	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0233112	19.2693245	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	TAA	C	R-PCES	0	0	-408.934531	136.912457	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0401488	-46.0147196	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	114.296575	-132.353627	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	54.8022734	-60.5199803	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	2MP	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0

3MC5	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	0.754917	-0.883411	-172.987	206.236	0	0	0	0	24.994	55	0	0
3MC5	ETOH	C	R-PCES	0	0	-622.249984	79.5844061	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.160157	0.123076	0	0	0	0	0	0	63.45	72.05	0	0
3MC5	TAE	C	R-PCES	0	0	-19.3234432	5.03119012	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0622537	3.39020061	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0221523	19.2673154	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	TAA	C	R-PCES	0	0	-409.080787	137.133826	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0356203	-46.0101633	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	2MP	C	R-PCES	0	0	100.369205	-112.034001	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	NC7	C	R-PCES	0	0	95.9309199	-106.721305	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	ETBE	C	R-PCES	0	0	-8.42767003	2.64168299	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	TAE	C	R-PCES	0	0	19.1740678	-31.4117315	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	THEE	C	R-PCES	0	0	19.3027794	-23.8694542	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	DEE	C	R-PCES	0	0	-40.3183051	22.4216009	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	TAA	C	R-PCES	0	0	-382.713045	111.453443	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	DIA	C	R-PCES	0	0	20.2492771	-16.3429215	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6	2MP	C	R-PCES	0	0	54.6888575	-60.3833994	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	0.0133261	0.0809253	9.30485	-49.8213	0	0	0	0	25	90	0	0
CYCLC6	TAE	C	R-PCES	0	0	-9.93939101	-8.59435448	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0657189	3.42702061	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6	DIA	C	R-PCES	0	0	41.2212217	-46.1858393	0	0	0	0	25	25	0	0
2MP	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	-1.37592	1.39813	414.421	-424.565	0	0	0	0	24.994	55	0	0
2MP	ETOH	C	R-PCES	0	0	-622.249984	79.5844061	0	0	0	0	25	25	0	0
2MP	ETBE	C	R-PCES	0	0	-28.8200946	13.8764927	0	0	0	0	25	25	0	0
2MP	TAE	C	R-PCES	0	0	-19.3234432	5.03119012	0	0	0	0	25	25	0	0
2MP	THEE	C	R-PCES	0	0	-13.0622537	3.39020061	0	0	0	0	25	25	0	0
2MP	DEE	C	R-PCES	0	0	-47.0221523	19.2673154	0	0	0	0	25	25	0	0
2MP	TAA	C	R-PCES	0	0	-409.080787	137.133826	0	0	0	0	25	25	0	0
2MP	DIA	C	R-PCES	0	0	41.0356203	-46.0101633	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	0.0288919	0.027806	-31.0458	1.69834	0	0	0	0	20.28	90	0	0
NC6	TAA	C	NISTV88 NIST-RK	1.31493	-0.570416	-669.186	271.79	0	0	0	0	39.86	97.66	0	0
NC7	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.0073387	0.0583463	-15.8964	-12.3826	0	0	0	0	25	93.78	0	0
ETOH	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	0.0843111	-0.155407	66.9081	-318.081	0	0	0	0	24.8	100	0	0
ETOH	TAE	C	NISTV88 NIST-RK	1.06535	-1.66092	-297.209	218.186	0	0	0	0	71.95	92.15	0	0
ETBE	DEE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.395631	0.864266	51.4309	-219.048	0	0	0	0	25	60	0	0
TAE	TAA	C	NISTV88 NIST-RK	0.639007	-0.0302312	-460.535	135.813	0	0	0	0	25	84.98	0	0
13B==	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-9.063	-11.4646	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-339.6114	182.7225	0	0	0	0	10	40	0	0
2M1.3B==	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	77.4882	-103.2404	0	0	0	0	5	25	0	0
CYC-C5	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-37.6385	-1.9529	0	0	0	0	49.25	80.1	0	0
CYC-C5==	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	-1.1662	1.5232	502.4316	-698.911	0	0	0	0	5	15	0	0
NC5	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-83.3504	27.1656	0	0	0	0	35	50	0	0

2M1P=	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-53.6143	26.5377	0	0	0	0	10	50	0	0
1-C6=	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.20123	0.37052	-4.21246	-84.3428	0	0	0	0	9.948	75.65	0	0
4M1P=	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.574035	0.678068	105.238	-177.474	0	0	0	0	9.948	49.987	0	0
CYCLC6=	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	0.0325512	0.147198	35.3906	-127.331	0	0	0	0	-45.29	81.473	0	0
22DMB	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	0.759568	-0.598122	-222.419	97.7648	0	0	0	0	24.994	49.987	0	0
23DMB	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	0.801649	-0.355684	-330.858	127.064	0	0	0	0	9.998	49.987	0	0
MCYCLC5	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.248729	0.521676	32.2474	-174.774	0	0	0	0	24.994	79.823	0	0
CYCLC6	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	0.0208161	0.2916	-152.742	-19.4049	0	0	0	0	-42.466	269.961	0	0
2MP	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-77.1501	10.5713	0	0	0	0	10	50	0	0
NC6	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.521965	0.741695	87.5925	-211.283	0	0	0	0	-91.96	189.961	0	0
NC7	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.256817	0.499232	-15.0204	-120.667	0	0	0	0	-91.198	214.96	0	0
ETOH	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	-0.5667	1.8535	239.4422	-989.4033	0	0	0	0	20	135.2	0	0
DEE	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-1.33108	0.914402	202.274	-109.383	0	0	0	0	-76.015	69.974	0	0
TAA	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-17.0951	-47.4695	0	0	0	0	80.1	102.2	0	0
WATER	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-1.39316	3.98976	39.9122	-2044.9	0	0	0	0	-0.05	204.005	0	0
C1	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-57.2771084	20.8482418	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-60.8758022	11.0966065	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-60.9347153	11.1463417	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-43.4547915	7.66635774	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-43.4547915	7.66635774	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-42.0895963	8.12731284	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-42.9615069	8.04537868	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-60.9800808	11.1732079	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-44.3018609	8.1653289	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-47.5395566	8.57190682	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-42.9833403	8.16640709	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-14.201457	-22.0574983	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-41.2090424	5.93866677	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-40.8647045	3.90099543	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-42.9788838	8.16536236	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-44.9527687	7.88855635	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-44.9527687	7.88855635	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-60.9457706	11.1709872	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-16.4551325	-21.5517929	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-60.9991128	11.1916297	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-45.6143015	8.32725953	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-51.8971451	9.65719669	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-48.9385337	8.82521338	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-48.9385337	8.82521338	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-48.9385337	8.82521338	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-45.6106247	8.32635523	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-26.2765043	-18.1332167	0	0	0	0	25	25	0	0

3M1P=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-44.0517732	8.22310583	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-21.5358984	-17.2873386	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-46.3574398	8.13134397	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-133.578924	84.5056734	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-46.3600285	8.13336528	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-46.3600285	8.13336528	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-46.3600285	8.13336528	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-44.1507824	8.20142275	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-61.0131977	11.2046228	0	0	0	0	25	25	0	0
ETBE	BENZENE	C	R-PCES	0	0	107.951281	-134.725152	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	BENZENE	C	R-PCES	0	0	20.6088095	-40.279343	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	BENZENE	C	R-PCES	0	0	75.5095843	-96.1051297	0	0	0	0	25	25	0	0
DIA	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-49.6515351	8.99264378	0	0	0	0	25	25	0	0
C1	C13P==	C	R-PCES	0	0	-66.9171727	44.7063921	0	0	0	0	25	25	0	0
C2	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.685517	30.5534751	0	0	0	0	25	25	0	0
NC3	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6656701	30.4785969	0	0	0	0	25	25	0	0
13B==	C13P==	C	R-PCES	0	0	38.7253543	-44.821334	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS2B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	3.94466183	-10.1087408	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C4=	C13P==	C	R-PCES	0	0	3.94466183	-10.1087408	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C4=	C13P==	C	R-PCES	0	0	32.4702066	-37.2497128	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4=	C13P==	C	R-PCES	0	0	12.1346029	-17.5321745	0	0	0	0	25	25	0	0
IC4	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6364582	30.4153792	0	0	0	0	25	25	0	0
NC4	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6392237	30.4207681	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-4.34918863	-2.76440317	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-27.2212073	15.365474	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	14.402079	-19.6780582	0	0	0	0	25	25	0	0
3M12B==	C13P==	C	R-PCES	0	0	38.3594898	-44.0064014	0	0	0	0	25	25	0	0
2M1.3B==	C13P==	C	R-PCES	0	0	55.002422	-60.7305004	0	0	0	0	25	25	0	0
T13P==	C13P==	C	R-PCES	0	0	54.5301561	-60.2226393	0	0	0	0	25	25	0	0
1.4P==	C13P==	C	R-PCES	0	0	51.6327103	-57.1974506	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	14.2908205	-19.5727552	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS-2C5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-11.2849484	3.00512846	0	0	0	0	25	25	0	0
T-2C5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-11.2849484	3.00512846	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMC3	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6465241	30.4354361	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	78.2712857	-84.1099446	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5	C13P==	C	R-PCES	0	0	-53.3466937	24.2085665	0	0	0	0	25	25	0	0
CYC-C5==	C13P==	C	R-PCES	0	0	50.8358223	-56.6519866	0	0	0	0	25	25	0	0
IC5	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6129159	30.3722708	0	0	0	0	25	25	0	0
NC5	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6155762	30.3769387	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-15.5085685	6.48828245	0	0	0	0	25	25	0	0
2.3DM2B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-42.0131163	24.7129788	0	0	0	0	25	25	0	0

2M1P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-15.5678807	6.53745782	0	0	0	0	25	25	0	0
2M2P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-32.9820492	19.2526281	0	0	0	0	25	25	0	0
CIS3M2P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-32.9820492	19.2526281	0	0	0	0	25	25	0	0
T-3M2P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-32.9820492	19.2526281	0	0	0	0	25	25	0	0
2E1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-15.5678807	6.53745782	0	0	0	0	25	25	0	0
1MCYCC5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-1.64275628	-4.05023173	0	0	0	0	25	25	0	0
1-C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-0.371403007	-6.25387054	0	0	0	0	25	25	0	0
3M1P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-0.28433234	-6.33128639	0	0	0	0	25	25	0	0
3MCYCC5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	42.2734077	-44.0037451	0	0	0	0	25	25	0	0
4M1P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-0.28433234	-6.33128639	0	0	0	0	25	25	0	0
4M2TP=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-21.0614758	10.7478445	0	0	0	0	25	25	0	0
C2C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-61.9039923	47.3478517	0	0	0	0	25	25	0	0
C3C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-21.1194076	10.7923354	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	41.4687933	-43.2220338	0	0	0	0	25	25	0	0
T2C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-21.1194076	10.7923354	0	0	0	0	25	25	0	0
T3C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-21.1194076	10.7923354	0	0	0	0	25	25	0	0
33DM1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-1.99151899	-4.82212231	0	0	0	0	25	25	0	0
22DMB	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.6274766	30.3984122	0	0	0	0	25	25	0	0
23DMB	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.5907579	30.3348198	0	0	0	0	25	25	0	0
3MC5	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.5931594	30.3387709	0	0	0	0	25	25	0	0
MCYCLC5	C13P==	C	R-PCES	0	0	-50.385754	30.6929587	0	0	0	0	25	25	0	0
CYCLC6	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.4673873	30.1506183	0	0	0	0	25	25	0	0
2MP	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.5931594	30.3387709	0	0	0	0	25	25	0	0
NC6	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.5956284	30.3428551	0	0	0	0	25	25	0	0
NC7	C13P==	C	R-PCES	0	0	-57.579027	30.3158371	0	0	0	0	25	25	0	0
ETOH	C13P==	C	R-PCES	0	0	-22.4520354	-333.667255	0	0	0	0	25	25	0	0
ETBE	C13P==	C	R-PCES	0	0	-24.5300272	4.0972623	0	0	0	0	25	25	0	0
TAE	C13P==	C	R-PCES	0	0	-31.7199909	8.23886018	0	0	0	0	25	25	0	0
THEE	C13P==	C	R-PCES	0	0	-35.1811871	15.2909359	0	0	0	0	25	25	0	0
DEE	C13P==	C	R-PCES	0	0	-3.64540883	-21.6810466	0	0	0	0	25	25	0	0
TAA	C13P==	C	R-PCES	0	0	17.5059444	-163.679168	0	0	0	0	25	25	0	0
WATER	C13P==	C	R-PCES	0	0	-430.519649	-367.69798	0	0	0	0	25	25	0	0
DIA	C13P==	C	R-PCES	0	0	-35.2263193	20.6117746	0	0	0	0	25	25	0	0
BENZENE	C13P==	C	R-PCES	0	0	5.97537288	-41.2482599	0	0	0	0	25	25	0	0

Πίνακας IX.2: Επιλεγμένες διαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο NRTL-SRK

Comp i	Comp j	T units	Source	A _{ij}	A _{ji}	B _{ij}	B _{ji}	C _{ij}	D _{ij}	E _{ij}	E _{ji}	F _{ij}	F _{ji}	TLOWER	TUPPER
ETOH	2M2B=	K	NISTV88 NIST-RK	1.00204	2.19624	0.00189749	-2.49345	0.440781	0	0	0	0	0	309.941	334.934
ETOH	IC5	K	APV88 VLE-RK	10.4199	35.6878	-2785.5884	-10000	0.47	0	0	0	0	0	299.95	351.83
ETOH	NC6	K	APV88 VLE-RK	0	0	488.821	710.9805	0.47	0	0	0	0	0	313.15	351.45
ETOH	NC7	K	USER	-2.0678632	-1.1881886	1255.52573	1079.65354	0.47	0	0	0	0	0	327.87595	371.54722
ETOH	WATER	K	APV88 VLE-RK	-0.9223	3.622	284.2856	-636.726	0.3	0	0	0	0	0	298.14	408.65
ETOH	DEE	K	APV88 VLE-RK	4.2058	-3.3633	-1163.7629	1312.2312	0.3	0	0	0	0	0	293.15	417.95
ETOH	1-C6=	K	APV88 VLE-RK	0	0	325.7052	520.6384	0.3	0	0	0	0	0	333.15	333.15
ETOH	2M1.3B==	K	NISTV88 NIST-RK	1.09754	-11.757	4.28551	4276.45	0.481982	0	0	0	0	0	306.042	334.234
2M2B=	2M1B=	K	APV88 VLE-RK	0	0	-12.9909	23.0077	0.3	0	0	0	0	0	293.15	311.58
2M2B=	IC5	K	NISTV88 NIST-RK	-0.225021	0.375117	0	0	0.5	0	0	0	0	0	302.514	308.782
2M2B=	NC5	K	APV88 VLE-RK	0	0	32.6976	4.5767	0.3	0	0	0	0	0	293.15	298.15
2M2B=	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	0	0	1345.2946	1345.2946	0.2	0	0	0	0	0	293.15	293.15
2M2B=	2M1.3B==	K	NISTV88 NIST-RK	-0.250156	0.181035	15.3599	27.7142	0.5	0	0	0	0	0	293.145	322.027
2M1B=	NC5	K	APV88 VLE-RK	0	0	37.1575	5.1847	0.3	0	0	0	0	0	278.15	298.15
2M1B=	2M1.3B==	K	NISTV88 NIST-RK	0.390012	-0.663261	-2.00566	119.589	0.5	0	0	0	0	0	303.934	322.017
TAA	NC7	K	NISTV88 NIST-RK	-0.0805116	-2.96996	141.404	1427.64	0.5	0	0	0	0	0	298.144	348.15
TAA	WATER	K	USER	0	0	89.7552	1147.8661	0.3	0	0	0	0	0	362.6038	375.2529
IC4=	2M1.3B==	K	NISTV88 NIST-RK	0.391091	0.98305	-33.7208	-459.451	0.253057	0	0	0	0	0	318.528	367.525
NC4	1-C4=	K	NISTV88 NIST-RK	-0.428753	0.187174	76.9749	17.5218	0.1	0	0	0	0	0	310.881	377.575
NC4	NC5	K	APV88 VLE-RK	0	0	-251.0092	402.0097	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
NC4	NC6	K	NISTV88 NIST-RK	0.243427	-0.151174	-18.8436	-5.96939	0.100194	0	0	0	0	0	253.154	414.966
3M1B=	2M1.3B==	K	NISTV88 NIST-RK	2.284	-1.80979	0	0	0.1	0	0	0	0	0	294.537	305.333
IC5	NC6	K	NISTV88 NIST-RK	1.67635	-0.561686	-183.543	-5.32747	0.5	0	0	0	0	0	142.157	335.234
IC5	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	-7.6403	12.673	4148.0171	-934.1636	0.2	0	0	0	0	0	273.15	298.15
IC5	DEE	K	APV88 VLE-RK	0	0	-92.2496	171.4433	0.3	0	0	0	0	0	300.95	307.75
IC5	2M1.3B==	K	NISTV88 NIST-RK	-0.0396327	0.226922	0	0	0.5	0	0	0	0	0	301.585	305.083
NC5	1-C5=	K	R-C5+1C5-N	-1.0404908	0.741028233	79.4952143	145.72042	0.186934	0	0	0	0	0	344.8525	465.8158
NC5	NC6	K	USER	0	0	459.8706	-273.034	0.3	0	0	0	0	0	298.15	308.7
NC5	NC7	K	APV88 VLE-RK	6.3599	-3.3357	-2516.6946	1283.8401	0.3	0	0	0	0	0	403.75	526.65
NC5	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	-10.6892	12.3866	5051.7275	-791.7913	0.2	0	0	0	0	0	273.15	303.15
NC5	DEE	K	NISTV88 NIST-RK	1.08719	-0.77136	0	0	0.1	0	0	0	0	0	306.622	309.021
NC5	2M1.3B==	K	APV88 VLE-RK	1.0764	-2.0402	-412.0351	762.8895	0.3	0	0	0	0	0	278.15	313.1
1-C5=	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	0	0	2578.3474	2578.3474	0.2	0	0	0	0	0	298.15	298.15
1-C5=	2M1.3B==	K	APV88 VLE-RK	-2.2052	-0.0248	1037.9939	-229.0938	0.42	0	0	0	0	0	273.15	298.15
CYC-C5	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	-9.674	7.3604	4571.6011	282.0853	0.2	0	0	0	0	0	273.15	313.15
2M1P=	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	0	0	2854.3374	2854.3374	0.2	0	0	0	0	0	298.15	298.15

NC6	NC7	K	APV88 VLE-RK	0	0	41.098	-47.3487	0.3	0	0	0	0	287.15	371.75
NC6	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	0	0	1512	3040	0.2	0	0	0	0	273.15	328.15
NC6	DEE	K	NISTV88 NIST-RK	2.64555	-0.488456	-537.79	-4.29784	0.5	0	0	0	0	307.732	340.123
NC6	1-C6=	K	NISTV88 NIST-RK	0.662348	-0.617845	7.91743	12.0715	0.130508	0	0	0	0	288.147	341.73
NC6	2M1.3B==	K	APV88 VLE-RK	0	0	-81.2079	211.442	0.3	0	0	0	0	273.15	298.15
NC7	WATER	K	APV88 LLE-ASPEN	-9.8652	10.5468	4795.6602	440.7775	0.2	0	0	0	0	273.15	323.15
WATER	DEE	K	NISTV88 NIST-RK	8.85354	1.46949	-1605.8	346.464	0.363669	0	0	0	0	269.323	368.324
WATER	1-C6=	K	APV88 LLE-ASPEN	0	0	2844.2163	1431.5219	0.2	0	0	0	0	298.15	303.15
WATER	2M1.3B==	K	APV88 LLE-ASPEN	0	0	2074.8257	2074.8257	0.2	0	0	0	0	298.15	298.15
WATER	2.3DM1B=	K	APV88 LLE-ASPEN	0	0	1324.3953	1324.3953	0.2	0	0	0	0	303.15	303.15
WATER	CYC-C5=	K	APV88 LLE-ASPEN	0	0	2136.47	2136.47	0.2	0	0	0	0	298.15	298.15
2M1.3B==	CYC-C5=	K	APV88 VLE-RK	0	0	-144.004	212.0967	0.3	0	0	0	0	273.15	298.15
ETOH	2M1B=	K	USER	0	0	198.096	599.0211	0.3	0	0	0	0	299.914	347.6379
ETOH	TAA	K	R-PCES	0	0	185.950721	-136.75969	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	NC3	K	USER	0	0	198.44956	366.593764	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	1-C4=	K	R-PCES	0	0	164.57256	595.529982	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	3M1B=	K	R-PCES	0	0	254.212377	561.036156	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	T-2C5=	K	R-PCES	0	0	219.542887	623.079307	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	CIS-2C5=	K	R-PCES	0	0	219.542887	623.079307	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	CYC-C5	K	USER	-0.6403	-3.1622	351.9774	2025.5475	0.3	0	0	0	0	323.4	373.4
ETOH	2M1P=	K	R-PCES	0	0	308.532505	553.016333	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	THEE	K	R-PCES	0	0	327.171106	300.50568	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	CIS3M2P=	K	R-PCES	0	0	276.632236	616.746221	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	T-3M2P=	K	R-PCES	0	0	276.632236	616.746221	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	2E1B=	K	R-PCES	0	0	308.532505	553.016333	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
ETOH	2.3DM1B=	K	R-PCES	0	0	308.529975	553.315033	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	2M2B=	K	R-PCES	0	0	-95.3702555	117.375429	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	NC3	K	R-PCES	0	0	398.161972	-318.673401	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	IC4=	K	R-PCES	0	0	-188.23521	214.566385	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	NC4	K	R-PCES	0	0	-136.781774	160.252858	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	1-C4=	K	R-PCES	0	0	-198.337917	239.337024	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	3M1B=	K	R-PCES	0	0	-134.280655	183.037301	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	IC5	K	R-PCES	0	0	-132.941903	196.064078	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	NC5	K	R-PCES	0	0	-132.579242	195.266294	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	1-C5=	K	R-PCES	0	0	-133.448274	181.505888	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	T-2C5=	K	R-PCES	0	0	-131.098996	172.641861	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	CIS-2C5=	K	R-PCES	0	0	-131.098996	172.641861	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	CYC-C5	K	R-PCES	0	0	-177.825341	286.661723	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	2M1P=	K	R-PCES	0	0	-78.6655786	120.996422	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	NC6	K	R-PCES	0	0	-77.9116781	145.282073	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	NC7	K	R-PCES	0	0	-19.2738024	87.8726582	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	WATER	K	R-PCES	0	0	286.343402	2168.66502	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15

TAE	DEE	K	R-PCES	0	0	219.860997	-192.3003	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	THEE	K	R-PCES	0	0	111.103016	-89.5411107	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	1-C6=	K	R-PCES	0	0	-89.9386535	147.521436	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	2M1.3B==	K	R-PCES	0	0	-121.177369	191.687797	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	CIS3M2P=	K	R-PCES	0	0	-82.1017933	125.05474	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	T-3M2P=	K	R-PCES	0	0	-82.1017933	125.05474	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	2E1B=	K	R-PCES	0	0	-78.6655786	120.996422	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	2.3DM1B=	K	R-PCES	0	0	-79.1387175	121.733922	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	2.3DM2B=	K	R-PCES	0	0	-72.2290128	112.433904	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	2M2P=	K	R-PCES	0	0	-82.1017933	125.05474	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	CYC-C5=	K	R-PCES	0	0	-195.918466	300.516788	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
TAE	ETBE	K	R-PCES	0	0	114.157334	-101.023977	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	NC3	K	R-PCES	0	0	213.496465	-187.431937	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	IC4=	K	R-PCES	0	0	64.428676	-61.8267664	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	NC4	K	R-PCES	0	0	86.7688235	-75.9154077	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	1-C4=	K	R-PCES	0	0	104.063356	-92.3884418	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	3M1B=	K	R-PCES	0	0	98.2428301	-83.0580478	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	1-C5=	K	R-PCES	0	0	99.1076439	-83.9671257	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	T-2C5=	K	R-PCES	0	0	112.032306	-97.8652319	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	CIS-2C5=	K	R-PCES	0	0	112.032306	-97.8652319	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	CYC-C5	K	R-PCES	0	0	-8.4321952	42.7876189	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	2M1P=	K	R-PCES	0	0	-94.9919967	101.420792	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	NC6	K	R-PCES	0	0	121.081812	-102.869865	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	NC7	K	R-PCES	0	0	99.0993968	-92.4598032	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	DEE	K	R-PCES	0	0	65.5661182	-0.27166809	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	THEE	K	R-PCES	0	0	215.314235	-179.538139	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	1-C6=	K	R-PCES	0	0	125.147173	-108.370262	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	CIS3M2P=	K	R-PCES	0	0	-98.7775319	105.774127	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	T-3M2P=	K	R-PCES	0	0	-98.7775319	105.774127	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	2E1B=	K	R-PCES	0	0	-94.9919967	101.420792	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	2.3DM1B=	K	R-PCES	0	0	-93.6362549	99.8725441	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	2.3DM2B=	K	R-PCES	0	0	-82.7076753	87.4450294	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	2M2P=	K	R-PCES	0	0	-98.7775319	105.774127	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	CYC-C5=	K	R-PCES	0	0	-27.9425861	61.0273433	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M2B=	ETBE	K	R-PCES	0	0	179.115548	-126.07904	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M1B=	TAA	K	R-PCES	0	0	637.027619	-58.8830021	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M1B=	NC3	K	R-PCES	0	0	-133.96481	146.794943	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M1B=	IC4=	K	R-PCES	0	0	121.969951	-112.756763	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M1B=	NC4	K	R-PCES	0	0	31.3031402	-19.1488476	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M1B=	1-C4=	K	R-PCES	0	0	-15.3775893	13.2654553	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M1B=	3M1B=	K	R-PCES	0	0	110.446132	-96.2402269	0.3	0	0	0	0	0	298.15	298.15
2M1B=	IC5	C	R-PCES	0	0	59.5920235	-39.2965578	0.3	0	0	0	0	0	25	25

2M1B=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	111.29047	-97.10408	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	114.164691	-100.057566	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	114.164691	-100.057566	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-28.3313619	73.126212	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-96.3354913	102.983088	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	NC6	C	R-PCES	0	0	103.451869	-79.9227146	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	NC7	C	R-PCES	0	0	137.954864	-114.948374	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	WATER	C	R-PCES	0	0	918.623206	1946.29537	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	DEE	C	R-PCES	0	0	63.3311541	-0.60860272	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	THEE	C	R-PCES	0	0	213.521694	-175.993482	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	128.248137	-112.537778	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	7.23070599	-7.91659798	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	7.23070599	-7.91659798	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-96.3354913	102.983088	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-95.0998405	101.569607	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	127.185473	-111.598071	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	7.23070599	-7.91659798	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-22.4865035	52.7935187	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	175.045885	-122.552459	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	NC3	C	R-PCES	0	0	-227.302409	1013.03874	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	IC4=	C	R-PCES	0	0	-126.695048	666.440211	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	NC4	C	R-PCES	0	0	-149.749329	954.791699	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	1-C4=	C	R-PCES	0	0	-115.795694	638.524866	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-45.5276549	610.88884	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	IC5	C	R-PCES	0	0	-83.1674284	896.848888	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-45.5182375	610.542983	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	-68.0956069	672.087327	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	-68.0956069	672.087327	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-108.19047	969.640406	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	2M1P=	C	R-PCES	0	0	2.31723215	604.840013	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	DEE	C	R-PCES	0	0	-154.629782	451.202721	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	THEE	C	R-PCES	0	0	54.7727361	360.322476	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	1-C6=	C	R-PCES	0	0	17.5584316	579.458099	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	28.4403956	458.258538	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-17.6126683	668.712712	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-17.6126683	668.712712	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	2E1B=	C	R-PCES	0	0	2.31723215	604.840013	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	2.21261316	605.115183	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-24.0341164	703.867347	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-17.6126683	668.712712	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-96.2084004	725.603353	0.3	0	0	0	0	25	25
TAA	ETBE	C	R-PCES	0	0	-46.5560748	406.545578	0.3	0	0	0	0	25	25

NC3	NC4	C	R-PCES	0	0	-143.01928	158.156257	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	1-C4=	C	R-PCES	0	0	132.810754	-96.5936974	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	3M1B=	C	R-PCES	0	0	175.881388	-146.655367	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	1-C5=	C	R-PCES	0	0	176.007113	-146.961268	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	132.168044	-121.573317	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	132.168044	-121.573317	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	142.149987	-113.895587	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-280.720094	344.297817	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	DEE	C	R-PCES	0	0	223.702065	-137.45243	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	THEE	C	R-PCES	0	0	-429.808065	597.048947	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-225.117993	262.383253	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	236.35007	-148.268104	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-304.829597	382.114482	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-304.829597	382.114482	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-280.720094	344.297817	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-280.147759	343.433753	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-318.725355	404.249251	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-304.829597	382.114482	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	119.714819	-73.2935731	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	ETBE	C	R-PCES	0	0	252.397959	-215.964259	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	1-C4=	C	R-PCES	0	0	107.526499	-93.2454642	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	130.599649	-114.005606	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	IC5	C	R-PCES	0	0	106.692019	-80.1323831	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	NC5	C	R-PCES	0	0	106.886547	-80.5393297	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	131.014358	-114.598863	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	128.834876	-111.964057	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	128.834876	-111.964057	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	53.526938	2.01049564	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-203.017417	234.88951	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	NC6	C	R-PCES	0	0	147.479498	-122.726444	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	NC7	C	R-PCES	0	0	-6.81664799	-1.68997542	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	WATER	C	R-PCES	0	0	830.02532	1587.99857	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	DEE	C	R-PCES	0	0	142.828472	-75.1420542	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	THEE	C	R-PCES	0	0	89.671756	-110.911698	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	59.2201423	-63.791798	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-176.980031	200.840871	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-176.980031	200.840871	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-203.017417	234.88951	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-201.862341	233.339144	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-176.763156	200.711837	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-176.980031	200.840871	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	48.7581918	-6.20090689	0.3	0	0	0	0	0	25	25

IC4=	ETBE	C	R-PCES	0	0	219.73407	-172.591522	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	3M1B=	C	R-PCES	0	0	119.524435	-88.4424137	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	IC5	C	R-PCES	0	0	-116.613902	126.489612	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	1-C5=	C	R-PCES	0	0	119.955775	-88.922634	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	119.542543	-97.6282697	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	119.542543	-97.6282697	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	79.3754405	-57.6604139	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	2M1P=	C	R-PCES	0	0	134.124786	-119.482544	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	WATER	K	R-PCES	0	0	1916.98197	1763.9619	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
NC4	DEE	C	R-PCES	0	0	136.449654	-52.5029935	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	THEE	C	R-PCES	0	0	19.3748337	-44.0123009	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	1-C6=	C	R-PCES	0	0	159.455381	-132.083153	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	152.484093	-68.1215078	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	62.5705345	-66.2173097	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	62.5705345	-66.2173097	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	2E1B=	C	R-PCES	0	0	134.124786	-119.482544	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	133.904913	-119.283287	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-144.080453	158.686042	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	2M2P=	C	R-PCES	0	0	62.5705345	-66.2173097	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	25.0744727	13.568148	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	ETBE	C	R-PCES	0	0	230.968533	-167.804508	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-117.371678	127.416147	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	IC5	C	R-PCES	0	0	103.478235	-75.0337644	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	NC5	C	R-PCES	0	0	103.878843	-75.4157972	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-118.28191	128.489925	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	-68.8861328	72.2808523	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	-68.8861328	72.2808523	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	40.5481779	1.46780859	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-204.043542	236.339239	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	NC6	C	R-PCES	0	0	142.080922	-118.229357	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	NC7	C	R-PCES	0	0	-160.163982	178.672811	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	WATER	C	R-PCES	0	0	795.813181	1629.56058	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	DEE	C	R-PCES	0	0	156.334406	-87.5186393	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	THEE	C	R-PCES	0	0	-305.473426	380.371604	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	129.279527	-110.116074	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-161.707623	181.293096	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-161.707623	181.293096	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-204.043542	236.339239	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-204.177506	236.527208	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	130.874624	-116.725824	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-161.707623	181.293096	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C4=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	73.5204321	-50.0952432	0.3	0	0	0	0	25	25

1-C4=	ETBE	C	R-PCES	0	0	226.373398	-177.885648	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	IC5	C	R-PCES	0	0	51.7395751	-27.4748295	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	NC5	C	R-PCES	0	0	52.0983123	-27.7691393	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	128.822933	-114.770611	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	122.39055	-108.421472	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	122.39055	-108.421472	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-26.14469	60.04115	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	60.2319566	-57.6306968	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	NC6	C	R-PCES	0	0	101.016755	-75.1297997	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	NC7	C	R-PCES	0	0	135.813915	-112.18202	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	WATER	C	R-PCES	0	0	882.676122	1989.08551	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	DEE	C	R-PCES	0	0	77.2440851	-12.8541737	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	THEE	C	R-PCES	0	0	207.020304	-175.525765	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-100.888545	108.217603	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	125.610363	-109.046363	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	125.610363	-109.046363	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	60.2319566	-57.6306968	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	59.0587881	-56.6827898	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	118.49689	-93.6996426	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	125.610363	-109.046363	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	49.5628147	-36.8503289	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	184.19024	-127.717964	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	NC5	C	R-PCES	0	0	128.823769	-114.771443	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	83.076979	-65.5615408	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	83.076979	-65.5615408	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	58.3372179	-45.7648634	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	2M1P=	C	R-PCES	0	0	119.942943	-96.4484685	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	NC7	C	R-PCES	0	0	-182.670557	208.080757	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	THEE	C	R-PCES	0	0	222.256461	-175.109658	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	1-C6=	C	R-PCES	0	0	113.007508	-85.5211182	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	123.310538	-105.506907	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	123.310538	-105.506907	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	2E1B=	C	R-PCES	0	0	119.942943	-96.4484685	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	119.864141	-96.4379909	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	118.336856	-99.4749763	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	2M2P=	C	R-PCES	0	0	123.310538	-105.506907	0.3	0	0	0	0	25	25
IC5	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-39.4960804	70.8425459	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	82.7611555	-65.2740182	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	82.7611555	-65.2740182	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	56.3381014	-43.6412343	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	2M1P=	C	R-PCES	0	0	119.848476	-96.4454657	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	THEE	C	R-PCES	0	0	222.030685	-174.813512	0.3	0	0	0	0	25	25

NC5	1-C6=	C	R-PCES	0	0	112.592115	-85.0943892	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	123.349547	-105.609743	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	123.349547	-105.609743	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	2E1B=	C	R-PCES	0	0	119.848476	-96.4454657	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	119.763331	-96.425682	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	118.636933	-99.9381656	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	2M2P=	C	R-PCES	0	0	123.349547	-105.609743	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-40.8485989	72.7990609	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	ETBE	C	R-PCES	0	0	175.594067	-108.763883	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	122.435899	-108.472551	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	122.435899	-108.472551	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-26.7192216	61.0116147	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	58.8010156	-56.4745495	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	NC6	C	R-PCES	0	0	100.668439	-74.8353798	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	NC7	C	R-PCES	0	0	135.53081	-111.904145	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	DEE	C	R-PCES	0	0	76.7763976	-12.538965	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	THEE	C	R-PCES	0	0	206.808282	-175.278443	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-100.048409	107.251445	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	125.647388	-109.194678	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	125.647388	-109.194678	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	58.8010156	-56.4745495	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	57.5536223	-55.4532456	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	118.420066	-93.9229352	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	125.647388	-109.194678	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	47.4142915	-34.5310638	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	183.769876	-127.490779	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	7.98638772	14.5188654	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-94.4196337	100.723547	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	NC6	C	R-PCES	0	0	118.487429	-100.015838	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	NC7	C	R-PCES	0	0	14.0418028	-17.2540605	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	WATER	C	R-PCES	0	0	987.580389	1964.53269	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	DEE	C	R-PCES	0	0	80.9241806	-15.9110626	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	THEE	C	R-PCES	0	0	205.980783	-179.055584	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-102.522002	110.073623	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	69.9163381	-39.8135337	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	5.46828272	-7.03313066	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	5.46828272	-7.03313066	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-94.4196337	100.723547	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-95.761377	102.264625	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	126.515097	-106.81876	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	5.46828272	-7.03313066	0.3	0	0	0	0	25	25

T-2C5=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	43.9323948	-30.7317447	0.3	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	188.574254	-133.539395	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	7.98638772	14.5188654	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-94.4196337	100.723547	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	NC6	C	R-PCES	0	0	118.487429	-100.015838	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	NC7	C	R-PCES	0	0	14.0418028	-17.2540605	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	WATER	C	R-PCES	0	0	987.580389	1964.53269	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	DEE	C	R-PCES	0	0	80.9241806	-15.9110626	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	THEE	C	R-PCES	0	0	205.980783	-179.055584	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-102.522002	110.073623	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	69.9163381	-39.8135337	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	5.46828272	-7.03313066	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	5.46828272	-7.03313066	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-94.4196337	100.723547	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-95.761377	102.264625	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	126.515097	-106.81876	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	5.46828272	-7.03313066	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	43.9323948	-30.7317447	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	188.574254	-133.539395	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	2M1P=	C	R-PCES	0	0	161.41448	-116.081034	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	NC6	C	R-PCES	0	0	115.796498	-104.880315	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	NC7	C	R-PCES	0	0	-214.91004	250.186257	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	DEE	C	R-PCES	0	0	140.827724	-34.3792367	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	THEE	C	R-PCES	0	0	269.136209	-217.08108	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	1-C6=	C	R-PCES	0	0	162.6473	-123.410427	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	150.972728	-42.4881113	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	150.683226	-113.844677	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	150.683226	-113.844677	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	2E1B=	C	R-PCES	0	0	161.41448	-116.081034	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	161.124697	-116.206395	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	156.798183	-105.696295	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	2M2P=	C	R-PCES	0	0	150.683226	-113.844677	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	73.8977045	-54.6246656	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	ETBE	C	R-PCES	0	0	249.279418	-154.932412	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	NC6	C	R-PCES	0	0	68.1013371	-49.5129782	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	NC7	C	R-PCES	0	0	102.123004	-80.5417236	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	DEE	C	R-PCES	0	0	-6.76683565	67.9576042	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	THEE	C	R-PCES	0	0	182.745206	-138.144635	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	113.929895	-99.7949727	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	22.5303671	-1.36313091	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	123.115181	-109.137168	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	123.115181	-109.137168	0.3	0	0	0	0	25	25

2M1P=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	128.824926	-114.772602	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	104.704584	-89.8002925	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	123.115181	-109.137168	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-27.6781219	39.5704179	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	120.22941	-69.6334098	0.3	0	0	0	0	25	25
NC6	THEE	C	R-PCES	0	0	185.247475	-131.558303	0.3	0	0	0	0	25	25
NC6	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	96.8554081	-81.1968772	0.3	0	0	0	0	25	25
NC6	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	96.8554081	-81.1968772	0.3	0	0	0	0	25	25
NC6	2E1B=	C	R-PCES	0	0	80.5377068	-60.2840872	0.3	0	0	0	0	25	25
NC6	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	80.7351167	-60.5721482	0.3	0	0	0	0	25	25
NC6	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	79.8584794	-62.7812132	0.3	0	0	0	0	25	25
NC6	2M2P=	C	R-PCES	0	0	96.8554081	-81.1968772	0.3	0	0	0	0	25	25
NC6	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-54.7483008	70.955502	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	DEE	C	R-PCES	0	0	-76.0990477	164.193977	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	THEE	C	R-PCES	0	0	139.19383	-85.713928	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-58.9018417	138.537874	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	92.3960518	-80.174296	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	92.3960518	-80.174296	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	2E1B=	C	R-PCES	0	0	57.1059309	-42.0210154	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	57.8741151	-42.8892921	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	53.2398538	-40.3443137	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	2M2P=	C	R-PCES	0	0	92.3960518	-80.174296	0.3	0	0	0	0	25	25
NC7	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-164.958511	193.544856	0.3	0	0	0	0	25	25
WATER	THEE	C	R-PCES	0	0	2624.10285	399.52809	0.3	0	0	0	0	25	25
WATER	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	2285.35116	1127.81757	0.3	0	0	0	0	25	25
WATER	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	2285.35116	1127.81757	0.3	0	0	0	0	25	25
WATER	2E1B=	C	R-PCES	0	0	2300.11546	996.68204	0.3	0	0	0	0	25	25
WATER	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	2257.12539	1219.33504	0.3	0	0	0	0	25	25
WATER	2M2P=	C	R-PCES	0	0	2285.35116	1127.81757	0.3	0	0	0	0	25	25
WATER	ETBE	K	USER	0	0	1338.69	867.72	0.3	0	0	0	0	298.15	298.15
DEE	THEE	C	R-PCES	0	0	-272.1776	332.438983	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	1-C6=	C	R-PCES	0	0	69.8953493	-6.57634513	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	27.6929547	50.0813944	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	81.7208584	-15.8241367	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	81.7208584	-15.8241367	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	2E1B=	C	R-PCES	0	0	80.7812168	-18.2813772	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	80.2656651	-17.8125338	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	102.67718	-28.6248075	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	2M2P=	C	R-PCES	0	0	81.7208584	-15.8241367	0.3	0	0	0	0	25	25
DEE	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-66.5850597	161.150821	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-76.6062436	97.6053417	0.3	0	0	0	0	25	25

THEE	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-140.198772	199.133973	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-79.5009026	102.687193	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-79.5009026	102.687193	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-79.1472351	103.67208	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-78.5432783	102.652445	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-104.367067	149.130147	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-79.5009026	102.687193	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	102.51451	-112.41826	0.3	0	0	0	0	25	25
THEE	ETBE	C	R-PCES	0	0	-21.6948455	19.1821311	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	33.0415644	-14.6872546	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	103.913484	-88.9181822	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	103.913484	-88.9181822	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	115.279461	-100.866969	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	115.844302	-101.466139	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	73.6450293	-51.9813275	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	103.913484	-88.9181822	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-111.747217	124.285821	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	82.6473014	-43.2092691	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	82.6473014	-43.2092691	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	96.0028027	-67.423457	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	95.7096851	-67.1528079	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	91.951975	-40.5288479	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	82.6473014	-43.2092691	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	ETBE	C	R-PCES	0	0	163.226828	-90.7158614	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	123.899248	-109.749074	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	123.852095	-109.705588	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	116.226152	-101.867252	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-48.6792854	65.72335	0.3	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	123.21699	-71.4102068	0.3	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	123.899248	-109.749074	0.3	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	123.852095	-109.705588	0.3	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	116.226152	-101.867252	0.3	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-48.6792854	65.72335	0.3	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	123.21699	-71.4102068	0.3	0	0	0	0	25	25
2E1B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	128.824926	-114.772602	0.3	0	0	0	0	25	25
2E1B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	104.704584	-89.8002925	0.3	0	0	0	0	25	25
2E1B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	123.115181	-109.137168	0.3	0	0	0	0	25	25
2E1B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-27.6781219	39.5704179	0.3	0	0	0	0	25	25
2E1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	120.22941	-69.6334098	0.3	0	0	0	0	25	25

2.3DM1B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	104.221585	-89.2540963	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	123.103886	-109.121632	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-24.2466912	35.4810809	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	120.637442	-70.0021897	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	115.044786	-100.930797	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-113.91783	171.898903	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	110.292191	-55.0734338	0.3	0	0	0	0	25	25
2M2P=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-48.6792854	65.72335	0.3	0	0	0	0	25	25
2M2P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	123.21699	-71.4102068	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	261.035404	-174.57134	0.3	0	0	0	0	25	25
NC4	T2C4=	C	APV88 VLE-RK	0	0	-24.4152	38.7397	0.3	0	0	0	0	5	85
2M1.3B==	T13P==	C	APV88 VLE-RK	0	0	228.7705	-220.9731	0.3	0	0	0	0	34	41.2
WATER	1.4P==	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	2120.4585	2120.4585	0.2	0	0	0	0	25	25
NC4	13B==	C	NISTV88 NIST-RK	-0.767387	0.410448	105.932	64.1497	0.105484	0	0	0	0	4.999	65.539
1-C4=	13B==	C	NISTV88 NIST-RK	-0.641839	0.49869	38.919	59.5616	0.33642	0	0	0	0	4.459	71.212
WATER	13B==	C	APV88 LLE-ASPEN	-1.6062	-1.6072	2014.2203	2014.5239	0.3	0	0	0	0	7	21
DEE	13B==	C	NISTV88 NIST-RK	-0.434868	0.385212	0	0	0.5	0	0	0	0	25.044	25.044
T2C4=	CIS2B=	C	NISTV88 NIST-RK	0.22272	-0.195142	-3.90634	2.23343	0.372634	0	0	0	0	4.999	84.978
NC4	CIS2B=	C	APV88 VLE-RK	0	0	-34.964	54.9485	0.3	0	0	0	0	5	65
NC5	22DMC3	C	NISTV88 NIST-RK	0.859252	-1.31932	-303.983	455.161	0.5	0	0	0	0	-9.998	19.995
2M2B=	CYC-C5==	C	APV88 VLE-RK	0	0	-124.8332	248.9109	0.3	0	0	0	0	37.7	41.25
2M1.3B==	CYC-C5==	C	APV88 VLE-RK	0	0	-231.5011	350.3472	0.3	0	0	0	0	34.07	41
CYC-C5=	CYC-C5==	C	APV88 VLE-IG	0	0	473.2959	-301.8604	0.3	0	0	0	0	0	15
NC5	CYC-C5==	C	APV88 VLE-RK	0	0	505.8872	-227.738	0.3	0	0	0	0	5	15
NC6	CYC-C5==	C	NISTV88 NIST-RK	-3.764	6.99364	76.4189	-323.315	0.1	0	0	0	0	51.487	70.042
WATER	4M1P=	C	APV88 LLE-ASPEN	0	0	3037.0576	3037.0576	0.2	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	CYCLC6=	C	APV88 VLE-RK	0	0	-221.262	422.5922	0.3	0	0	0	0	10	10
NC5	CYCLC6=	C	APV88 VLE-RK	0	0	187.5088	-95.7485	0.3	0	0	0	0	5	25
WATER	CYCLC6=	C	APV88 LLE-ASPEN	8.2209	-2.9573	-27.1069	2317.7234	0.2	0	0	0	0	10	40
NC6	CYCLC6=	C	APV88 VLE-RK	0	0	-176.7387	306.8102	0.3	0	0	0	0	5	25
WATER	22DMB	C	APV88 LLE-ASPEN	14.598	-3.3451	-1240.0894	2948.6111	0.2	0	0	0	0	0	25
NC6	22DMB	C	NISTV88 NIST-RK	-0.194744	0.180926	2.05804	-0.195357	0.5	0	0	0	0	24.994	25
CYC-C5	23DMB	C	NISTV88 NIST-RK	-0.666247	0.7474	167.135	-183.32	0.370983	0	0	0	0	14.997	34.992
NC6	23DMB	C	APV88 VLE-RK	0	0	74.4548	-77.3628	0.3	0	0	0	0	25	25
WATER	23DMB	C	APV88 LLE-ASPEN	15.1783	-9.744	-1371.2201	4727.3994	0.2	0	0	0	0	0	50
WATER	3MC5	C	APV88 LLE-ASPEN	10.804	-8.7673	-1.0999	4546.6387	0.2	0	0	0	0	0	25
NC6	3MC5	C	NISTV88 NIST-RK	-0.308919	0.399774	1.87969	-0.644941	0.5	0	0	0	0	9.948	39.99
NC5	MCYCLC5	C	NISTV88 NIST-RK	-1.4492	0.210329	-45.5005	583.509	0.1	0	0	0	0	36.182	70.374
NC6	MCYCLC5	C	NISTV88 NIST-RK	0.341473	-1.06956	-244.086	532.164	0.485752	0	0	0	0	-143.499	71.724
WATER	MCYCLC5	C	APV88 LLE-ASPEN	8.807	-8.947	296.7077	4405.2056	0.2	0	0	0	0	10	30
ETOH	MCYCLC5	C	NISTV88 NIST-RK	-1.48128	3.44701	878.922	-381.014	0.447363	0	0	0	0	40	76.073
NC4	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	0	0	-94.7152	85.2244	0.3	0	0	0	0	10	40

2M1.3B==	CYCLC6	C	APV88 VLE-IG	0	0	89.3769	41.3253	0.3	0	0	0	0	5	25
CYC-C5	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-0.354715	0.363482	-0.69389	19.1298	0.5	0	0	0	0	14.997	34.992
CYC-C5==	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	0	0	141.2367	-24.8439	0.3	0	0	0	0	10	10
NC5	CYCLC6	C	APV88 VLE-IG	0	0	-175.1913	253.7763	0.3	0	0	0	0	36.05	80.75
CYCLC6=	CYCLC6	C	APV88 VLE-IG	0	0	279.768	-222.0068	0.3	0	0	0	0	80	82.92
23DMB	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-1.06163	1.05704	100.762	-36.7747	0.1	0	0	0	0	14.997	34.992
MCYCLC5	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.123127	-0.187172	-11.0309	31.5586	0.5	0	0	0	0	24.994	79.659
NC7	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.415197	-0.798182	247.523	-42.1411	0.146207	0	0	0	0	19.988	98.154
TAA	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	-0.4189	-1.6824	59.3477	1174.2631	0.3	0	0	0	0	25	102.2
ETOH	CYCLC6	C	APV88 VLE-RK	-0.4186	1.5183	533.2427	239.7124	0.45	0	0	0	0	0	77.15
WATER	CYCLC6	C	APV88 LLE-ASPEN	13.1428	-10.4585	-1066.9764	4954.897	0.2	0	0	0	0	10	53
DEE	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-0.866714	0.595728	114.66	99.9438	0.1	0	0	0	0	24.986	24.994
NC6	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-1.2852	1.26369	17.0347	128.396	0.152257	0	0	0	0	-102.547	89.98
NC6	2MP	C	NISTV88 NIST-RK	-1.36737	1.61857	-2.76291	6.62273	0.1	0	0	0	0	9.948	39.99
WATER	2MP	C	APV88 LLE-ASPEN	12.8848	-5.412	-577.0172	3565.5923	0.2	0	0	0	0	0	25
C1	C2	C	NISTV88 NIST-RK	2.26775	-1.61813	22.6532	8.48785	0.1	0	0	0	0	-182.452	-92.738
C1	NC3	C	NISTV88 NIST-RK	1.15749	-0.544039	8.45563	52.3343	0.5	0	0	0	0	-181.642	-93.338
C1	13B==	C	R-PCES	0	0	361.531823	-279.343347	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	CIS2B=	C	R-PCES	0	0	-491.264942	724.267883	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	T2C4=	C	R-PCES	0	0	-491.264942	724.267883	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	1-C4=	C	R-PCES	0	0	-472.89715	684.821245	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	IC4=	C	R-PCES	0	0	-510.996344	767.004314	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	IC4	C	R-PCES	0	0	-557.791879	875.348955	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	NC4	C	R-PCES	0	0	-558.61913	877.335999	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	2M1B=	C	R-PCES	0	0	-626.809654	1051.27179	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	2M2B=	C	R-PCES	0	0	-634.431569	1072.19392	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-596.864981	972.02669	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-597.869416	974.104944	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	-513.527791	768.062323	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	T13P==	C	R-PCES	0	0	-490.210858	717.346338	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-456.757057	644.423669	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-597.750531	974.309865	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	-608.501436	1002.54927	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	-608.501436	1002.54927	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	22DMC3	C	R-PCES	0	0	-672.802568	1181.16606	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-433.745874	604.673394	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-519.781063	786.005137	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	327.785598	-262.108099	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	IC5	C	R-PCES	0	0	-659.644036	1142.97324	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	NC5	C	R-PCES	0	0	-660.367364	1145.05108	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-722.639185	1334.18301	0.3	0	0	0	0	25	25
C1	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-745.138562	1407.76596	0.3	0	0	0	0	25	25

C1	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-723.228703	1336.0734	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-728.526668	1353.21156	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-728.526668	1353.21156	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-728.526668	1353.21156	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-723.228703	1336.0734	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-614.470206	1018.07104	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-698.576676	1258.51201	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-697.823321	1256.19431	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-569.746173	902.948692	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-697.823321	1256.19431	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-705.269067	1279.33951	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	C2C6=	C	R-PCES	0	0	-536.861076	825.494148	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-706.003912	1281.62919	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-571.151361	906.440481	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-706.003912	1281.62919	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-706.003912	1281.62919	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-711.927499	1300.07311	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	22DMB	C	R-PCES	0	0	-761.448697	1463.0278	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	23DMB	C	R-PCES	0	0	-748.478348	1418.99114	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	3MC5	C	R-PCES	0	0	-749.141935	1421.22092	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-630.171105	1059.80617	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-631.317882	1062.95908	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	2MP	C	R-PCES	0	0	-749.141935	1421.22092	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	NC6	C	R-PCES	0	0	-749.801558	1423.43981	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	NC7	C	R-PCES	0	0	-832.05785	1721.1955	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	ETOH	C	R-PCES	0	0	1193.75342	-265.477122	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	ETBE	C	R-PCES	0	0	-754.13707	1437.2837	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	TAAE	C	R-PCES	0	0	-835.644334	1734.58506	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	THEE	C	R-PCES	0	0	-914.391201	2065.01397	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	DEE	C	R-PCES	0	0	-512.521172	766.823039	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	TAA	C	R-PCES	0	0	1049.73953	-462.940794	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	WATER	C	R-PCES	0	0	1948.87353	562.113099	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	DIA	C	R-PCES	0	0	-1048.01496	2737.19158	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	NC3	C	NISTV88 NIST-RK	-0.842477	0.758675	-139.344	217.634	0.1	0	0	0	0	0	-145.542	20.665
C2	13B==	C	R-PCES	0	0	289.913155	-164.124819	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	CIS2B=	C	R-PCES	0	0	53.9983529	-64.9504848	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	T2C4=	C	R-PCES	0	0	53.9983529	-64.9504848	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	1-C4=	C	R-PCES	0	0	190.079511	-163.38967	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	IC4=	C	R-PCES	0	0	75.0956317	-87.0246334	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	IC4	C	R-PCES	0	0	-311.648221	393.087336	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	NC4	C	R-PCES	0	0	-312.723032	394.795198	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	2M1B=	C	R-PCES	0	0	-363.849372	478.700646	0.3	0	0	0	0	0	25	25

C2	2M2B=	C	R-PCES	0	0	-382.438924	511.855924	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-312.383829	392.242533	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-296.6354	365.693247	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	298.975189	-227.499812	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	T13P==	C	R-PCES	0	0	289.097573	-216.39436	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	1.4P==	C	R-PCES	0	0	319.017782	-221.614219	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-313.890161	394.670827	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	-343.498035	444.247206	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	-343.498035	444.247206	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	22DMC3	C	R-PCES	0	0	-428.708344	597.614694	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	217.093144	-167.15618	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	13.7696734	-30.2963965	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	251.560592	-141.304324	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	IC5	C	R-PCES	0	0	-413.652185	569.009216	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	NC5	C	NISTV88 NIST-RK	2.75582	-1.98549	0	0	0.1	0	0	0	0	0	4.437	4.441
C2	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-465.129371	669.53644	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-493.735376	729.75871	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-465.750521	670.808299	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-476.544294	693.362884	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-476.544294	693.362884	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-476.544294	693.362884	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-465.750521	670.808299	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-339.960685	437.802514	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-431.794616	602.712966	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-430.798913	600.775638	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	15.4810201	-38.9751504	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-430.798913	600.775638	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-446.548537	632.124859	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	C2C6=	C	R-PCES	0	0	79.4088261	-93.5436347	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-447.468899	633.958998	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	23.7597507	-47.4251257	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-447.468899	633.958998	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-447.468899	633.958998	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-448.93313	636.519228	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	22DMB	C	R-PCES	0	0	-511.653058	768.880393	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	23DMB	C	R-PCES	0	0	-497.566491	738.018126	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	3MC5	C	R-PCES	0	0	-498.305959	739.621011	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-350.338552	454.312668	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-352.468382	457.993265	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	2MP	C	R-PCES	0	0	-498.305959	739.621011	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	NC6	C	R-PCES	0	0	-499.037887	741.209397	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	NC7	C	NISTV88 NIST-HOC	-0.64435	-2.03085	-38.0127	865.012	0.266616	0	0	0	0	0	-73.139	5.047

C2	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	2.22414	0.595278	0	0	0.3	0	0	0	0	0	22.15	22.15
C2	ETBE	C	R-PCES	0	0	-462.443229	661.164495	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	TAE	C	R-PCES	0	0	-547.783082	849.433531	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	THEE	C	R-PCES	0	0	-620.209135	1032.42085	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	DEE	C	R-PCES	0	0	288.94979	-219.819071	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	TAA	C	R-PCES	0	0	1060.09876	-323.497364	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	WATER	C	R-PCES	0	0	1896.51233	986.591512	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	DIA	C	R-PCES	0	0	-738.486188	1385.63769	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	13B==	C	R-PCES	0	0	180.844553	-62.0274852	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	CIS2B=	C	R-PCES	0	0	126.662788	-102.123651	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	T2C4=	C	R-PCES	0	0	126.662788	-102.123651	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	IC4=	C	NISTV88 NIST-RK	-0.812202	1.62551	-100.985	-20.8101	0.163496	0	0	0	0	0	48.327	86.123
NC3	IC4	C	NISTV88 NIST-RK	-0.347765	-0.138715	0.849058	119.855	0.5	0	0	0	0	0	-35.993	76.82
NC3	3M12B==	C	R-PCES	0	0	197.181052	-155.847913	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	T13P==	C	R-PCES	0	0	217.833648	-134.484042	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	1.4P==	C	R-PCES	0	0	240.657657	-135.104083	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	22DMC3	C	R-PCES	0	0	-263.92617	320.257411	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	127.566216	-27.0574468	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	IC5	C	NISTV88 NIST-HOC	0.642067	-1.06146	-367.751	588.016	0.296088	0	0	0	0	0	-0.05	74.973
NC3	NC5	C	APV88 VLE-RK	4.1124	-0.7004	-1031.21	8.9191	0.3	0	0	0	0	0	63.41	110
NC3	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	141.307358	-127.833241	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-223.42805	260.003082	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	181.574196	-139.132723	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-223.42805	260.003082	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-265.299454	321.493856	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	C2C6=	C	R-PCES	0	0	147.687993	-118.280832	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-266.506953	323.28943	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	181.298692	-139.45075	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-266.506953	323.28943	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-266.506953	323.28943	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-250.070613	298.115003	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	22DMB	C	NISTV88 NIST-IG	-1.54302	1.22898	0	0	0.5	0	0	0	0	0	75	75
NC3	23DMB	C	R-PCES	0	0	-338.057831	435.850721	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	3MC5	C	R-PCES	0	0	-338.821552	437.116531	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	158.926481	-142.641944	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-0.570459	-0.111005	1139.59	-585.837	0.1	0	0	0	0	0	-117.136	39.85
NC3	2MP	C	R-PCES	0	0	-338.821552	437.116531	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	NC6	C	NISTV88 NIST-RK	1.34699	2.90341	-352.246	-942.428	0.103669	0	0	0	0	0	24.994	82.528
NC3	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	-6.06535	1.29473	1534.8	-19.3085	0.1	0	0	0	0	0	1.85	44.989
NC3	WATER	C	NISTV88 NIST-IG	3.83642	7.68258	-409.403	-140.143	0.351177	0	0	0	0	0	0.07	82.223
NC3	DIA	C	R-PCES	0	0	-570.630655	906.354868	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	CIS2B=	C	R-PCES	0	0	18.1965309	22.3016502	0.3	0	0	0	0	0	25	25

13B==	T2C4=	C	R-PCES	0	0	18.1965309	22.3016502	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	IC4=	C	R-PCES	0	0	45.5239697	-2.64204145	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	IC4	C	R-PCES	0	0	31.5137112	79.9688242	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	2M1B=	C	R-PCES	0	0	112.390608	-63.3826501	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	2M2B=	C	R-PCES	0	0	107.021553	-41.9614591	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	3M1B=	C	R-PCES	0	0	98.4115125	-64.2749237	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	3M12B==	C	R-PCES	0	0	117.820137	-90.0335485	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	133.221728	-117.205758	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	T13P==	C	R-PCES	0	0	127.902815	-113.215021	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	1.4P==	C	R-PCES	0	0	-105.101762	113.214421	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	1-C5=	C	R-PCES	0	0	98.8473691	-64.6210288	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	88.7020825	-40.8328951	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	88.7020825	-40.8328951	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	128.508154	-14.9873656	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	25.8710029	28.2303662	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	34.8238363	86.3865327	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	62.3994801	-35.9120482	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	IC5	C	R-PCES	0	0	112.915603	-3.11453337	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	NC5	C	R-PCES	0	0	113.586124	-3.69340005	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	161.298797	-109.68222	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	191.901809	-100.402911	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	2M1P=	C	R-PCES	0	0	161.961875	-110.094759	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	164.600758	-96.1883511	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	164.600758	-96.1883511	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	164.600758	-96.1883511	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	161.961875	-110.094759	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	94.4073923	-32.9301975	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	1-C6=	C	R-PCES	0	0	143.498571	-106.048602	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	143.139782	-105.743349	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	100.932708	-40.660119	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	143.139782	-105.743349	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	144.30452	-92.0988704	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	53.1692245	-6.72521309	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	144.735502	-92.463765	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	100.785962	-40.8648454	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	144.735502	-92.463765	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	144.735502	-92.463765	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	152.981173	-112.802359	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	22DMB	C	R-PCES	0	0	190.637103	-76.7663073	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	23DMB	C	R-PCES	0	0	177.479797	-67.0537169	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	3MC5	C	R-PCES	0	0	178.008003	-67.5005819	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	115.91948	2.49178123	0.3	0	0	0	0	0	25	25

13B==	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	-0.10403	0.755208	-170.454	0.00217554	0.100058	0	0	0	0	0	29.984	139.982
13B==	2MP	C	R-PCES	0	0	178.008003	-67.5005819	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	NC6	C	R-PCES	0	0	178.541769	-67.9482085	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	NC7	C	R-PCES	0	0	227.905736	-117.63732	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	ETOH	C	R-PCES	0	0	429.312567	302.869441	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	ETBE	C	R-PCES	0	0	230.381761	-139.030744	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	TAE	C	R-PCES	0	0	274.303826	-174.230501	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	THEE	C	R-PCES	0	0	254.021225	-187.844923	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	TAA	C	R-PCES	0	0	472.833857	-15.3035597	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	DIA	C	R-PCES	0	0	100.465771	-116.768239	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	1-C4=	C	R-PCES	0	0	122.683546	-108.454805	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	IC4=	C	R-PCES	0	0	113.350718	-98.7633802	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	IC4	C	R-PCES	0	0	76.4710227	-57.6271926	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2M1B=	C	R-PCES	0	0	-120.648296	131.201728	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2M2B=	C	R-PCES	0	0	-90.2350098	95.7671935	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-123.598995	134.747129	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-101.321761	108.360819	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	131.215841	-103.09162	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	122.202532	-97.0963514	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	126.075314	-91.2823289	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-124.634304	135.978948	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	-121.892615	132.742642	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	-121.892615	132.742642	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	126.919873	-106.587624	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	77.6694497	-54.9527285	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	64.2850191	-32.9184722	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	21.8307343	20.06044	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	IC5	C	R-PCES	0	0	121.141736	-102.100096	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	NC5	C	R-PCES	0	0	121.41485	-102.374002	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-230.685784	272.673924	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-168.847131	189.561837	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-230.674484	272.657044	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-214.166106	249.981256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-214.166106	249.981256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-214.166106	249.981256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-230.674484	272.657044	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	137.445612	-121.506746	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-225.748042	265.805125	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-225.002018	264.772397	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	132.757043	-107.39569	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-225.002018	264.772397	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-217.041293	253.886443	0.3	0	0	0	0	0	25	25

CIS2B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	123.160121	-107.331863	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-217.777569	254.893903	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	132.982399	-107.997626	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-217.777569	254.893903	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-217.777569	254.893903	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-234.316452	277.744328	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	-150.1971	166.724787	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	-140.477529	155.082278	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	-141.613032	156.474668	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	126.981386	-94.6336367	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	126.952586	-94.9910902	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	2MP	C	R-PCES	0	0	-141.613032	156.474668	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	NC6	C	R-PCES	0	0	-142.691914	157.798365	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	NC7	C	R-PCES	0	0	-259.204577	314.016748	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-3.44532	-0.531526	1808.79	468.039	0.487119	0	0	0	0	0	50.57	101.42
CIS2B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	229.468215	-184.63231	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	TAE	C	R-PCES	0	0	235.420377	-201.756988	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	THEE	C	R-PCES	0	0	-335.542103	428.94618	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	DEE	C	R-PCES	0	0	162.701569	-93.954076	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	TAA	C	R-PCES	0	0	703.839487	-139.737803	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	WATER	C	R-PCES	0	0	900.959129	1599.28791	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	DIA	C	R-PCES	0	0	-490.039263	722.048574	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	1-C4=	C	R-PCES	0	0	122.683546	-108.454805	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	IC4=	C	R-PCES	0	0	113.350718	-98.7633802	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	IC4	C	R-PCES	0	0	76.4710227	-57.6271926	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	2M1B=	C	R-PCES	0	0	-120.648296	131.201728	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	2M2B=	C	R-PCES	0	0	-90.2350098	95.7671935	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	3M1B=	C	R-PCES	0	0	-123.598995	134.747129	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-101.321761	108.360819	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	131.215841	-103.09162	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	T13P==	C	R-PCES	0	0	122.202532	-97.0963514	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	126.075314	-91.2823289	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	1-C5=	C	R-PCES	0	0	-124.634304	135.978948	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	-121.892615	132.742642	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	-121.892615	132.742642	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	126.919873	-106.587624	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	77.6694497	-54.9527285	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	64.2850191	-32.9184722	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	21.8307343	20.06044	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	IC5	C	R-PCES	0	0	121.141736	-102.100096	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	NC5	C	R-PCES	0	0	121.41485	-102.374002	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	-230.685784	272.673924	0.3	0	0	0	0	0	25	25

T2C4=	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-168.847131	189.561837	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	2M1P=	C	R-PCES	0	0	-230.674484	272.657044	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	2M2P=	C	R-PCES	0	0	-214.166106	249.981256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	-214.166106	249.981256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	-214.166106	249.981256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	2E1B=	C	R-PCES	0	0	-230.674484	272.657044	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	137.445612	-121.506746	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	-225.748042	265.805125	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-225.002018	264.772397	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	132.757043	-107.39569	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-225.002018	264.772397	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-217.041293	253.886443	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	123.160121	-107.331863	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-217.777569	254.893903	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	132.982399	-107.997626	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-217.777569	254.893903	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-217.777569	254.893903	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-234.316452	277.744328	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	22DMB	C	R-PCES	0	0	-150.1971	166.724787	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	23DMB	C	R-PCES	0	0	-140.477529	155.082278	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	3MC5	C	R-PCES	0	0	-141.613032	156.474668	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	126.981386	-94.6336367	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	126.952586	-94.9910902	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	2MP	C	R-PCES	0	0	-141.613032	156.474668	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	NC6	C	R-PCES	0	0	-142.691914	157.798365	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	NC7	C	R-PCES	0	0	-259.204577	314.016748	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	2.65271	-1.42163	-255.327	764.129	0.456839	0	0	0	0	0	50.55	101.47
T2C4=	ETBE	C	R-PCES	0	0	229.468215	-184.63231	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	TAE	C	R-PCES	0	0	235.420377	-201.756988	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	THEE	C	R-PCES	0	0	-335.542103	428.94618	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	DEE	C	R-PCES	0	0	162.701569	-93.954076	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	TAA	C	R-PCES	0	0	703.839487	-139.737803	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	WATER	C	R-PCES	0	0	900.959129	1599.28791	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	DIA	C	R-PCES	0	0	-490.039263	722.048574	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	IC4	C	R-PCES	0	0	42.1554064	-14.3692741	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	-128.386823	140.45633	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	T13P==	C	R-PCES	0	0	125.245945	-107.636991	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	122.331339	-99.1621318	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	112.571602	-82.2569217	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	26.6003406	5.65165277	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	126.939976	-108.080584	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	1-C6=	C	NISTV88 NIST-RK	0.938183	-0.581662	0	0	0.5	0	0	0	0	0	100.45	100.45

1-C4=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-211.042437	245.779162	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	127.666124	-100.294885	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-211.042437	245.779162	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-184.04799	210.156443	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	115.583493	-98.9746474	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-184.859692	211.214938	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	127.842933	-100.849626	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-184.859692	211.214938	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-184.859692	211.214938	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-219.340666	257.068961	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	22DMB	C	R-PCES	0	0	148.276652	-123.74634	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	23DMB	C	R-PCES	0	0	141.648115	-117.71028	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	3MC5	C	R-PCES	0	0	141.861196	-117.968929	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	112.759929	-70.5475276	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	0.245062	0.0106525	0	0	0.1	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	2MP	C	R-PCES	0	0	141.861196	-117.968929	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	DIA	C	R-PCES	0	0	-468.066815	676.454379	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	IC4	C	NISTV88 NIST-RK	0.208205	-0.297567	0.982234	44.0665	0.116007	0	0	0	0	0	4.444	71.093
IC4=	NC4	C	NISTV88 NIST-RK	-0.557546	0.551135	35.9209	-0.829944	0.257337	0	0	0	0	0	4.444	71.093
IC4=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	3.8297579	-5.66118994	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	T13P==	C	R-PCES	0	0	103.332276	-76.0414037	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	104.961476	-68.7373394	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	110.776492	-87.9732041	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	6.41639357	59.0574105	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	127.782455	-97.1242025	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	48.172216	-53.6140539	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	129.694326	-81.423046	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	48.172216	-53.6140539	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	4.03811788	-9.77880316	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	96.6536127	-71.6185806	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	12.4918731	-18.3634081	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	129.704337	-82.0603301	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	12.4918731	-18.3634081	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	12.4918731	-18.3634081	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-194.089669	222.872425	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	22DMB	C	R-PCES	0	0	144.002887	-125.006431	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	23DMB	C	R-PCES	0	0	147.834798	-122.454847	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	3MC5	C	R-PCES	0	0	147.655131	-122.590745	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	133.717108	-74.466048	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	133.492657	-74.8592668	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	2MP	C	R-PCES	0	0	147.655131	-122.590745	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-4.06599	0.985674	2003.77	-7.15067	0.5	0	0	0	0	0	49.98	101.49

IC4=	DIA	C	R-PCES	0	0	-451.180444	641.710378	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	NC4	C	R-PCES	0	0	128.821921	-114.769603	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	2M1B=	C	R-PCES	0	0	126.784995	-100.924809	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	2M2B=	C	R-PCES	0	0	127.112838	-108.392038	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	3M1B=	C	R-PCES	0	0	120.03428	-88.9758891	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	3M12B==	C	R-PCES	0	0	134.098924	-90.9296291	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	153.057976	-68.5494719	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	T13P==	C	R-PCES	0	0	131.458665	-53.8425096	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	1.4P==	C	R-PCES	0	0	152.037044	-52.5282493	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	1-C5=	C	R-PCES	0	0	120.459136	-89.4453005	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	119.965246	-98.0745893	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	119.965246	-98.0745893	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	22DMC3	C	R-PCES	0	0	-122.418866	133.345957	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	25.9330711	12.182643	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	80.4755074	-59.0691595	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	19.9451423	76.4192825	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	IC5	C	NISTV88 NIST-RK	3.9936	-0.862627	-537.735	-24.9797	0.495432	0	0	0	0	0	15.736	55.315
IC4	NC5	C	R-PCES	0	0	-118.722948	128.975363	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	134.281839	-119.59926	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	-142.25109	156.401958	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	2M1P=	C	R-PCES	0	0	134.509184	-119.799704	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	2M2P=	C	R-PCES	0	0	61.1483766	-64.9862787	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	61.1483766	-64.9862787	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	61.1483766	-64.9862787	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	2E1B=	C	R-PCES	0	0	134.509184	-119.799704	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	119.399255	-96.8834521	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	1-C6=	C	R-PCES	0	0	159.745508	-132.485861	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	3M1P=	C	R-PCES	0	0	159.553848	-132.187704	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	105.414521	-67.1576345	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	4M1P=	C	R-PCES	0	0	159.553848	-132.187704	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	119.506532	-107.961925	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	C2C6=	C	R-PCES	0	0	83.6112226	-58.5504787	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	C3C6=	C	R-PCES	0	0	119.424673	-108.044534	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	105.788438	-67.9625126	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	T2C6=	C	R-PCES	0	0	119.424673	-108.044534	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	T3C6=	C	R-PCES	0	0	119.424673	-108.044534	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	163.303801	-137.27598	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	22DMB	C	R-PCES	0	0	-220.880327	259.087162	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	23DMB	C	R-PCES	0	0	-210.515721	244.956909	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	3MC5	C	R-PCES	0	0	-211.301102	246.020598	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	129.717732	-105.415445	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	129.998956	-106.04015	0.3	0	0	0	0	0	25	25

IC4	2MP	C	R-PCES	0	0	-211.301102	246.020598	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	NC6	C	R-PCES	0	0	-212.060995	247.050795	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	NC7	C	R-PCES	0	0	-289.533619	358.650904	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	ETOH	C	NISTV88 NIST-IG	1.9214	0.100038	50.4322	287.307	0.419155	0	0	0	0	0	10.044	90.35
IC4	ETBE	C	R-PCES	0	0	231.40705	-168.153204	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	TAE	C	R-PCES	0	0	251.015168	-195.401844	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	THEE	C	R-PCES	0	0	22.0301971	-46.807392	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	DEE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.738954	0.699461	214.328	-119.737	0.5	0	0	0	0	0	49.55	50
IC4	TAA	C	R-PCES	0	0	955.284988	-149.831669	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	WATER	C	NISTV88 NIST-RK	-1.75967	10.7111	1854.77	-1382.82	0.3	0	0	0	0	0	1.8	90.04
IC4	DIA	C	R-PCES	0	0	-443.241235	625.724486	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	3M12B==	C	R-PCES	0	0	133.643716	-90.5653539	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	T13P==	C	R-PCES	0	0	130.781451	-53.1171715	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	1.4P==	C	R-PCES	0	0	151.360487	-51.800371	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	22DMC3	C	R-PCES	0	0	-122.701814	133.682265	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	19.461255	77.5729804	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	118.864668	-96.1158761	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	3M1P=	C	R-PCES	0	0	159.263435	-131.780049	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	104.996562	-66.2580637	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	4M1P=	C	R-PCES	0	0	159.263435	-131.780049	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	119.558558	-107.81339	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	C2C6=	C	R-PCES	0	0	82.7738768	-57.5325545	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	C3C6=	C	R-PCES	0	0	119.469747	-107.895103	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	105.364604	-67.0643028	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	T2C6=	C	R-PCES	0	0	119.469747	-107.895103	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	T3C6=	C	R-PCES	0	0	119.469747	-107.895103	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	163.017327	-136.984599	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	22DMB	C	R-PCES	0	0	-220.497941	258.561996	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	23DMB	C	R-PCES	0	0	-209.369563	243.406796	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	3MC5	C	R-PCES	0	0	-210.189623	244.51567	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	129.381661	-104.654646	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	2MP	C	R-PCES	0	0	-210.189623	244.51567	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	-2.11582	0.667123	1154.75	-471.265	0.461631	0	0	0	0	0	55.925	141.132
NC4	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-3.16125	0.120059	1763.95	324.307	0.457153	0	0	0	0	0	9.998	134.93
NC4	DIA	C	R-PCES	0	0	-442.484072	624.234178	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	113.579838	-99.0481767	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	45.4103677	-20.9268625	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	37.1654375	-1.24748815	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	69.2099668	-50.2850735	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-79.0087152	147.445611	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	77.2791569	-56.1246006	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	127.815867	-111.982234	0.3	0	0	0	0	0	25	25

2M1B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	50.5834638	-14.9011126	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	127.815867	-111.982234	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	126.10786	-110.000456	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	65.3439806	-50.5041299	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	126.519792	-110.533379	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	51.2993776	-16.18808	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	126.519792	-110.533379	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	126.519792	-110.533379	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-77.8586637	82.03392	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	108.277398	-87.1812985	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	102.944824	-79.1077836	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	103.198071	-79.5169885	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	50.2177606	-3.59317631	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	50.4007694	-4.32351775	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	103.198071	-79.5169885	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	TAAE	C	NISTV88 NIST-RK	0.86207	-3.99977	-157.848	1226.46	0.5	0	0	0	0	0	28.95	92.95
2M1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	-354.614168	463.657995	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	97.2068029	-80.0317083	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	37.4266934	-0.94000615	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	41.3484056	10.1054537	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	99.9269104	-84.603393	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	82.2922421	-61.9974568	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	124.70849	-107.799687	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	49.9334067	-13.8451712	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	124.70849	-107.799687	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	128.039358	-112.283235	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	59.5901244	-44.1729768	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	128.467035	-112.831805	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	50.6463789	-15.1384627	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	128.467035	-112.831805	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	128.467035	-112.831805	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	59.9892183	-56.9866769	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	125.827005	-109.841276	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	120.549439	-102.058598	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	120.816573	-102.466899	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	64.4115693	-25.6233544	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	64.7946748	-26.5183971	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	2MP	C	R-PCES	0	0	120.816573	-102.466899	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	TAA	C	NISTV88 NIST-RK	2.28109	-0.168903	0	0	0.5	0	0	0	0	0	25	30
2M2B=	DIA	C	R-PCES	0	0	-367.404621	485.540462	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M1B=	3M12B==	C	R-PCES	0	0	119.178269	-104.867285	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M1B=	T13P==	C	R-PCES	0	0	83.6680938	-66.2978453	0.3	0	0	0	0	0	25	25

3M1B=	1.4P==	C	R-PCES	0	0	67.1807961	-42.8019545	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	57.7183618	-30.7309329	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-45.5572867	75.9764952	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	99.3493019	-83.6590523	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-100.17808	107.40055	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	78.8363628	-58.1675959	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-100.17808	107.40055	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-46.6484093	48.0748842	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	111.507429	-98.2396261	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-48.2380498	49.779775	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	79.8273547	-59.4132487	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-48.2380498	49.779775	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-48.2380498	49.779775	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-98.2306561	105.125335	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	107.610983	-79.9411839	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	100.361257	-74.5296383	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	100.68851	-74.8312088	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	44.1157337	-8.69783164	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	44.4480361	-9.36799616	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	100.68851	-74.8312088	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	-365.417072	482.41759	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	2M1.3B==	C	R-PCES	0	0	99.7136547	-84.4217346	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	T13P==	C	R-PCES	0	0	90.3477447	-75.9455375	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	1.4P==	C	R-PCES	0	0	68.8392682	-50.4888661	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	1-C5=	C	R-PCES	0	0	118.160779	-104.170113	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	99.3916011	-85.4254079	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	99.3916011	-85.4254079	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	27.9135774	7.13337251	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-7.48050058	31.2863923	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-51.0703163	111.749484	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-64.1341528	103.886473	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	IC5	C	R-PCES	0	0	18.586538	17.0423067	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	NC5	C	R-PCES	0	0	19.0410269	16.5020486	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	125.359107	-110.217416	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	104.675398	-79.6962363	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	2M1P=	C	R-PCES	0	0	125.450954	-110.294698	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	109.74968	-91.4806741	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	109.74968	-91.4806741	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	109.74968	-91.4806741	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	125.450954	-110.294698	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	62.3663939	-40.1486805	0.3	0	0	0	0	25	25
3M12B==	1-C6=	C	R-PCES	0	0	126.576387	-111.303047	0.3	0	0	0	0	25	25

3M12B==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	126.283621	-110.928908	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	50.3982356	-17.838566	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	126.283621	-110.928908	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	113.363723	-96.0716807	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	67.109695	-52.976957	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	113.653046	-96.4451976	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	51.0718939	-18.9930727	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	113.653046	-96.4451976	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	113.653046	-96.4451976	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	37.4968543	-36.6162967	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	22DMB	C	R-PCES	0	0	85.9777155	-50.007103	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	23DMB	C	R-PCES	0	0	79.11663	-41.883677	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	3MC5	C	R-PCES	0	0	79.4065111	-42.2769445	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	28.827071	29.3440391	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	28.8273436	28.8498425	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	2MP	C	R-PCES	0	0	79.4065111	-42.2769445	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	NC6	C	R-PCES	0	0	79.7004222	-42.6697112	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	NC7	C	R-PCES	0	0	126.987426	-89.6782546	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	ETOH	C	R-PCES	0	0	502.731382	285.460626	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	ETBE	C	R-PCES	0	0	169.834233	-113.483256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	TAE	C	R-PCES	0	0	201.355631	-145.329439	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	THEE	C	R-PCES	0	0	209.962077	-168.091793	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	DEE	C	R-PCES	0	0	61.6271096	2.13627627	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	TAA	C	R-PCES	0	0	552.36672	-22.0246344	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	WATER	C	R-PCES	0	0	787.934403	1990.6876	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	DIA	C	R-PCES	0	0	-325.073193	415.107599	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	1.4P==	C	R-PCES	0	0	109.52534	-95.2896462	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	21.8878741	55.6026774	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	29.1491744	18.4077894	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	98.7321827	-72.5929218	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	41.1621904	14.614487	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	98.7321827	-72.5929218	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	83.0716926	-48.3776917	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	1.85578174	30.3338196	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	83.2545972	-48.7018062	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	41.1272408	14.098436	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	83.2545972	-48.7018062	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	83.2545972	-48.7018062	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	102.393291	-78.4638118	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	22DMB	C	R-PCES	0	0	90.3251791	-13.310973	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	23DMB	C	R-PCES	0	0	84.0597525	-4.74480496	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	3MC5	C	R-PCES	0	0	84.3082695	-5.13916984	0.3	0	0	0	0	0	25	25

2M1.3B==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	39.5490576	64.2248167	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	2MP	C	R-PCES	0	0	84.3082695	-5.13916984	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	DIA	C	R-PCES	0	0	16.4829518	-29.7374109	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	1.4P==	C	R-PCES	0	0	124.359935	-110.214376	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	1-C5=	C	R-PCES	0	0	83.9771631	-66.4975319	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	53.3309379	-29.6095118	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	53.3309379	-29.6095118	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	45.0112348	30.4656383	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-7.74451475	33.95493	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-46.7261259	133.242145	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	35.8403712	-22.4238908	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	IC5	C	R-PCES	0	0	29.8636042	42.3538696	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	NC5	C	R-PCES	0	0	30.52696	41.7602193	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	113.09451	-82.6283951	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	119.846163	-60.1762104	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	2M1P=	C	R-PCES	0	0	113.483924	-82.8045243	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	103.614569	-62.7767563	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	103.614569	-62.7767563	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	103.614569	-62.7767563	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	113.483924	-82.8045243	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	40.2296923	-6.62076819	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	1-C6=	C	R-PCES	0	0	111.739412	-90.2101029	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	111.510732	-90.0301144	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	47.0888192	-12.1789607	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	111.510732	-90.0301144	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	96.8271278	-67.6969302	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	30.0200295	-9.31958652	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	97.1693466	-67.9750656	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	47.349128	-12.7625708	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	97.1693466	-67.9750656	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	97.1693466	-67.9750656	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	116.469571	-92.7518906	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	22DMB	C	R-PCES	0	0	111.42466	-36.6230601	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	23DMB	C	R-PCES	0	0	97.8657594	-26.328043	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	3MC5	C	R-PCES	0	0	98.4209281	-26.8086151	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	32.5389886	48.3692856	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	32.627192	47.9637016	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	2MP	C	R-PCES	0	0	98.4209281	-26.8086151	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	NC6	C	R-PCES	0	0	98.9813604	-27.2896949	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	NC7	C	R-PCES	0	0	153.204427	-81.2016911	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	ETOH	C	R-PCES	0	0	441.937158	339.662794	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	ETBE	C	R-PCES	0	0	183.907408	-108.491037	0.3	0	0	0	0	0	25	25

T13P==	TAE	C	R-PCES	0	0	227.695914	-142.329835	0.3	0	0	0	0	25	25
T13P==	THEE	C	R-PCES	0	0	223.958186	-165.942366	0.3	0	0	0	0	25	25
T13P==	DEE	C	R-PCES	0	0	76.5412245	2.28641578	0.3	0	0	0	0	25	25
T13P==	TAA	C	R-PCES	0	0	487.977507	14.1087819	0.3	0	0	0	0	25	25
T13P==	WATER	C	R-PCES	0	0	676.766442	1966.55777	0.3	0	0	0	0	25	25
T13P==	DIA	C	R-PCES	0	0	-248.743978	296.898588	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	1-C5=	C	R-PCES	0	0	54.9809581	-31.80315	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	CIS-2C5=	C	R-PCES	0	0	26.7207412	7.8459887	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	T-2C5=	C	R-PCES	0	0	26.7207412	7.8459887	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	22DMC3	C	R-PCES	0	0	43.4277943	54.2415036	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-37.8959032	76.5493417	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	-48.9261295	157.900344	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	36.5527727	-23.2600947	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	IC5	C	R-PCES	0	0	27.9820038	66.4978317	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	NC5	C	R-PCES	0	0	28.6550731	65.8913257	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	102.417758	-60.6023952	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	117.007251	-40.0652254	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	2M1P=	C	R-PCES	0	0	102.962575	-60.9017677	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	95.7958911	-40.2430436	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	95.7958911	-40.2430436	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	95.7958911	-40.2430436	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	102.962575	-60.9017677	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	21.3449343	26.2805877	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	1-C6=	C	R-PCES	0	0	95.6984017	-65.7469015	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	95.3618373	-65.4854162	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	27.8189197	18.3932306	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	95.3618373	-65.4854162	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	83.0185899	-41.9649507	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	-4.4667035	36.1656301	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	83.4610967	-42.326625	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	27.9314342	17.9517572	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	83.4610967	-42.326625	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	83.4610967	-42.326625	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	103.134699	-70.3519505	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	22DMB	C	R-PCES	0	0	111.769484	-14.6620881	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	23DMB	C	R-PCES	0	0	97.8105423	-4.03115175	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	3MC5	C	R-PCES	0	0	98.3856823	-4.52856018	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	30.0410436	72.9142475	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	30.1500904	72.4923378	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	2MP	C	R-PCES	0	0	98.3856823	-4.52856018	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	NC6	C	R-PCES	0	0	98.9660131	-5.02641013	0.3	0	0	0	0	25	25
1.4P==	NC7	C	R-PCES	0	0	157.095084	-61.823813	0.3	0	0	0	0	25	25

1.4P==	ETOH	C	R-PCES	0	0	407.657503	384.283556	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1.4P==	ETBE	C	R-PCES	0	0	175.774678	-88.917647	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1.4P==	TAE	C	R-PCES	0	0	225.346324	-125.954553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1.4P==	THEE	C	R-PCES	0	0	226.808633	-152.159022	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1.4P==	DEE	C	R-PCES	0	0	63.0171811	25.121229	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1.4P==	TAA	C	R-PCES	0	0	451.372113	48.429796	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1.4P==	DIA	C	R-PCES	0	0	206.571046	-174.10231	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	57.4861159	-30.7015555	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-47.1792392	78.3465421	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	IC5	C	NISTV88 NIST-RK	0.178151	-0.144085	0	0	0.300056	0	0	0	0	0	90.29	90.29
1-C5=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	98.6879039	-82.9170889	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-99.2612549	106.347112	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	77.8409081	-56.9074832	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-99.2612549	106.347112	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	18.4595864	-18.8837096	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	110.612897	-97.3678838	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-46.4418971	47.8532142	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	78.8331503	-58.1620603	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-46.4418971	47.8532142	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-46.4418971	47.8532142	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-99.0182659	106.034324	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	107.216361	-79.7161201	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	100.016746	-74.2289761	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	100.3421	-74.5336735	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	43.8410482	-8.07554801	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	44.1681493	-8.746663	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	2MP	C	R-PCES	0	0	100.3421	-74.5336735	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-2.00928	-1.33901	1303.1	805.924	0.5	0	0	0	0	0	50.24	100.46
1-C5=	DIA	C	R-PCES	0	0	-365.102563	481.877607	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	84.4745347	-64.9265034	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-58.9580318	104.037735	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	112.090588	-96.9577319	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-101.588083	108.997036	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	81.7277288	-61.3595011	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-101.588083	108.997036	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-101.987352	109.473073	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	113.408606	-100.033258	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-102.788534	110.396907	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	82.7878017	-62.6752375	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-102.788534	110.396907	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-102.788534	110.396907	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-104.930688	112.843228	0.3	0	0	0	0	0	25	25

CIS-2C5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	122.359076	-102.698822	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	118.041461	-99.5848706	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	118.265187	-99.8027528	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	66.7374654	-39.4940703	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	67.2477262	-40.3062711	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	2MP	C	R-PCES	0	0	118.265187	-99.8027528	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	DIA	C	R-PCES	0	0	-384.643772	516.002069	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	22DMC3	C	R-PCES	0	0	84.4745347	-64.9265034	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-58.9580318	104.037735	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	112.090588	-96.9577319	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	-101.588083	108.997036	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	81.7277288	-61.3595011	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	-101.588083	108.997036	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	-101.987352	109.473073	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	113.408606	-100.033258	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-102.788534	110.396907	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	82.7878017	-62.6752375	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-102.788534	110.396907	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-102.788534	110.396907	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-104.930688	112.843228	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	122.359076	-102.698822	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	118.041461	-99.5848706	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	118.265187	-99.8027528	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	66.7374654	-39.4940703	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	67.2477262	-40.3062711	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	2MP	C	R-PCES	0	0	118.265187	-99.8027528	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	DIA	C	R-PCES	0	0	-384.643772	516.002069	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	CYC-C5=	C	R-PCES	0	0	-63.8333109	111.690178	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	CYC-C5	C	R-PCES	0	0	10.6779212	8.98407147	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	-67.7053078	183.637554	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	IC5	C	R-PCES	0	0	122.850651	-108.819279	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	116.463472	-94.2084245	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	125.428693	-109.316209	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	2M1P=	C	R-PCES	0	0	116.722973	-94.467281	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	2M2P=	C	R-PCES	0	0	122.360299	-105.343262	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	122.360299	-105.343262	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	122.360299	-105.343262	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	2E1B=	C	R-PCES	0	0	116.722973	-94.467281	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	54.6619947	-32.4958272	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	1-C6=	C	R-PCES	0	0	102.776701	-73.7739261	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	3M1P=	C	R-PCES	0	0	102.275468	-73.1497734	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	18.3762262	25.8053683	0.3	0	0	0	0	0	25	25

22DMC3	4M1P=	C	R-PCES	0	0	102.275468	-73.1497734	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	105.980888	-84.4082159	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	C2C6=	C	R-PCES	0	0	12.610361	9.49289186	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	C3C6=	C	R-PCES	0	0	106.494288	-85.0204212	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	19.0157755	24.5301423	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	T2C6=	C	R-PCES	0	0	106.494288	-85.0204212	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	T3C6=	C	R-PCES	0	0	106.494288	-85.0204212	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	111.67098	-84.4824936	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	22DMB	C	R-PCES	0	0	-96.6551114	103.342789	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	23DMB	C	R-PCES	0	0	53.9013995	-51.4967083	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	3MC5	C	R-PCES	0	0	52.9004777	-50.760376	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	61.8893226	-34.4356558	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	62.7999263	-35.7636166	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	2MP	C	R-PCES	0	0	52.9004777	-50.760376	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	NC6	C	R-PCES	0	0	51.7713037	-49.9030056	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	NC7	C	R-PCES	0	0	-148.304491	164.452668	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	ETOH	C	R-PCES	0	0	846.353228	172.174143	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	ETBE	C	R-PCES	0	0	167.071883	-102.236501	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	TAE	C	R-PCES	0	0	202.195056	-140.324567	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	THEE	C	R-PCES	0	0	219.367625	-168.848162	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	DEE	C	R-PCES	0	0	41.4446825	39.8914004	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	TAA	C	R-PCES	0	0	888.240029	-83.6204252	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	WATER	C	R-PCES	0	0	1915.17694	2110.56699	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	DIA	C	R-PCES	0	0	-316.099206	399.787238	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	135.065713	-119.36575	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	123.110773	-111.086332	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-118.948686	129.251322	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	123.110773	-111.086332	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	154.716032	-134.256201	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	119.288882	-103.854876	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	154.98726	-134.18537	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-118.927113	129.22446	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	154.98726	-134.18537	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	154.98726	-134.18537	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	160.003537	-132.074766	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	190.557523	-139.389418	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	176.057221	-137.100974	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	176.654501	-137.261527	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	122.119406	-101.34659	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	122.431583	-101.55347	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	2MP	C	R-PCES	0	0	176.654501	-137.261527	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-0.593482	0.606291	281.112	293.793	0.1	0	0	0	0	0	50.21	100.48

CYC-C5=	DIA	C	R-PCES	0	0	-416.063218	572.362861	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	CYC-C5==	C	R-PCES	0	0	34.6415559	31.2628663	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	124.932499	-105.246839	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	3M1P=	C	R-PCES	0	0	162.449283	-123.473908	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	120.381907	-98.3448763	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	4M1P=	C	R-PCES	0	0	162.449283	-123.473908	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	150.930049	-121.74528	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	C2C6=	C	R-PCES	0	0	94.2262954	-71.2455479	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	C3C6=	C	R-PCES	0	0	151.069798	-121.62748	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	CYCLC6=	C	NISTV88 NIST-RK	-0.588772	-0.228233	100.95	227.707	0.49578	0	0	0	0	51	80.35
CYC-C5	T2C6=	C	R-PCES	0	0	151.069798	-121.62748	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	T3C6=	C	R-PCES	0	0	151.069798	-121.62748	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	166.631518	-120.099216	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	22DMB	C	R-PCES	0	0	153.785252	-127.964383	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	3MC5	C	R-PCES	0	0	114.671758	-104.223014	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-116.778782	126.683876	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	2MP	C	R-PCES	0	0	114.671758	-104.223014	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	DIA	C	R-PCES	0	0	-381.013584	508.155876	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	IC5	C	R-PCES	0	0	162.976942	-63.2828139	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	2.3DM1B=	C	R-PCES	0	0	216.107926	-142.651691	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	2.3DM2B=	C	R-PCES	0	0	251.216053	-129.780522	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	2M1P=	C	R-PCES	0	0	216.898443	-142.754657	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	2M2P=	C	R-PCES	0	0	221.076569	-135.077123	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	CIS3M2P=	C	R-PCES	0	0	221.076569	-135.077123	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	T-3M2P=	C	R-PCES	0	0	221.076569	-135.077123	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	2E1B=	C	R-PCES	0	0	216.898443	-142.754657	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	129.724163	-88.3575332	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	1-C6=	C	R-PCES	0	0	188.513833	-143.050039	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	3M1P=	C	R-PCES	0	0	187.790381	-142.870455	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	118.007304	-92.8657577	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	4M1P=	C	R-PCES	0	0	187.790381	-142.870455	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	191.596054	-136.003501	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	C2C6=	C	R-PCES	0	0	97.2683589	-65.8231254	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	C3C6=	C	R-PCES	0	0	192.375523	-136.22043	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	T2C6=	C	R-PCES	0	0	192.375523	-136.22043	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	T3C6=	C	R-PCES	0	0	192.375523	-136.22043	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	204.366668	-145.33527	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	22DMB	C	R-PCES	0	0	245.738423	-127.677707	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	23DMB	C	R-PCES	0	0	224.976726	-122.917955	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	3MC5	C	R-PCES	0	0	225.871752	-123.212086	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	122.499516	-55.2194347	0.3	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	2MP	C	R-PCES	0	0	225.871752	-123.212086	0.3	0	0	0	0	25	25

CYC-C5==	NC7	C	R-PCES	0	0	271.565588	-168.801709	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	ETOH	C	R-PCES	0	0	545.646965	266.939596	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	ETBE	C	R-PCES	0	0	293.171697	-172.405285	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	TAE	C	R-PCES	0	0	348.338016	-197.431607	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	THEE	C	R-PCES	0	0	317.275143	-232.94911	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	DEE	C	R-PCES	0	0	184.426285	-67.6442155	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	TAA	C	R-PCES	0	0	598.550665	-45.6369781	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	WATER	C	R-PCES	0	0	745.687563	1769.24818	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	DIA	C	R-PCES	0	0	2.91038411	-39.4829689	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	78.2106908	-60.4313183	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	3M1P=	C	R-PCES	0	0	112.639797	-85.1239691	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	34.1738032	-2.10160733	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	4M1P=	C	R-PCES	0	0	112.639797	-85.1239691	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	115.912152	-95.7465543	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	C2C6=	C	R-PCES	0	0	42.6380438	-25.5494947	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	C3C6=	C	R-PCES	0	0	116.229971	-96.0857687	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	35.1283451	-3.50225175	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	T2C6=	C	R-PCES	0	0	116.229971	-96.0857687	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	T3C6=	C	R-PCES	0	0	116.229971	-96.0857687	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	118.454209	-90.8164231	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	22DMB	C	R-PCES	0	0	-101.336668	108.710874	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	23DMB	C	R-PCES	0	0	-99.1816953	106.238449	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	3MC5	C	R-PCES	0	0	-100.032732	107.215706	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	84.3515474	-64.8457649	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	85.3767036	-66.0935538	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	2MP	C	R-PCES	0	0	-100.032732	107.215706	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	8.5349	-3.2916	-2120.09	733.311	0.307121	0	0	0	0	0	20	49.77
IC5	DIA	C	R-PCES	0	0	-333.315183	427.729289	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	77.2686982	-59.384323	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	3M1P=	C	R-PCES	0	0	112.217613	-84.6870133	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	33.2949247	-0.80865326	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	4M1P=	C	R-PCES	0	0	112.217613	-84.6870133	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	115.55684	-95.3748307	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	C2C6=	C	R-PCES	0	0	41.4692766	-24.2722079	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	C3C6=	C	R-PCES	0	0	115.883888	-95.7259971	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	T2C6=	C	R-PCES	0	0	115.883888	-95.7259971	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	T3C6=	C	R-PCES	0	0	115.883888	-95.7259971	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	118.195137	-90.6210737	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	22DMB	C	R-PCES	0	0	-101.846256	109.298746	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	23DMB	C	R-PCES	0	0	-98.105929	105.004637	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	3MC5	C	R-PCES	0	0	-99.0319757	106.066631	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	2MP	C	R-PCES	0	0	-99.0319757	106.066631	0.3	0	0	0	0	0	25	25

NC5	ETOH	C	R-PCES	0	0	855.225226	175.66024	0.3	0	0	0	0	25	25
NC5	TAA	C	NISTV88 NIST-RK	-0.326992	-1.41184	1012.33	109.719	0.100073	0	0	0	0	70	110
NC5	DIA	C	R-PCES	0	0	-332.763127	426.825033	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	70.0563003	-57.5569117	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	113.913473	-99.7782716	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-0.525954685	25.5223149	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	113.913473	-99.7782716	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	116.253317	-102.171897	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	111.257471	-100.495705	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	116.906561	-102.833423	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	1.2687033	23.0929875	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	116.906561	-102.833423	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	116.906561	-102.833423	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	125.380159	-111.33162	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	76.2666638	-58.5457321	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	67.5823118	-48.9154885	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	68.0611195	-49.4689518	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-12.8972856	50.0868687	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-12.1819359	48.787604	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	68.0611195	-49.4689518	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	-271.531892	331.524505	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	5.24502323	17.6661588	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	62.3239835	-41.6933589	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-37.8955103	92.8023441	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	62.3239835	-41.6933589	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	75.5395748	-58.2465185	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	-18.5334908	34.7186244	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	76.6708106	-59.537696	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-37.403394	91.3825018	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	76.6708106	-59.537696	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	76.6708106	-59.537696	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	84.8122084	-67.8925992	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	102.130164	-86.6354924	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	84.4197236	-66.0974137	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	85.2345934	-67.070783	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-9.36016204	56.1069264	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-8.78744179	54.7673332	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	2MP	C	R-PCES	0	0	85.2345934	-67.070783	0.3	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	1.79572	1.19633	0	0	0.470138	0	0	0	0	61.69	76.24
2.3DM2B=	DIA	C	R-PCES	0	0	-221.780681	259.483213	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	68.404778	-55.8371289	0.3	0	0	0	0	25	25
2M1P=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	113.214332	-99.0661905	0.3	0	0	0	0	25	25

2M1P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-2.00249109	27.5425818	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	113.214332	-99.0661905	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	115.595534	-101.504865	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	109.105531	-98.5474352	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	116.266753	-102.18548	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-0.234112788	25.1263578	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	116.266753	-102.18548	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	116.266753	-102.18548	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	125.121137	-111.074479	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	76.0225297	-58.3128332	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	67.1365781	-48.3950627	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	67.6226297	-48.9595839	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-13.4801318	51.181358	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-12.7782358	49.8892672	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	2MP	C	R-PCES	0	0	67.6226297	-48.9595839	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	DIA	C	R-PCES	0	0	-270.479566	329.955264	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	70.6927841	-58.1762795	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	102.332864	-87.4657024	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-6.78601813	34.1374592	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	102.332864	-87.4657024	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	113.856986	-99.7232582	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	90.0092129	-80.8675449	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-5.12903619	31.8024255	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	114.720733	-100.201307	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	103.414956	-88.4179417	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	95.0020127	-79.4034358	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	95.4970733	-79.9464597	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	6.71586627	22.564926	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	7.81351328	20.9285253	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	2MP	C	R-PCES	0	0	95.4970733	-79.9464597	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	1.15235	0.942416	0	0	0.438337	0	0	0	0	0	110.05	110.05
2M2P=	DIA	C	R-PCES	0	0	-280.537534	344.964814	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	70.6927841	-58.1762795	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	102.332864	-87.4657024	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-6.78601813	34.1374592	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	102.332864	-87.4657024	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	113.856986	-99.7232582	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	90.0092129	-80.8675449	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25

CIS3M2P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-5.12903619	31.8024255	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	114.720733	-100.201307	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	103.414956	-88.4179417	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	95.0020127	-79.4034358	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	95.4970733	-79.9464597	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	6.71586627	22.564926	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	7.81351328	20.9285253	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	2MP	C	R-PCES	0	0	95.4970733	-79.9464597	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	DIA	C	R-PCES	0	0	-280.537534	344.964814	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	70.6927841	-58.1762795	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	102.332864	-87.4657024	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-6.78601813	34.1374592	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	102.332864	-87.4657024	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	113.856986	-99.7232582	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	90.0092129	-80.8675449	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-5.12903619	31.8024255	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	114.5496	-100.427553	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	114.720733	-100.201307	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	103.414956	-88.4179417	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	95.0020127	-79.4034358	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	95.4970733	-79.9464597	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	6.71586627	22.564926	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	7.81351328	20.9285253	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	2MP	C	R-PCES	0	0	95.4970733	-79.9464597	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	DIA	C	R-PCES	0	0	-280.537534	344.964814	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	1MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	68.404778	-55.8371289	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	113.214332	-99.0661905	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	-2.00249109	27.5425818	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	113.214332	-99.0661905	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	115.595534	-101.504865	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	109.105531	-98.5474352	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	116.266753	-102.18548	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	-0.234112788	25.1263578	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	116.266753	-102.18548	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	116.266753	-102.18548	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	125.121137	-111.074479	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	76.0225297	-58.3128332	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	67.1365781	-48.3950627	0.3	0	0	0	0	0	25	25

2E1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	67.6226297	-48.9595839	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-13.4801318	51.181358	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-12.7782358	49.8892672	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	67.6226297	-48.9595839	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	-270.479566	329.955264	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	1-C6=	C	R-PCES	0	0	125.265917	-109.242246	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	125.499832	-109.552366	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	110.777463	-96.5838461	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	125.499832	-109.552366	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	127.93155	-113.107385	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	52.5550862	-50.7385444	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	127.636187	-112.741783	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	111.627173	-97.4524255	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	127.636187	-112.741783	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	127.636187	-112.741783	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	117.955172	-99.2252458	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	119.501612	-94.7051258	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	120.162817	-100.338922	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	120.172506	-100.194923	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	91.5121642	-75.6964703	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	92.0324127	-76.2670922	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	2MP	C	R-PCES	0	0	120.172506	-100.194923	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	NC6	C	R-PCES	0	0	120.182022	-100.047256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	NC7	C	R-PCES	0	0	106.070389	-97.52406	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	ETOH	C	R-PCES	0	0	666.884995	240.926134	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	185.338342	-117.899629	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	TAE	C	R-PCES	0	0	221.094635	-142.140795	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	THEE	C	R-PCES	0	0	223.699033	-182.900358	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	DEE	C	R-PCES	0	0	67.9889554	7.69569024	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	TAA	C	R-PCES	0	0	715.171294	-50.3182777	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	WATER	C	R-PCES	0	0	1129.85263	2113.24494	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	DIA	C	R-PCES	0	0	-350.22649	456.108961	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	3M1P=	C	R-PCES	0	0	128.82448	-114.772159	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	59.13635	-46.0087848	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	128.82448	-114.772159	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	123.269467	-109.29228	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	146.211623	-133.25656	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	123.25746	-109.276048	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	61.2096287	-48.2189893	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	123.25746	-109.276048	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	123.25746	-109.276048	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	124.054384	-109.966715	0.3	0	0	0	0	0	25	25

1-C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	62.9430081	-38.9701528	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	58.9086962	-37.1757445	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	59.1797292	-37.3973022	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-8.09678224	36.7867199	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	CYCLC6	C	NISTV88 NIST-RK	4.98174	-4.40668	-1162.26	1060.85	0.1	0	0	0	0	24.994	40
1-C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	59.1797292	-37.3973022	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	99.0278363	-75.2525017	0.3	0	0	0	0	25	25
1-C6=	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.0376464	0.158889	-21.7792	-1.13531	0.5	0	0	0	0	40	69.36
1-C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	-275.32104	337.263171	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	3MCYCC5=	C	R-PCES	0	0	60.9073957	-47.8977586	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	123.252146	-109.270844	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	147.566491	-134.370672	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	123.222397	-109.236627	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	62.967285	-50.0835593	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	123.222397	-109.236627	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	123.222397	-109.236627	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	123.648178	-109.552013	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	63.0546582	-38.9172657	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	59.1252097	-37.3266878	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	59.3911121	-37.5392076	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-7.45678064	35.8246812	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-6.66462854	34.6612417	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	2MP	C	R-PCES	0	0	59.3911121	-37.5392076	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	NC6	C	R-PCES	0	0	59.6516907	-37.7427644	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	NC7	C	R-PCES	0	0	99.3005915	-75.4770221	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	ETOH	C	R-PCES	0	0	529.729169	335.31949	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	128.244848	-73.135203	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	TAE	C	R-PCES	0	0	165.579702	-102.886241	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	THEE	C	R-PCES	0	0	187.788602	-143.976513	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	DEE	C	R-PCES	0	0	4.73950019	57.806164	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	TAA	C	R-PCES	0	0	579.764895	17.6093444	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	WATER	C	R-PCES	0	0	958.403292	2343.32512	0.3	0	0	0	0	25	25
3M1P=	DIA	C	R-PCES	0	0	-275.410473	337.392286	0.3	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	4M1P=	C	R-PCES	0	0	112.381168	-91.2571405	0.3	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	112.023153	-90.7241626	0.3	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	114.356331	-101.259225	0.3	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	111.72298	-90.1675093	0.3	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	128.822337	-114.770018	0.3	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	111.72298	-90.1675093	0.3	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	111.72298	-90.1675093	0.3	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	105.710765	-77.1299396	0.3	0	0	0	0	25	25

3MCYCC5=	22DMB	C	R-PCES	0	0	122.785244	-76.8203074	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	23DMB	C	R-PCES	0	0	116.635216	-81.1795019	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	3MC5	C	R-PCES	0	0	116.89103	-81.0657853	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	81.9441072	-64.0431386	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	82.0987422	-64.1252322	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	2MP	C	R-PCES	0	0	116.89103	-81.0657853	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	NC6	C	R-PCES	0	0	117.151276	-80.9522041	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	NC7	C	R-PCES	0	0	159.268942	-123.868234	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	ETOH	C	R-PCES	0	0	638.064593	278.423607	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	ETBE	C	R-PCES	0	0	196.628871	-111.042809	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	TAE	C	R-PCES	0	0	240.365419	-133.194111	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	THEE	C	R-PCES	0	0	244.428646	-185.827514	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	DEE	C	R-PCES	0	0	74.6531867	15.0405723	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	TAA	C	R-PCES	0	0	686.805822	-24.7226195	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	WATER	C	R-PCES	0	0	1073.50631	2165.39903	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	DIA	C	R-PCES	0	0	-292.509189	361.564609	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	4M2TP=	C	R-PCES	0	0	123.252146	-109.270844	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	147.566491	-134.370672	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	123.222397	-109.236627	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	62.967285	-50.0835593	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	123.222397	-109.236627	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	123.222397	-109.236627	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	123.648178	-109.552013	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	22DMB	C	R-PCES	0	0	63.0546582	-38.9172657	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	23DMB	C	R-PCES	0	0	59.1252097	-37.3266878	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	3MC5	C	R-PCES	0	0	59.3911121	-37.5392076	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-7.45678064	35.8246812	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-6.66462854	34.6612417	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	2MP	C	R-PCES	0	0	59.3911121	-37.5392076	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	NC6	C	R-PCES	0	0	59.6516907	-37.7427644	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	NC7	C	R-PCES	0	0	99.3005915	-75.4770221	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	ETOH	C	R-PCES	0	0	529.729169	335.31949	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	ETBE	C	R-PCES	0	0	128.244848	-73.135203	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	TAE	C	R-PCES	0	0	165.579702	-102.886241	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	THEE	C	R-PCES	0	0	187.788602	-143.976513	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	DEE	C	R-PCES	0	0	4.73950019	57.806164	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	TAA	C	R-PCES	0	0	579.764895	17.6093444	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	DIA	C	R-PCES	0	0	-275.410473	337.392286	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	C2C6=	C	R-PCES	0	0	136.157339	-124.928309	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	128.824551	-114.772222	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	61.7382664	-48.755518	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	128.824551	-114.772222	0.3	0	0	0	0	0	25	25

4M2TP=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	128.824551	-114.772222	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	120.090083	-105.784895	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	22DMB	C	R-PCES	0	0	88.2274322	-69.8332668	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	23DMB	C	R-PCES	0	0	88.2513453	-71.5857545	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	3MC5	C	R-PCES	0	0	88.3861272	-71.6797053	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	25.8957778	-6.28935741	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	27.0402052	-7.71490526	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	2MP	C	R-PCES	0	0	88.3861272	-71.6797053	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	NC6	C	R-PCES	0	0	88.5118708	-71.7621145	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	NC7	C	R-PCES	0	0	116.844859	-98.9663839	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	ETOH	C	R-PCES	0	0	586.647175	301.896884	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	ETBE	C	R-PCES	0	0	132.618069	-77.8009743	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	TAE	C	R-PCES	0	0	168.793926	-107.429373	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	THEE	C	R-PCES	0	0	191.278185	-149.159696	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	DEE	C	R-PCES	0	0	6.74232021	57.4868189	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	TAA	C	R-PCES	0	0	637.691079	-4.21586394	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	WATER	C	R-PCES	0	0	1064.11607	2323.77113	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	DIA	C	R-PCES	0	0	-293.688402	365.044769	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	C3C6=	C	R-PCES	0	0	-123.541994	134.488871	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	124.662882	-109.570121	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	-123.541994	134.488871	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	-123.541994	134.488871	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	-24.159499	21.9932477	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	146.20534	-117.87557	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	138.787145	-116.364901	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	139.090895	-116.485102	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	97.451884	-77.0343256	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	97.8131183	-77.4947208	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	139.090895	-116.485102	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	NC6	C	R-PCES	0	0	139.397125	-116.603872	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	19.1821832	-26.6867429	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	649.977359	200.626943	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	ETBE	C	R-PCES	0	0	220.423108	-155.585185	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	TAE	C	R-PCES	0	0	252.280456	-179.004485	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	THEE	C	R-PCES	0	0	-15.5278599	-5.0627639	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	DEE	C	R-PCES	0	0	121.410838	-46.2028793	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	TAA	C	R-PCES	0	0	696.246303	-85.3345818	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	WATER	C	R-PCES	0	0	989.326872	1877.80822	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	-414.825962	571.156084	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	CYCLC6=	C	R-PCES	0	0	59.936985	-46.8384891	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	0	25	25

C3C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	120.43537	-106.145394	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	88.3221253	-70.045822	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	88.14529	-71.5239888	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	88.2893954	-71.6299666	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	24.9083932	-5.04643261	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	26.0552979	-6.48244168	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	88.2893954	-71.6299666	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	NC6	C	R-PCES	0	0	88.4243528	-71.7243021	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	116.662388	-98.8082528	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	586.314787	301.741057	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	ETBE	C	R-PCES	0	0	132.295094	-77.664129	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	TAE	C	R-PCES	0	0	168.467732	-107.462549	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	THEE	C	R-PCES	0	0	190.993101	-148.909563	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	DEE	C	R-PCES	0	0	6.37706672	57.7120698	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	TAA	C	R-PCES	0	0	637.389087	-4.27077366	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	WATER	C	R-PCES	0	0	1063.5593	2323.26762	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	-293.533846	364.807671	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	T2C6=	C	R-PCES	0	0	112.074025	-90.8187108	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	112.074025	-90.8187108	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	105.85899	-77.7235906	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	122.330382	-76.9748853	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	116.335892	-81.3459435	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	116.585581	-81.231826	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	81.8325068	-64.0117366	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	2MP	C	R-PCES	0	0	116.585581	-81.231826	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	NC7	C	R-PCES	0	0	158.672624	-123.799772	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	637.592072	277.919164	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.583067	0.736501	0	0	0.100004	0	0	0	0	0	70.56	79.85
CYCLC6=	TAE	C	R-PCES	0	0	239.653486	-133.390644	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	THEE	C	R-PCES	0	0	243.693508	-185.697273	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	DEE	C	R-PCES	0	0	74.3214257	14.8299747	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	TAA	C	R-PCES	0	0	686.34339	-25.1250783	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	DIA	C	R-PCES	0	0	-294.610629	364.891958	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	T3C6=	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	120.43537	-106.145394	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	88.3221253	-70.045822	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	88.14529	-71.5239888	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	88.2893954	-71.6299666	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	24.9083932	-5.04643261	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	26.0552979	-6.48244168	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	88.2893954	-71.6299666	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	NC6	C	R-PCES	0	0	88.4243528	-71.7243021	0.3	0	0	0	0	0	25	25

T2C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	116.662388	-98.8082528	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	586.314787	301.741057	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	ETBE	C	R-PCES	0	0	132.295094	-77.664129	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	TAE	C	R-PCES	0	0	168.467732	-107.462549	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	THEE	C	R-PCES	0	0	190.993101	-148.909563	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	DEE	C	R-PCES	0	0	6.37706672	57.7120698	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	TAA	C	R-PCES	0	0	637.389087	-4.27077366	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	WATER	C	R-PCES	0	0	1063.5593	2323.26762	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	-293.533846	364.807671	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	33DM1B=	C	R-PCES	0	0	120.43537	-106.145394	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	22DMB	C	R-PCES	0	0	88.3221253	-70.045822	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	23DMB	C	R-PCES	0	0	88.14529	-71.5239888	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	3MC5	C	R-PCES	0	0	88.2893954	-71.6299666	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	24.9083932	-5.04643261	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	26.0552979	-6.48244168	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	2MP	C	R-PCES	0	0	88.2893954	-71.6299666	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	NC6	C	R-PCES	0	0	88.4243528	-71.7243021	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	NC7	C	R-PCES	0	0	116.662388	-98.8082528	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	ETOH	C	R-PCES	0	0	586.314787	301.741057	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	ETBE	C	R-PCES	0	0	132.295094	-77.664129	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	TAE	C	R-PCES	0	0	168.467732	-107.462549	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	THEE	C	R-PCES	0	0	190.993101	-148.909563	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	DEE	C	R-PCES	0	0	6.37706672	57.7120698	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	TAA	C	R-PCES	0	0	637.389087	-4.27077366	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	WATER	C	R-PCES	0	0	1063.5593	2323.26762	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	DIA	C	R-PCES	0	0	-293.533846	364.807671	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	22DMB	C	R-PCES	0	0	60.4695085	-38.9397843	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	23DMB	C	R-PCES	0	0	53.3903464	-31.8355615	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	3MC5	C	R-PCES	0	0	53.7894149	-32.2774672	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	-20.0270117	57.9350781	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	-19.4114007	56.7933351	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	2MP	C	R-PCES	0	0	53.7894149	-32.2774672	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	NC6	C	R-PCES	0	0	54.1829107	-32.7097908	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	NC7	C	R-PCES	0	0	93.8564893	-69.7571885	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	ETOH	C	R-PCES	0	0	522.954973	330.623962	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	ETBE	C	R-PCES	0	0	121.493819	-69.8126783	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	TAE	C	R-PCES	0	0	158.972969	-103.919084	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	THEE	C	R-PCES	0	0	182.478585	-138.368047	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	DEE	C	R-PCES	0	0	-2.73962033	63.0546946	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	TAA	C	R-PCES	0	0	573.615087	15.8376026	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	WATER	C	R-PCES	0	0	943.706862	2322.43238	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	DIA	C	R-PCES	0	0	-268.551343	327.225582	0.3	0	0	0	0	0	25	25

22DMB	23DMB	C	R-PCES	0	0	123.255368	-109.222844	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	3MC5	C	R-PCES	0	0	123.693138	-109.660196	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	26.8420663	-8.81397316	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	28.8116627	-11.16799	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	2MP	C	R-PCES	0	0	123.693138	-109.660196	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	NC7	C	R-PCES	0	0	45.7724516	-44.1537675	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	ETOH	C	R-PCES	0	0	786.263368	248.579061	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	ETBE	C	R-PCES	0	0	105.18661	-42.636913	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	TAE	C	R-PCES	0	0	149.086844	-85.5165857	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	THEE	C	R-PCES	0	0	179.376169	-124.779577	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	DEE	C	R-PCES	0	0	-27.7291404	111.08175	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	TAA	C	R-PCES	0	0	833.983617	-25.5582256	0.3	0	0	0	0	25	25
22DMB	DIA	C	R-PCES	0	0	-214.610795	249.813141	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	3MC5	C	R-PCES	0	0	128.825107	-114.772776	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	69.5012446	-56.6654435	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	2MP	C	R-PCES	0	0	128.825107	-114.772776	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	NC7	C	R-PCES	0	0	-88.3392128	93.8954613	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	-1.22812	1.95198	975.216	-81.1926	0.471731	0	0	0	0	25	69.9
23DMB	ETBE	C	R-PCES	0	0	113.744769	-48.3631059	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	TAE	C	R-PCES	0	0	156.018273	-85.4553051	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	THEE	C	R-PCES	0	0	185.90772	-132.177832	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	DEE	C	R-PCES	0	0	-18.5304618	102.826039	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	TAA	C	R-PCES	0	0	841.885806	-23.6344957	0.3	0	0	0	0	25	25
23DMB	DIA	C	R-PCES	0	0	-229.526292	270.408156	0.3	0	0	0	0	25	25
3MC5	MCYCLC5	C	R-PCES	0	0	67.8370319	-54.920433	0.3	0	0	0	0	25	25
3MC5	CYCLC6	C	R-PCES	0	0	69.7644381	-56.940587	0.3	0	0	0	0	25	25
3MC5	2MP	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	25	25
3MC5	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	0.186881	-0.201885	-19.7525	22.7798	0.5	0	0	0	0	24.994	55
3MC5	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	22.7392	-5.21141	-6716.3	2288.39	0.489745	0	0	0	0	54.85	77.25
3MC5	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	0.973273	-0.781983	0	0	0.100001	0	0	0	0	63.45	72.05
3MC5	TAE	C	R-PCES	0	0	155.672059	-85.4423992	0.3	0	0	0	0	25	25
3MC5	THEE	C	R-PCES	0	0	185.576978	-131.869875	0.3	0	0	0	0	25	25
3MC5	DEE	C	R-PCES	0	0	-18.9566529	103.16168	0.3	0	0	0	0	25	25
3MC5	TAA	C	R-PCES	0	0	841.503747	-23.6970616	0.3	0	0	0	0	25	25
3MC5	DIA	C	R-PCES	0	0	-229.196421	269.95297	0.3	0	0	0	0	25	25
MCYCLC5	2MP	C	R-PCES	0	0	111.93423	-91.8021196	0.3	0	0	0	0	25	25
MCYCLC5	NC7	C	R-PCES	0	0	142.063927	-123.780452	0.3	0	0	0	0	25	25
MCYCLC5	ETBE	C	R-PCES	0	0	181.688462	-89.0366558	0.3	0	0	0	0	25	25
MCYCLC5	TAE	C	R-PCES	0	0	225.045588	-113.960712	0.3	0	0	0	0	25	25
MCYCLC5	THEE	C	R-PCES	0	0	240.544726	-172.807287	0.3	0	0	0	0	25	25
MCYCLC5	DEE	C	R-PCES	0	0	54.1642911	49.6341312	0.3	0	0	0	0	25	25
MCYCLC5	TAA	C	R-PCES	0	0	906.838448	-41.7268522	0.3	0	0	0	0	25	25

MCYCLC5	DIA	C	R-PCES	0	0	-241.461812	285.076289	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6	2MP	C	R-PCES	0	0	112.335637	-92.4558997	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.361711	0.074075	183.964	-30.508	0.5	0	0	0	0	0	25	90
CYCLC6	TAE	C	R-PCES	0	0	224.451547	-114.156044	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6	THEE	C	R-PCES	0	0	239.985146	-172.71775	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6	DIA	C	R-PCES	0	0	-243.762639	288.458616	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2MP	NC7	C	NISTV88 NIST-RK	-0.482733	0.626543	5.59354	-0.856312	0.5	0	0	0	0	0	24.994	55
2MP	ETOH	C	NISTV88 NIST-RK	2.51834	0.554334	-64.1856	301.504	0.481212	0	0	0	0	0	25	75.95
2MP	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.0437754	0.172497	0	0	0.5	0	0	0	0	0	60.45	71.15
2MP	TAE	C	R-PCES	0	0	155.672059	-85.4423992	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2MP	THEE	C	R-PCES	0	0	185.576978	-131.869875	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2MP	DEE	C	R-PCES	0	0	-18.9566529	103.16168	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2MP	TAA	C	R-PCES	0	0	841.503747	-23.6970616	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2MP	DIA	C	R-PCES	0	0	-229.196421	269.95297	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC6	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	0.0776137	-0.300748	159.117	-33.9335	0.112908	0	0	0	0	0	20.28	90
NC6	TAA	C	NISTV88 NIST-RK	-1.46367	-0.187845	899.553	179.275	0.5	0	0	0	0	0	39.86	97.66
NC6	DIA	C	R-PCES	0	0	-228.836408	269.455649	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC7	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.128292	-0.0829711	48.8055	72.0522	0.1	0	0	0	0	0	25	93.78
NC7	DIA	C	R-PCES	0	0	-11.1010604	6.03476243	0.3	0	0	0	0	0	25	25
ETOH	ETBE	C	NISTV88 NIST-RK	0.791337	-0.812338	-33.7492	560.785	0.5	0	0	0	0	0	24.8	100
ETOH	TAE	C	NISTV88 NIST-RK	-1.98415	0.6593	1049.35	20.5417	0.5	0	0	0	0	0	71.95	92.15
ETOH	DIA	C	R-PCES	0	0	577.140715	454.306913	0.3	0	0	0	0	0	25	25
ETBE	DEE	C	NISTV88 NIST-RK	-1.33026	-0.750718	269.514	426.441	0.109059	0	0	0	0	0	25	60
ETBE	DIA	C	R-PCES	0	0	144.894479	-92.963723	0.3	0	0	0	0	0	25	25
TAE	TAA	C	NISTV88 NIST-RK	-1.94252	0.248245	961.288	-63.6111	0.377852	0	0	0	0	0	25	84.98
TAE	DIA	C	R-PCES	0	0	114.039619	-56.6816128	0.3	0	0	0	0	0	25	25
THEE	DIA	C	R-PCES	0	0	64.6972374	-25.3440404	0.3	0	0	0	0	0	25	25
DEE	DIA	C	R-PCES	0	0	240.098556	-178.226022	0.3	0	0	0	0	0	25	25
TAA	DIA	C	R-PCES	0	0	205.990993	485.860773	0.3	0	0	0	0	0	25	25
WATER	DIA	C	R-PCES	0	0	3680.45878	1202.91186	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	73.0667	13.5814	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	452.7027	-180.9135	0.3	0	0	0	0	0	10	40
2M1.3B==	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-49.473	150.7843	0.3	0	0	0	0	0	5	25
CYC-C5	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	18.1033	102.715	0.3	0	0	0	0	0	49.25	80.1
CYC-C5==	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.447849	0.407606	0	0	0.5	0	0	0	0	0	68.243	81.099
NC5	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.154101	-0.923443	62.5071	487.123	0.396755	0	0	0	0	0	15.99	179.017
2M1P=	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.946372	0.366443	263.599	55.2401	0.5	0	0	0	0	0	9.948	49.987
1-C6=	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.620975	0.0782975	8.48648	311.978	0.151328	0	0	0	0	0	9.948	75.65
4M1P=	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-1.63845	1.39138	212.454	38.6949	0.1	0	0	0	0	0	9.948	49.987
CYCLC6=	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.105646	-0.402388	-16.5317	263.123	0.499994	0	0	0	0	0	-45.29	81.473
22DMB	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-1.49484	0.763048	-73.1294	730.206	0.100264	0	0	0	0	0	24.994	49.987
23DMB	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.445814	-0.595989	11.6975	551.082	0.160772	0	0	0	0	0	9.998	49.987

MCYCLC5	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-1.25067	0.54046	279.893	97.6863	0.10981	0	0	0	0	0	24.994	79.823
CYCLC6	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-1.0625	0.193157	467.091	-39.5377	0.153365	0	0	0	0	0	-42.466	269.961
2MP	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-8.1522	245.2644	0.3	0	0	0	0	0	10	50
NC6	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.420451	-0.692706	120.706	434.971	0.468504	0	0	0	0	0	-91.96	189.961
NC7	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-2.76315	2.60743	361.036	-4.48475	0.100126	0	0	0	0	0	-91.198	214.96
ETOH	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	1.5153	-3.1325	-351.8422	1572.8693	0.3	0	0	0	0	0	20	135.2
DEE	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	2.01416	-1.41175	-381.541	241.887	0.325978	0	0	0	0	0	-76.015	69.974
TAA	BENZENE	C	APV88 VLE-RK	0	0	-92.9042	407.7618	0.3	0	0	0	0	0	80.1	102.2
WATER	BENZENE	C	APV88 LLE-ASPEN	140.0874	45.1905	-5954.3071	591.3676	0.2	0	-20.0254	-7.5629	0	0	0.8	77
C1	BENZENE	C	R-PCES	0	0	404.941861	-277.03705	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	1.06547	-0.906471	416.827	-19.12	0.10139	0	0	0	0	0	-98.138	15.191
NC3	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.323382	0.146008	361.609	4.66003	0.245694	0	0	0	0	0	-113.136	71.124
CIS2B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	79.1393909	52.3840469	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	79.1393909	52.3840469	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	76.1545288	51.4024997	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.592367	0.397908	256	-31.284	0.357538	0	0	0	0	0	6.84	56.84
IC4	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	-0.301589	-0.265043	-58.8785	514.651	0.109888	0	0	0	0	0	6.84	56.84
2M1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-10.0673333	184.682517	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-4.81519095	186.25101	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-14.7652282	152.786492	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-13.8486917	169.731788	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	BENZENE	C	R-PCES	0	0	13.0582948	116.761923	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1.4P==	BENZENE	C	R-PCES	0	0	13.6566247	121.815064	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-14.8772865	153.724259	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-10.8609359	155.150233	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-10.8609359	155.150233	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-9.96104581	219.011348	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	70.1921658	19.8187059	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-10.4254365	197.680834	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-77.6704646	264.249724	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-62.2467334	297.938329	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-72.3289259	267.135042	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-72.3289259	267.135042	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-72.3289259	267.135042	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-77.6199824	265.120929	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-26.5530708	152.357717	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M1P=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-82.1515111	235.273128	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-19.4487997	122.099413	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-77.8344529	237.228202	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	22.0523909	89.8046558	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-77.9086249	238.087071	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-77.9086249	238.087071	0.3	0	0	0	0	0	25	25

T3C6=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-77.9086249	238.087071	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-81.1810257	253.537596	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MC5	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-74.405755	275.8541	0.3	0	0	0	0	0	25	25
ETBE	BENZENE	C	NISTV88 NIST-RK	0.0374363	0.104281	0	0	0.5	0	0	0	0	0	70.47	77.05
TAE	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-207.569563	365.331443	0.3	0	0	0	0	0	25	25
THEE	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-262.649137	370.873631	0.3	0	0	0	0	0	25	25
DIA	BENZENE	C	R-PCES	0	0	-235.394372	459.853189	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C1	C13P==	C	R-PCES	0	0	-490.210858	717.346338	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2	C13P==	C	R-PCES	0	0	289.097573	-216.39436	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC3	C13P==	C	R-PCES	0	0	217.833648	-134.484042	0.3	0	0	0	0	0	25	25
13B==	C13P==	C	R-PCES	0	0	127.902815	-113.215021	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS2B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	122.202532	-97.0963514	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C4=	C13P==	C	R-PCES	0	0	122.202532	-97.0963514	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C4=	C13P==	C	R-PCES	0	0	125.245945	-107.636991	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4=	C13P==	C	R-PCES	0	0	103.332276	-76.0414037	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC4	C13P==	C	R-PCES	0	0	131.458665	-53.8425096	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC4	C13P==	C	R-PCES	0	0	130.781451	-53.1171715	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	45.4103677	-20.9268625	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	37.4266934	-0.94000615	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	83.6680938	-66.2978453	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3M12B==	C13P==	C	R-PCES	0	0	90.3477447	-75.9455375	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1.3B==	C13P==	C	R-PCES	0	0	113.570151	-99.4481917	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T13P==	C13P==	C	R-PCES	0	0	128.833742	-114.781369	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1.4P==	C13P==	C	R-PCES	0	0	123.581702	-109.607574	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	83.2242843	-65.859132	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS-2C5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	65.6616912	-40.6848175	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-2C5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	65.6616912	-40.6848175	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMC3	C13P==	C	R-PCES	0	0	35.9851232	39.4283501	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	107.843214	-72.7300643	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5	C13P==	C	R-PCES	0	0	136.398936	-49.2191038	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYC-C5==	C13P==	C	R-PCES	0	0	118.629947	-93.6742776	0.3	0	0	0	0	0	25	25
IC5	C13P==	C	R-PCES	0	0	49.0864492	23.291844	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC5	C13P==	C	R-PCES	0	0	48.4625802	23.9741155	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2.3DM1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	6.84229825	12.7771969	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2.3DM2B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-46.0942277	102.611773	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M1P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	5.73501825	14.0381649	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2M2P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-18.2170675	52.3882652	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CIS3M2P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-18.2170675	52.3882652	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T-3M2P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	-18.2170675	52.3882652	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2E1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	5.73501825	14.0381649	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1MCYCC5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	49.1381332	-14.9705044	0.3	0	0	0	0	0	25	25
1-C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	57.9936545	-44.7578623	0.3	0	0	0	0	0	25	25

3M1P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	58.2930979	-45.0281741	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MCYCC5=	C13P==	C	R-PCES	0	0	40.662678	-6.13944141	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M1P=	C13P==	C	R-PCES	0	0	58.2930979	-45.0281741	0.3	0	0	0	0	0	25	25
4M2TP=	C13P==	C	R-PCES	0	0	19.8618083	1.67468503	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C2C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	92.1640502	-64.9237962	0.3	0	0	0	0	0	25	25
C3C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	19.4303712	2.10283398	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	41.0171869	-6.81779898	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T2C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	19.4303712	2.10283398	0.3	0	0	0	0	0	25	25
T3C6=	C13P==	C	R-PCES	0	0	19.4303712	2.10283398	0.3	0	0	0	0	0	25	25
33DM1B=	C13P==	C	R-PCES	0	0	43.7960029	-30.6271401	0.3	0	0	0	0	0	25	25
22DMB	C13P==	C	R-PCES	0	0	-31.1506263	104.874314	0.3	0	0	0	0	0	25	25
23DMB	C13P==	C	R-PCES	0	0	-19.6190879	90.092326	0.3	0	0	0	0	0	25	25
3MC5	C13P==	C	R-PCES	0	0	-20.1310707	90.6733848	0.3	0	0	0	0	0	25	25
MCYCLC5	C13P==	C	R-PCES	0	0	52.4553929	28.5555871	0.3	0	0	0	0	0	25	25
CYCLC6	C13P==	C	R-PCES	0	0	52.1248018	28.5684533	0.3	0	0	0	0	0	25	25
2MP	C13P==	C	R-PCES	0	0	-20.1310707	90.6733848	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC6	C13P==	C	R-PCES	0	0	-20.6453518	91.2617856	0.3	0	0	0	0	0	25	25
NC7	C13P==	C	R-PCES	0	0	-74.6832301	144.536493	0.3	0	0	0	0	0	25	25
ETOH	C13P==	C	R-PCES	0	0	339.663073	441.936651	0.3	0	0	0	0	0	25	25
ETBE	C13P==	C	R-PCES	0	0	-103.215934	176.339703	0.3	0	0	0	0	0	25	25
TAE	C13P==	C	R-PCES	0	0	-139.697378	223.485354	0.3	0	0	0	0	0	25	25
THEE	C13P==	C	R-PCES	0	0	-138.497248	181.86322	0.3	0	0	0	0	0	25	25
DEE	C13P==	C	R-PCES	0	0	6.70500161	71.7120067	0.3	0	0	0	0	0	25	25
TAA	C13P==	C	R-PCES	0	0	14.1089723	487.976915	0.3	0	0	0	0	0	25	25
WATER	C13P==	C	R-PCES	0	0	1966.55766	676.76645	0.3	0	0	0	0	0	25	25
DIA	C13P==	C	R-PCES	0	0	296.898511	-248.743928	0.3	0	0	0	0	0	25	25