



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ
& ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

***“Προσομοίωση της λειτουργίας της μονάδας Ιξωδόλυσης των
ΕΛΠΕ Ασπροπύργου”***

Διπλωματική εργασία

Σαρρής Σταμάτης



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

ΑΘΗΝΑ 2013

**ΤΙΤΛΟΣ: “Προσομοίωση της λειτουργίας της μονάδας Ιξωδόλυσης των
ΕΛΠΕ Ασπρούργου”**

Διπλωματική εργασία

Σαρρής Σταμάτης

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

ΑΘΗΝΑ 2013

Ευχαριστίες

Θερμές ευχαριστίες έχω να εκφράσω προς τον Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., κ. Ν. Παπαγιαννάκο, για όλη του τη βοήθεια, προθυμία, συνεργασία και εμπιστοσύνη, που μου έδειξε σε όλη την πορεία ολοκλήρωσης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Κ.Πλέλλη-Τσαλτάκη υπεύθυνο της μονάδας ιξωδόλυσης των ΕΛΠΕ, ο οποίος μοιράστηκε την εμπειρία και γνώση του για την μονάδα και έδωσε σαφείς τάσεις και απαντήσεις σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε σε όλα τα βήματα της παρούσας διπλωματικής. Εκτός από καλό καθοδηγητή και συνεργάτη, αποτελεί πλέον και αγαπητό φίλο.

Τέλος , θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου (με την ευρύτερη σημασία της λέξεως) για όλη την συμπαράσταση σε όλη την φάση της εκπόνησης αυτής της διπλωματικής .Από την επιλογή μέχρι την τελευταία ημέρα. Σίγουρα, γνωρίζουν τους λόγους που η διπλωματική αυτή αφιερώνεται στους ίδιους .

«Το να ταξιδεύεις σε μία βάρκα χωρίς να γνωρίζεις που θα φτάσεις θέλει ψυχή ,όρεξη και αν μη τι άλλο αγάπη για αυτό που κάνεις. ΟΜΩΣ ΑΚΟΜΑ ΚΑΙ ΑΝ ΔΕ ΦΤΑΣΕΙΣ ΕΚΕΙ ΠΟΥ ΦΑΝΤΑΖΟΣΟΥΝ, Η ΓΝΩΣΗ ΤΟΥ ΤΑΞΙΔΙΟΥ ΜΕΤΡΑΕΙ....»

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαια

Κεφάλαιο 1.....Εισαγωγή	1
1.1 Σκοπός.....	2
1.2 Συνοπτική παρουσίαση	2
1.3 Σχόλια.....	3
Κεφάλαιο 2 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	4
2.1 Γενικά	5
2.2 Τι είναι ιξωδόλυση	5
2.3 Σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση	7
2.3.1 Χαρακτηρισμός τροφοδοσίας	7
2.3.2 Κινητική προσομοίωση	9
2.4 Συμπεράσματα	14
Κεφάλαιο 3 Περιγραφή της μονάδας Ιξωδόλυσης των ΕΛΠΕ.....	15
3.1 Περιγραφή Διεργασίας Ιξωδόλυσης Διυλιστηρίου Ασπροπύργου(UNIT3900).....	16
3.1.1 Τροφοδοσία	16
3.1.2 Αναλυτικότερη περιγραφή της διεργασίας	16
3.1.3 Χαρακτηριστικά λειτουργίας της μονάδας	17
3.2 Ζητήματα της βιομηχανίας	18
Κεφάλαιο 4 Επεξεργασία Δεδομένων	19
4.1 Διόρθωση Δεδομένων	20
4.1.1 Γενικά.....	20
4.2 Αντιστοίχιση των ημερομηνιών στα δεδομένα.....	21
4.3 Καθαρισμός δεδομένων	21
4.4 Διόρθωση δεδομένων και κλείσιμο ισοζυγίων μάζας της μονάδας	22
4.5 Διαχωρισμός σε περιοχές ιξώδους	24
4.6 <i>Αντιστοίχιση των ημερομηνιών με τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας μαζί στις αντίστοιχες ημερομηνίες των ήδη επεξεργασμένων δεδομένων.....</i>	24

Κεφάλαιο 5 Προσομοίωση αντιδραστήρα	25
5.1 Εισαγωγή	26
5.1.1 Γενικά για τους αντιδραστήρες PFR	26
5.1.2 Μοριακότητα και τάξη μίας αντίδρασης.....	26
5.2 Παραδοχές για την μονάδα ιξωδόλυσης των ΕΛΠΕ	27
5.3 Ισοζύγια.....	29
5.3.1 Ισοζύγιο μάζας.....	29
5.3.2 <i>Ισοζύγιο ενέργειας</i>	30
5.4 <i>Υπολογισμός εκτιμήσεων για τις κινητικές σταθερές , ενέργειες ενεργοποίησης και ενθαλπίες σχηματισμού</i>	31
Κεφάλαιο 6 Υπολογισμός αέριου και υγρού παρακρατήματος	37
6.1 Εισαγωγή	38
6.2 Υπολογισμός Hold up στον πυθμένα.....	41
6.3 Υπολογισμός Hold up στην κορυφή	45
6.4 Συμπέρασμα	48
Κεφάλαιο 7 Χαρακτηρισμός τροφοδοσίας	49
7.1 Εισαγωγή	50
7.2 Χαρακτηρισμός τροφοδοσίας	50
7.2.1 Ιξώδες	50
7.2.2 Συμπέρασμα	59
7.3.1 Περιεκτικότητα σε Νάτριο	59
7.3.2 Συμπέρασμα	61
7.4.1 Περιεκτικότητα σε Θείο	61
7.4.2 Συμπέρασμα	63
7.5.1 Χαρακτηρισμός FR5	63
7.5.2 Συμπέρασμα	65
7.6 Συνολικό Συμπέρασμα	65
Κεφάλαιο 8 Αποτελέσματα προσομοίωσης κινητικού μοντέλου.....	66
8.1 Αποτελέσματα	67
Κεφάλαιο 9 Συμπεράσματα και προτάσεις.....	71
9.1 Συμπεράσματα.....	72
9.2 Προτάσεις για μελλοντική εργασία και βελτιστοποίηση.....	72

Βιβλιογραφία.....	73
Παραρτήματα	
Παράρτημα Α Πορεία ρεύματος και σχέδια μονάδος.....	78
Α.1 Αναλυτική πορεία ρεύματος τροφοδοσίας U3900	80
Παράρτημα Β Φωτογραφίες από την μονάδα σε Shutdown	84
Β.1 Φωτογραφίες της μονάδας U3900 σε φάση σταματήματος.....	84
Β.2 Σχόλια	88
Παράρτημα Γ Χρήση Aspen Plus 7.3.2	89
Γ.1 Χρήση προγράμματος για πρόβλεψη ιδιοτήτων ψευδοστατικών	89
Παράρτημα Δ Μέθοδος Runge Kutta.....	92
Δ.1 Περιγραφή μεθόδου Runge Kutta	92
Παράρτημα Ε Κώδικας SQL.....	95
Ε.1 Πρόγραμμα Sql –Επεξεργασία Βάσης δεδομένων των ΕΛΠΕ.	95
Ε.2 Αντιστοίχιση των ημερομηνιών και των δεδομένων.....	95
Ε.3 Αντιστοίχιση των ημερομηνιών με τα χαρακτηριστικά τροφοδοσίας	114
Παράρτημα ΣΤ Κώδικας Fortran F90.....	118
Παράρτημα Ζ Αποτίμηση Λειτουργίας Μονάδας Ιξωδόλυσης.....	129
Ζ.1 Αποτίμηση κύκλου λειτουργίας Μονάδας Ιξωδόλυση	130

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί μία απόπειρα προσομοίωσης της μονάδας ιξωδύλωσης του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου του ομίλου ΕΛ.ΠΕ. Η προσομοίωση βασίσθηκε σε δεδομένα λειτουργίας περίπου 20 χρονικών περιόδων, σε διάστημα 12 ετών (περίπου). Τα δεδομένα ήταν βιομηχανικής ακριβείας.

Αρχικά, έγινε μία εκτενής διερεύνηση της βιβλιογραφίας για την προσέγγιση του κινητικού μοντέλου και για τις απαραίτητες παραδοχές της προσομοίωσης. Επιλέχθηκε κινητική ψευδοπρώτης τάξης για τα 5 ψευδοπροϊόντα που παράγονται από την μονάδα ιξωδύλωσης (ένα ψευδοσυστατικό και τέσσερα πετρελαϊκά κλάσματα).

Εξ' αιτίας του γεγονότος ότι τα δεδομένα ήταν βιομηχανικά και όχι εργαστηριακά, περιείχαν σφάλματα και δεν ήταν τακτοποιημένα και οργανωμένα όπως αυτά μίας εργαστηριακής διάταξης. Έτσι, απαιτήθηκε μεγάλο χρονικό διάστημα για την επεξεργασία των δεδομένων, τη διόρθωσή τους και τον 'καθαρισμό' τους.

Η ανάπτυξη κώδικα σε SQL προς επεξεργασία αυτής της τεράστιας βάσης δεδομένων που μας δόθηκε ήταν μία από τις επιλογές που έγιναν σε αυτήν την διπλωματική. Στην πράξη, φάνηκε ιδιαίτερα ορθή επιλογή καθώς με ταχύτητα μπόρεσε να γίνει επεξεργασία πολλών δεδομένων και προσθήκη όταν αυτό χρειάζεται κι άλλων δεδομένων (π.χ στον χαρακτηρισμό τροφοδοσίας).

Τα βήματα της μοντελοποίησης ήταν συνοπτικά τα παρακάτω:

1. Απλοποίηση της μονάδας και επιλογή των σωστών παραδοχών μέσω ιδιαίτερα εκτενούς διερεύνησης της βιβλιογραφίας
2. Κατάστρωση του μοντέλου και των ισοζυγίων ενέργειας και μάζας του αντιδραστήρα.
3. Επιλογή των δεδομένων. Τα βασικά λειτουργικά δεδομένα αντιστοιχούσαν σε 3500 ημέρες οι οποίες μετά τη διαδικασία επιλογής μειώθηκαν στις 980.
4. Διερεύνηση της εξάρτησης της κινητικής από τους διαθέσιμους χαρακτηρισμούς της τροφοδοσίας.
5. Πρόβλεψη των συνθηκών εξόδου του αντιδραστήρα με το κινητικό μοντέλο που επιλέχθηκε και των εκτιμήσεων που έγιναν στις παραμέτρους των ισοζυγίων.

Το μοντέλο προσομοίωσης που αναπτύχθηκε προβλέπει αρκετά ικανοποιητικά τα κλάσματα μάζας τριών εκ των πέντε προϊόντων στην έξοδο του αντιδραστήρα καθώς και τις θερμοκρασίες εξόδου.

Από τα διαθέσιμα δεδομένα χαρακτηρισμού της τροφοδοσίας της μονάδας δεν κατέστη δυνατός ο προσδιορισμός της εξάρτησης της συμπεριφοράς του αντιδραστήρα από την ποιότητα της τροφοδοσίας.

Abstract

This thesis is an attempt to simulate the Visbreaking unit of Aspropyrgos Refinery Of Hellenic Petroleum Group. The simulation was based on 20 run's data, or 12 years' data approximately. These data were of industrial precision.

Initially , an extensive investigation of the references has taken place on the approximation of the kinetic model and to lead to the necessary assumptions of the simulation. A model of 5 pseudocomponets of pseudo-first order reaction was assumed to describe the pyrolysis happening in the reactor.

As mentioned above, because the data was industrial it contained errors and was not organized. So, a long period consumed in data processing to correct and "clean" that.

The development code into SQL for processing that large database , that given by the industry, was one of the choices made in this thesis. In retrospect, it seems to be an appropriate choice for the quick processing and modifying of the database.

The basic steps of the modeling are summarized below:

1. Simplification of the unit and selecting the right assumptions through an extensive investigation of the references
2. Design of the model and creation of the energy and mass balances of the reactor.
3. Data selection. The key operational data corresponding to 3500 days ,after the selection process were reduced to 980).
4. Investigation of the dependence of the kinetics of the available feed characterizations.
5. Forecast the reactor output, based on the proposed kinetic model by using the Runge Kutta method and the assessments were made on the parameters of the mass and energy balances.

The developed model can predict satisfactorily three of the five pseudocomponents on the top of the reactor, as well as the outlet temperature .

Judging by the available characterization data of the unit, it was not possible to determine the dependence of the behavior of the reactor by the feed quality.

Κατάλογος Εικόνων

Κεφάλαιο 2	
Εικόνα 2.1 .Τυπικό διάγραμμα Coil Visbreaking (Ιξωδόλυση σε αυλούς)	σ.6
Εικόνα 2.2. Τυπικό διάγραμμα Coil-Soaker Visbreaking(Ιξωδόλυση με δοχείο παραμονής)	σ.6
Εικόνα 1.3. Ενδεικτική μοριακή δομή ασφαλτενίων	σ.7
Κεφάλαιο 3	
Εικόνα 3.1. Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας	σ.17
Κεφάλαιο 5	
Εικόνα 5.1.Μοντέλο κινητικής ψευδοπρώτης τάξης με 5 ψευδοπροϊόντα	σ.28
Εικόνα 5.2.Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας	σ.28
Κεφάλαιο 9	
Εικόνα 9.1. Διάγραμμα προτινόμενου μοντέλου προς διερεύνηση	σ.75
Παράρτημα Α	
Εικόνα Α.1.PFD_ πρώτο μέρος της διεργασίας	σ.82
Εικόνα Α.2.PFD-Δεύτερο μέρος της Διεργασίας	σ.83
Εικόνα Α.3. PFD-Τρίτο μέρος της Διεργασίας	σ.84
Εικόνα Α.4.Μηχανολογικό Σχέδιο Soaker	σ.85
Παράρτημα Β	
Εικόνα Β.1.Συσσώρευση κωκ στην ανθρωποθυρίδα του αντιδραστήρα της μονάδας	σ.87
Εικόνα Β.2.Συσσώρευση κωκ στην βάση του αντιδραστήρα.	σ.88
Εικόνα Β.3.Εσωτερικό του πύργου απόσταξης καθαρισμένο από το κωκ .	σ.89
Εικόνα Β.4.Σωλήνες ενός από τους εναλλάκτες από την συσσώρευση του κωκ.	σ.90
Εικόνα Β.5.Καθαρισμένη ανθρωποθυρίδα δίσκων του πύργου απόσταξης(N3901)	σ.90
Εικόνα Β.6."Βαγονάκι καθαρισμού" εναλλακτών από την συσσώρευση του κωκ	σ.91
Παραρτημα Γ	

Εικόνα Γ. 1.Παράθυρο διαλόγου , στο οποίο εισάγονται οι καμπύλες απόσταξης για το κάθε ψευδοπροϊόν	σ.92
Εικόνα Γ.2.Διάγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στο Aspen Plus	σ.93
Εικόνα Γ.3.Επιλογή Θερμοδυναμικού μοντέλου υπολογισμού της ισορροπίας Flash	σ.93
Εικόνα Γ.4.Αλλαγή ιδιοτήτων στο Aspen Plus	σ.94

Κατάλογος πινάκων

Κεφάλαιο 2	
Πίνακας 2.1.Πίνακας σύγκρισης παγκόσμιας δυναμικότητας σε υπόλειμμα	σ.5
Πίνακας 2.1.Συνθήκες μέθοδοι χαρακτηρισμού βαριών τροφοδοσιών	σ.8
Πίνακας 2.3.Κινητικά Μοντέλα Ιξωδόλυσης	σ.9
Πίνακας 2.4.Άλλες κινητικές εκφράσεις για την ήπια θερμική πυρόλυση	σ.12
Κεφάλαιο 3	
Πίνακας 3.1.Μαζικές παραγωγές σε ένα κύκλο λειτουργίας της μονάδας	σ.18
Κεφάλαιο 4	
Πίνακας 4.1.Επιθυμητά εύρη τιμών των παραμέτρων	σ.20
Πίνακας 4.2. Μέσες θερμοκρασίες ροομέτρων.	σ.22
Πίνακας 4.3. Μέσες πυκνότητες προϊόντων και τροφοδοσίας.	σ.22
Πίνακας 4.4. Μέσο (αναγμένο ανά ώρα) ισοζύγιο μάζας μονάδας ιξωδόλυσης	σ.23
Πίνακας 4.5. Υπολογισμένες πυκνότητες στις συνθήκες εξόδου (για τα προϊόντα) και εισόδου για την τροφοδοσία.	σ.23
Πίνακας 4.6. Υπολογισμένες Ογκομετρικές ροές στις συνθήκες εξόδου(για τα προϊόντα) και εισόδου (για τα αντιδρώντα).	σ.23
Κεφάλαιο 5	
Πίνακας 5.1.Αρχικές εκτιμήσεις Ενέργειας ενεργοποίησης και προεκθετικού παράγοντα k_o	σ.34
Πίνακας 5.2.Αντιστοίχιση ψευδοπροϊόντων με τα αντιπροσωπευτικά τους συστατικά	σ.34
Πίνακας 5.3.Εκτιμήσεις Ενθαλπιών Εξάτμισης για τα ψευδοπροϊόντα	σ.35
Κεφάλαιο 6	

Πίνακας 6.1. Αντιδράσεις στο δοχείο παραμονής Soaker	σ.37
Πίνακας 6.2. Διαστασιολογικά δεδομένα Soaker	σ.38
Πίνακας 6.3. Πίνακας τιμών επιφανειακών ταχυτήτων , αριθμών Froude , και overall gas - liquid hold up	σ.41
Πίνακας 2.4. Αποτελέσματα gas hold up εισόδου Soaker	σ.42
Πίνακας 6.5. Συνοπτικός πίνακας σχέσεων υπολογισμού hold up των πηγών και εύρους ταχυτήτων	σ.43
Πίνακας 6.6. Εύρος τιμών gas hold up ανάλογα με τη σχέση και το μέγεθος επιφανειακής ταχύτητας	σ.44
Πίνακας 6.7. Πραγματικές ογκομετρικές παροχές(m^3/h)	σ.44
Πίνακας 6.8. Υπολογισμένες ταχύτητες σε cm/s στην έξοδο του soaker	σ.45
Πίνακας 6.9.Υπολογισμός Overall Gas hold up{Javier et al(2006)}	σ.45
Πίνακας 6.10. Υπολογισμός Gas hold up{Behnoosh et al(2009)}	σ.45
Πίνακας 6.11. Υπολογισμός Gas hold up{Ali Fadavia et al(2007)}	σ.45
Πίνακας 6.12. Υπολογισμός Gas hold up{Ali Fadavia et al(2007)}	σ.46
Πίνακας 6.13. Υπολογισμός Gas hold up{Chen et al(1986)}	σ.46
46	
Πίνακας 6.14. Υπολογισμός Gas hold up{Bennett et al(1983)}	σ.46
Κεφάλαιο 7	
Πίνακας 7.1.Περιοχές ιξώδους τροφοδοσίας	σ.49
Πίνακας 7.2.Προδιαγραφές ιξώδους προϊόντος VBR στην έξοδο	σ.49
Πίνακας 7.3.Συνοπτικά αποτελέσματα Lnk_i ανά περιοχή viscosity	σ.61
Παράρτημα Δ	
Πίνακας Δ.1. Σχηματική παράσταση της μεθόδου Runge-Kutta.	σ.96

Διαγράμματα έχουν μόνο τα κεφάλαια 5,7 και 8

Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή



1. Σκοπός της παρούσας εργασίας

Η παρούσα διπλωματική αποτελεί μία απόπειρα προσομοίωσης του κινητικού μοντέλου και της λειτουργίας της μονάδας ιξωδόλυσης του διυλιστηρίου Ασπροπύργου της εταιρίας ΕΛΠΕ.

Η απόπειρα αυτή στηρίχθηκε σε βιομηχανικά δεδομένα λειτουργίας της μονάδας, που ήταν διαθέσιμα από τον υπεύθυνο μηχανικό της μονάδας. Τα δεδομένα αυτά, ήταν βιομηχανικής ακρίβειας, ωστόσο, ο στόχος δεν ήταν η ανάπτυξη ενός ακριβέστατου μοντέλου κινητικής, όσο η ικανή πρόβλεψη της συμπεριφοράς της μονάδας, χωρίς την ανάγκη πολύπλοκων μετρήσεων σε αυτή.

2. Συνοπτική παρουσίαση

Η εργασία αυτή αποτελείται από εννιά κεφάλαια και επτά παραρτήματα. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μία εισαγωγή και μία σύντομη περιγραφή σχετικά με το τι πραγματεύεται η εργασία.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μία βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την διεργασία και τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού της τροφοδοσίας. Επιπλέον, γίνεται μία εκτενής αναφορά στις μέχρι τώρα διερευνήσεις κινητικής προσομοίωσης της διεργασίας ιξωδόλυσης, αλλά και εν γένει των διεργασιών ήπιας θερμικής πυρόλυσης.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται μία παρουσίαση της μονάδας ιξωδόλυσης που εξετάστηκε και προσομοιώθηκε. Γίνεται περιγραφή της διεργασίας και των χαρακτηριστικών της και τέλος αναπτύσσονται τα προβλήματα της βιομηχανίας σχετικά με την μονάδα.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται επεξεργασία των δεδομένων. Στην παρούσα διπλωματική, αυτό αποτέλεσε ένα από τα δυσκολότερα βήματα, καθώς, υπήρχε αρκετά μεγάλο μέρος των δεδομένων που δεν ήταν αληθές, ενώ, παράλληλα έπρεπε να έρθουν σε τάξη όλα τα δεδομένα και να διορθωθούν.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, γίνεται η προσομοίωση του αντιδραστήρα της μονάδας. Καταστρώνονται τα ισοζύγια μάζας και ενέργειας και γίνεται μία εκτίμηση των παραμέτρων, που περιλαμβάνουν αυτά.

Στο έκτο κεφάλαιο, διερευνάται ο υπολογισμός του αέριου και υγρού παρακρατήματος για τις συνθήκες της διεργασίας. Γίνεται, επίσης, μία εκτενής βιβλιογραφική ανασκόπηση των υπολογισμών παρακρατήματος.

Στο έβδομο κεφάλαιο γίνεται μία διερεύνηση χαρακτηρισμού της τροφοδοσίας και εξάρτησης της κινητικής της αντίδρασης από τέσσερις παραμέτρους, που είναι διαθέσιμες ως λειτουργικά δεδομένα στο διυλιστήριο.

Στο όγδοο κεφάλαιο γίνεται η προσομοίωση της μονάδας με την βοήθεια ενός προγράμματος, ολοκληρώνεται ο αντιδραστήρας κατά μήκος με την μέθοδο Runge Kutta.

Στο τελευταίο κεφάλαιο δίνονται συμπεράσματα και κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

Τα παραρτήματα καλύπτουν βοηθητικούς υπολογισμούς μέσω Aspen Plus, Fortran F90 και SQL, καθώς και κάποιες λεπτομέρειες επιπλέον σχετικά με τα κεφάλαια.

3.Σχόλια

Η παρούσα διερεύνηση και το μοντέλο που αναπτύχθηκε αποτελεί πρώτη προσέγγιση της μονάδας. Σίγουρα, με περισσότερο χρόνο και ακριβέστερα δεδομένα, θα μπορούσε να παραχθεί ακριβέστερο κινητικό μοντέλο. Η επεξεργασία των δεδομένων απαιτήσε αρκετή εργασία και περιόρισε χρόνο από τις διαδικασίες βελτιστοποίησης κυρίως των αρχικών εκτιμήσεων του κινητικού μοντέλου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Βιβλιογραφική Ανασκόπηση



2.1. Γενικά για την διύλιση βαριών τροφοδοσιών

Η παγκόσμια δυναμικότητα πετρελαϊκής διύλισης φθάνει περίπου τους 4000 εκατομμύρια μετρικούς τόνους ανά χρονιά (ΜΜΤΡΑ) {Swaty(2005)}. Η συνεχής εξάντληση και μη ανανέωση των πηγών αργού πετρελαίου στον κόσμο αποτελεί θέμα ιδιαίτερης σημασίας καθώς οι βιομηχανίες προσπαθούν να αναπληρώσουν από κάπου αυτό το οικονομικό κενό που ολοένα δημιουργείται. Η απόσταξη(ατμοσφαιρική και υπό κενό) αφήνει τουλάχιστον 40 % του αργού πετρελαίου ανεκμετάλλευτο σε ένα διυλιστήριο.{Anon(2007)}Τα νεότερα αργά πετρέλαια φαίνεται να περιέχουν ακόμα βαρύτερα κλάσματα {Swaty(2005), Hederson et al(2005), Gembicki et al(2007)} και έτσι η ανάγκη για να ληφθούν τα μέγιστα από τα υπολείμματα των αποστάξεων κάνει ιδιαίτερα σημαντική την έρευνα γύρω από τις διεργασίες του «πυθμένα του βαρελιού» (bottom of the barrel), όπως καλούνται παγκοσμίως. Η δυναμικότητα των διεργασιών αυτών παγκοσμίως αποτελεί το 20 % του συνόλου της διύλισης ανά χρόνο.

Η ιξωδόλυση είναι μία από αυτές τις διεργασίες. Αρχίζοντας την ιστορία της περίπου το 1930{Allan et al(1983)}, είναι από τις παλαιότερες διεργασίες επεξεργασίας πετρελαϊκών υπολειμάτων καλύπτοντας το 33 % της χρήσης διεργασιών πυθμένα παγκοσμίως(πίνακας 2.1), πράγμα που επιβεβαιώνει την επιτυχία της ως διεργασία. Ενδεικτικά, το 55 % της παγκόσμιας χρήσης της διεργασίας της ιξωδόλυσης καλύπτεται από τα Ευρωπαϊκά διυλιστήρια{Shen et al(1998)}.

Πίνακας 2.1. Πίνακας σύγκρισης παγκόσμιας δυναμικότητας σε υπόλειμμα(ΜΜΤΡΑ) {Shen et al(1998)}

Διεργασία/Χώρα	Η.Π.Α	ΙΑΠΩΝΙΑ	ΕΥΡΩΠΗ	ΥΠΟΛΟΙΠΟΣ ΚΟΣΜΟΣ	ΣΥΝΟΛΙΚΑ
Cracking/Visbreaking	6.5	1	108.5	82.5	198.5
Coking	93	3	31.5	61	188.5
Deasphalting	13	1	0.5	5	19.5
Hydroprocessing	30.5	30.25	9	49.75	119.5
FCC	31.5	12.5	10.5	37	91.5
Total	174.5	47.75	160	235.25	617.5

Παλαιότερα, η διεργασία της ιξωδόλυσης επιλεγόταν με στόχο την παραγωγή χαμηλότερου ιξώδους fuel oil, και οριακής ποσότητα βενζίνης. Ο στόχος της διεργασίας, πλέον, δείχνει να είναι πιο πολύ η παραγωγή πιο ελαφριών καθαρών προϊόντων, παρά η μείωση ιξώδους του fuel oil. {Marzin et al(1999)}.

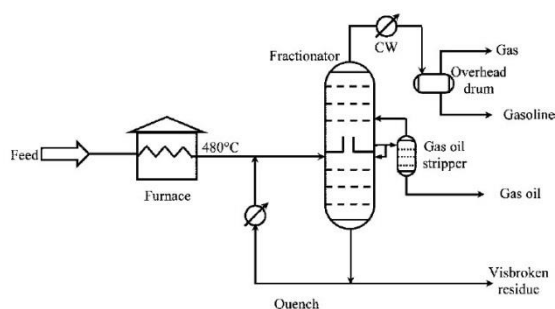
2.2. Τι είναι ιξωδόλυση;

Ιξωδόλυση(Visbreaking) είναι μία ήπια διεργασία θερμικής πυρόλυσης(ενδόθερμη αντίδραση) που έχει ως σκοπό την ελάττωση του ιξώδους του υπολείμματος της ατμοσφαιρικής απόσταξης ή της απόσταξης υπό κενό(Vis=viscosity=ιξώδες και Breaking=σπάσιμο). Σκοπός της είναι να μπορέσει το υπόλειμμα να χρησιμοποιηθεί ως μαζούτ χωρίς να χρειάζεται να προστεθούν μεγάλες ποσότητες από ελαφρύτερα συστατικά. Όταν το ιξώδες της τροφοδοσίας είναι ήδη μέσα στα όρια του fuel oil που πάει για πούλημα, τότε η διεργασία χρησιμοποιείται περισσότερο προς παραγωγή του ακριβού Gas Oil.

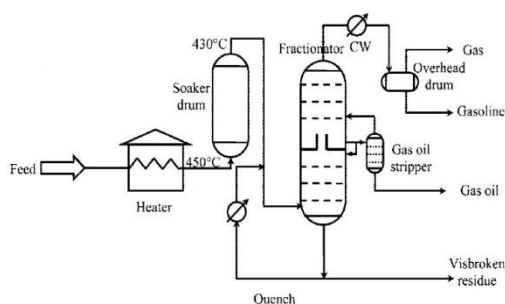
Αιτία του υψηλού ιξώδους των παραφινικών υπολειμμάτων της απόσταξης πετρελαίου είναι οι μακριές παραφινικές αλυσίδες οι οποίες ενώνονται σε αρωματικούς δακτυλίους. Με την ιξωδόλυση γίνεται διάσπαση αυτών των πλευρικών αλυσίδων και επακόλουθη πυρόλυση τους σε συστατικά με χαμηλότερο ιξώδες. Το υπόλειμμα

(τροφοδοσία της διεργασίας) εισέρχεται σε φούρνο όπου προθερμαίνεται και στην συνέχεια οδηγείται στην αποστακτική στήλη είτε αμέσως (coil-visbreaking) είτε κατόπιν παραμονής σε αδιαβατικό αντιδραστήρα(soaker-visbreaking). Από την κορυφή της αποστακτικής στήλης εξέρχονται αέρια (Off gas, Lpg, Naptha)σε ποσοστό μικρότερο του 10% κ.β. εισερχόμενου μίγματος. Από την μέση της στήλης λαμβάνεται gasoil ιξωδόλυσης (περίπου 10% κ.β. συνολικής τροφοδοσίας). Στον πυθμένα της στήλης εξέρχεται μίγμα υπολείμματος(προϊόντος) ελαττωμένου ιξώδους και αμετάτρεπτου μέρους της τροφοδοσίας.

Παρακάτω, φαίνονται τα δύο τυπικά διάγραμμα ιξωδόλυσης(εικόνα 1 και 2){Akbar et al(1981)}. Στην περίπτωση A (εικόνα 1), η θερμική πυρόλυση λαμβάνει χώρα στις σπύρες (coils) του φούρνου σε υψηλή θερμοκρασία(460-480°C) με πολύ μικρό χρόνο παραμονής(2-5 λεπτά) και είναι γνωστή ως διεργασία ιξωδόλυσης σε αυλούς (του φούρνου) (Coil-Visbreaking). Στην περίπτωση B(εικόνα 2), η τροφοδοσία προθερμαίνεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία(περίπου 450°C) και για λιγότερο χρόνο(το πολύ 3 λεπτά) και κατόπιν οδηγείται στο αδιαβατικό δοχείο παραμονής, πρακτικά τον αντιδραστήρα στον οποίο συμβαίνει η πυρόλυση (γνωστό ως soaker) για περίπου 15-25 λεπτά και είναι γνωστή ως ιξωδόλυση με προθέρμανση και δοχείο παραμονής(Coil-Soaker Visbreaking). Ο συγκεκριμένος τύπος ιξωδόλυσης αναπτύχθηκε από την Shell και είναι γνωστός παγκοσμίως και ως Shell Soaker Visbreaking Process. Στην μονάδα που εξετάστηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία ακολουθείται ο τύπος ιξωδόλυσης με δοχείο παραμονής μετά την προθέρμανση της τροφοδοσίας, η οποία εδώ είναι υπόλειμμα απόσταξης υπό κενό.



Εικόνα 2.1. Τυπικό διάγραμμα Coil Visbreaking (Ιξωδόλυση σε αυλούς)



Εικόνα 2.2. Τυπικό διάγραμμα Coil-Soaker Visbreaking(Ιξωδόλυση με δοχείο παραμονής)

2.3.Σύντομη Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

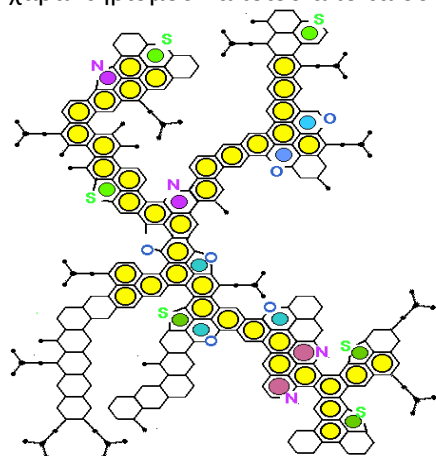
Όπως αναφέρθηκε η διεργασία της ιξωδύλωσης λαμβάνει σημαντικό μερίδιο παγκοσμίως διυλιστηριακά και οικονομικά. Ωστόσο, η ολοένα χαμηλότερη ζήτηση για το Fuel Oil έχει αναγκάσει όλα τα διυλιστήρια να στρέφονται όλο και περισσότερο προς την υψηλότερη μετατροπή των δευτερευόντων προϊόντων, όπως είναι το V.Gasoil και η V.Nartha, ακόμα και σε περιπτώσεις αρκετά βαριών τροφοδοσιών. Για να επιτευχθεί αυτό χρειάζεται περισσότερη κατανόηση τόσο των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην διεργασία, του σχηματισμού κωκ, αλλά και της αστάθειας ιδιοτήτων του ρεύματος τροφοδοσίας. Σαν αποτέλεσμα, έχει γίνει αρκετή έρευνα γύρω από την συγκεκριμένη διεργασία.

Στην παρούσα διπλωματική διερευνήθηκαν, κυρίως, οι τομείς που σχετίζονται με τα προβλήματα βιομηχανίας που αναλύθηκαν παραπάνω (και που στην πλειοψηφία τους ταυτίζονται με τα παγκόσμια θέματα διερεύνησης σχετικά με την διεργασία), αλλά και με τα αιτήματα του έμπειρου προσωπικού που σχετιζόταν με την μονάδα. Έτσι, η βιβλιογραφική ανάλυση χωρίζεται :

1. στο κομμάτι του χαρακτηρισμού της τροφοδοσίας
2. στο κομμάτι της κινητικής προσομοίωσης των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην διεργασία και από εκεί στην πρόβλεψη των προϊόντων
3. στην ανάλυση του σχηματισμού του κωκ

2.3.1.Χαρακτηρισμός τροφοδοσίας

Η τροφοδοσία όπως αναφέρθηκε είναι υπόλειμμα απόσταξης υπό κενό υψηλού ιξώδους. Αυτό το υπόλειμμα περιέχει ρητίνες, αρωματικά, κορεσμένους υδρογονάνθρακες και ασφαλτένια (εικόνα 2.3). Αυτά τα συστατικά ονομάζονται διεθνώς SARA (saturates, aromatics, resins, asphaltenes). Παλαιότερα, επικρατούσε ο χαρακτηρισμός των τροφοδοσιών σε υψηλού (>1 wt %) και χαμηλού θείου (<1 wt %). Τις περισσότερες φορές, το ρεύμα τροφοδοσίας χαρακτηρίζεται από φυσικοχημικές αναλύσεις, χρωματογραφίες (αέριες ή υγρές) και διαχωρισμούς βάσει της διαλυτότητας του. Σπάνιες είναι οι περιπτώσεις που με κάποια άλλη μέθοδο (λ.χ θερμοδυναμικό μοντέλο) γίνεται απόπειρα χαρακτηρισμού κάποιου από τα συστατικά και τελικά της τροφοδοσίας.



Εικόνα 1.3. Ενδεικτική μοριακή δομή ασφαλτενίων

Αναλυτικότερα οι συνήθειες μέθοδοι χαρακτηρισμού των βαριών τροφοδοσιών ανά βιβλιογραφική αναφορά φαίνονται παρακάτω στον πίνακα 2.2:

Πίνακας 2.1.Συνήθειες μέθοδοι χαρακτηρισμού βαριών τροφοδοσιών

Συγγραφείς	Μέθοδος χαρακτηρισμού-Περιγραφή	
Jianghua Wei et al (1995)	HP-GPC συνδυασμένη με FTIR	Αναλύει τις μεγάλες αλυσίδες του δείγματος και βρίσκει τα ασφατένια με εξαιρετική ακρίβεια
Juan Miguel Jimenez-Mateos et al(1996)	TGA και DSC	Εύρεση θερμοκρασίας μετάπτωσης και τελικά του ποσοστού κρυσταλλικών κλασμάτων μέσω της DSC και TGA για την θερμική σταθερότητα. Με συνδυασμό αυτών επιτυγχάνεται με σωστή ανάμιξη τροφοδοσιών επιτυχή πρόβλεψη ρεολογικών χαρακτηριστικών
Amir Mohsen Mofidi et al(2006)	<p>Πρόβλεψη του ποσοστού των ασφατενίων, που ιζηματοποιούνται σε μία τροφοδοσία, βασισμένο πάνω στην πρόβλεψη του μοριακού τους βάρους.</p> $W = \frac{(1-\varphi_2^L)(\frac{MW_1}{V_1})}{1-\varphi_2^L(\frac{MW_2}{V_2})+\varphi_2^L(MW_1/V_1)}$ <p>Όπου W το ποσοστό ιζηματοποιημένων ασφατενίων.</p>	
T.Y.Yan (1989)	<p>1)Πώς επηρεάζει η θερμοκρασία τον σχηματισμό του κωκ 2)πώς επηρεάζει η τροφοδοσία τον σχηματισμό του κωκ 3)πώς επηρεάζει ο τρόπος λειτουργίας της μονάδας την ιξωδύλωση. 4) πώς επηρεάζει το περιεχόμενο σε ασφατένια στην τροφοδοσία τον σχηματισμό κωκ.</p>	
M.Le Guern et al(2010)	<p>1)μέθοδος ιζηματοποίησης σε επτάνιο(st. NF EN 12591) 2) χρωματογραφία IATROSCAN 3)FTIR 4)DSC 5)HS-SEC</p>	Με τις 1, 2 ανιχνεύονται οι πολικές ρητίνες. Με τις 1 και 5 προκύπτει η επιρροή διάφορων προσθέτων στις βαριές τροφοδοσίες H/C
Sveltin Vasilev et al.(2009)	<p>1)ASTM D-1160 2)ASTM D-2887</p>	<p>Δημιουργία καμπυλών απόσταξης με σκοπό τον υπολογισμό του μέσου μοριακού βάρους.</p> $MW = 0.01077TBP^{[1.52869+0.06486 \ln(\frac{TBP}{1078-TBP})]}$ <p>/d</p>
Sophie Badre et al(2005)	FD(Fluorescence Depolarization)	Αρκετά ικανοποιητική πρόβλεψη του μοριακού βάρους, σε συμφωνία με τις κοινές μεθόδους(FI-MS, ESI-FT-ICR-MS etc)

Suoqi Zhao et al(2004)	SFEF(supercritical fluid extraction and fractionation)	Επιτυγχάνει πολύ υψηλής καθαρότητας και αρκετά στενών ορίων διαχωρισμό βαριών τροφοδοσιών προς χαρακτηρισμό τους.
Giulia Bozzano et al(2005)	Υπολογισμός τόσο των ναφθενικών όσο και των αρωματικών κλασμάτων στην τροφοδοσία του Visbreaker	

2.3.2.Κινητική προσομοίωση

Παραπάνω αναφέρθηκαν τα βασικά προϊόντα της ιξωδύλυσης. Οι αντιδράσεις θερμικής πυρόλυσης είναι γνωστό ότι ακολουθούν κινητική ψευδοπρώτης τάξης. Ωστόσο έχουν γίνει πολλές προσεγγίσεις και προσομοιώσεις σχετικά με την κινητική της διεργασίας ιξωδύλυσης, καθώς και ανάλυσης του σχηματισμού κωκ σε αυτές. Συνήθως, τα κινητικά μοντέλα περιγράφουν το «σπάσιμο» του ρεύματος τροφοδοσίας σε μικρότερα κλάσματα και κατόπιν τα μικρότερα κλάσματα να ξανά αντιδρούν μέχρι να «σπάσουν» προς την πιο σταθερή μορφή. Εν γένει, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες τα μοντέλα παράλληλων αντιδράσεων και τα μοντέλα παράλληλων και διαδοχικών αντιδράσεων. Αναλυτικότερα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.3.Κινητικά Μοντέλα Ιξωδύλυσης

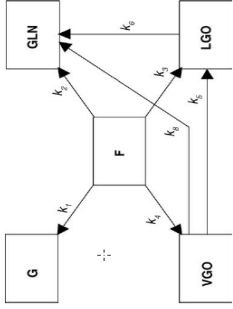
Συγγραφείς	Τροφοδοσία	Δεδομένα πειραματικής διάταξης	Κινητικό μοντέλο	Συμπεράσματα
Μοντέλα παράλληλων αντιδράσεων				
Al-Soufi et al.(1988)	Heavy residue Iraqi (350+As, 9.5%)	Πιλοτική μονάδα Τύπου Coil-Soaker, σε 435-480 °C, χρόνο παραμονής 2.5-6.3 λεπτά στον soaker και 0.7-1.8 λεπτά στον φούρνο, 0.7 MPa πίεση.	Feed → Cracked Products(350 °C-)	1.Στο εύρος λειτουργίας η κινητικές ακολουθούν πρώτη τάξη με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 23.7 Kcal*mol ⁻¹
Krishna et al.(1988)	Aghajari long residue(370°C, CCR-7.9)	Εργαστηριακής κλίμακας μονάδα χωρίς soaker με 6mm διάμετρο πάσων, μήκος 1.6 μέτρα, θερμ. 427-500°C, περίπου 3λεπτά χρόνο παραμονής και πίεση 1.7 MPa	Feed→ Cracked products(150-°C)	1.Στο εύρος λειτουργίας η κινητικές ακολουθούν πρώτη τάξη με ενέργεια ενεργοποίησης περίπου 53.4 kcal*mol ⁻¹ 2. τα δευτερεύοντα προϊόντα παράγονται σε μία μετατροπή που αρχίζει από το 7%(mol)
Castellanos et al.(1991)	Maya and Isthmus AR, VR	Αντιδραστήρας της βιομηχανίας Dubb's	Πλέγμα παράλληλων αντιδράσεων που παράγουν όλες αρχικά κομμάτια ελαφρότερων κλασμάτων	1.Υπό βιομηχανικές συνθήκες λειτουργίας η κινητική ακολουθεί πρώτη τάξη 2.Το μοντέλο προβλέπει επιτυχώς βιομηχανικά δεδομένα και χρησιμοποιήθηκε για σχεδιασμό νέας μονάδας.

Di Carlo and Janis(1992)	Rospo di Marc, Belaym, Es Sider atm residue	Αντιδραστήρας πιλοτικής κλίμακας με θερμοκρασίες από 455 μέχρι 500 °C	Atm Residue→ Distillates	1.Η κινητική ακολούθησε πρώτη τάξη 2.Οι ενέργειες ενεργοποίησης ποικίλουν από 31.3 – 78.8 Kcal* mol ⁻¹ 3.Οι παραφίνες οδηγούνται σε διασπάσεις ενώ τα αρωματικά σε αποακυλίωση. 4.Η ικανότητα σπασμάτων δεσμών εξαρτάται ιδιαίτερα από την αρωματικότητα της τροφοδοσίας.
Benito et al.(1995)	Asphaltenic coal residue(Spanish Coal)	Μεταλλικός αυλωτός αντιδραστήρας, διάμετρος πάσων 13 mm, μήκος 0.4 μέτρα, θερμοκρασία 425-475°C και χρόνο παραμονής 5-40 λεπτά	H→I, με ρυθμό k1 H→C, με ρυθμό k2. Το H είναι το residue, το I τα ελαφρότερα του residue και το C το κωκ.	1.Υπολογίσθηκαν αρκετά χαμηλές ενέργειες ενεργοποίησης(14.6 Kcal* mol ⁻¹) καθώς υπολογίσθηκε και του κωκ(17.2 Kcal* mol ⁻¹) 2. Για την συγκεκριμένη διάταξη το κωκ παρήχθη σε υψηλά ποσοστά συγκριτικά με τα ελαφριά προϊόντα.
Xiao et al.(2002)	Heavy oil	Μικρό αντιδραστήρας με θερμοκρασία από 400 μέχρι 500 °C.	Το residue σπάει σε ψευδοπροϊόντα ανάλογα με καμπύλες απόσταξης.	1.Υποθετικά, κάθε προϊόν δεν μπορούσε να σπάσει παραπάνω. 2. Η μέση ενέργεια ενεργοποίησης βρέθηκε 65.79 Kcal* mol ⁻¹

Μοντέλα παράλληλων και διαδοχικών αντιδράσεων

Takatsuka et al.(1989)	Residual oil	Αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου με θερμοκρασία από 400-480 °C με χρόνο παραμονής 0-450 λεπτά και πίεση 0.013-0.45 MPa.	<p>538°C+ 370°C- 538°C- 370°C- 150°C- 150°C- & gas</p> <p>C₁ → C₂ → C₃ → C₄ → C₅</p> <p>Heptane Soluble Heptane Insoluble Toluene Soluble Toluene Insoluble Quinoline Soluble Quinoline Insoluble</p>	1.Ερευνήθηκε η λειτουργία κάτω από ένα μεγάλο εύρος συνθηκών. 2.Όσο αυξάνεται η πίεση τόσο αυξάνονται οι διασπάσεις μεγάλων μορίων. 3.Εκτιμώμενες ενέργειες ενεργοποίησης 60 Kcal/mol για πυρολυτικές αντιδράσεις και για πολυδιάσπασης περίπου 40-50 kcal/mol.
------------------------	--------------	--	--	---

Del Bianco et al.(1993)	Belaym vacuum residue (CCR-20.8 wt %)	Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου σε θερμοκρασία 410-470 °C, για χρόνο παραμονής 20-180 λεπτά και πίεση 0.5 MPa.	VR→D VR→I→C, με διαφορετικούς ρυθμούς.	<ol style="list-style-type: none"> 1. Το κωκ παράγεται και στις ενδιάμεσες αντιδράσεις. 2. Η σταθερά για την πρώτη αντίδραση είναι 31.97 min⁻¹ και η ενέργεια ενεργοποίησης 49.4 Kcal/mol, ενώ για την δεύτερη 40.92min⁻¹ και 63.9 kcal/mol, αντίστοιχα. 3. Η θερμική πυρόλυση ασφαλτενίων είναι πρακτικά αντιδράσεις απαकुλίωσης. 4. Αντιδράσεις συμπύκνωσης επικρατούν σε έντονες συνθήκες λειτουργίας. 5. Η συγκέντρωση των αερίων παραμένει σταθερή για τις συνθήκες που εξετάστηκαν.
Trauth et al.(1992)	Honda, Maya, Arabian Light, Arabian Heavy residue and their isolated asphaltenes.	Λεπτών τοιχωμάτων γυάλινος αντιδραστήρας-σωλήνας με θερμοκρασίες 400-450 °C, χρόνο παραμονής 20-180 λεπτά και 0.5 MPa πίεση.	Asph↔ Maltene Asph→Coke+ Gas Maltene→Gas	<ol style="list-style-type: none"> 1. Η αντιδραστικότητα φαίνεται να είναι ανάλογη του αρωματικού χαρακτήρα και του ποσοστού ασφαλτενίων. 2. Από τις κινητικές παραμέτρους που προέκυψαν φαίνεται η ενέργεια ενεργοποίησης των υπολειμμάτων να είναι πιο υψηλή από τα αντίστοιχα μίγματα ασφαλτενίων τους.
Kataria et al.(2004)	BHSR, NGR, AMSR, VBfeed, Haldia Asphalt, AM asphalt	Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου 0.4 l, σε θερμοκρασία 400-430 °C, και πίεση 1.2 MPa		<ol style="list-style-type: none"> 1. Τα αέρια, η βενζίνη και το LGO φαίνεται να είναι σταθερά κάτω από τις συνθήκες που εξετάστηκαν. 2. Φαίνεται η ενέργεια ενεργοποίησης να είναι εξίσωση των ιδιοτήτων της τροφοδοσίας.

Jasvinder Singh et al(2005)	Indian and Middle East origin	Αντιδραστήρας εμβολικής ροής εργαστηριακής κλίμακας με χρόνο παραμονής 3-15 λεπτά και θερμοκρασία 400-430 °C		<p>1.Κινητική 5 ψευδοπροϊόντων 7 αντιδράσεων συνολικά.</p> <p>2.Φανερώνεται ότι κυρίως οι παράλληλες αντιδράσεις συμβαίνουν με τις διαδοχικές να έχουν πολύ χαμηλότερο ρυθμό.</p> <p>3.Φαίνεται η ποιότητα τροφοδοσίας να επηρεάζει αρκετά τους ρυθμούς και λιγότερο τις ενέργειες ενεργοποίησης για την κάθε αντίδραση.</p>
-----------------------------	-------------------------------	--	--	--

Μία επίσης μεγάλη κατηγορία διερεύνησης μοντέλου κινητικής για θερμική πυρόλυση σε βαριές τροφοδοσίες (παρόμοιες διεργασίες με την ιξωδόλυση δηλαδή), που όμως δεν παρουσιάζει ακριβές κινητικό μοντέλο αλλά υπολογίζει τις κινητικές σταθερές δεσμών ή κάποιων προϊόντων και τις αντίστοιχες ενέργειες ενεργοποίησης, υποθέτοντας κινητική ψευδοπρώτης τάξης για όλα τα προϊόντα φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2.4.Άλλες κινητικές εκφράσεις για την ήπια θερμική πυρόλυση

Συγγραφείς	Εκφράσεις ρυθμού, υπολογισμένες σταθερές και ενέργειες ενεργοποίησης			Περιγραφή αντικειμένου																								
M.Dente et al.(2005)	$k_{npar} = 10^{14.9} \exp\left(\frac{-41300 + corr(n_c)}{T}\right)$ $k_{ipar} = 10^{14.9} \exp\left(\frac{-40500 + corr(n_c)}{T}\right)$ $k_{npar} = 10^{14.9} \exp\left(\frac{-36000 + corr(n_c)}{T}\right)$ <p>Με $corr(n_c) = 575\sqrt{200n_c}/(200 + n_c)$ και $n_c=0$ συνολικός αριθμός παραφινικών ατόμων</p>			Διαχωρισμός της τροφοδοσίας σε i-παραφινικά, n-παραφινικά και αρωματικά και υπολογισμός του σπασίματος του κάθε δεσμού.																								
Lung-Chuan Kuo and G.Eric Michael(1993)	<table border="1" data-bbox="459 1659 1029 1951"> <thead> <tr> <th>Προϊόν</th> <th>E(kcal/mol)</th> <th>A(1/s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ASPH</td> <td>37.1</td> <td>1.24E08</td> </tr> <tr> <td>NSO</td> <td>40.7</td> <td>1.46E08</td> </tr> <tr> <td>AROM</td> <td>54.9</td> <td>2.7E13</td> </tr> <tr> <td>SAT</td> <td>55.7</td> <td>4.63E13</td> </tr> <tr> <td>C6-14</td> <td>58.6</td> <td>3.42E14</td> </tr> <tr> <td>C3-5</td> <td>62.5</td> <td>5.06E15</td> </tr> <tr> <td>C2</td> <td>65.9</td> <td>5.32E16</td> </tr> </tbody> </table>	Προϊόν	E(kcal/mol)	A(1/s)	ASPH	37.1	1.24E08	NSO	40.7	1.46E08	AROM	54.9	2.7E13	SAT	55.7	4.63E13	C6-14	58.6	3.42E14	C3-5	62.5	5.06E15	C2	65.9	5.32E16			Αντιδράσεις ψευδοπρώτης τάξης με 7 προϊόντα.
Προϊόν	E(kcal/mol)	A(1/s)																										
ASPH	37.1	1.24E08																										
NSO	40.7	1.46E08																										
AROM	54.9	2.7E13																										
SAT	55.7	4.63E13																										
C6-14	58.6	3.42E14																										
C3-5	62.5	5.06E15																										
C2	65.9	5.32E16																										

F.Khorasheh and M.R.Gray(1993)	Αντίδραση	Εύρος E(kcal/mol)	Εύρος logA	Ανάλυση της θερμικής πυρόλυσης του κανονικού δεκαεξανίου σε ένα δίκτυο αντιδράσεων με ελεύθερες ρίζες
	ισομερισμός	11.7-23	10.2-11	
	B-acission	30-33	14	
	αφαίρεση πρόσθεση	11.7-16 7-67	7.5-8.6 10-12.6	
F.Khorasheh et al(2010)	Αντίδραση	E(kcal/mol)		Ανάλυση ήπιας θερμικής πυρόλυσης gasoil με κινητική ψευδοπρώτης τάξης.
	Μετατροπή Gasoil με 343°C+	199±7		
	Σχηματισμός ελαφρών	185±19		
Dwijen K.Banerjee et al(1986)	Ποιότητα	Εύρος Κινητικής σταθεράς(min ⁻¹)	Εύρος E(kJ/mol)	Ανάλυση του σχηματισμού κωκ σε διεργασίες θερμικής πυρόλυσης (δίκτυο αντιδράσεων που καταλήγει σε κωκ), ανάλογα με την ποιότητα τροφοδοσίας(1 ^{ης} τάξης αντιδράσεις)
	Athab.Bitumen	0.08-037	41-47	
	Topped Athab.Bitumen	0.07-0.38	36-40	
	Cold lake h.oil	0.06-0.40	34-40	
	Light Arab. V.bottom	0.08-0.43	52-58	
S.Reza. Seif Mohaddecy et al(2011)				6 ψευδοπροϊόντα αναλύθηκαν σε ένα δίκτυο αντιδράσεων. Μετρήθηκαν κινητικές τόσο στον soaker όσο και στον φούρνο.
M.M.Kumar et al(2004)	Ποιότητα	Παράγοντας συχνότητας(min ⁻¹)	E(kJ/mol)	Ανάλυση θερμικής πυρόλυσης ψευδοπρώτης τάξης σε 4 διαφορετικές τροδοσοσίες
	NGSR	4.49e11	174.56	
	BHSR	2.69e07	118.06	
	MVBF	1.65e6	102.82	
	HRA	9.83e13	206.05	
Faisal AlHumaidan (2013)	Ποιότητα	Εύρος κινητικής σταθεράς(min ⁻¹)	E(kcal/mol)	Ανάλυση θερμικής πυρόλυσης σε τρεις διαφορετικές τροφοδοσίες με υπόθεση ψευδοπρώτης τάξης
	RB-VR	0.0094-0.0335	39.7	
	LF-VR	0.0101-0.0338	37.8	
	EC-VR	0.0091-0.0298	37.3	

2.4. Συμπεράσματα

Οι περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες γύρω από την ιξωδύλωση και την ήπια θερμική πυρόλυση(μη καταλυτικές)έχουν να κάνουν τόσο με τον χαρακτηρισμό της τροφοδοσίας όσο και της κινητικής σύνδεσης των συστατικών της με την έξοδο της (πρόβλεψη προϊόντων). Ωστόσο, οι χαρακτηρισμοί τροφοδοσίας στηρίζονται σε πολύπλοκες εργαστηριακές μετρήσεις φυσικοχημικών ιδιοτήτων που περιλαμβάνουν GC, LC, αναλύσεις SARA κτλ., ενώ και τα περισσότερα κινητικά μοντέλα χρειάζονται αρκετές μετρήσεις, οι οποίες συχνά δεν είναι διαθέσιμες σε βιομηχανικό επίπεδο. Θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον, βιομηχανικά, να μπορεί να χαρακτηριστεί η τροφοδοσία της μονάδας και να προβλεφθεί η απόδοση σε κάθε προϊόν, αντλώντας άμεσα βιομηχανικά δεδομένα από λειτουργικές παραμέτρους, που ήδη μετρούνται στο διυλιστήριο. Έτσι, θα μπορούσε να οριστεί, τελικά, η συμπεριφορά της μονάδας χρησιμοποιώντας απλά δεδομένα και όχι προϊόντα πειραματικών μετρήσεων, που απαιτούν χρόνο και χρήμα στο διυλιστηριακό πεδίο.

Κεφάλαιο 3^ο

Περιγραφή της Μονάδας Ιξωδόλυσης των ΕΛΠΕ



3.1.Περιγραφή Διεργασίας Ιξωδόλυσης Διυλιστηρίου Ασπροπύργου(Unit 3900)

3.1.1.Τροφοδοσία

Η μονάδα ιξωδόλυσης των Βιομηχανικών Εγκαταστάσεων Ασπροπύργου κατεργάζεται το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό που προέρχεται από :

- την U3100 (μονάδα κενού), σε θερμοκρασία περίπου 180 -240 °C, μέσω της LV-31004
- την U2050 μέσω της LV-39068
- την δεξαμενή μέσω της LIC-39001

Με ήπια θερμική πυρόλυση παράγονται τα εξής προϊόντα:

- Υπόλειμμα ιξωδόλυσης (Visbroken residue)
- Ντίζελ Ιξωδόλυσης (Visbroken Gasoil)
- Νάφθα ιξωδόλυσης (Visbroken Naptha)
- Υγράεριο (LPG)
- Ελαφριά αέρια μονάδας(κυρίως C1 και C2)(Off Gas)

, επιπλέον προϊόν της αντίδρασης είναι το κωκ (Coke).

3.1.2.Αναλυτικότερη περιγραφή της διεργασίας

Η τροφοδοσία στην μονάδα είναι συνήθως υπόλειμμα απόσταξης υπό κενό (Vacuum Residue)από αργά πετρέλαια της Ρωσσίας και της Μέσης Ανατολής. Αφού θερμανθεί η τροφοδοσία από το θερμό προϊόν πυθμένα του κυρίου πύργου Απόσταξης περνάει από τον φούρνο της μονάδας, όπου θερμαίνεται και αρχίζει η διεργασία της πυρόλυσης. Το προϊόν εξόδου του φούρνου μπαίνει στον soaker, όπου παραμένει για επαρκή χρόνο για να γίνει το περισσότερο μέρος της πυρόλυσης εκεί. Εδώ, πρακτικά τελειώνει η πυρόλυση και σαν έξοδο λαμβάνονται τα παραπάνω προϊόντα. Το μίγμα προϊόντων οδηγείται στον κύριο πύργο απόσταξης για να γίνει ο διαχωρισμός στα προϊόντα V.Naptha και ελαφρότερα, V.Gasoil και προϊόν πυθμένα. Η αντίδραση πρακτικά σταματάει στην στήλη αφού η έξοδος του Soaker ψύχεται γρήγορα από το V.Residue από τον πυθμένα του πύργου που έχει προηγουμένως ψυχθεί.

Το V.Residue απογυμνώνεται από τα ελαφρά συστατικά χρησιμοποιώντας υπέρθερμο ατμό στο τμήμα πυθμένα του πύργου από σταξης και ψύχεται προθερμαίνοντας την τροφοδοσία και παράγοντας ατμό μέσης πίεσης και χαμηλής πίεσης. Αφού αναμιχθεί με διάφορα προϊόντα (ντίζελ κλπ) για μείωση ιξώδους του στο δοχείο ανάμιξης (Fuel Oil Blender), το τελικό προϊόν Fuel Oil στέλνεται στις δεξαμενές.

Ένα ποσό θερμότητας αφαιρείται από τον πύργο απόσταξης χρησιμοποιώντας μία αναρροή που ανακυκλοφορεί. Αυτή η θερμότητα χρησιμοποιείται για παραγωγή ατμού μέσης πίεσης και για θέρμανση του αναβραστήρα του σταθεροποιητή της νάφθας.

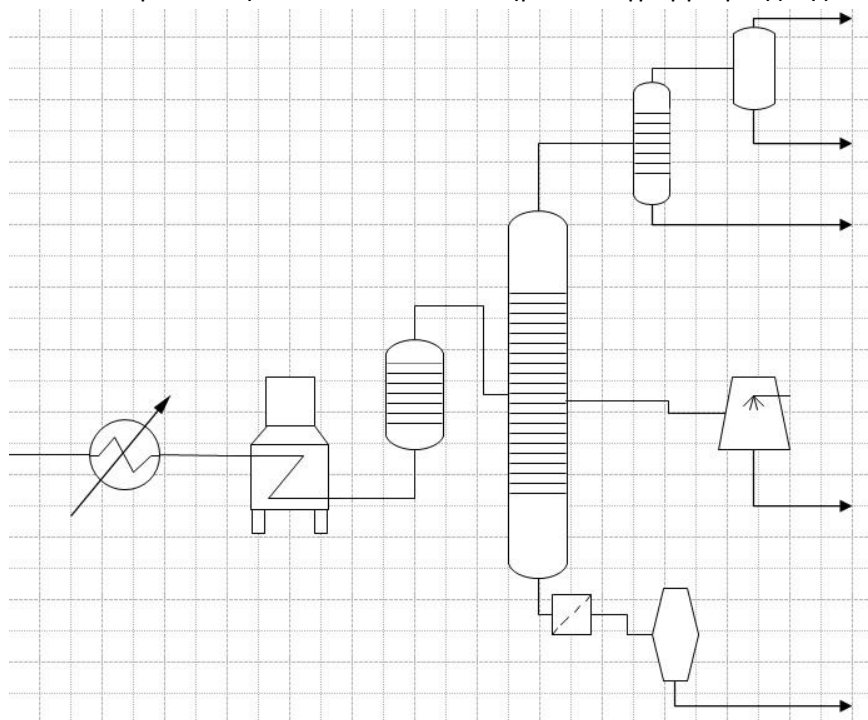
Ένα προϊόν V.Gasoil του πύργου απογυμνώνεται από τα ελαφρά συστατικά του στον απογυμνωτή Gasoil και στέλνεται ή στα όρια της μονάδας ή στο Fuel Oil

Blender. Οι ατμοί κορυφής ψύχονται με νερό που ανακυκλοφορεί προς εμπόδιο της δημιουργίας ψηλών συγκεντρώσεων οξέως (θειϊκού) και συμπυκνώνονται μερικώς για να δημιουργήσουν μία αναρροή που γυρνά πίσω στην κορυφή του πύργου, καθώς και ένα αέριο προϊόν.

Μετά την μερική συμπύκνωση, οι ατμοί κορυφής και τα υγρά ξαναέρχονται σε επαφή σε υψηλότερη πίεση για να βελτιωθεί η παραγωγή βενζίνης(V.Naptha). Το αέριο από το σύστημα αυτό στέλνεται στα όρια της μονάδας ενώ το υγρό στέλνεται στον σταθεροποιητή της νάφθας για να απομακρυνθεί από αυτό το LPG.

Στο παράρτημα, επισυνάπτονται τα λεπτομερή σχέδια οργάνων της μονάδας U3900 και δίνεται επιπλέον και μία περιγραφή που περιέχει αναλυτικά τα μετρητικά όργανα και την πορεία του ρεύματος τροφοδοσίας κατά μήκος της μονάδας.

Παρακάτω φαίνεται ένα απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας:



Εικόνα 2.1.Απλοποιημένο διάγραμμα ροής της διεργασίας

3.1.3Χαρακτηριστικά λειτουργίας Μονάδας

Η θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου κυμαίνεται από 445 έως 460 °C και η πίεση στην έξοδο του αντιδραστήρα από 7.5 έως 12 kg/cm². Η μονάδα παρουσιάζει αρκετά προβλήματα, μεγαλύτερης ή και μικρότερης βαρύτητας. Χαρακτηριστικό της αποτελεί η, συχνότερη από τις υπόλοιπες μονάδες, διακοπή λειτουργίας της(Shutdown). Η μονάδα διακόπτει τη λειτουργία της περίπου κάθε 6-7 μήνες προς συντήρηση και απομάκρυνση των αποθέσεων κωκ στα διάφορα σημεία του εξοπλισμού της(εναλλάκτες, soaker, κύρια αποστακτική στήλη και φούρνος). Δείγματα επικείμενης διακοπής μπορεί να είναι η μειωμένη ροή στα πάσσα του φούρνου, πλημμυρισμός στους δίσκους της αποστακτικής (N3901) ή η μείωση ικανότητας εναλλαγής στους εναλλάκτες τροφοδοσίας. Η διάρκεια λειτουργίας φαίνεται να εξαρτάται κυρίως από την ένταση των αντιδράσεων πυρόλυσης όσο και από την ποιότητα τροφοδοσίας. Ωστόσο, δεν είναι γνωστό τι και πώς επηρεάζει ακριβώς την λειτουργία της μονάδας και άρα την εναπόθεση κωκ και την απόδοσή της. Οι

ενδείξεις, καθώς και οι διαθέσιμες μετρήσεις σχετικά με το τι γίνεται στην μονάδα ποσοτικά (μετατροπή, ποιότητα τροφοδοσίας και προϊόντα) είναι περιορισμένες. Παρόλα τα προβλήματα που υπάρχουν στην μονάδα, λόγω της φύσης της διεργασίας, η οικονομικότητα της είναι η δεύτερη σε όλο το διυλιστήριο του Ασπροπύργου. Ενδεικτικά (παράρτημα αποτίμησης κύκλου λειτουργίας μονάδας U3900 ΕΛΠΕ) σε έναν κύκλο παράγονται τα παρακάτω μαζικά κλάσματα που φαίνονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1.Μαζικές παραγωγές σε ένα κύκλο λειτουργίας της μονάδας

Έναρξη κύκλου λειτουργίας		30/4/2012	
Λήξη κύκλου λειτουργίας		7/11/2012	
Διάρκεια		191 ημέρες	Συνολικά
Συστατικό	Ογκομετρική τροφοδοσία(m ³ /h)	Μαζική τροφοδοσία (Tn/h)	Μαζικά κλάσματα(%)
Τροφοδοσία(vacuum residue)	147	148.1	-
Visbroken Residue	123	125.4	84.7
Visbroken Gasoil	15	13	8.8
Visbroken Naptha	8.2	6.1	4.1
LPG	0.4	0.2	0.1
Off gas	2.5	3.4	2.3

Η συνήθης ποσότητα κωκ που εξέρχεται από την μονάδα μετά το shutdown σε μία περίοδο run ανέρχεται στους 80 με 100 τόνους (Tn). Αυτό καθιστά την ποσότητα αυτή αρκετά μικρή συγκριτικά με τα υπόλοιπα προϊόντα στην διάρκεια λειτουργίας ανάμεσα στα Shutdown. Αναφορικά με την κερδοφορία της μονάδας τα ετήσια κέρδη της ανέρχονται σε 91.2 εκ. € !

3.2.Ζητήματα της Βιομηχανίας

Συζητώντας τόσο με το προσωπικό, όσο και με τους υπεύθυνους μηχανικούς δημιουργήθηκαν συγκεκριμένα αιτήματα σχετικά με το τι θα ήταν σημαντικό βιομηχανικά να διερευνηθεί για την συγκεκριμένη διεργασία. Συνοψίζοντας λοιπόν όλες τις απόψεις και σκέψεις, θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον:

1. να μπορεί να χαρακτηριστεί η τροφοδοσία της μονάδας και να διαπιστωθεί αν κάποια από τις παραμέτρους που ήδη μετριοούνται επηρεάζει κάπως την λειτουργία της
2. να προβλεφθεί η απόδοση σε κάθε προϊόν(συμπεριλαμβανομένου του κωκ), αντλώντας άμεσα βιομηχανικά δεδομένα από λειτουργικές παραμέτρους, που ήδη μετρούνται στο διυλιστήριο.
3. να δημιουργηθεί κάποιο είδος εμπειρικού κανόνα για το πως θα λειτουργεί η μονάδα ανάλογα με τους στόχους της βιομηχανίας.

Με τα παραπάνω, θα μπορούσε να οριστεί η συμπεριφορά της μονάδας χρησιμοποιώντας απλά δεδομένα και όχι προϊόντα πειραματικών μετρήσεων, που απαιτούν χρόνο και χρήμα στο διυλιστηριακό πεδίο. Εν ολίγοις, θα παραγόταν κάτι ενδιαφέρον και πρωτότυπο (όχι τόσο ερευνητικά), αλλά κυρίως βιομηχανικά.

Κεφάλαιο 4^ο

Επεξεργασία Δεδομένων



4.1.Διόρθωση δεδομένων

4.1.1.Γενικά

Τις περισσότερες φορές σε βιομηχανικό επίπεδο, οι μετρήσεις που λαμβάνονται από τα διάφορα όργανα δεν είναι ιδιαίτερα ακριβείς. Πολλές φορές κάποια βλάβη σε οποιοδήποτε σημείο οδηγεί σε λανθασμένη τιμή σε οποιοδήποτε όργανο και τελικά σε λάθος δεδομένο. Έτσι, λαμβάνοντας από το διυλιστήριο έναν τεράστιο όγκο δεδομένων άτακτων μεταξύ τους (όχι ευθυγραμμισμένα σε ίδια ημερομηνία και ώρα) για μία περίοδο 12 ετών ή 20 runs, υπήρχαν κάποια βήματα που έπρεπε να γίνουν, έτσι ώστε τα δεδομένα να είναι αρχικά τακτοποιημένα και κατόπιν εντός «σωστών» ορίων. Έπρεπε, εν ολίγοις, αυτή η βάση δεδομένων να επεξεργαστεί και να διορθωθεί όσο ήταν αυτό δυνατό, ώστε οποιοδήποτε αποτέλεσμα από αυτά τα δεδομένα να ήταν όσο το δυνατόν σωστότερο.

Δόθηκαν, λοιπόν, συγκεκριμένα εμπειρικά δεδομένα σχετικά με τα σωστά εύρη τιμών, που θα έπρεπε να παρατηρηθούν σε κάθε δεδομένο. Παρακάτω φαίνονται συνοπτικά οι οδηγίες, που δόθηκαν από τους υπεύθυνους της μονάδας, σχετικά με το ποιά δεδομένα έπρεπε να είναι εκτός λόγω λανθασμένη τιμής :

Πίνακας 4.1.Επιθυμητά εύρη τιμών των παραμέτρων

Μέγεθος	Εύρος ή περιορισμός
Άμεσα λειτουργικά δεδομένα	
Πίεση εξόδου Soaker(σε kg/cm ²)	>7.5
Θερμοκρασιακή διαφορά Soaker(°C)	15-35
Viscosity Feed(cSt 100°C)	>1500
Feed (FR39001 σε m ³ /h)	>90
Υπολογισμένα δεδομένα	
Κλάσμα μάζας συνολικού υπολείματος μονάδας (wt%)	>80
Κλάσμα μάζας παραγόμενου VBR(wt%)	<85
Κλάσμα μάζας παραγόμενου VGasoil(wt%)	<10
Κλάσμα μάζας παραγόμενου VOffGas(wt%)	<4
Κλάσμα μάζας παραγόμενου VNaptha(wt%)	<7

Εκτός των παραπάνω, εξαιτίας της παραδοχής που έγινε σχετικά με το αμετάτρεπτο Residue, που περιέχεται στο κλάσμα VBR που λαμβάνεται ως μέτρηση στο διυλιστήριο, σαν δεδομένα μπορούσαν να ληφθούν μόνο οι ημερομηνίες εκείνες που πληρούσαν όλα τα παραπάνω χαρακτηριστικά, αλλά παράλληλα είχαν μέτρηση ιξώδους τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο.

Επιπλέον, όταν έγινε ο χαρακτηρισμός της τροφοδοσίας βάση του αριθμού FR5, της περιεκτικότητας σε νάτριο και της περιεκτικότητας σε θείο, έπρεπε να ληφθούν από τα ήδη επεξεργασμένα δεδομένα μόνο εκείνες οι ημερομηνίες, στις

οποίες υπήρχαν δεδομένα του κάθε παράγοντα χαρακτηρισμού τροφοδοσίας. Συνοπτικά, η πορεία επεξεργασίας των δεδομένων ήταν η εξής:

1. Αντιστοίχιση των ημερομηνιών και των δεδομένων, έτσι ώστε να υπάρχει μοναδική ημερομηνία, που θα περιείχε όλα τα δεδομένα της και όχι άτακτα ημερομηνίες με δεδομένα.
2. Καθαρισμός των σφαλμάτων στα δεδομένα.
3. Διόρθωση δεδομένων πυκνοτήτων και κατόπιν ροών (ογκομετρικών).
4. Κλείσιμο ισοζυγίων μονάδας
5. Διαχωρισμός σε περιοχές ιξώδους έτσι ώστε να γίνουν οι σωστοί υπολογισμοί των μαζικών κλασμάτων στην έξοδο του αντιδραστήρα
6. Μετά τους υπολογισμούς αντιστοίχιση των ημερομηνιών και δημιουργία δεδομένων που περιείχαν και τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας μαζί στις αντίστοιχες ημερομηνίες.

Παρακάτω περιγράφονται αναλυτικότερα πως πραγματοποιήθηκαν τα βήματα αυτά.

4.2. Αντιστοίχιση των ημερομηνιών και των δεδομένων.

Τα δεδομένα που δόθηκαν από το διυλιστήριο στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής προς ανάλυση χωρίζονταν:

- Λειτουργικά δεδομένα(αυτά δηλαδή, που λαμβάνονται άμεσα από τα μετρητικά όργανα της μονάδας)
- Δεδομένα από μετρήσεις του εργαστηρίου των ΕΛΠΕ(οι οποίες είχαν συγκεκριμένες ημερομηνίες, όχι απαραίτητα ίδιες με τα λειτουργικά δεδομένα παραπάνω)

Προφανώς, για να γίνει η οποιαδήποτε επεξεργασία αυτών των δεδομένων έπρεπε να είναι τακτοποιημένα με μία ημερομηνία (π.χ αριστερά), στην οποία θα άνηκε κάθε δεδομένο δεξιά της.

Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα επεξεργασίας βάσεων δεδομένων, Oracle Xe. Τα αρχικά Excel φορτώθηκαν με τον sql loader της Oracle σε έναν πίνακα που περιείχε(περίπου) όσες στήλες είχαν όλα τα δεδομένα. Στο παράρτημα, που επισυνάπτεται (κώδικας sql), φαίνεται ο τρόπος και ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία της βάσης. Σαν αποτέλεσμα τα δεδομένα, ευθυγραμίστηκαν στις μοναδικές ημερομηνίες όπου υπήρχε δεδομένο ιξώδους τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο, διατηρώντας τον χαρακτηρισμό του run, που άνηκε το κάθε δεδομένο.

Στην συνέχεια με την βοήθεια του sorting του Microsoft Office Excel 2010, χωρισθήκαν τα δεδομένα και πάλι ανά run.

4.3.Καθαρισμός δεδομένων

Ο καθαρισμός των τακτοποιημένων, πλέον, δεδομένων έγινε εύκολα μέσω του sorting του Microsoft Office Excel 2010.

4.4. Διόρθωση δεδομένων και κλείσιμο ισοζυγίων μάζας της μονάδας

Στην μονάδα ιξωδόλυσης τα δεδομένα ροών δίνονται στις θερμοκρασίες των οργάνων, επομένως οι ογκομετρικές παροχές που δίνονται σαν δεδομένο από την βιομηχανία απαιτούν μεταφορά στις συνθήκες λειτουργίας του soaker. Παρακάτω (πίνακας 1) δίνονται οι μέσες θερμοκρασίες λειτουργίας κάθε οργάνου που σχετίζεται με τα δεδομένα ροών:

Πίνακας 4.2. Μέσες θερμοκρασίες ροομέτρων.

Συστατικό	Τροφοδοσία Vacuum Residue	Ογκομετρική παροχή Visbroken residue	Ογκομετρική παροχή Gasoil	Ογκομετρική παροχή Naptha	Ογκομετρική παροχή LPG	Ογκομετρική παροχή Off Gas
Μετρητικό Όργανο	FR39001.PV	FR39076.PV	FRC39056.PV	FRC39066.PV	FR39069.PV	FR39068.PV
Μέση Θερμοκρασία λειτουργίας οργάνου (°C)	184	177	226	143	28	35

Αρχικά, λοιπόν, πρέπει να υπολογισθούν οι πυκνότητες στις συνθήκες μέτρησης. Σαν δεδομένο δίνεται η πυκνότητα που μετρείται στους 15 °C (60 °F) και ο πίνακας θερμοκρασιών του κάθε οργάνου.

Χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω εμπειρική σχέση για διόρθωση ροομέτρων με σκοπό την βελτίωση των ισοζυγίων μάζας (Fisher(1989), Yawas et al(1991)):

$$SG_m = 1.29 + \frac{SG_r - 1.29}{T_r + 737} (T_m + 737) \quad (1)$$

, όπου SG_m , το ειδικό βάρος στην θερμοκρασία μέτρησης, SG_r , το ειδικό βάρος στην θερμοκρασία αναφοράς, T_m , η θερμοκρασία μέτρησης σε Kelvin, T_r , η θερμοκρασία αναφοράς σε °C.

Ενδεικτικά φαίνονται παρακάτω (πίνακας 2) οι μέσες τιμές πυκνοτήτων που προκύπτουν για τα vacuum residue(feed), visbroken residue, gasoil, naptha. Στον πίνακα 2 εμπεριέχονται και οι χρησιμοποιούμενες πυκνότητες για το LPG και Off Gas, δεδομένων των τιμών που δίνονται από το Aspen για αυτά στις συνθήκες μέτρησεων.

Πίνακας 4.3. Μέσες πυκνότητες προϊόντων και τροφοδοσίας.

Μονάδες μέτρησης	d_{feed}	d_{vbr}	d_{gasoil}	d_{naptha}	d_{LPG}	d_{FG}
gr/ml	0,960	0,978	0,778	0,677	0,541	0,406

Από αυτές τις πυκνότητες μπορεί να υπολογισθεί η μαζική ροή του κάθε ψευδοσυστατικού και έτσι να ελεγχθεί κατά πόσο κλείνει το ισοζύγιο μάζας. Παρακάτω, δίνεται ενδεικτικά ένα μέσο ισοζύγιο μάζας για το run1.

Πίνακας 4.4. Μέσο (αναγμένο ανά ώρα) ισοζύγιο μάζας μονάδας εξωδόλυσης

Συστατικά	Μαζικές Ροές	Συνολικά
Τροφοδοσία		137, 013
Vacuum residue(tn/h)	136, 563	
Water(tn/h)	0, 450	
Έξοδος		137, 851
Vbr(tn/h)	116, 892	
Gasoil(tn/h)	11, 504	
Naptha(tn/h)	6, 111	
LPG(tn/h)	0, 221	
Off Gas(tn/h)	3, 123	
Διαφορά (%)		<+1%

Από τον πίνακα φαίνεται ότι το ισοζύγιο κλείνει με πολύ μικρές απώλειες απόλυτα λογικές για την φύση των δεδομένων, επομένως οι ροές είναι πλέον διορθωμένες και έτσι οι υπολογισμοί στη συνέχεια στηρίζονται σε πιο «σωστά» δεδομένα.

Κατόπιν, μέσω του Aspen Plus 7.3.2(βλέπε παράρτημα), υπολογίσθηκαν οι πυκνότητες του κάθε ρεύματος (ψευδοπροϊόντος ή ψευδοαντιδρόντος) στις μέσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του soaker σε κάθε run(κορυφής και βάσης αντίστοιχα) χρησιμοποιώντας σαν θερμοδυναμικό μοντέλο την SRK και με δεδομένες τις καμπύλες απόσταξης για τα προϊόντα. Για τον υπολογισμό της πυκνότητας του Vacuum Residue (feed) χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη απόσταξης του VBR δεδομένου ότι είναι αρκετά κοντά σε πυκνότητες τα δύο ψευδοσυστατικά και δεν υπήρχε άλλη διαθέσιμη καμπύλη απόσταξης. Οι μέσες συνθήκες εισόδου του soaker διαφέρουν ανά run αλλά είναι σχετικά παρόμοιες στην διάρκεια του. Έτσι, για παράδειγμα στο run 1 οι μέσες συνθήκες εισόδου είναι $P = 13, 95 \text{ bar}$ και $T = 458 \text{ }^\circ\text{C}$, ενώ για την έξοδο είναι $P = 9, 04 \text{ bar}$ και $T = 427 \text{ }^\circ\text{C}$. Παρακάτω φαίνονται οι υπολογισμένες από το Aspen πυκνότητες σε αυτές τις μέσες συνθήκες (πίνακας 4.5).

Πίνακας 4.5. Υπολογισμένες πυκνότητες στις συνθήκες εξόδου (για τα προϊόντα) και εισόδου για την τροφοδοσία.

Μονάδες μέτρησης	d_{feed}	d_{water}	d_{vbr}	d_{gasoil}	d_{naptha}	d_{LPG}	d_{FG}
gr/ml	0, 85	0, 0033	0, 83	0, 043	0, 017	0, 0077	0, 0048

Από τις παραπάνω πυκνότητες οι ογκομετρικές ροές που προκύπτουν στην βάση και στην κορυφή του soaker υπολογίζονται (ενδεικτικά για τις μέσες μαζικές ροές) και έτσι προκύπτει ο πίνακας 4.6.

Πίνακας 4.6. Υπολογισμένες Ογκομετρικές ροές στις συνθήκες εξόδου(για τα προϊόντα) και εισόδου (για τα αντιδρώντα).

Συστατικά	Ογκομετρικές Ροές
Τροφοδοσία	
Vacuum residue(m^3/h)	161, 532
Water(m^3/h)	136, 419
Έξοδος	
Vbr(m^3/h)	141, 207
Gasoil(m^3/h)	267, 736
Naptha(m^3/h)	359, 459
LPG(m^3/h)	28, 749
Off Gas(m^3/h)	650, 673

Με τις υπολογισμένες ογκομετρικές ροές στις συνθήκες λειτουργίας μπορούν να υπολογισθούν εύκολα οι επιφανειακές ταχύτητες που χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό του hold up του αντιδραστήρα αλλά και ο μέσος χρόνος παραμονής που χρειάστηκε στον υπολογισμό των εκτιμήσεων των κινητικών σταθερών.

4.5. Διαχωρισμός σε περιοχές ιξώδους

Ο διαχωρισμός στις περιοχές ιξώδους με σκοπό να υπολογιστούν τα κλάσματα μάζας του Vacuum Residue και του VBR στην έξοδο του αντιδραστήρα από τα δεδομένα, έγινε με την βοήθεια του sorting του Microsoft Office Excel 2010, αφού πρώτα συγκεντρώθηκαν όλα τα δεδομένα των runs σε ένα φύλλο εργασίας. Με αυτόν τον τρόπο ήταν πιο εύκολη και η διαδικασία διερεύνησης της εξάρτησης των κινητικών σταθερών από την αυξομείωση του ιξώδους.

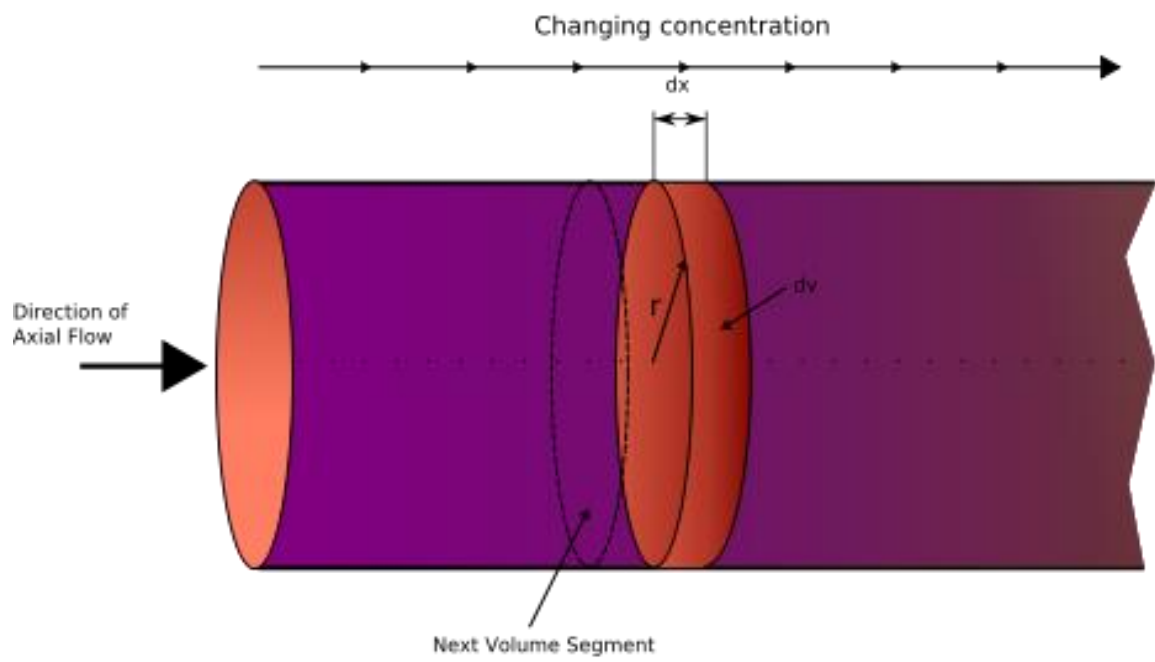
4.6. Αντιστοίχιση των ημερομηνιών με τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας μαζί στις αντίστοιχες ημερομηνίες των ήδη επεξεργασμένων δεδομένων.

Τα επεξεργασμένα δεδομένα, που είχαν χωρισθεί νωρίτερα στις περιοχές ιξώδους προς διερεύνηση, φορτώθηκαν και πάλι στην βάση δεδομένων της oracle ΧΕ, με σκοπό την αντιστοίχιση τους με τις ημερομηνίες των δεδομένων χαρακτηρισμού τροφοδοσίας. Έτσι μπορούσε πλέον, να γίνει διερεύνηση της εξάρτησης των κινητικών σταθερών και από τις διακυμάνσεις των επιπλέον χαρακτηρισμών της τροφοδοσίας (Fr5, Sodium, Sulphur).

(Το παραπάνω φαίνεται αναλυτικά στο παράρτημα, όπου επισυνάπτεται και ο σχετικός κώδικας)

Κεφαலைο 5^ο

Προσομοίωση αντιδραστήρα



5.1.Εισαγωγή

5.1.1.Γενικά για τους αντιδραστήρες συνεχούς έργου εμβολικής ροής

Εμβολική ονομάζεται η πλήρως ανεπτυγμένη τυρβώδης ροή σε έναν αντιδραστήρα κατά την οποία :

- αξονικά (κατά μήκος της ροής δηλαδή) δεν υπάρχει καθόλου ανάμιξη
- ακτινικά (εγκάρσια δηλαδή στη ροή) υπάρχει πλήρης ανάμιξη

Στην συγκεκριμένη περίπτωση , θεωρείται πρακτικά ότι το ρευστό μέσα στον αντιδραστήρα συμπεριφέρεται ως έμβολο, όπου ο κάθε στοιχειώδης όγκος δεν έχει καμία αλληλεπίδραση με αυτούς που ήταν πριν ή μετά από αυτόν και απλώς κινείται κατά μήκος του αντιδραστήρα. Είναι σαν να κόβεται ο αντιδραστήρας σε άπειρες φέτες απειροστά ελάχιστου όγκου (dV).

Για ένα συστατικό A , λοιπόν, σε έναν τέτοιο αντιδραστήρα ισχύει η σχέση:

$$dF_A/dV = \pm r_A \quad (2)$$

όπου F_i είναι η ροή του εκάστοτε συστατικό i σε αριθμός μορίων/χρόνος, V είναι ο όγκος, που γίνεται η αντίδραση και r_i είναι ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του i συστατικού σε αριθμό μορίων/χρόνο και όγκο μίγματος, όπου r_A είναι:

$$r_A = (1/V) * dN_A/dt \quad (3)$$

5.1.2.Μοριακότητα και τάξη μίας αντίδρασης

Η μοριακότητα μίας στοιχειώδους χημικής αντίδρασης είναι ο αριθμός των μορίων που συμμετέχουν σε μία αντίδραση. Έχει βρεθεί ότι παίρνει τιμές 1, 2, 3. Η μοριακότητα αναφέρεται μόνο σε μία στοιχειώδη αντίδραση.

Συχνά βρίσκεται ότι η ταχύτητα μίας αντίδρασης, η οποία περιλαμβάνει συστατικά A, B,...D εκφράζεται από μία σχέση του τύπου:

$$r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d \quad (4)$$

όπου $a+b+c+d=n$, με n την συνολική τάξη της αντίδρασης και a, \dots, d , όχι απαραίτητα τους στοιχειωμετρικούς συντελεστές.

Ετσι, όταν αναφέρουμε ότι μία αντίδραση είναι πρώτης τάξης ως προς το A, εννοούμε ότι στην παραπάνω περίπτωση $a=1$.

Στην περίπτωση μίας στοιχειώδους αντίδρασης ενός συστατικού προς ένα

Εν γένει σε μία αντίδραση 1^{ης} τάξης τύπου $A \rightarrow B$ με σταθερά ρυθμού K_1 , ο ρυθμός της αντίδρασης δίνεται ως:

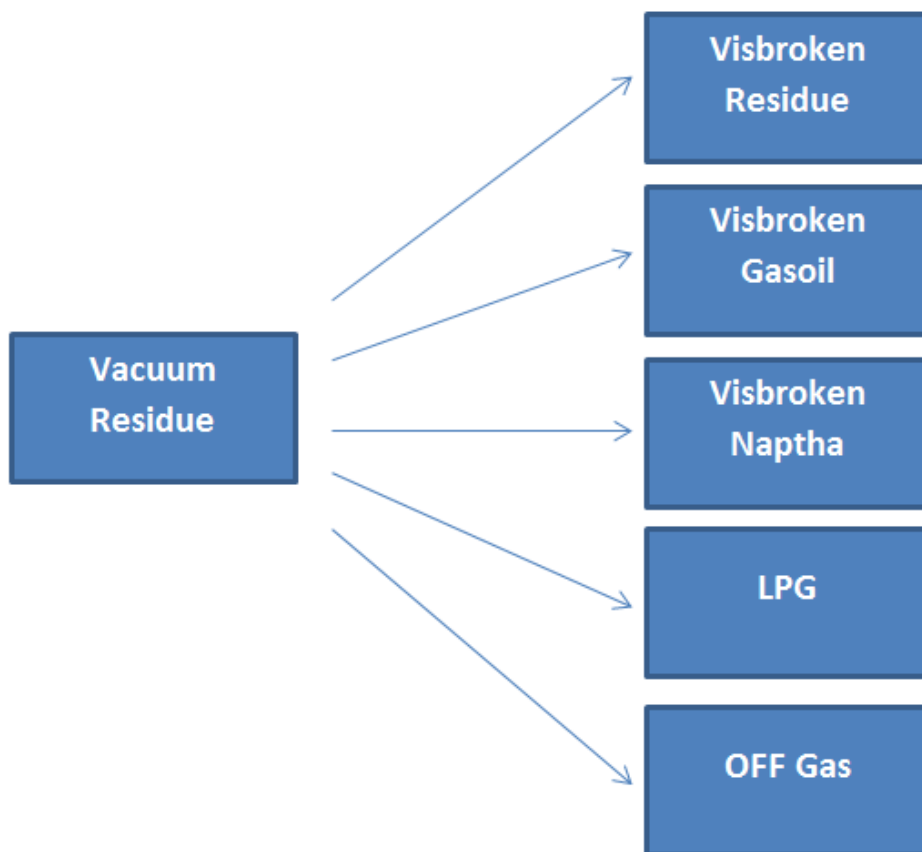
$$r_A = -K_1 * C_A \quad (5)$$

5.2. Παραδοχές για την μονάδα ιξωδόλυσης των ΕΛΠΕ

Η μονάδα ιξωδόλυσης του Διυλιστηρίου Ασπροπύργου περιέχει πολλές επιμέρους μονάδες, όπως περιγράφηκε παραπάνω στην ανάλυση της. Ωστόσο, για να γίνει η προσομοίωση της πρέπει να γίνουν κάποιες παραδοχές. Αυτές είναι οι εξής:

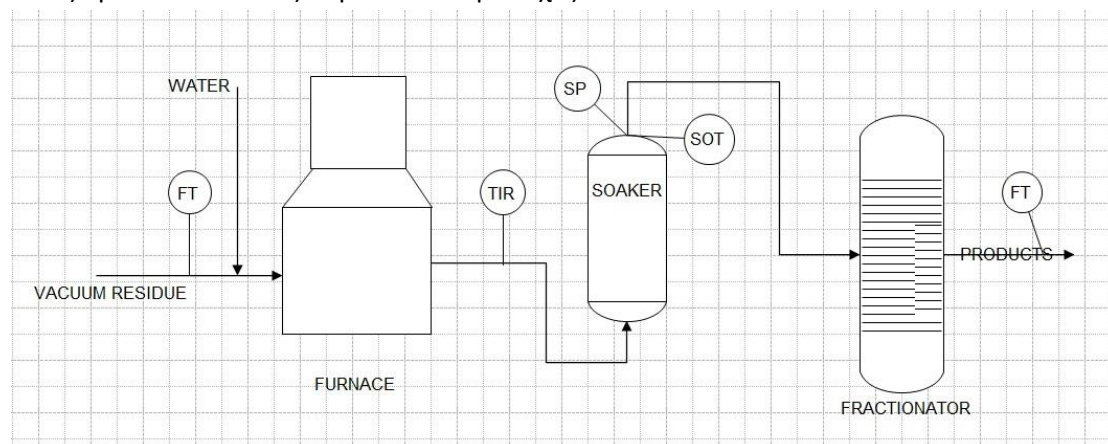
1. Θεωρείται ότι όλη η αντίδραση θερμικής πυρόλυσης λαμβάνει χώρα στο δοχείο παραμονής-Soaker και πουθενά αλλού κατά μήκος της μονάδας.
2. Ο αντιδραστήρας θεωρείται αδιαβατικός εμβολικής ροής (όπως περιγράφεται στο manual σχεδιασμού του, έχει σχεδιαστεί έτσι ώστε να προσομοιώνει εμβολική ροή.)
3. Μίγμα τροφοδοσίας θεωρείται μόνο το Vacuum residue διαφόρων περιοχών ιξώδους.
4. Ψευδοπροϊόντα θεωρούνται τα προϊόντα με τις ιδιότητες, που προκύπτουν από τις καμπύλες απόσταξης, που λαμβάνονται ως δεδομένο για τον προσομοιωτή Aspen Plus 7.3.2, από την ανάλυση της Shell, που έχει γίνει το 2011 στην μονάδα(βλέπε παράρτημα)
5. Η παραγωγή κωκ θεωρείται αμελητέα και έτσι δεν λαμβάνεται στο κινητικό μοντέλο υπόψη καθώς κρίνεται ασήμαντο σαν ποσότητα (<0.1%) σε ένα κύκλο λειτουργίας.
6. Θεωρείται ότι οι κινητικές παραγωγής όλων των προϊόντων ακολουθούν ψευδοπρώτη τάξη, όπως συμπερασματικά φαίνεται να ισχύει από την βιβλιογραφία (βλέπε βιβλιογραφική ανασκόπηση-κινητικές).
7. Το νερό που εισέρχεται μαζί με την τροφοδοσία θεωρείται ότι περιέχεται όλο στο ψευδοπροϊόν OFFGAS.
8. Όλες οι αντιδράσεις γίνονται αποκλειστικά στην υγρή φάση, εκεί δηλαδή που βρίσκεται το αντιδρόν μίγμα Vacuum Residue. Όλα τα προϊόντα εξατμίζονται προς την αέρια φάση, εκτός από το Visbroken Residue. Επομένως, ο αντιδραστήρας θεωρείται δύο φάσεων (αέρια και υγρή)
9. Οι ροές που λαμβάνονται στις εξόδους όλων των προϊόντων στην μονάδα θεωρούνται ροές στην έξοδο του αντιδραστήρα.
10. Θεωρείται ότι μένει κάποια ποσότητα Vacuum Residue αμετάτρεπτη στο μίγμα Visbroken Residue.

Από όλα τα παραπάνω, σε συνδυασμό με την βιβλιογραφική ανασκόπηση που προηγήθηκε, προκύπτει το παρακάτω (εικόνα 5.1) δίκτυο κινητικών αντιδράσεων πρώτης τάξεως που θεωρήθηκε ότι ισχύει για να προσεγγιστεί η κινητική της διεργασίας:



Εικόνα 5.1. Μοντέλο κινητικής ψευδοπρώτης τάξης με 5 ψευδοπροϊόντα

Παρακάτω(εικόνα 5.2) φαίνεται το απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας όπως προκύπτει από τις παραπάνω παραδοχές:



Εικόνα 5.2. Απλοποιημένο διάγραμμα διεργασίας

Έτσι λοιπόν, ως θερμοκρασία εισόδου του αντιδραστήρα λαμβάνεται η θερμοκρασία εξόδου του φούρνου, ενώ ως συνολική ροή τροφοδοσίας λαμβάνεται η ροή νερού και Vacuum Residue που εισέρχεται στον φούρνο. Η θερμοκρασία εξόδου του Soaker, καθώς και η πίεση εξόδου του μετριοούνται επίσης. Σαν ροές προϊόντων λαμβάνονται αυτές που λαμβάνονται αυτές που μετριοούνται σε κάθε

προϊόν ως ροές μετά τον διαχωρισμό τους, ωστόσο, για πιο εύκολη κατανόηση στο μοντέλο μπορεί να γίνει η παραδοχή της μίας αποστακτικής στήλης και ότι μετριοούνται στην έξοδο της οι ροές των προϊόντων. Αυτές θεωρούνται και οι ροές προϊόντων στην έξοδο ακριβώς του αντιδραστήρα, λόγω των παραδοχών που αναφέρθηκαν παραπάνω.

5.3.Ισοζύγια

Ισοζύγιο μάζας

Όπως αναφέρθηκε, η συγκεκριμένη προσομοίωση θα επικεντρωθεί στον όγκο ελέγχου του αντιδραστήρα. Εξαιτίας της φύσεως των αντιδράσεων και των συστατικών (ψευδό-προϊόντων και αντιδρόντων), κρίθηκε απαραίτητος ο υπολογισμός του ισοζυγίου μάζας με μαζικές ροές και όχι με μοριακές, καθώς έτσι αποφεύγεται η γνώση της στοιχειομετρίας της κάθε αντίδρασης, που δεν ήταν γνωστή. Επομένως, παρακάτω φαίνεται το πως καταστρώθηκε το ισοζύγιο μάζας για τον αντιδραστήρα για κάθε i συστατικό που παράγεται κατά μήκος του :

$$\frac{dm_i}{dV_{liquid}} = r_i \quad (6)$$

με μονάδες r_i μάζα *vacuum residue* ανά όγκο συνολικού υγρού μίγματος στην μονάδα του χρόνου.

Αναλύοντας στο παραπάνω την έκφραση του ρυθμού, με μεταβλητή σταθερά ρυθμού (λόγω μη-ισοθερμοκρασιακής λειτουργίας), έτσι ώστε να ταιριάζουν οι μονάδες, δεδομένου ότι η σταθερά ρυθμού έχει μονάδες χρόνος⁻¹ (πολλαπλασιάζεται με την μέση πυκνότητα (ρ_{liquid}) του υγρού στον αντιδραστήρα, δεδομένου ότι δεν υπάρχουν μετρήσεις κατά μήκος του αντιδραστήρα, αλλά μόνο στην είσοδο και έξοδο του) προκύπτει:

$$\frac{dm_i}{dV_{liquid}} = \rho_{liquid} K_i(T) C_{res} \quad (7)$$

όπου C_{res} η συγκέντρωση του *vacuum residue* στο συνολικό υγρό μίγμα (μάζα *vacuum residue*/μάζα συνολικού υγρού)

, αναλύοντας σε όρους μετατροπής προκύπτει:

$$\frac{m_{res.in} dx_i}{dV_{liquid}} = \rho_{liquid} K_i(T) C_{res.in} (1 - x_i) \quad (8)$$

$$\frac{m_{res.in} dx_i}{dV_{liquid}} = \rho_{liquid} K_i(T) \frac{m_{res.in}}{m_{liquid}} (1 - x_i) \quad (9)$$

όπου $m_{liquid} = m_{res.o} (1 - x_{gas})$, όπου $x_{gas} = \sum_2^5 x_i$ και $m_{res.in} = m_{res.o} (1 - x_{tot})$, όπου $x_{gas} = \sum_1^5 x_i$

$$\frac{dx_i}{dV_{liquid}} = \rho_{liquid} K_i(T) \frac{(1-x_i)}{m_{liquid}} \quad (10)$$

αναλύοντας και τον όγκο υγρού σε $V_{liquid} = A_{liquid} z$, όπου A_{liquid} , η επιφάνεια του υγρού και z το ύψος του αντιδραστήρα προκύπτει:

$$\frac{dx_i}{dz} = \rho_{liquid} A_{liquid} K_i(T) \frac{(1-x_i)}{m_{liquid}} \quad (11)$$

και τέλος αναλύοντας την επιφάνεια υγρού σε συνάρτηση του υγρού παρακρατήματος (βλέπε παρακάτω) κατά μήκος του αντιδραστήρα ($\varepsilon_{liquid}(z)$), που υπολογίζεται στο κεφάλαιο του υγρού παρακρατήματος παρακάτω προκύπτει:

$$\frac{dx_i}{dz} = \rho_{liquid} A_{soaker} \varepsilon_{liquid}(z) K_i(T) \frac{(1-x_i)}{m_{liquid}} \quad (12)$$

το οποίο είναι το τελικό ισοζύγιο μάζας για κάθε προϊόν.

5.3.2. Ισοζύγιο ενέργειας

Ο αντιδραστήρας είναι αδιαβατικός, μη ισοθερμοκρασιακός, εμβολικής ροής, επομένως το ισοζύγιο ενέργειας δεδομένου του ρυθμού και του ισοζυγίου μάζας, που περιγράφηκε νωρίτερα είναι:

$$\frac{dT}{dV_{liquid}} = \frac{\sum_1^5 (r_i(x,T) \Delta H_{r_i}) + \sum_2^5 (r_i(x,T) \Delta H_{vapi})}{\sum_1^5 m_i c_{pi}} \quad (13)$$

Λόγω έλλειψης βιβλιογραφικών αναφορών για την ενθαλπία σχηματισμού των προϊόντων υπολογίσθηκε μία εκτίμηση της μέσης ενθαλπίας σχηματισμού ($\overline{\Delta H_r}$) από τα δεδομένα, που ήταν διαθέσιμα (ως αρχική εκτίμηση) και έτσι :

$$\frac{dT}{dV_{liquid}} = \frac{\overline{\Delta H_r} \sum_1^5 (r_i(x,T)) + \sum_2^5 (r_i(x,T) \Delta H_{vapi})}{\sum_1^5 m_i c_{pi}} \quad (14)$$

αναλύοντας με τις εκφράσεις του ρυθμού, που παρουσιάστηκαν παραπάνω προκύπτει:

$$\frac{dT}{dV_{liquid}} = \frac{\overline{\Delta H_r} \sum_1^5 (\rho_{liquid} K_i(T) \frac{m_{res.in}}{m_{liquid}} (1-x_i)) + \sum_2^5 (\rho_{liquid} K_i(T) \frac{m_{res.in}}{m_{liquid}} (1-x_i) \Delta H_{vapi})}{\sum_1^5 m_i c_{pi}} \quad (15)$$

το οποίο με πράξεις γίνεται:

$$\frac{dT}{dV_{liquid}} = \frac{\rho_{liquid} [\overline{\Delta H_r} \sum_1^5 \left(K_i(T) \frac{m_{res.in}}{m_{liquid}} (1-x_i) \right) + \sum_2^5 \left(K_i(T) \frac{m_{res.in}}{m_{liquid}} (1-x_i) \Delta H_{vapi} \right)]}{m_{res.o} \sum_1^5 c_{pi}} \quad (16)$$

$$\frac{dT}{dV_{liquid}} = \frac{\rho_{liquid} [\overline{\Delta H_r} \sum_1^5 \left(K_i(T) \frac{m_{res.in}}{m_{liquid}} (1-x_i) \right) + \sum_2^5 \left(K_i(T) \frac{m_{res.in}}{m_{liquid}} (1-x_i) \Delta H_{vapi} \right)]}{m_{res.o} \bar{c}_p} \quad (17)$$

άρα από τις σχέσεις που αναφέρθηκαν στο ισοζύγιο μάζας γίνεται:

$$\frac{dT}{dV_{liquid}} = \frac{\rho_{liquid} [\overline{\Delta H_r} \sum_1^5 \left(K_i(T) \frac{m_{res.o}(1-x_{tot})}{m_{res.o}(1-x_{gas})} (1-x_i) \right) + \sum_2^5 \left(K_i(T) \frac{m_{res.o}(1-x_{tot})}{m_{res.o}(1-x_{gas})} (1-x_i) \Delta H_{vapi} \right)]}{m_{res.o} \bar{c}_p} \quad (18)$$

στο οποίο αναλύοντας τον όγκο του υγρού μίγματος, όπως στο ισοζύγιο μάζας προκύπτει:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_{liquid} \rho_{liquid} [\overline{\Delta H_r} \sum_1^5 \left(K_i(T) \frac{(1-x_{tot})}{(1-x_{gas})} (1-x_i) \right) + \sum_2^5 \left((T) \frac{(1-x_{tot})}{(1-x_{gas})} (1-x_i) \Delta H_{vapi} \right)]}{m_{res.o} \bar{c}_p} \quad (19)$$

και με αντικατάσταση της έκφρασης του overall liquid hold up κατά μήκος του αντιδραστήρα διαμορφώνεται το τελευταίο ισοζύγιο ενέργειας:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{A_{soaker} \varepsilon_{liquid}(z) \rho_{liquid} [\overline{\Delta H_r} \sum_1^5 \left(K_i(T) \frac{(1-x_{tot})}{(1-x_{gas})} (1-x_i) \right) + \sum_2^5 \left((T) \frac{(1-x_{tot})}{(1-x_{gas})} (1-x_i) \Delta H_{vapi} \right)]}{m_{res.o} \bar{c}_p} \quad (20)$$

5.4. Υπολογισμός εκτιμήσεων για τις κινητικές σταθερές, ενέργειες ενεργοποίησης και ενθαλπίες σχηματισμού

Επιλύοντας το ισοζύγιο μάζας ως προς $K\tau$, όπου τ , είναι ο χρόνος παραμονής του αντιδρόντος υγρού μίγματος στον αντιδραστήρα προκύπτει το εξής:

$$K\tau = \ln \left(\frac{1}{1-x_i} \right) \quad (21)$$

όπου x_i το κλάσμα μάζας του κάθε συστατικού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.

Από τις τιμές του $K\tau$, κατόπιν, υπολογίζεται δίνοντας μία εκτίμηση για τον μέσο χρόνο παραμονής ως εξής:

$$\bar{\tau} = \frac{V_{liquid}}{(Q_{liqin} + Q_{liqout})/2} \quad (22)$$

όπου Q_{liqout} και Q_{liqin} οι πραγματικές ογκομετρικές παροχές στις συνθήκες του αντιδραστήρα, όπως προκύπτουν από τις διορθώσεις των δεδομένων.

Με αυτόν τον τρόπο δίνονται κάποιες αρχικές εκτιμήσεις για τα K σε κάθε ημερομηνία αναφερόμενα στις μέσες θερμοκρασίες της κάθε ημερομηνίας (όπου η μέση θερμοκρασία (T_{mean}) για κάθε ημερομηνία δίνεται από τον τύπο:

$$T_{mean} = \frac{(T_{soakerin} + T_{soakerout})}{2}$$

Σε αυτές τις θερμοκρασίες σχεδιάστηκαν οι καμπύλες $\ln K$ προς $1/T_{mean}$ (με την θερμοκρασία σε Kelvin^{-1} (K^{-1}) με στόχο κάποιες εκτιμήσεις για τις ενέργειες ενεργοποίησης και για τα K_{oi} (σταθερές χρόνου για την αντίδραση σχηματισμού του κάθε προϊόντος) μέσω της εξίσωσης του Arrhenius {Laidler, K. J. (1987), Levine, R.D. (2005)}

Έτσι, αναλυτικότερα, η κινητική σταθερά για μη ισοθερμοκρασιακή λειτουργία δίνεται από την σχέση:

$$K(T) = k_o \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (23)$$

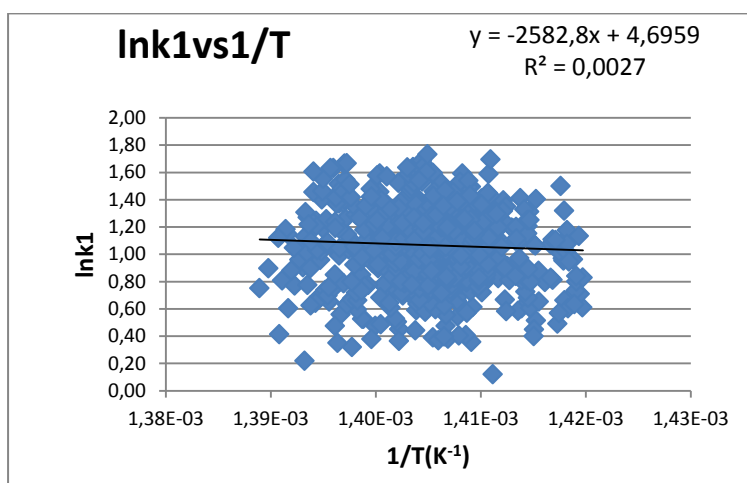
, μονάδες $K(T)$ ίδιες με τις μονάδες k_o και μονάδες ενέργειας ενεργοποίησης ανάλογες με τις μονάδες της κινητικής σταθεράς R .

Αν η παραπάνω εξίσωση λογαριθμιστεί προκύπτει:

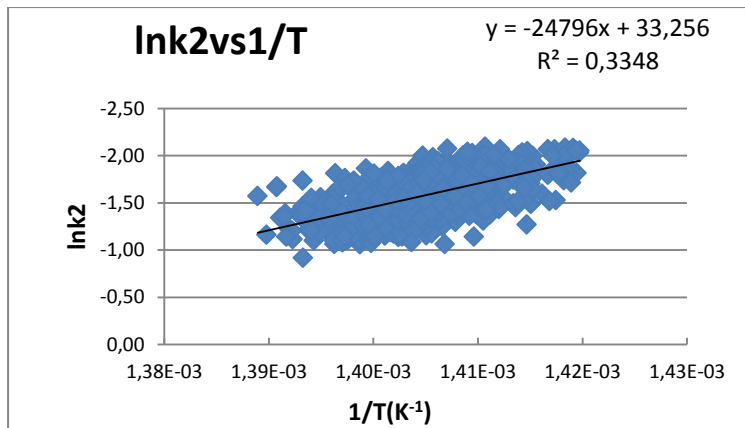
$$\ln(K) = \frac{-E_a}{R} * \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (24)$$

η οποία σχέση είναι γραμμική εξίσωση της μορφής $Y=AX+B$.

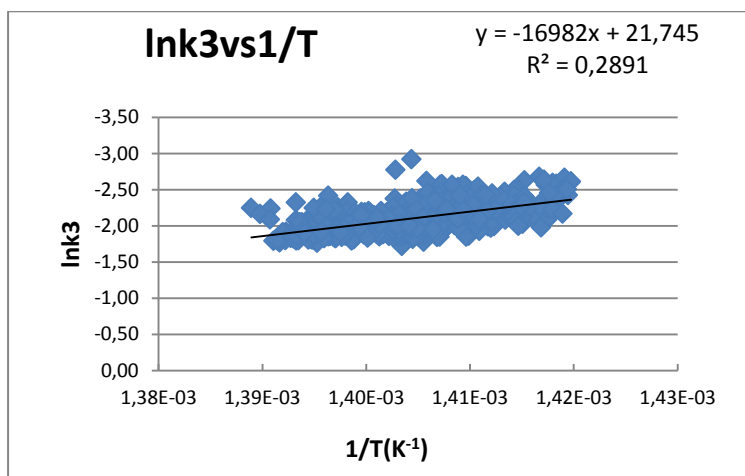
Άρα, προσεγγίζοντας με την βοήθεια του Microsoft Office Excel τις καμπύλες που προκύπτουν με γραμμική εξίσωση, αντιστοιχίζοντας τους όρους $\frac{-E_a}{R}$ με το A, $\frac{1}{T}$ με το X και $\ln k_0$ με το B, προκύπτουν (έχοντας σαν δεδομένο τα 2/3 των δεδομένων, που ήταν διαθέσιμα) τα παρακάτω :



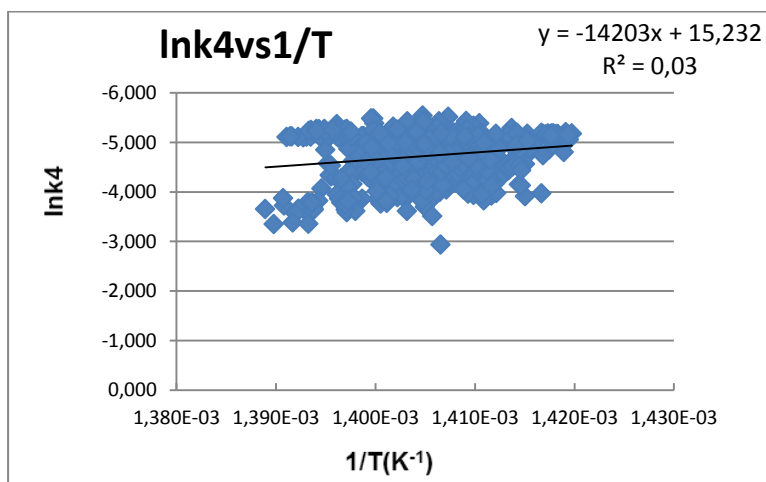
Διάγραμμα 5.1. Καμπύλη Arrhenius για το προϊόν VBR



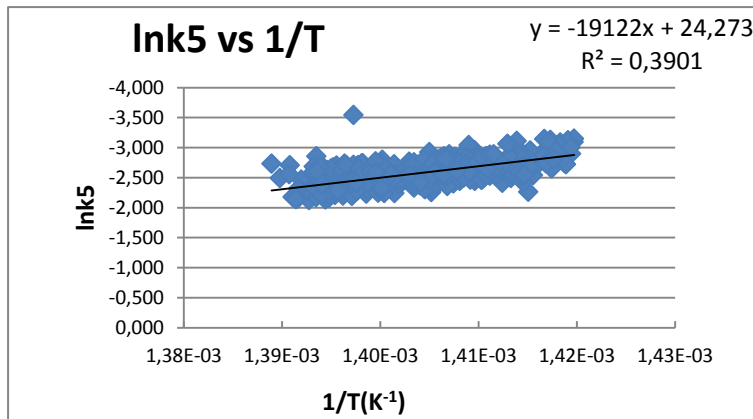
Διάγραμμα 5.2. Καμπύλη Arrhenius για το προϊόν V.Gasoil



Διάγραμμα 5.3. Καμπύλη Arrhenius για το προϊόν V.Nartha



Διάγραμμα 5.4. Καμπύλη Arrhenius για το προϊόν LPG



Διάγραμμα 5.1.Καμπύλη Arrhenius για το προϊόν Off Gas

Έτσι, προκύπτουν οι παρακάτω αρχικές εκτιμήσεις για τις ενέργειες ενεργοποίησης και για τα E/R των δεδομένων(πίνακας αρχικών εκτιμήσεων):

Πίνακας 5.1.Αρχικές εκτιμήσεις Ενέργειας ενεργοποίησης και προεκθετικού παράγοντα k_0

Ψευδοπροϊόν	E/R(Kelvin)	Κο(χρόνος ⁻¹)
VBR(1)	2582, 8	109, 6069
V.Gasoil(2)	24796	2, 77266E+14
V.Naptha(3)	16982	2778008108
LPG(4)	14203	4122622, 302
Off Gas(5)	19122	34804064052

Μετά τον υπολογισμό ενεργειών ενεργοποίησης και του προεκθετικού παράγοντα για κάθε αντίδραση, επόμενο βήμα ήταν η εκτίμηση της ενθαλπίας σχηματισμού των προϊόντων. Επιπλέον, έπρεπε να υπολογισθούν ή να διερευνηθούν στη βιβλιογραφία οι τιμές των ενθαλπιών εξάτμισης του κάθε ψευδοπροϊόντος καθώς και οι ειδικές θερμοχωρητικότητες τους (c_{pi}).

Οι προσεγγίσεις για τις ενθαλπίες εξάτμισης για το κάθε ψευδοπροϊόν, και για τις ειδικές θερμοχωρητικότητες έγιναν με βάση ένα αντιπροσωπευτικό συστατικό του κάθε ψευδοπροϊόντος.

Τα ψευδοπροϊόντα, που εξατμίζονται, βάσει των καμπυλών απόσταξης της Shell, αλλά και βάση της παραδοχής που έγινε στην αρχή, ήταν όλα εκτός από το VBR.

Έτσι, τα συστατικά για τα οποία διερευνήθηκε η βιβλιογραφία {Chase et al(1985), Majer et al(1985), Gurvich et al (1994), Dinsdale(1991), Landolt(1995), Landolt (1961), Janz et al(1979)} σχετικά με τις ενθαλπίες εξάτμισης και τις ειδικές θερμοχωρητικότητες τους ήταν τα εξής :

Πίνακας 5.2.Αντιστοίχιση ψευδοπροϊόντων με τα αντιπροσωπευτικά τους συστατικά

Ψευδοπροϊόν	Αντιπροσωπευτικό Συστατικό
VBR(1)	C16+
V.Gasoil(2)	C16
V.Naptha(3)	C8
LPG(4)	C4
Off Gas(5)	C1

σε ένα εύρος θερμοκρασιών 420-460°C και πίεση σχεδόν 10 bar, που είναι αρκετά αντιπροσωπευτικές συνθήκες για την διεργασία ιξωδόλυσης που μοντελοποιείται.

Οι τιμές που προκύπτουν από τους πίνακες της βιβλιογραφίας δίνουν τις παρακάτω ενθαλπίες εξάτμισης:

Πίνακας 5.3.Εκτιμήσεις Ενθαλπιών Εξάτμισης για τα ψευδοπροϊόντα

Ψευδοπροϊόν	ΔH_{vap} ($\frac{kJ}{kg}$)
V.Gasoil(2)	229
V.Naptha(3)	307
LPG(4)	386
Off Gas(5)	511

Από τα βιβλιογραφικά δεδομένα, επιπλέον, φαίνεται ότι για όλους τους υδρογονάνθρακες μπορεί να υποτεθεί ένα $c_{pi} = 2.2 \text{ kJ}/(\text{Kg } ^\circ\text{C})$.

Με δεδομένα, τις παραπάνω τιμές θερμοχωρητικότητας και τις παραπάνω τιμές ενθαλπιών εξάτμισης προκύπτει μία εκτίμηση για την ενθαλία σχηματισμού με την παρακάτω προσέγγιση.

Δεδομένου, ότι όλη η θερμότητα που δίνεται στον αδιαβατικό αντιδραστήρα ($m_{cr}\Delta T$) απορροφάται είτε προς σπάσιμο των μεγάλων αλυσίδων των υδρογονθράκων προς μικρότερες (ΔH_r), είτε προς εξάτμιση των προϊόντων (ΔH_{vap}), υπολογίσθηκε μία εκτίμηση για την ενθαλία σχηματισμού της αντίδρασης ($\overline{\Delta H_r}$) ως εξής:

$$Q_{in} = \Delta H_r + \Delta H_{vap} \quad (25)$$

στο οποίο το $Q_{in} = m_{reso}c_{pmean}\Delta T$, το $\Delta H_r = \overline{\Delta H_r} * \sum_1^5(r_i(x, T)) = \overline{\Delta H_r} * \sum_1^5 x_{iout}$ και $\Delta H_{vap} = \overline{\Delta H_r} * \sum_1^5(r_i(x, T)) = \sum_2^5 \Delta H_{vap_i} * \sum_2^5 x_{iout}$

,άρα τελικά:

$$\overline{\Delta H_r} = \frac{m_{reso}c_{pmean}\Delta T - \sum_2^5 \Delta H_{vap_i} * \sum_2^5 x_{iout}}{\sum_1^5 x_{iout}} \quad (26)$$

με μονάδες ενθαλπίας kJ/kg

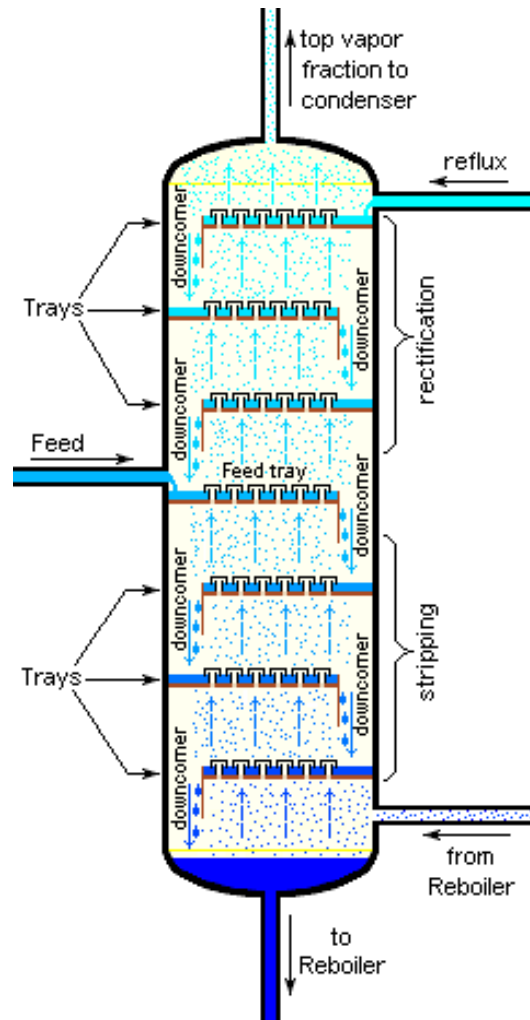
Από την παραπάνω σχέση προέκυψε η αρχική εκτίμηση :

$$\overline{\Delta H_r} \cong -40 \text{kJ/kg}$$

Με τις παραπάνω εκτιμήσεις και τα ισοζύγια έτοιμα σε μορφή διαφορικών όλων ως προς dz όπως επιβάλλει η μέθοδος Runge –Kutta(περιγράφεται παρακάτω), που χρησιμοποιήθηκε, τα ισοζύγια μάζας μπορούσαν, πλέον, να επιλυθούν.

Κεφάλαιο 6^ο

Υπολογισμός αέριου και υγρού παρακρατήματος



6.1.Εισαγωγή

Μετά τον υπολογισμό των μετατροπών για το κάθε προϊόν, επόμενο βήμα για τον υπολογισμό των κινητικών σταθερών (K) των αντιδράσεων ψευδοπρώτης τάξης, που έχουμε υποθέσει (παρατίθενται στον πίνακα 6.1), ότι συμβαίνουν στο δοχείο παραμονής (soaker) είναι ο υπολογισμός του χρόνου παραμονής. Στο soaker ως τροφοδοσία έχουμε υπόλειμμα απόσταξης υπό κενό καθώς και απεσταγμένο νερό που προστίθεται στις σωληνώσεις του φούρνου. Οι συνθήκες εξόδου του soaker είναι πίεση της τάξης 8-12 bar και θερμοκρασία 420-435 °C ενώ η θερμοκρασία εισόδου κυμαίνεται από 445 έως 465 °C. Έτσι, το νερό που εισέρχεται στην μονάδα βρίσκεται σε κατάσταση υπέρθερμου ατμού. Επιπλέον, κατά μήκος του αντιδραστήρα παράγονται σε αέρια φάση Off Gas, LPG, Naptha, Gasoil. Ως αποτέλεσμα, το δοχείο του soaker μπορεί να προσομοιωθεί ως πύργος φυσαλίδων με δίσκους στον οποίο συμβαίνει αντίδραση στην υγρή φάση. Ο αντιδραστήρας περιέχει εκτός από το υγρό αντιδρών μίγμα και αέριο τόσο στην είσοδο του, κατά μήκος του αλλά και στην έξοδο του. Έτσι, το πρόβλημα του υπολογισμού του χρόνου παραμονής, αρχικά μετατίθεται στο πρόβλημα υπολογισμού του αέριου και υγρού παρακρατήματος (gas and liquid hold up), του ποσοστού που αντιστοιχεί στο αέριο και στο υγρό, δηλαδή, από την επιφάνεια που σαρώνεται κατά μήκος του soaker. Με αυτόν τον τρόπο, θα μπορεί να υπολογιστεί ο όγκος στον οποίο γίνεται συνολικά η αντίδραση στον soaker.

Το αέριο παρακράτημα (gas hold up) είναι το ποσοστό κενού όγκου, από το οποίο διέρχεται το αέριο σε έναν αντιδραστήρα. Ορίζεται ως:

$$H_g = \frac{V_g}{V_{\text{κενό}}} = 1 - H_l \quad (27)$$

Πίνακας 6.1. Αντιδράσεις στο δοχείο παραμονής Soaker

Παραγωγή Off gas	$Vacuum\ residue \xrightarrow{k_1} Off\ gas$
Παραγωγή Lpg	$Vacuum\ residue \xrightarrow{k_2} Lpg$
Παραγωγή Naptha	$Vacuum\ residue \xrightarrow{k_3} Naptha$
Παραγωγή Gasoil	$Vacuum\ residue \xrightarrow{k_4} Gasoil$
Παραγωγή visbroken residue	$Vacuum\ residue \xrightarrow{k_5} VbR$

Ο αντιδραστήρας θερμικής πυρόλυσης, ο οποίος προσομοιώνεται έχει 12 μέτρα ύψος, 2, 3 μέτρα εσωτερική διάμετρο και 10 δίσκους. Στον Πίνακα 2 δίνονται συνοπτικά δεδομένα σχετικά με τις διαστάσεις του. Για περισσότερα μηχανολογικού ενδιαφέροντος δεδομένα επισυνάπτεται το παράρτημα με τα μηχανολογικά σχέδια της μονάδος στο τέλος της διπλωματικής.

Πίνακας 6.2. Διαστασιολογικά δεδομένα Soaker

$d_o = \text{διάμετρος τρυπών δίσκων σε cm}$	6
$d_{soaker} = \text{διάμετρος soaker σε m}$	2, 3
$h_{soaker} = \text{ύψος soaker σε m}$	12
Αριθμός τρυπών ανά δίσκο	
Τύπος 1(section F-F, δίσκοι 1, 2, 3)	276
Τύπος 2(section E-E, δίσκοι 4, 5, 6)	326
Τύπος 3(section D-D, δίσκοι 7, 8, 9, 10)	342

Αρχικά, πρέπει να υπολογιστούν οι ακριβείς συνθήκες πίεσης της εισόδου, δεδομένου ότι το μετρητικό όργανο δίνει πιέσεις του αντιδραστήρα στην έξοδο(κορυφή του soaker). Έτσι, πρέπει να υπολογιστεί η διαφορά πίεσης είσοδου – εξόδου. Η πίεση στην βάση επηρεάζεται τόσο εξαιτίας της υδροστατικής πίεσης που ασκεί το αντιδρούν μίγμα προς τα κάτω όσο και εξαιτίας της ύπαρξης δίσκων που εμποδίζουν υδραυλικά την ροή προς την έξοδο. Η εκτίμηση της υδροστατικής πίεσης στην βάση υπολογίσθηκε από τον τύπο:

$$P_{υδρ} = d * g * h \quad (28)$$

, με πυκνότητα $d = 400 - 500 \text{ kg/m}^3$, την μέση υπολογισμένη από τις μέσες ροές προϊόντων στην έξοδο του soaker, στις μέσες συνθήκες εξόδου ($P=9 \text{ bar}$, $T= 430 \text{ }^\circ\text{C}$), $g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$ και h η απόσταση εισόδου εξόδου σε m. Στο πρόγραμμα προσομοίωσης Aspen Plus χρησιμοποιήθηκαν οι καμπύλες απόσταξης του κάθε προϊόντος, που δίνονται από την μελέτη που έχει γίνει στον Ασπρόπυργο από την Shell}. Η υδροστατική πίεση που προκύπτει είναι:

$$P_{υδρ} = 3.9 \text{ bar}$$

Για τον υπολογισμό πτώσης πίεσης σε δίσκους με ανοικτές τρύπες προτείνεται{Kister (1990), Strigle (1994)} η χρήση της σχέσης:

$$\Delta P_{tray} = k * d_o * d_{mix} \quad (29)$$

με $k= 0, 0065-0, 009$, d_o , η διάμετρος των τρυπών σε inches και d_{mix} , η πυκνότητα του μίγματος στις συνθήκες σε kg/l.

Δεδομένου ότι η πυκνότητα δεν είναι σταθερή κατά μήκος του Soaker λήφθηκε ως μέση τιμή πυκνότητας το ημίθροισμα της πυκνότητας του μίγματος εισόδου και εξόδου, το οποίο προκύπτει ίσο κατά μέσο όρο με $0, 4 \text{ kg/l}$, ενώ σαν k επιλέχθηκε η τιμή $0, 009$.

Η συνολική διαφορά πίεσης των 10 δίσκων προκύπτει ίση με:

$$\Delta P_{trays} = 1.4 \text{ bar}$$

Έτσι, συνολικά η διαφορά πίεσης βάσης –κορυφής προκύπτει ίση περόπου με 5 bar κατά μέσο όρο. Επομένως, η πίεση στη βάση του soaker είναι ίση με 14 bar κατά μέσο όρο.

Μία λύση που προτείνεται από την βιβλιογραφία[2] είναι ο υπολογισμός του gas hold up με την βοήθεια του Aspen Plus με την χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου RK-Soave για τον μαθηματικό υπολογισμό της ισορροπίας στους δίσκους του soaker. Διαγράμματα σχετικά με τις πραγματικές ταχύτητες αέριου και υγρού κατά μήκος παρόμοιου αντιδραστήρα (9 δίσκους, 14 μέτρα ύψος, 2 μέτρα εσωτερική διάμετρο) δίνονται στην βιβλιογραφία [3] σε μία προσομοίωση τόσο σε δύο όσο και σε τρεις διαστάσεις με στόχο την βελτιστοποίηση σχεδιασμού του soaker, με σκοπό την αύξηση της ομοιομορφίας των ταχυτήτων της υγρής και της αέριας φάσης κατά μήκος του soaker με την επιλογή δύο παραμέτρων (της διαμέτρου και του αριθμού των τρυπών των δίσκων).

Σαν αρχική προσέγγιση, υποθέτουμε ότι δεν γίνεται αντίδραση στον αντιδραστήρα, με στόχο τον υπολογισμό αρχικών συνθηκών στην βάση του αντιδραστήρα για το αέριο και υγρό hold up. Έτσι, πρακτικά ο αντιδραστήρας μας θεωρείται πύργος φυσαλίδων. Ως είσοδος λαμβάνεται το residue από την απόσταξη υπό κενό. Έτσι, πρώτα μετατρέπεται η δεδομένη ογκομετρική παροχή του νερού στους 20 °C σε ογκομετρική παροχή υπέρθερμου ατμού (ο οποίος είναι το αέριο στην είσοδο) σε ένα εύρος θερμοκρασιών από 445 °C έως 465 °C και από πίεση 9 bar έως 14 bar, ανάλογα με τις συνθήκες λειτουργίας του soaker στην είσοδο. Δεδομένου ότι η μάζα νερού που εισέρχεται στον αντιδραστήρα δεν αλλάζει :

$$m_1 = m_2 \quad (30)$$

όπου m_i = η μάζα σε kg του κάθε i ρεύματος

με την βοήθεια των πινάκων υπέρθερμου ατμού από το βιβλίο του Α.Θ.Παπαϊωάννου (2005) υπολογίζονται με γραμμική παρεμβολή:

$$\Phi_i = \Phi_1 + \frac{\Phi_2 - \Phi_1}{T_2 - T_1} (T_i - T_1) \quad (31)$$

όπου Φ_i το μέγεθος και T_i η αντίστοιχη θερμοκρασία.

Οι ειδικοί όγκοι \bar{v} σε m^3/kg και από εκεί οι πυκνότητες $d_i = \frac{1}{\bar{v}}$ του υπερθερμου ατμού σε κάθε θερμοκρασία και πίεση. Με τα δεδομένα των πινάκων του βιβλίου ταυτίζονται τόσο οι πίνακες από τα site www.engineeringtoolbox.com, οι υπολογισμοί από το eng-calculations.com, όσο και οι υπολογισμοί από το Aspen plus με χρήση εξατμιστήρα και θερμοδυναμικό μοντέλο το SRK(ο υπέρθερμος ατμός σε αυτές τις συνθήκες προσεγγίζει ιδανικό αέριο, ενώ η SRK για H/C κρίνεται ικανοποιητική προσέγγιση). Για παράδειγμα θέλοντας να υπολογιστεί η πυκνότητα σε πίεση 11 bar και θερμοκρασία 455 ° λαμβάνονται οι τιμές ειδικού όγκου στα 11 bar στους 450 °C και στα 11 bar στους 500 °C από τους πίνακες και προκύπτει:

$$\begin{aligned} \bar{v}_{455_11bar} &= \bar{v}_1 + \frac{\bar{v}_2 - \bar{v}_1}{T_2 - T_1} (T_{455} - T_1) = 0,30009 + \frac{0,32167 - 0,30009}{500 - 450} (455 - 450) \\ &= 0,3023 m^3/kg \end{aligned}$$

Έστω ότι ο δείκτης 455_xbar υποδηλώνει τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης κάθε μέτρησης. Οι τιμές από τα δύο site είναι επίσης:

$$\bar{v}_{455_11bar} = 0,30226 m^3/kg,$$

ενώ με την χρήση του Aspen Plus:

$$\bar{v}_{455,11bar} = 0,30228 \text{ m}^3/\text{kg}$$

, τιμές που συμπίπτουν με τη βιβλιογραφία.

Δεδομένου, ότι η πυκνότητα $d_i = \frac{m}{V}$, όπου m η μάζα σε kg και V ο όγκος σε m^3 .

Υπολογίζεται για το παράδειγμα θερμοκρασίας και πίεσης συνολικά από όλες τις πηγές $d_{steam455,11bar} = 3,308 \text{ kg}/\text{m}^3$. Αντίστοιχα, όση μάζα εισέρχεται στην μονάδα του χρόνου τόση εξέρχεται έτσι:

$$\dot{m}_1 = \dot{m}_2 \quad (32)$$

όπου \dot{m}_v , η μαζική ροή σε kg/h

Επομένως για τη δεδομένη μέτρηση στην οποία η τιμή της ογκομετρικής παροχής νερού είναι $\dot{V}_{water} = 0,456 \text{ m}^3/\text{h}$ με δεδομένο ότι το νερό εισέρχεται στους 20 °C, δηλαδή με πυκνότητα : $d_{water} = 998,2 \text{ kg}/\text{m}^3$ έχω:

$$\dot{m}_{water} = d_{water} * \dot{V}_{water} = 454,9 \text{ kg}/\text{h}$$

Άρα υπολογίζονται μέσω των υπολογισμένων πυκνοτήτων οι ογκομετρικές παροχές υπέρθερμου ατμού. Για τη δεδομένη μέτρηση προκύπτουν οι τιμές:

$$\dot{V}_{steam455} = \frac{\dot{V}_{water} * d_{water}}{d_{steam460}} = 137,515 \text{ m}^3/\text{h}$$

Από τις ογκομετρικές παροχές που προέκυψαν υπολογίζονται διαιρώντας με την επιφάνεια $A_{soaker} = \frac{\pi * d_{soaker}^2}{4} = 41526,5 \text{ cm}^2$

, οι επιφανειακές ταχύτητες υγρού και αερίου στην είσοδο του soaker ως εξής:

$$v_{superficiali} = \frac{\dot{V}_i}{A_{soaker}} \quad (33)$$

Για την δεδομένη μέτρηση προκύπτει:

$$v_{superficialsteam455} = \frac{(137,515 * \frac{1000000}{3600})}{41526,5} = 0,922 \frac{\text{cm}}{\text{s}} = v_{superficialg}$$

η επιφανειακή ταχύτητα του υπέρθερμου ατμού δηλαδή του αερίου.

Για την επιφανειακή ταχύτητα του υγρού χρησιμοποιείται απλά ο τύπος (4) απευθείας από τα διορθωμένα δεδομένα ($\dot{V}_l = 155,094 \text{ m}^3/\text{h}$), άρα:

$$v_{superficiall} = \frac{\dot{V}_l}{A_{soaker}} = 1,037 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$$

6.2.Υπολογισμός Hold up στον πυθμένα

Με την βοήθεια των επιφανειακών ταχυτήτων που υπολογίσθηκαν, επιλέγεται μία εμπειρική σχέση για πύργους φυσαλίδων με δίσκους {Javier et al(2006)}για τον υπολογισμό του overall gas hold up. Το overall gas hold up (ϵ_g) θεωρείται μία από τις βασικές παραμέτρους {Javier et al(2006)}{W.Bei et al(2011)} σχεδιασμού πύργων φυσαλίδων. Είναι το μέσο gas hold up ενός αντιδραστήρα και υπολογίζεται εργαστηριακά ως:

$$\epsilon_g = \frac{\Delta H}{(\Delta H + H_l)} \quad (34)$$

, όπου ΔH είναι η μεταβολή ύψους (ΔH) του μίγματος υγρού –αερίου προς το συνολικό ύψος της κλίνης-πύργου($\Delta H + H_l$).

Όπως αναφέρθηκε, το άθροισμα του overall gas και liquid hold up είναι 1, υπολογίσθηκε και το υγρό overall hold up.

Για τον αρχικό υπολογισμό του overall hold up, χρησιμοποιήθηκε η εμπειρική σχέση των {Javier et al(2006)}:

$$\epsilon_{goverall} = 0,914 * Fr_g^{0,776} Fr_l^{-0,053} OA^{0,372} \quad (35)$$

, όπου $Fr_i = \frac{v_{superficiali}}{\sqrt{g \cdot d_o}}$, $v_{superficiali}$ η επιφανειακή ταχύτητα σε cm/s, g η επιτάχυνση της βαρύτητας, $g = 978 \text{ cm/s}^2$ και d_o , η διάμετρος των τρυπών του δίσκου), OA, το ποσοστό της ανοικτής περιοχής του δίσκου, δηλαδή $OA = \frac{(n \cdot \pi \cdot d_o^2) / 4}{\pi \cdot d_{soaker}^2 / 4}$, όπου n ο αριθμός των τρυπών του δίσκου.

Χρησιμοποιήθηκαν οι επιφανειακές ταχύτητες υγρού και αερίου που υπολογίσθηκαν παραπάνω για το επίπεδο του πρώτου δίσκου. Παρακάτω παρατίθεται επιλεκτικά κάποιες τιμές για τα υπολογισμένα overall hold up, $v_{superficiali}$ και Fr_i από τα δεδομένα του run 1 (30/4- 5/11).

Πίνακας 6.3. Πίνακας τιμών επιφανειακών ταχυτήτων, αριθμών Froude, και overall gas - liquid hold up

Timestamp	$v_{superficial}$ ($\frac{\text{cm}}{\text{s}}$)	$v_{superficial}$	Fr_g	Fr_l	$\epsilon_{goverall}$	$\epsilon_{looverall}$
20/9/2012	1, 1228	0, 8429	0, 0110	0, 0147	0, 0185	0, 9815
24/9/2012	1, 0314	0, 8458	0, 0110	0, 0135	0, 0187	0, 9813
27/9/2012	1, 0022	0, 8347	0, 0109	0, 0131	0, 0185	0, 9815
1/10/2012	1, 1361	0, 9464	0, 0124	0, 0148	0, 0203	0, 9797
4/10/2012	1, 1075	0, 9399	0, 0123	0, 0145	0, 0202	0, 9798
8/10/2012	1, 1015	0, 9419	0, 0123	0, 0144	0, 0202	0, 9798
11/10/2012	1, 0254	0, 9428	0, 0123	0, 0134	0, 0203	0, 9797
15/10/2012	0, 9443	0, 9724	0, 0127	0, 0123	0, 0209	0, 9791
22/10/2012	1, 0240	0, 9582	0, 0125	0, 0134	0, 0206	0, 9794
25/10/2012	1, 0718	0, 9528	0, 0124	0, 0140	0, 0204	0, 9796
29/10/2012	1, 0725	0, 9564	0, 0125	0, 0140	0, 0205	0, 9795
1/11/2012	1, 0811	0, 9605	0, 0125	0, 0141	0, 0206	0, 9794
5/11/2012	0, 8746	1, 1427	0, 0149	0, 0114	0, 0238	0, 9762

Όπως φαίνεται, οι τιμές του υπολογισμένου gas hold up για την εμπειρική σχέση έχουν ένα εύρος τιμών 0, 0221-0, 0284.

Για τον έλεγχο και την τελική επιλογή εξίσωσης υπολογισμού του overall gas hold up χρησιμοποιήθηκαν ακόμα 5 σχέσεις από την βιβλιογραφία {Behnoosh et al(2009)}{Ali Fadavia et al(2007)} {Kato et al(1984)} {Chen et al(1986)} {Bennett et al(1983)} της μορφής

$\epsilon_g = F(v_{superficialg})$, που όμως δεν λαμβάνουν υπόψη τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του αντιδραστήρα. Έτσι, δίνονται οι παρακάτω σχέσεις, όπου ϵ_g και $v_{superficialg}$, το gas hold up και η επιφανειακή ταχύτητα σε m/s:

$$\varepsilon_g = 0,405 v_{\text{superficial}g}^{0,954} \{\text{Behnoosh et al(2009)}\} \quad (36)$$

$$\varepsilon_g = 2,47 v_{\text{superficial}g}^{0,97} \{\text{Ali Fadavia et al(2007)}\} \quad (37)$$

$$\varepsilon_g = \frac{v_{\text{superficial}g}}{30} + 2,64 * v_{\text{superficial}g} \{\text{Kato et al(1984)}\} \quad (38)$$

$$\varepsilon_g = 0,0448 * v_{\text{superficial}g}^{0,81} * v_{\text{superficial}l}^{-0,055} \{\text{Chen et al(1986)}\} \quad (39)$$

$$\varepsilon_g = 1 - e^{((-12,55 * (v_{\text{superficial}g} * \sqrt{\frac{d_g}{d_l - d_g}}))^{0,91})} \{\text{Bennett et al(1983)}\} \quad (40)$$

Τα αποτελέσματα υπολογισμού αέριου παρακρατήματος από τις παραπάνω σχέσεις, φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 4:

Πίνακας 2.4. Αποτελέσματα gas hold up εισόδου Soaker

Timestamp	ε_g[10]	ε_g[11]	ε_g[12]	ε_g[13]	ε_g[14]
20/9/2012 7:00	0,0043	0,0240	0,0225	0, 0120	0,0010
24/9/2012 7:00	0,0043	0,0241	0,0226	0, 0121	0,0010
27/9/2012 7:00	0,0042	0,0238	0,0223	0, 0120	0,0010
1/10/2012 7:00	0,0047	0,0269	0,0253	0, 0131	0,0011
4/10/2012 7:00	0,0047	0,0267	0,0251	0, 0131	0,0011
8/10/2012 7:00	0,0047	0,0268	0,0252	0, 0131	0,0011
11/10/2012 7:00	0,0047	0,0268	0,0252	0, 0132	0,0011
15/10/2012 7:00	0,0049	0,0276	0,0260	0, 0136	0,0012
22/10/2012 7:00	0,0048	0,0272	0,0256	0, 0134	0,0012
25/10/2012 7:00	0,0048	0,0271	0,0255	0, 0133	0,0011
29/10/2012 7:00	0,0048	0,0272	0,0256	0, 0133	0,0011
1/11/2012 7:00	0,0048	0,0273	0,0257	0, 0133	0,0012
5/11/2012 7:00	0,0057	0,0323	0,0305	0, 0155	0,0014

Όπως φαίνεται από τους δύο πίνακες υπολογισμού hold up στην βάση του αντιδραστήρα το gas hold up είναι είναι το πολύ της τάξεως του 3 %. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μικρή τιμή των επιφανειακών ταχυτήτων αερίου. Οι τιμές του αέριου hold up απέχουν αρκετά συγκριτικά με την βιβλιογραφία, αφού οι υπολογισμοί έχουν γίνει αγνοώντας την ύπαρξη αντιδράσεων κατά μήκος του αντιδραστήρα, επομένως με μειωμένες επιφανειακές

ταχύτητες αερίου. Στην βιβλιογραφία, οι επιφανειακές ταχύτητες που χρησιμοποιούνται έχουν σχεδόν μία σχέση 1/10 έως 1/3(υγρό προς αέριο) και εξαιτίας αυτού προκύπτουν διαφορετικές αναλογίες μεταξύ των hold up. Παρακάτω, παρατίθενται αναλυτικά οι τιμές επιφανειακών ταχυτήτων που χρησιμοποιούνται στην κάθε πηγή (όπου αυτές ήταν διαθέσιμες), αλλά και το εύρος τιμών των hold up τους ή συνοπτικά οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση – υπολογισμό τους.

Πίνακας 6.5. Συνοπτικός πίνακας σχέσεων υπολογισμού hold up των πηγών και εύρους ταχυτήτων

Πηγή	Εύρος τιμών ταχυτήτων/παραμέτρων	Υπολογιζόμενα ή μετρούμενα αέρια hold up
{Rohit et al(2004)}	$v_{superficialg} = 1 - 2mm/s$ $v_{superficiall} = < 0,5 mm/s$	(-)
{Jasvinder S. et al(2011)}	$v_{superficialg} = 0,15 m/s$ $v_{superficiall} = 0,0189 m/s$	(-)
{Javier et al(2006)}	$v_{superficialg} = 1 - 25cm/s$ $v_{superficiall} = 0,5 - 1,5 cm/s$	$\varepsilon_g = 0,1 - 0,3$
{W.Bei et al(2011)}	$v_{superficialg} = 0,005 - 0,025m/s$	$\varepsilon_g = 0,0234 - 0,1119$
S.H.Hikita et al(1980)	$v_{superficialg} = 4,2 - 38cm/s$	$\varepsilon_g = (1 + (\frac{g_c}{d_{1g}}))(\frac{dP}{dz})$ (fractional gas hold-up)
{Palaskar et al(1999)}	$1,1 * 10^{-3} < (\frac{u_G u_L}{\sigma}) < 8,9 * 10^{-2}$ $2,5 * 10^{-11} < (\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \sigma^3}) < 1,9 * 10^{-6}$ $8,4 * 10^{-6} < (\frac{\rho_G}{\rho_L}) < 1,9 * 10^{-3}$ $10^{-3} < \mu_G / \mu_L < 1,8 * 10^{-2}$	$\varepsilon_g = 0,672g^{-0,181} u_G^{0,578} \rho_G^{0,062} \rho_L^{0,069} \mu_G^{0,107} \mu_L^{-0,053} \sigma^{-0,185}$ με $\varepsilon_g = \text{fractional gas holdup}$, όπου μ_i , το ιξώδες σε cP και ρ_i , η πυκνότητα σε $\frac{g}{cm^3}$ και σ , η επιφανειακή τάση σε gr/s^{-2}
{Behnoosh et al(2009)}	$u_g < 0,9 \frac{m}{s} \rightarrow \text{ομοιογενής ροή}$ $u_g > 1,2 \frac{m}{s} \rightarrow \text{ετερογενής ροή}$	$\varepsilon_g = a u_g^n$ $a = 0,45$ και $n = 0,954$ για ομοιογενή ροή $a = 1,335$ και $n = 0,449$ για ετερογενής ροή
{Ali Fadavia et al(2007)}	$u_g < 0,05m/s$	$\varepsilon_g = 2,47 v_{superficialg}^{0,97}$
{Kato et al(1984)}	$u_g = 1,5 - 13cm/s$ $u_l > 0,1 - 1 \frac{cm}{s}$	$\varepsilon_g = \frac{v_{superficialg}}{30} + 2,64 * v_{superficialg}$
{Chen et al(1986)}		$\varepsilon_g = 0,0448 * v_{superficialg}^{0,81} * v_{superficiall}^{-0,055}$
{Bennett et al(1983)}	$u_g < 0,5m/s$ [$\varepsilon_g = 1 - e^{((-12,55 * (v_{superficialg} * \sqrt{\frac{d_g}{d_l - d_g}})^{0,91}))}$
{Burhanm (2011)}	$u_g = 1 - 12cm/s$ $\rho_l > 0,81 - 0,997 g/cm^3$ $\mu_l = 0,00535 - \frac{0,0001g}{cm s}$ $\sigma_l > 36,9 - 72dyn/cm$	$\varepsilon_g = 0,277 u_G^{0,819} \rho_L^{0,086} \mu_L^{0,246} \sigma^{-0,098}$

Για έλεγχο του hold up σε μεγαλύτερες επιφανειακές ταχύτητες αερίου, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν παρακάτω εξαιτίας της παραγωγής αερίων κατά μήκος του soaker, δοκιμάστηκε και με τις 6 σχέσεις το ύψος του hold up σε 5 επιλεκτικά,

μεγαλύτερα μεγέθη επιφανειακών ταχυτήτων αερίου. Έτσι, προκύπτει ο Πίνακας 5.6.

Πίνακας 6.6. Εύρος τιμών gas hold up ανάλογα με τη σχέση και το μέγεθος επιφανειακής ταχύτητας

$V_{\text{superficialg}}$ (cm/s)	$\epsilon_{\text{goverall}}$ = 0,914 * $Fr_g^{0.776} Fr_l^{-0.053} OA^{0.372}$	ϵ_g = 0,405 $v_{\text{superficialg}}^{0.954}$	ϵ_g = 2,47 $v_{\text{superficialg}}^{0.97}$	ϵ_g $= \frac{v_{\text{superficialg}}}{30}$ + 2,64 * $v_{\text{superficialg}}$	ϵ_g = 0,0448 * $v_{\text{superficialg}}^{0.81}$	ϵ_g = 1 $- e^{(-12.55 * (v_{\text{superficialg}} * \sqrt{\frac{d_g}{d_l - d_g}})^{0.91})}$
2	0,0365	0,0097	0,0556	0,0535	0,0243	0,0022
3	0,0500	0,0143	0,0823	0,0802	0,0337	0,0032
5	0,0743	0,0232	0,1351	0,1337	0,0510	0,0052
7,5	0,1017	0,0342	0,2002	0,2005	0,0708	0,0075
10	0,1272	0,0450	0,2647	0,2673	0,0894	0,0097

6.3. Υπολογισμός Hold up στην κορυφή του αντιδραστήρα

Αφού, υπολογίσθηκε το gas hold up στην βάση του αντιδραστήρα, σειρά είχε ο υπολογισμός του στην κορυφή. Με έλεγχο στις ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας κορυφής του αντιδραστήρα (P=7.5-12 bar και T=420-440°C), με την βοήθεια του Aspen, χρήση SRK ως θερμοδυναμικού μοντέλου και τις δοσμένες από την μελέτη της Shell, καμπύλες απόσταξης, υπολογίσθηκε ότι η μόνη υγρή φάση στην έξοδο-κορυφή είναι όλο το visbroken residue, ενώ όλα τα υπόλοιπα προϊόντα βρίσκονται σε κατάσταση αερίου. Από τις υπολογισμένες πραγματικές ροές στην έξοδο του αντιδραστήρα, διαιρώντας με την επιφάνεια του soaker (όπως παραπάνω), προέκυψαν οι επιφανειακές ταχύτητες για το κάθε προϊόν στην κορυφή.

$$v_{\text{superficiali}} = \frac{\dot{V}_i}{A_{\text{soaker}}} \quad (41)$$

Ενδεικτικά, παρουσιάζονται οι πραγματικές (στις συνθήκες λειτουργίας-εξόδου) ογκομετρικές παροχές για την περίοδο run1(30/4-5/11) παρακάτω (πίνακας 7) από τις οποίες υπολογίζεται η συνολική ογκομετρική παροχή αερίου ως άθροισμα των επιμέρους παροχών. Το vbr παρουσιάζεται στον πίνακα για σύγκριση της ογκομετρικής του παροχής με την αέρια φάση.

Πίνακας 6.7. Πραγματικές ογκομετρικές παροχές(m³/h)

Timestamp	\dot{V}_{vbr}	\dot{V}_{gasoil}	\dot{V}_{naptha}	\dot{V}_{LPG}	\dot{V}_{FG}	\dot{V}_{TGAS}
20/9/2012 7:00	146, 71	283,16	376,66	28,43	711,44	1399,69
27/9/2012 7:00	131, 22	252,92	372,06	28,38	661,24	1314,60
4/10/2012 7:00	148, 44	277,45	351,83	28,77	655,72	1313,77
11/10/2012 7:00	135, 70	248,90	319,33	29,09	604,81	1202,13
1/11/2012 7:00	139, 09	314,35	325,23	29,08	603,47	1272,13

Παρακάτω (πίνακας 8) ενδεικτικά για την ίδια περίοδο του run1 (30/4- 5/11) φαίνονται οι υπολογισμένες ταχύτητες των προϊόντων στην κορυφή (για το προϊόν Naptha

τα δεδομένα είναι λιγότερα, καθώς υπάρχουν λιγότερες μετρήσεις πυκνότητας, επομένως όπου δεν υπήρχαν δεδομένα δε συμπληρώθηκαν). Ως επιφανειακή ταχύτητα συνολικής αέριας φάσης(TGas) λήφθηκε η ταχύτητα που προκύπτει από τις συνολικές ογκομετρικές παροχές διαιρεμένες με την συνολική, κάθετη στην ροή, επιφάνεια του αντιδραστήρα(A_{soaker}):

Πίνακας 6.8. Υπολογισμένες ταχύτητες σε cm/s στην έξοδο του soaker

Timestamp	$v_{superficialvbr}$	$v_{superficialTGas}$
20/9/2012 7:00	0,9814	9,3627
27/9/2012 7:00	0,8777	8,7936
4/10/2012 7:00	0,9930	8,7880
11/10/2012 7:00	0,9078	8,0413
1/11/2012 7:00	0,9304	8,5095

Από τις παραπάνω επιφανειακές ταχύτητες χρησιμοποιώντας τις ίδιες έξι σχέσεις υπολογισμού gas hold up με παραπάνω προκύπτουν οι πίνακες 6.9-10-11-12-13-14 στους οποίους φαίνεται το συνολικό gas hold up από την κάθε σχέση, το οποίο προκύπτει από τις ταχύτητες της αέριας φάσης για τα δεδομένα :

Πίνακας 6.9.Υπολογισμός Overall Gas hold up{Javier et al(2006)}

$\epsilon_{goverall} = 0,914 * Fr_g^{0,776} Fr_l^{-0,053} OA^{0,372}$	
Timestamp	$\epsilon_{goverallTGas}$
20/9/2012 7:00	0,1310
27/9/2012 7:00	0,1255
4/10/2012 7:00	0,1247
11/10/2012 7:00	0,1169
1/11/2012 7:00	0,1220

Πίνακας 6.10. Υπολογισμός Gas hold up{Behnoosh et al(2009)}

$\epsilon_g = 0,405 v_{superficialg}^{0,954}$	
Timestamp	ϵ_{gTGas}
20/9/2012 7:00	0,0423
27/9/2012 7:00	0,0398
4/10/2012 7:00	0,0398
11/10/2012 7:00	0,0366
1/11/2012 7:00	0,0386

Πίνακας 6.11. Υπολογισμός Gas hold up{Ali Fadavia et al(2007)}

$\epsilon_g = 2,47 v_{superficialg}^{0,97}$	
Timestamp	ϵ_{gTGas}
20/9/2012 7:00	0, 2483
27/9/2012 7:00	0, 2336
4/10/2012 7:00	0, 2335
11/10/2012 7:00	0, 2142
1/11/2012 7:00	0, 2263

Πίνακας 6.12. Υπολογισμός Gas hold up{Ali Fadavia et al(2007)}

$\epsilon_g = \frac{v_{superficialg}}{30} + 2,64 * v_{superficialg}$	
Timestamp	ϵ_{gTGas}
20/9/2012 7:00	0, 2503
27/9/2012 7:00	0, 2351
4/10/2012 7:00	0, 2349
11/10/2012 7:00	0, 2150
1/11/2012 7:00	0, 2275

Πίνακας 6.13. Υπολογισμός Gas hold up{Chen et al(1986)}

$\epsilon_g = 0,0448 * v_{superficialg}^{0,81}$	
Timestamp	ϵ_{gTGas}
20/9/2012 7:00	0, 0848
27/9/2012 7:00	0, 0811
4/10/2012 7:00	0, 0805
11/10/2012 7:00	0, 0753
1/11/2012 7:00	0, 0787

Πίνακας 6.14. Υπολογισμός Gas hold up{Bennett et al(1983)}

$\epsilon_g = 1 - e^{((-12,55 * (v_{superficialg} * \sqrt{\frac{d_g}{d_l - d_g}})^{0,91}))}$	
Timestamp	ϵ_{gTGas}
20/9/2012 7:00	0, 0444
27/9/2012 7:00	0, 0420
4/10/2012 7:00	0, 0420
11/10/2012 7:00	0, 0388
1/11/2012 7:00	0, 0408

Πολλοί υπολογισμοί στη βιβλιογραφία {S.H.Hikita et al(1980)}, {Palaskar et al(1999)} [15], φαίνεται να υπολογίζουν με αρκετή ακρίβεια το gas hold up. Ωστόσο, τα διαθέσιμα δεδομένα οδήγησαν στην χρήση και διαλογή των σχέσεων που χρησιμοποιήθηκαν

παραπάνω. Όπως φαίνεται από τους παραπάνω πίνακες υπολογισμού Hold up, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις των {Bennett et al(1983)} {Ali Fadavia et al(2007)} {Chen et al(1986)} το gas hold up στην είσοδο και στην έξοδο είναι παντού χαμηλότερο από 10 %, ενώ με τις σχέσεις των Fadavia κ.α. και του Kato κ.α. {Ali Fadavia et al(2007)} {Kato et al(1984)} είναι περίπου 25 %. Η σχέση των {Javier et al(2006)}, ωστόσο, είναι η μόνη που λαμβάνει υπόψη την ταχύτητα του υγρού, τις πυκνότητες των δύο φάσεων, αλλά και τις διαστάσεις (μέσω της διαμέτρου των τρυπών των δίσκων αλλά και του ποσοστού ανοικτής περιοχής δίσκου) της μονάδας, ενώ παράλληλα χρησιμοποιείται για το εύρος των επιφανειακών ταχυτήτων υγρού και αερίου που επικρατούν στον soaker. Από αυτή τη σχέση, προκύπτει ένα hold up της τάξεως του 14% στην κορυφή και περίπου 3% στην βάση. Βάση των διαθέσιμων δεδομένων, επομένως, το gas hold up, επιλέγεται να υπολογισθεί από αυτή τη σχέση στη συγκεκριμένη προσομοίωση.

6.4. Συμπέρασμα

Επειδή δεν υπάρχουν δεδομένα επιφανειακών ταχυτήτων κατά μήκος του αντιδραστήρα για το κάθε ψευδό-συστατικό, έτσι ώστε να υπολογίζεται το αέριο και υγρό παρακράτημα κατά μήκος του αντιδραστήρα ανάλογα με την παραγωγή προϊόντων, στην παρούσα διπλωματική ως προσέγγιση επιλέγεται η γραμμική πρόβλεψη του overall liquid hold up κατά μήκος του αντιδραστήρα. Μετατρέπεται, δηλαδή, σε γραμμική συνάρτηση του μήκους του αντιδραστήρα (μία συνάρτηση της μορφής $Y=AX+B$), έτσι ώστε να υπολογίζεται σε οποιοδήποτε σημείο δεδομένου ότι είναι γνωστό το αέριο παρακράτημα τόσο στην είσοδο όσο και στην έξοδο του αντιδραστήρα. Η γραμμική, λοιπόν, σχέση που προέκυψε φαίνεται παρακάτω (ως δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα υπολογισμού όλων των υγρών παρακρατημάτων από όλα τα runs) και είναι αυτή που χρησιμοποιείται ως σχέση υγρού παρακρατήματος στα ισοζύγια που αναπτύχθηκαν παραπάνω:

$$\varepsilon_{liquid}(z) = -0.006 * z + 0.9788 \quad (42)$$

όπου z το μήκος του αντιδραστήρα σε μέτρα.

Κεφάλαιο 7^ο

Χαρακτηρισμός τροφοδοσίας

7.1.Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε νωρίτερα, ένα από τα προβλήματα της βιομηχανία ήταν να μπορεί να χαρακτηριστεί η τροφοδοσία και να διαπιστωθεί αν κάποια από τις παραμέτρους επηρεάζει κάπως την λειτουργία της. Σε αυτό το κεφάλαιο, φαίνεται η απόπειρα, που έγινε με τις παραμέτρους που μετριοούνται να χαρακτηριστεί η λειτουργία της κινητικής.

7.2.Χαρακτηρισμός τροφοδοσίας

Για τον χαρακτηρισμό τροφοδοσίας της μονάδας ήταν διαθέσιμα τα εξής 4 χαρακτηριστικά:

1. Ιξώδες τροφοδοσίας (LabU3900FeedVisc@100°C-cSt)
2. Περιεκτικότητα σε Νάτριο (LabU3900FeedSodium σε mg/L)
3. Περιεκτικότητα σε Θείο (Lab3900ResidueSulfur)
4. Δείκτης FR5 (Labu3900FeedFr5)

7.2.1.Ιξώδες

Αρχικά τα διορθωμένα δεδομένα χωρίστηκαν με βάση το ιξώδες εισόδου σε περιοχές ανά 500 cSt. Ως αποτέλεσμα δημιουργήθηκαν 7 περιοχές με τον παρακάτω αριθμό δεδομένων:

Πίνακας 7.1.Περιοχές ιξώδους τροφοδοσίας

Περιοχή	Αριθμός δεδομένων
Visc1(1500-2000)	220
Visc2(2000-2500)	370
Visc3(2500-3000)	50
Visc4(3000-3500)	185
Visc5(3500-4000)	81
Visc6(4000-4500)	43
Visc7(4500-ανώτατο όριο)	30

Στις παραπάνω περιοχές ορίσθηκε(με βοήθεια από την βιομηχανία) μία προδιαγραφή ποιότητας ιξώδους του κλάσματος VBR στην έξοδο.

Πίνακας 7.2. Προδιαγραφές ιξώδους προϊόντος VBR στην έξοδο

Περιοχή	Προδιαγραφή Ιξώδους Προϊόντος VBR(cSt 100°C)
Visc1(1500-2000)	300
Visc2(2000-2500)	300
Visc3(2500-3000)	400
Visc4(3000-3500)	400
Visc5(3500-4000)	400
Visc6(4000-4500)	500
Visc7(4500-ανώτατο όριο)	500

Αυτό έγινε, έτσι, ώστε να υπολογισθεί με την βοήθεια του παρακάτω εμπειρικού τύπου ανάμιξης του ιξώδους {Λόης κ.α(2007)} το κλάσμα μάζας του VBR που παράγεται στην πραγματικότητα στο ρεύμα του υπολείμματος της μονάδας ιξωδόλυσης, το οποίο περιέχει βάση της παραδοχής και αμετάτρεπτο Vacuum Residue, και προϊόν Visbroken Residue. Έτσι, με τον τύπο ανάμιξης του ιξώδους:

$$x_{\text{μίγματοςVBR}} * \log\log(v_{\text{μίγματοςVBR}} + 0.7) = x_{\text{Vacuumresiduein}} * \log\log(v_{\text{Vacuumresiduein}} + 0.7) + x_{\text{ΠροϊόντοςVBR}} * \log\log(v_{\text{ΠροϊόντοςVBR}} + 0.7) \quad (43)$$

όπου τα x_i = κλάσματα όγκου του κάθε συστατικού και τα ιξώδη v_i = τα ιξώδη σε cSt.

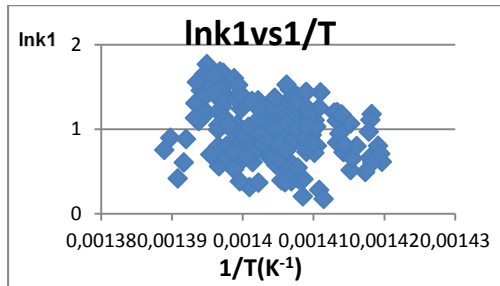
Λύνοντας ως προς το κλάσμα όγκου του $x_{\text{ΠροϊόντοςVBR}}$ και διορθώνοντας με τις υπολογισμένες, μέσω Aspen και μέσω μετρήσεων, στο κάθε run μέσες πυκνότητες προέκυπτε το κλάσμα μάζας του προϊόντος VBR. Μετά από την διαγραφή κάποιων δεδομένων ως λάθος μετρήσεις(βλέπε παράρτημα διόρθωσης δεδομένων) μπορούσε να γίνει η διερεύνηση.(ο αριθμός δεδομένων σε κάθε περιοχή δίνεται από τα ήδη επεξεργασμένα –σωστά δεδομένα).

Στις παραπάνω περιοχές έγινε ανάλυση με την κινητική που παρουσιάστηκε στα ισοζύγια μάζας και υπολογίσθηκαν τα μέσα $\ln k_i$ και οι $1/T$, όπου T η μέση θερμοκρασία αντιδραστήρα σε Κ. Αυτό έγινε με σκοπό την διερεύνηση της εξάρτησης των σταθερών ρυθμού κινητικής της κάθε αντίδρασης με την αλλαγή του ιξώδους.

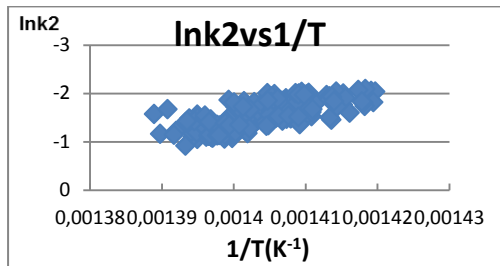
Η διαδικασία διερεύνησης της εξάρτησης της κινητικής από τα υπόλοιπα χαρακτηριστικά έγινε με την ίδια προσέγγιση(διαχωρισμός σε περιοχές, σύγκριση κινητικών στις επιμέρους περιοχές και συμπέρασμα). Μόνη διαφορά αποτέλεσε ότι σε όλα τα χαρακτηριστικά πλην του ιξώδους φορτώθηκαν (στην βάση δεδομένων) τα επεξεργασμένα excel με τα δεδομένα που είχαν τόσο ιξώδες εισόδου όσο και εξόδου, έτοιμα με τους υπολογισμούς από τα ιξώδη, δεδομένου ότι αυτά τα δεδομένα θεωρήθηκαν, με βάση τους περιορισμούς που αναφέρονται στο παράρτημα διόρθωσης δεδομένων, ορθά. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν για το ιξώδες ήταν τα εξής:

Παρακάτω παρουσιάζονται σε κάθε περιοχή τα διαγράμματα $\ln k - 1/T$.

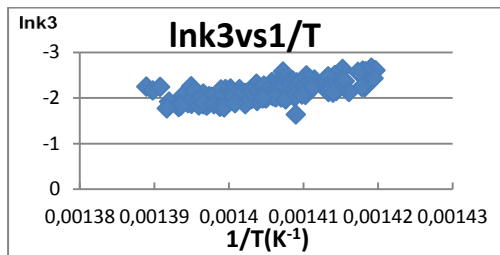
Για την περιοχή Visc1:



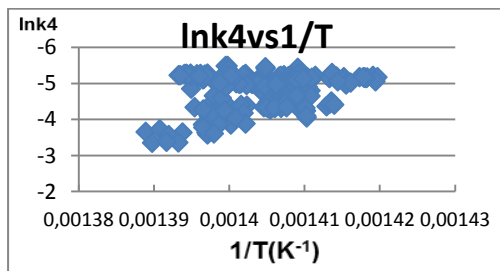
Διάγραμμα 7.1. Διάγραμμα lnk1 vs 1/T για την περιοχή Visc1



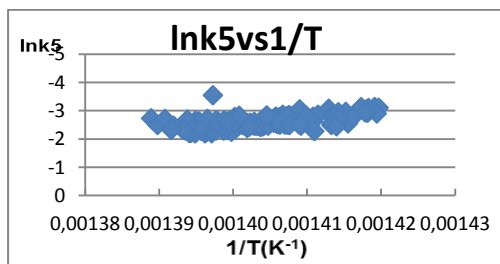
Διάγραμμα 7.2. Διάγραμμα lnk2 vs 1/T για την περιοχή Visc1



Διάγραμμα 7.3. Διάγραμμα lnk3 vs 1/T για την περιοχή Visc1

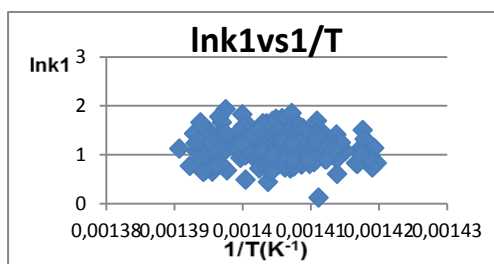


Διάγραμμα 7.4. Διάγραμμα lnk4 vs 1/T για την περιοχή Visc1

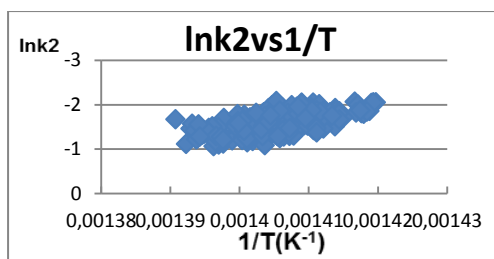


Διάγραμμα 7.5. Διάγραμμα lnk5 vs 1/T για την περιοχή Visc1

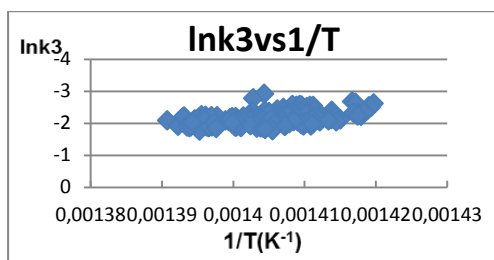
Για την περιοχή Visc2:



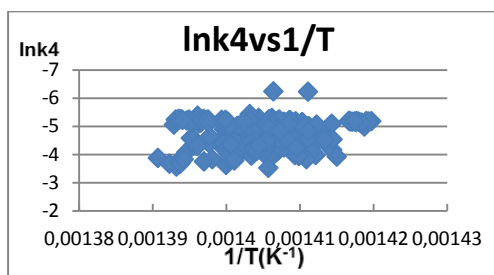
Διάγραμμα 7.6. Διάγραμμα lnk1 vs 1/T για την περιοχή Visc2



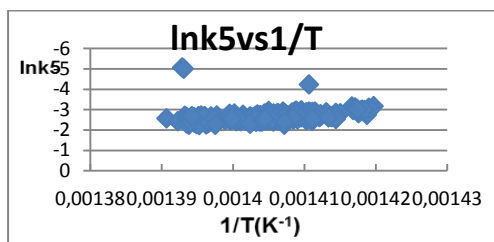
Διάγραμμα 7.7. Διάγραμμα lnk2 vs 1/T για την περιοχή Visc2



Διάγραμμα 7.8. Διάγραμμα lnk3 vs 1/T για την περιοχή Visc2

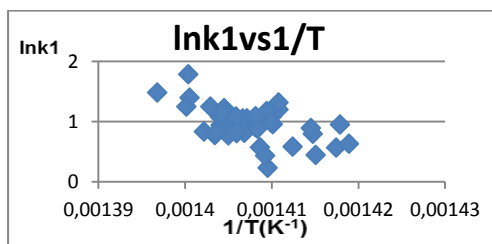


Διάγραμμα 7.9. Διάγραμμα lnk4 vs 1/T για την περιοχή Visc2

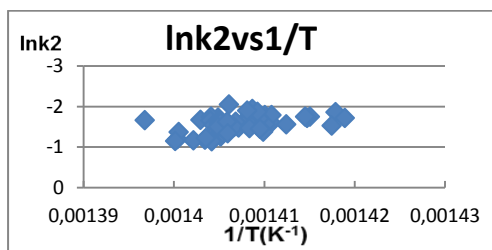


Διάγραμμα 7.10. Διάγραμμα lnk5 vs 1/T για την περιοχή Visc2

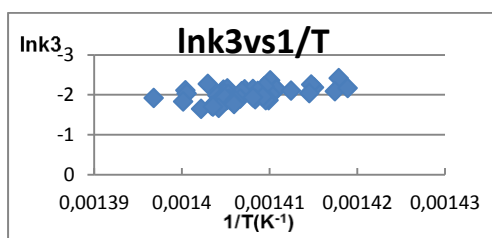
Για την περιοχή Visc3:



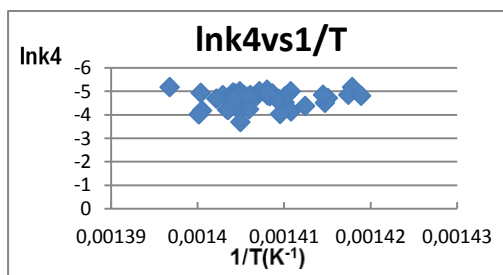
Διάγραμμα 7.3.Διάγραμμα lnk1 vs 1/T για την περιοχή Visc3



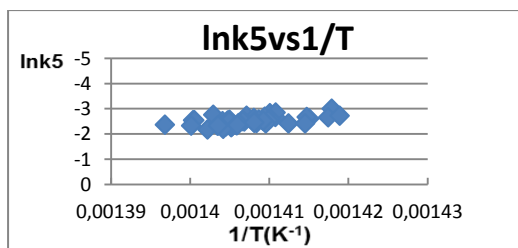
Διάγραμμα 7.4.Διάγραμμα lnk2 vs 1/T για την περιοχή Visc3



Διάγραμμα 7.5.Διάγραμμα lnk3 vs 1/T για την περιοχή Visc3

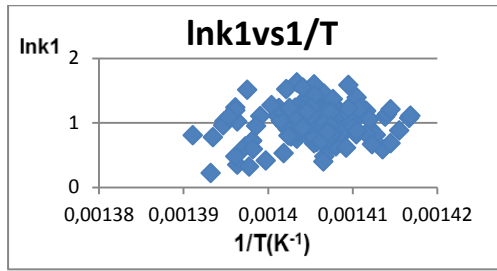


Διάγραμμα 7.6.Διάγραμμα lnk4 vs 1/T για την περιοχή Visc3

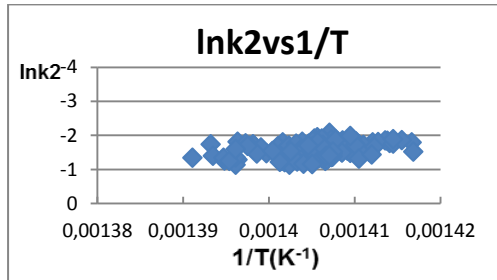


Διάγραμμα 7.7.Διάγραμμα lnk5 vs 1/T για την περιοχή Visc3

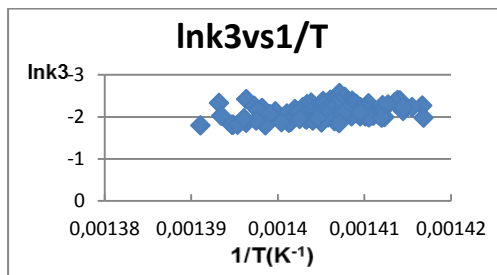
Για την περιοχή Visc4:



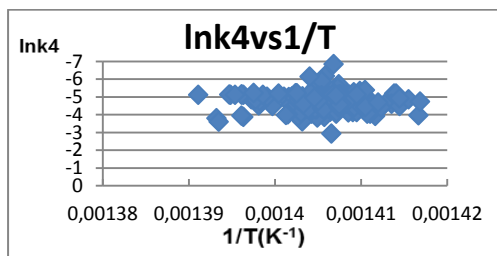
Διάγραμμα 7.8. Διάγραμμα lnk1 vs 1/T για την περιοχή Visc4



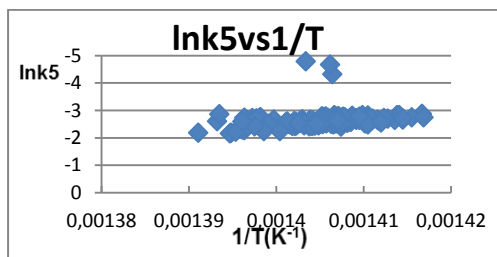
Διάγραμμα 7.9. Διάγραμμα lnk2 vs 1/T για την περιοχή Visc4



Διάγραμμα 7.18. Διάγραμμα lnk3 vs 1/T για την περιοχή Visc4

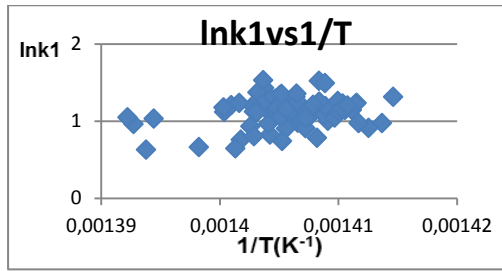


Διάγραμμα 7.19. Διάγραμμα lnk4 vs 1/T για την περιοχή Visc4

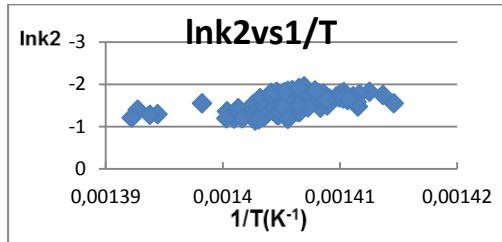


Διάγραμμα 7.20. Διάγραμμα lnk5 vs 1/T για την περιοχή Visc4

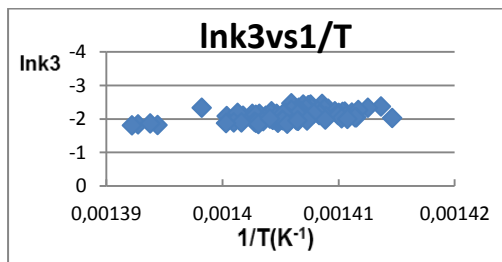
Για την περιοχή Visc5:



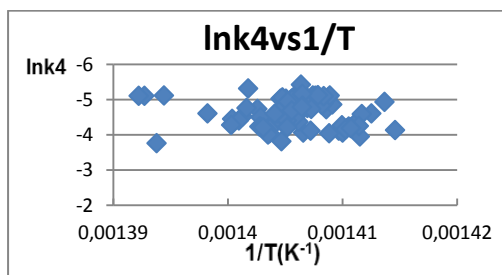
Διάγραμμα 7.10. Διάγραμμα $\ln k_1$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc5



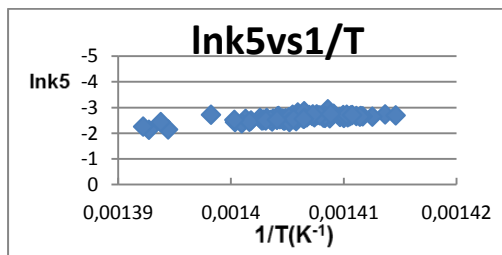
Διάγραμμα 7.11. Διάγραμμα $\ln k_2$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc5



Διάγραμμα 7.12. Διάγραμμα $\ln k_3$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc5

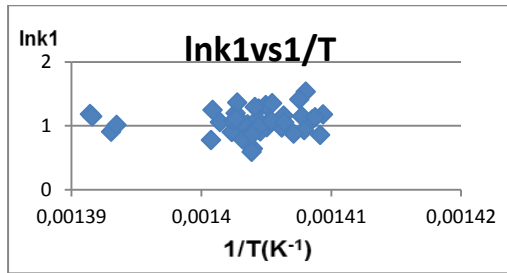


Διάγραμμα 7.13. Διάγραμμα $\ln k_4$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc5

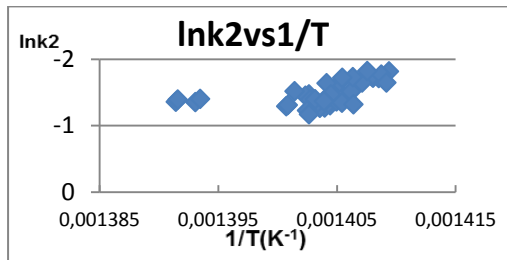


Διάγραμμα 7.14. Διάγραμμα $\ln k_5$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc5

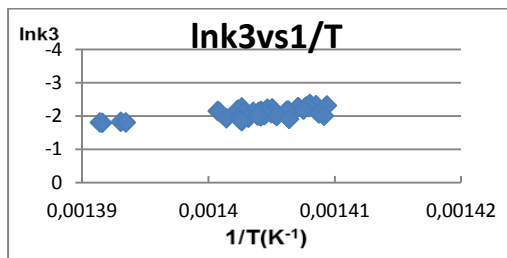
Για την περιοχή Visc6:



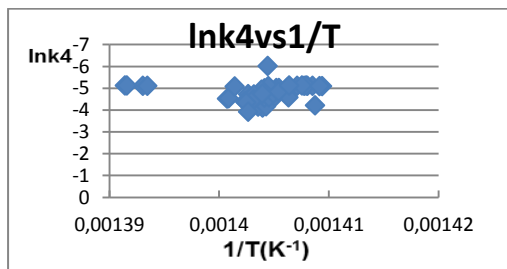
Διάγραμμα 7.15. Διάγραμμα $\ln k_1$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc6



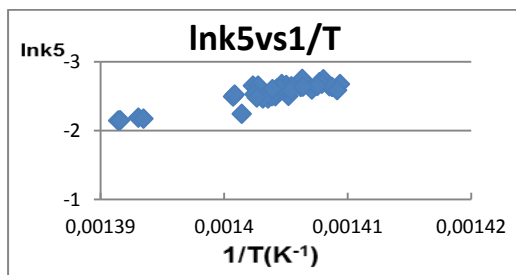
Διάγραμμα 7.16. Διάγραμμα $\ln k_2$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc6



Διάγραμμα 7.28. Διάγραμμα $\ln k_3$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc6

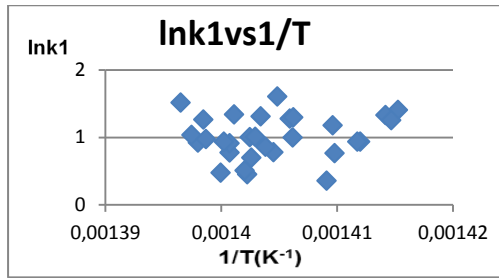


Διάγραμμα 7.29. Διάγραμμα $\ln k_4$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc6

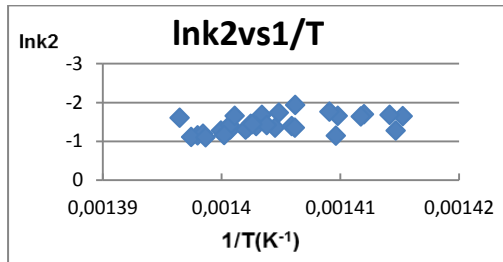


Διάγραμμα 7.30. Διάγραμμα $\ln k_5$ vs $1/T$ για την περιοχή Visc6

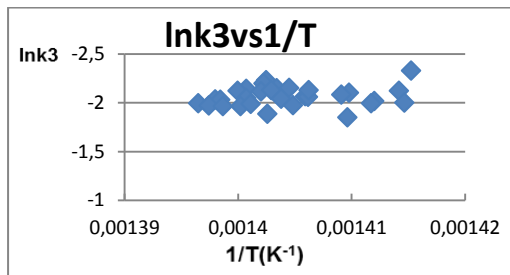
Για την περιοχή Visc7:



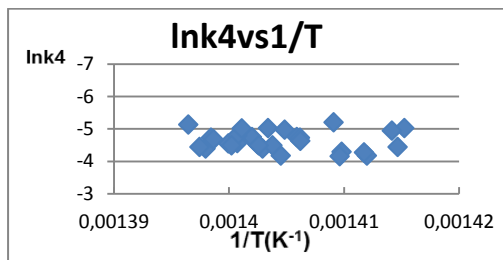
Διάγραμμα 7.17. Διάγραμμα lnk1 vs 1/T για την περιοχή Visc7



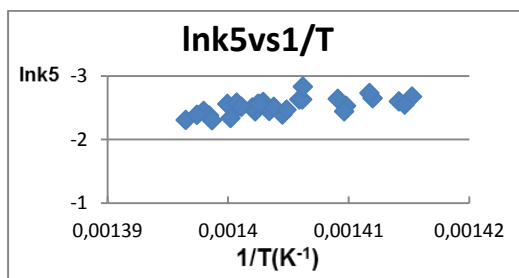
Διάγραμμα 7.18. Διάγραμμα lnk2 vs 1/T για την περιοχή Visc7



Διάγραμμα 7.19. Διάγραμμα lnk3 vs 1/T για την περιοχή Visc7



Διάγραμμα 7.20. Διάγραμμα lnk4 vs 1/T για την περιοχή Visc7



Διάγραμμα 7.21. Διάγραμμα lnk5 vs 1/T για την περιοχή Visc7

Από τις παραπάνω προκύπτει ο παρακάτω πίνακας:

Πίνακας 7.3.Συνοπτικά αποτελέσματα lnk_i ανά περιοχή viscosity

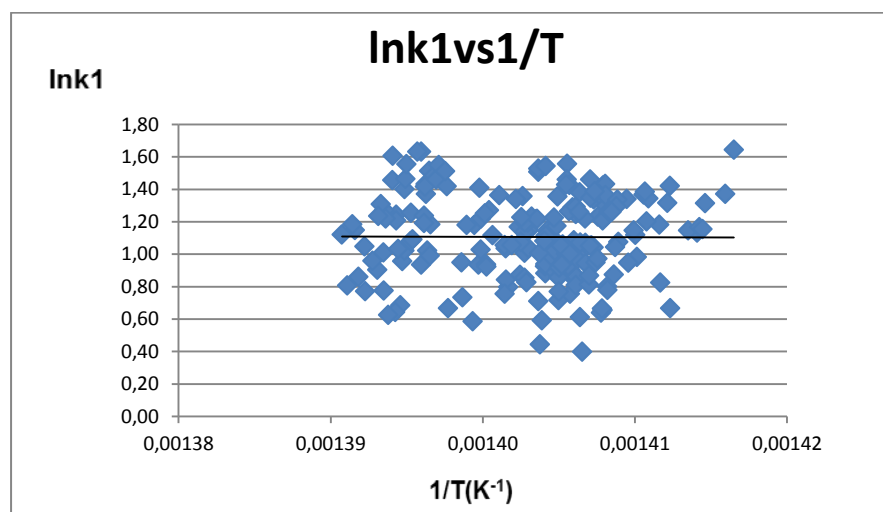
Περιοχή\lnki	lnk1	lnk2	lnk3	lnk4	lnk5
Visc1	1, 00	-1, 57	-2, 12	-4, 79	-2, 60
Visc2	1, 17	-1, 63	-2, 14	-4, 75	-2, 64
Visc3	0, 97	-1, 56	-2, 00	-4, 69	-2, 50
Visc4	0, 99	-1, 59	-2, 12	-4, 78	-2, 63
Visc5	1, 11	-1, 55	-2, 10	-4, 62	-2, 59
Visc6	1, 06	-1, 48	-2, 07	-4, 81	-2, 54
Visc7	1, 00	-1, 44	-2, 06	-4, 62	-2, 52

7.2.2.Συμπέρασμα

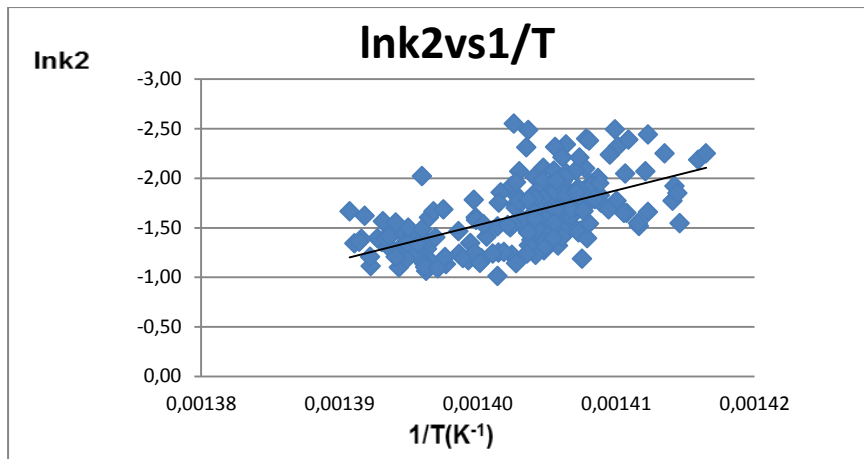
Με βάση τα δεδομένα, που ήταν διαθέσιμα, το ιζώδες τροφοδοσίας δεν φαίνεται να επηρεάζει την λειτουργία της μονάδας πουθενά αλλού εκτός από την επιτυγχανόμενη προδιαγραφή ιζώδους του υπολείμματος (από την οποία προκύπτει, όπως αναφέρθηκε το κλάσμα μάζας του VBR).

7.3.1.Περιεκτικότητα σε Νάτριο

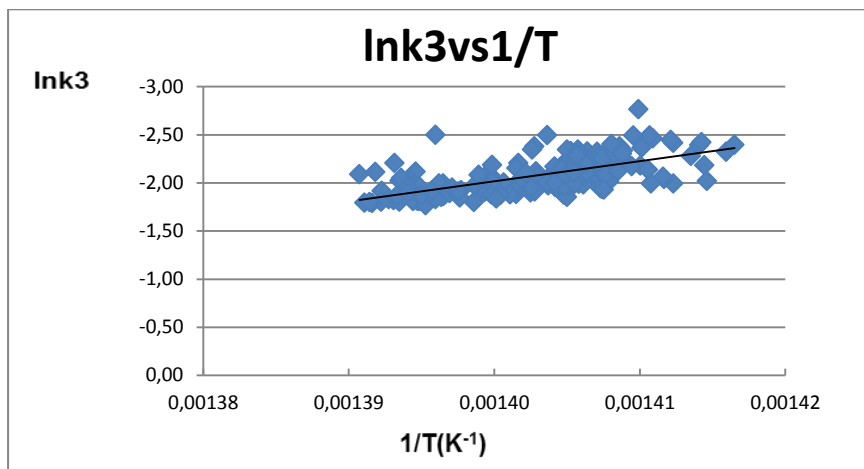
Τα δεδομένα για τα οποία υπήρχαν διαθέσιμες μετρήσεις περιεκτικότητας(mg/L) Νατρίου για την τροφοδοσία ήταν λιγότερα (207) από αυτά του ιζώδους. Έτσι, έγιναν τα διαγράμματα lnk_i με το αντίστροφο της θερμοκρασίας για να εξεταστεί αν υπάρχει κάποια τιμή που ξεφεύγει από το μέσο όρο των κινητικών. Στις τιμές που έφευγαν εξεταζόταν αν αυτό γινόταν λόγω συνθηκών πίεσης και θερμοκρασία (που θα ήταν λογικό) ή λόγω της μεταβολής του Νατρίου. Τα διαγράμματα, που προέκυψαν είναι τα εξής:



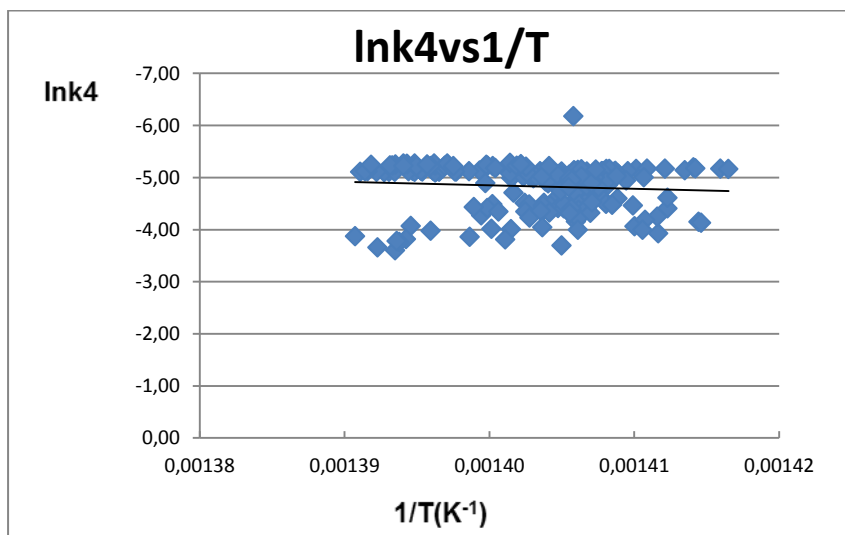
Διάγραμμα 7.36.Διάγραμμα lnk_1 vs $1/T$ στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Νατρίου



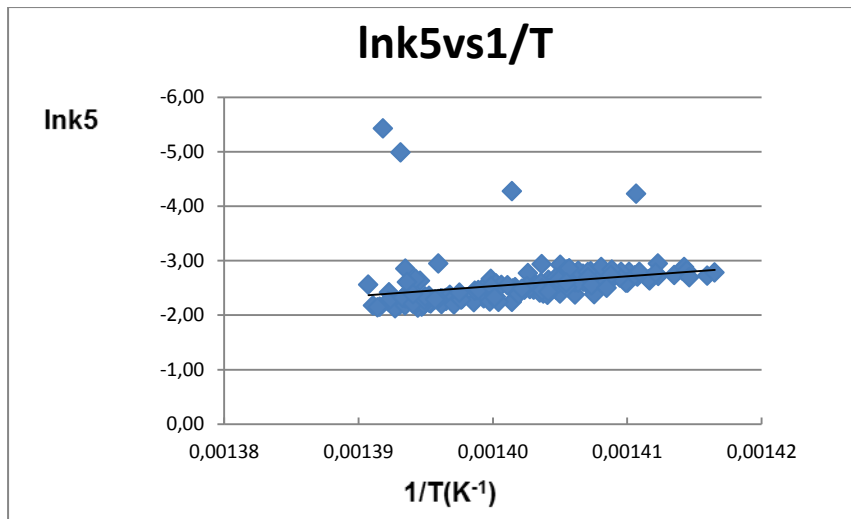
Διάγραμμα 7.33. Διάγραμμα Ink2 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Νατρίου



Διάγραμμα 7.38. Διάγραμμα Ink3 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Νατρίου



Διάγραμμα 7.39. Διάγραμμα Ink4 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Νατρίου



Διάγραμμα 7.40. Διάγραμμα lnk5 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Νατρίου

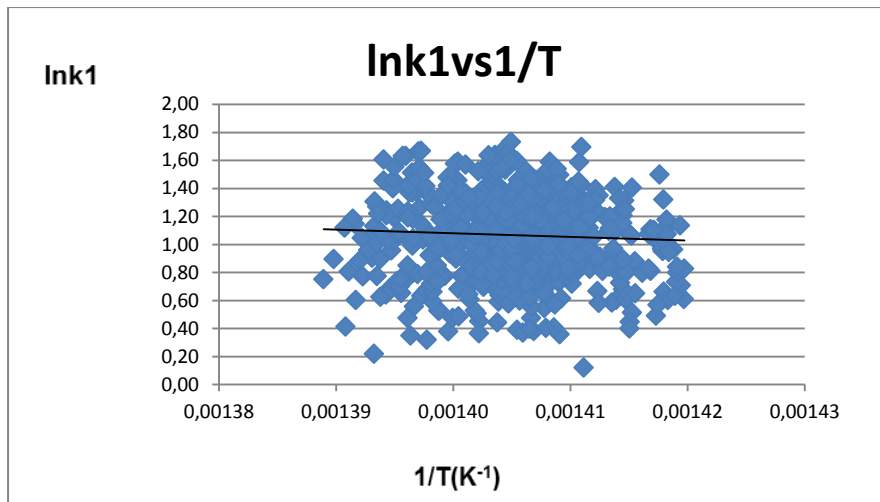
7.3.2. Συμπέρασμα

Όπως φαίνεται από τα διαγράμματα, οι κινητικές παραμένουν σταθερές και επηρεάζονται μόνο από την θερμοκρασία. Οι τιμές, που ήταν λίγο εκτός ήταν ακραίες τιμές δεδομένων, που δεν θεωρήθηκαν λάθος μεν, αλλά ήταν και οριακά εντός των τιμών που είχαν δοθεί σαν περιορισμοί, επομένως δεν κρίνονται ιδιαίτερα επαρκείς για να φανεί κάτι σχετικά με την εξάρτηση του ρυθμού από το Νάτριο.

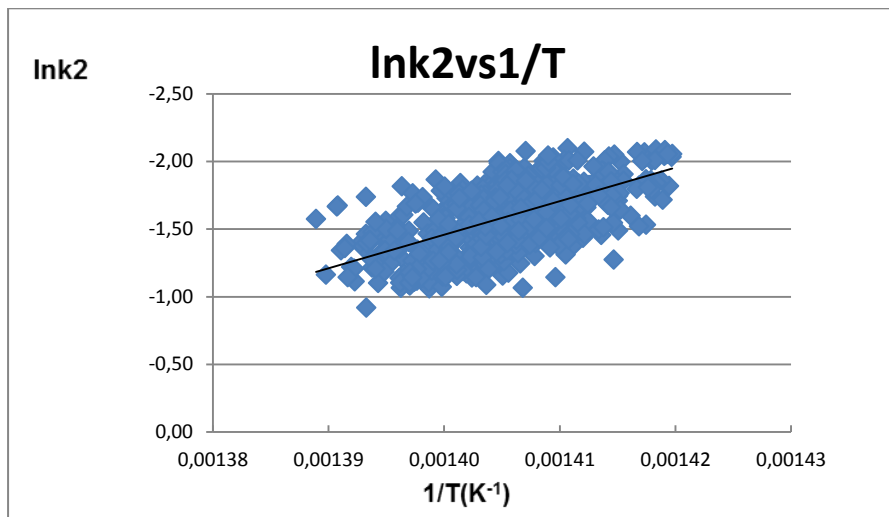
7.4.1. Περιεκτικότητα σε Θείο

Όπως αναφέρθηκε και στην βιβλιογραφία, παλαιότερα, οι τροφοδοσίες χωρίζονταν σε υψηλού (>1%) και χαμηλού θείου (<1%). Με βάση αυτήν την προσέγγιση οι τροφοδοσίες μας ήταν όλες υψηλού θείου. Ωστόσο δεδομένου ότι υπήρχε ένα μεγάλο εύρος τιμών (1- 5%) περιεκτικότητας σε θείο κρίθηκε απαραίτητο να εξετασθεί το ενδεχόμενο η αύξηση περιεκτικότητας σε θείο να επηρεάζει κάπου την συμπεριφορά της μονάδας. Ωστόσο, παρόλο το αρκετά μεγάλο εύρος περιεκτικότητας σε θείο, στα δεδομένα, που ήταν διαθέσιμα δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια συγκεκριμένη τάση-εξάρτηση από το Θείο.

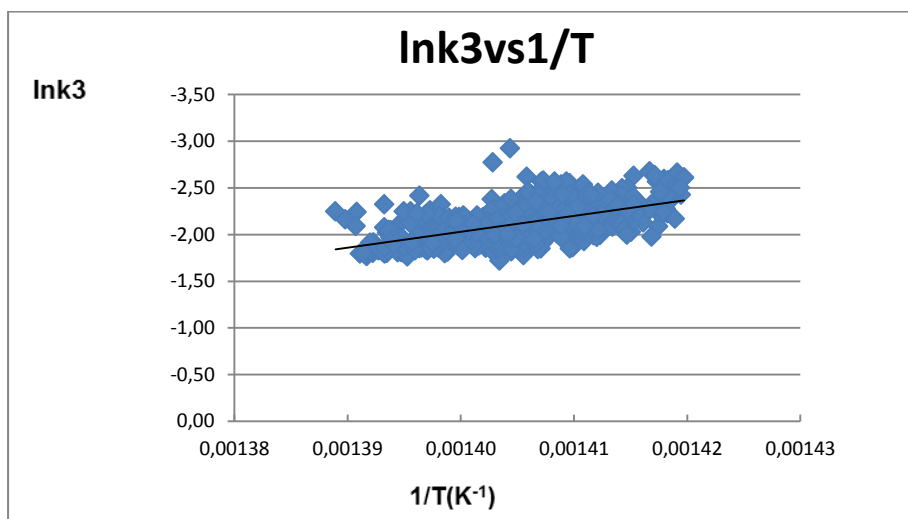
Σαν αποτέλεσμα παρατίθεται παρακάτω τα διαγράμματα lnki σε σχέση με την αντίστροφη θερμοκρασία, στα οποία φαίνεται η σαφής εξάρτηση των k από την θερμοκρασία χωρίς να φαίνεται εξάρτηση από κάποιο άλλο μέγεθος.



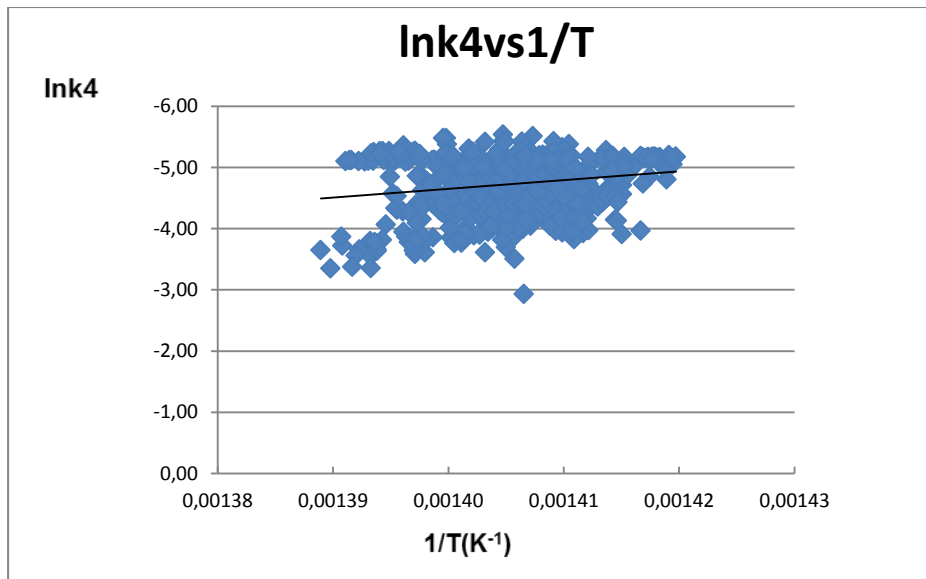
Διάγραμμα 7.41. Διάγραμμα Ink1 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου



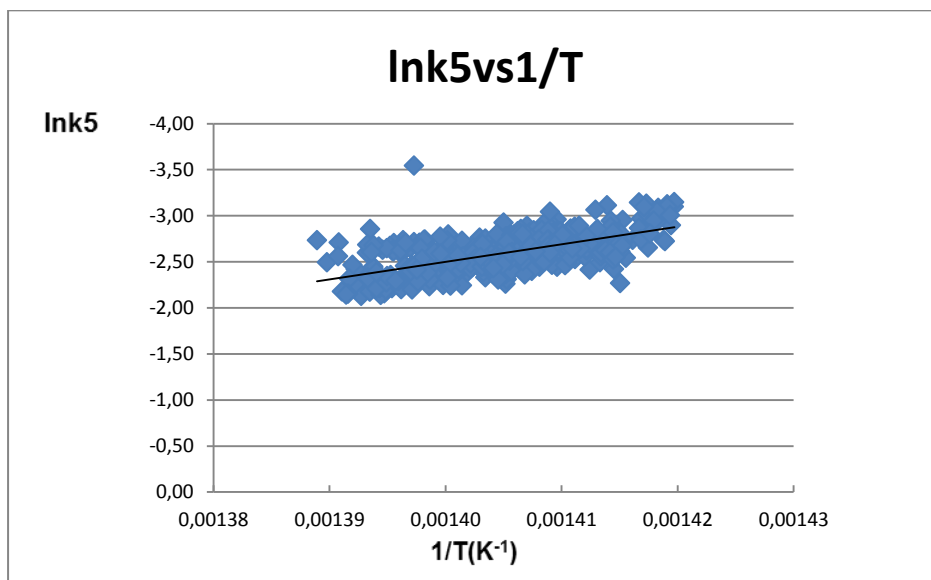
Διάγραμμα 7.42. Διάγραμμα Ink2 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου



Διάγραμμα 7.43. Διάγραμμα Ink3 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου



Διάγραμμα 7.44. Διάγραμμα Ink4 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου



Διάγραμμα 7.45. Διάγραμμα Ink5 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου

7.4.2. Συμπεράσματα

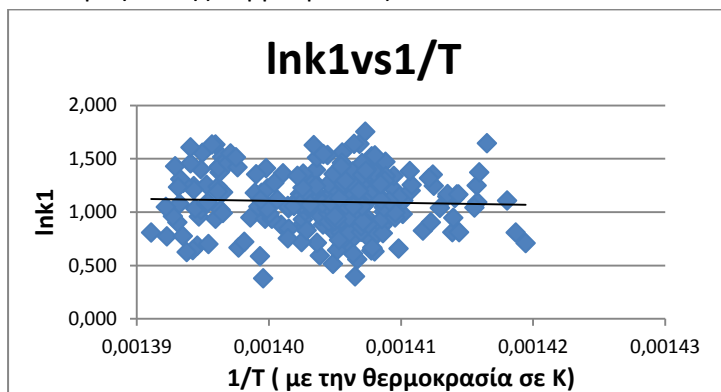
Ούτε το θείο φαίνεται να έχει κάποια συγκεκριμένη επιρροή στις κινητικές σταθερές, που έχουν υποτεθεί στην παρούσα διπλωματική. Παρόλο, που τα δεδομένα, στα οποία έγινε η διερεύνηση ήταν αρκετά, δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια εξάρτηση του ρυθμού των αντιδράσεων με την περιεκτικότητα σε Θείο.

7.5.1. Χαρακτηρισμός FR5

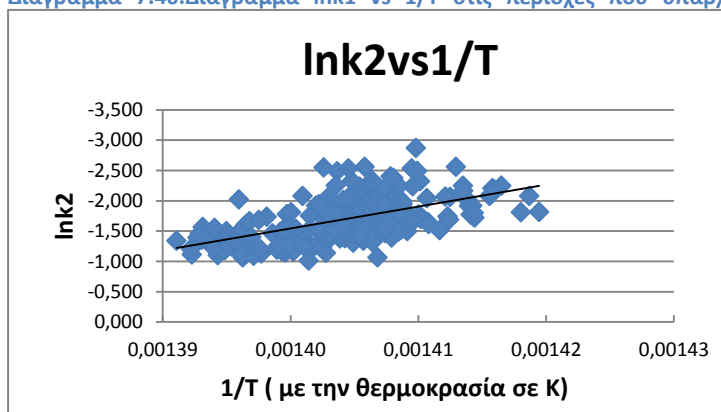
Για το FR5 τα διαθέσιμα δεδομένα ήταν περίπου 270. Το εύρος της περιοχής του FR5 αρκετά μεγάλο (5-57). Ο δείκτης FR5 υπολογίζεται με την μέθοδο ASTM D7060_Floculation Ratio. Πρακτικά αυτό που κάνει είναι να μετράει την μέγιστη καθίζηση / κροκκίδωση του δείγματος τροφοδοσίας σε κανονικό επτάνιο (χρησιμοποιείται εν γένει για χαρακτηρισμό βαριών τροφοδοσιών-μιγμάτων). Η μέθοδος περιγράφεται αναλυτικά στο

site της ASTM. { <http://www.astm.org/Standards/D7060.htm> }, και επίσης προσφέρθηκε το αναλυτικό της εγχειρίδιο από το διυλιστήριο για χρήση στην παρούσα διπλωματική. Το εγχειρίδιο της συγκεκριμένης μεθόδου επισυνάπτεται σε ηλεκτρονική μορφή στην διπλωματική. Και εδώ οι κινητικές δεν έδειξαν στα υπάρχοντα δεδομένα κάποια εξάρτηση.

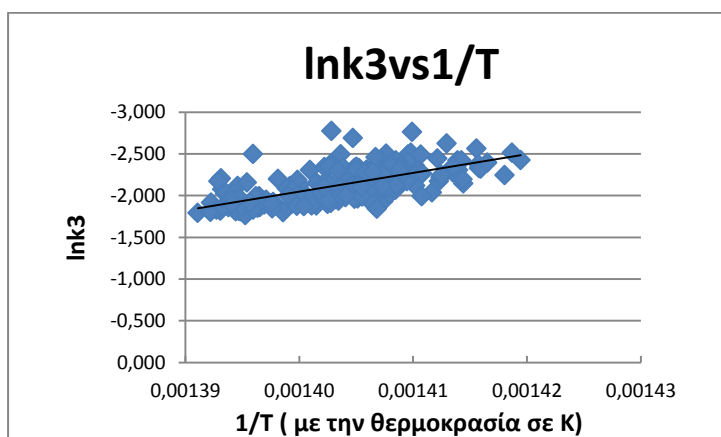
Παρακάτω φαίνονται τα συνολικά διαγράμματα Ink1 συναρτήση του αντίστροφου της θερμοκρασίας:



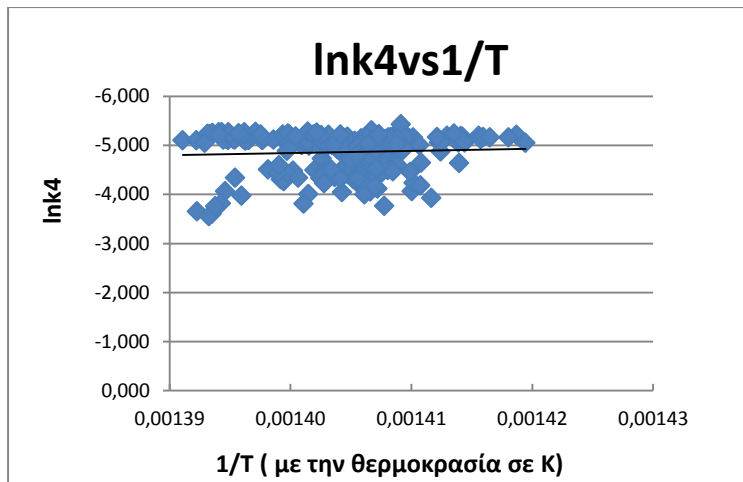
Διάγραμμα 7.46. Διάγραμμα Ink1 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου



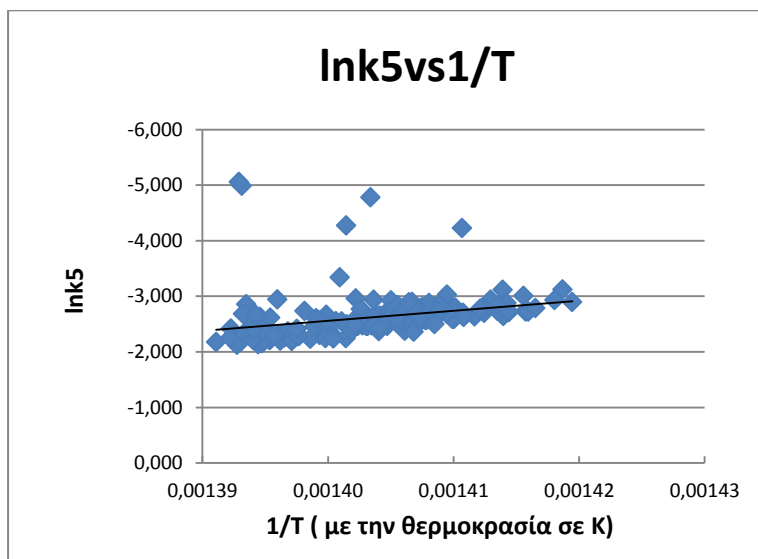
Διάγραμμα 7.47. Διάγραμμα Ink2 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου



Διάγραμμα 7.48. Διάγραμμα Ink3 vs 1/T στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου



Διάγραμμα 7.49. Διάγραμμα $\ln k_4$ vs $1/T$ στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου



Διάγραμμα 7.50. Διάγραμμα $\ln k_5$ vs $1/T$ στις περιοχές που υπάρχει διαθέσιμος χαρακτηρισμός Θείου

7.5.2. Συμπέρασμα

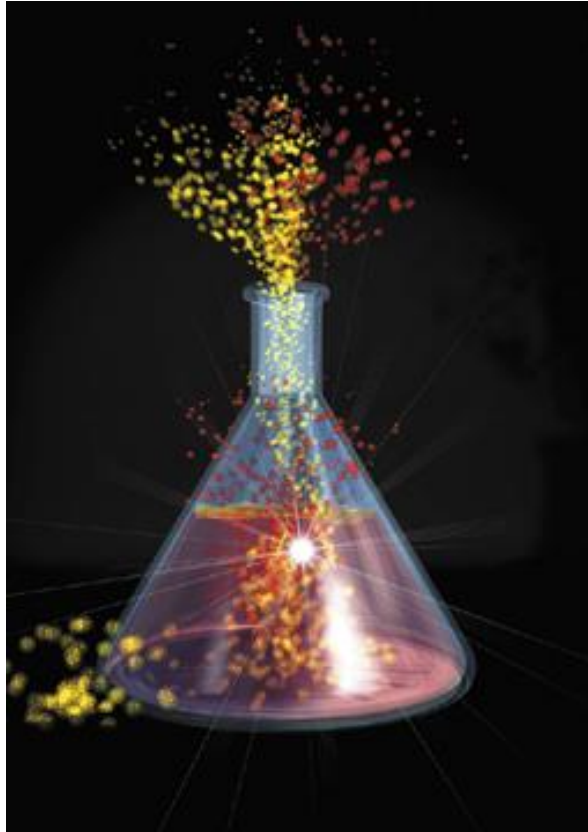
Και εδώ τα οι κινητικές δεν έδειξαν (από τα υπάρχοντα δεδομένα) κάποια εξάρτηση. Δυστυχώς δεν υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με το FR_{max} , ανάλυση, η οποία είχε δείξει κάποια εξάρτηση στην ανάλυση της Shell στην μονάδα.

7.6. Συνολικό συμπέρασμα

Με τα υπάρχοντα δεδομένα λειτουργίας και χαρακτηρισμού δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια εξάρτηση των σταθερών του κινητικού μοντέλου, όπως αρχικά ίσως να θεωρούταν. Σαν αποτέλεσμα, το επόμενο και τελευταίο βήμα ήταν να προβλεφθούν κάποια δεδομένα εξόδου από το κινητικό μοντέλο που στήθηκε.

Κεφάλαιο 8^ο

Αποτελέσματα προσομοίωσης κινητικού μοντέλου

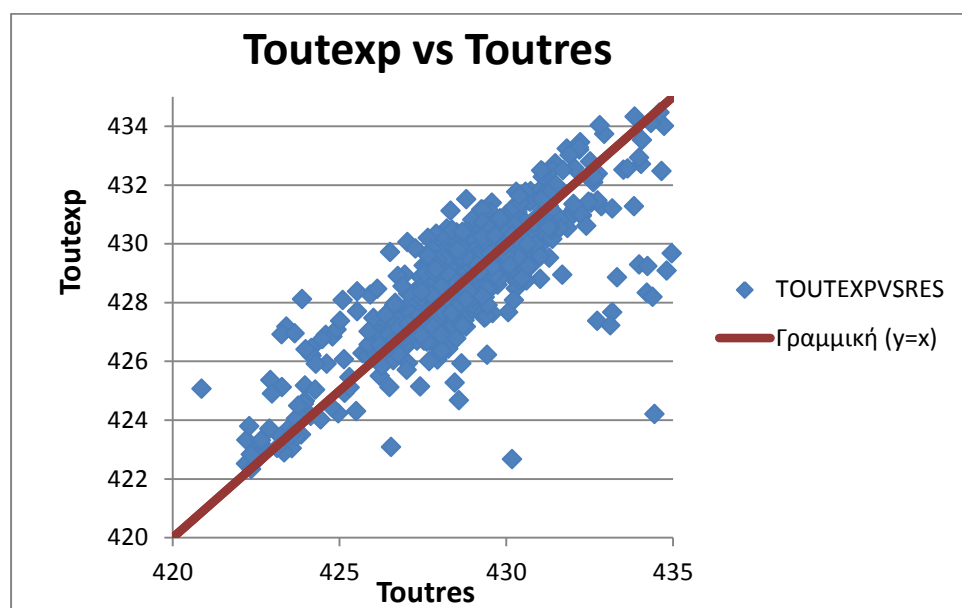


8.1.Αποτελέσματα κινητικού μοντέλου

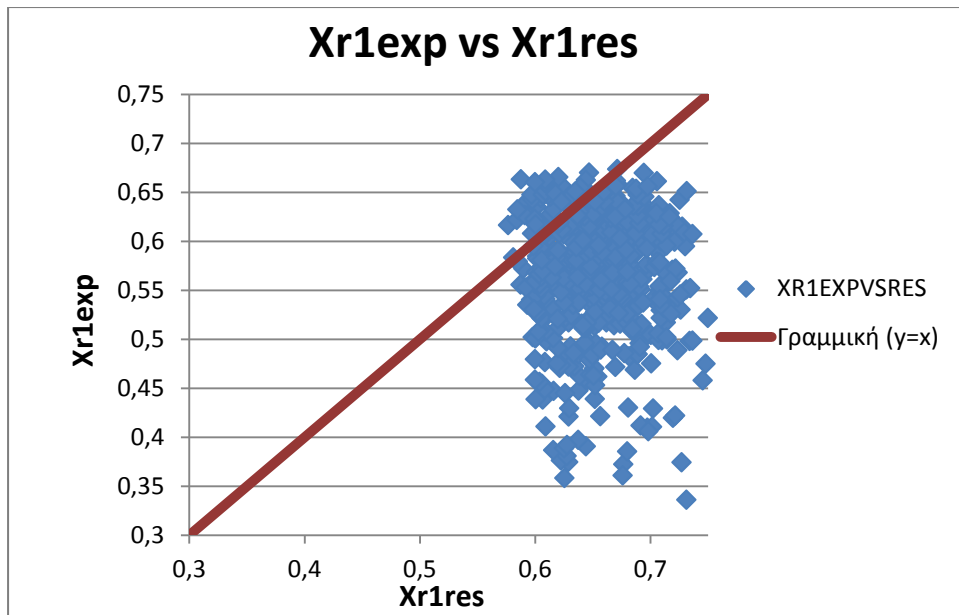
Με την χρήση των εκτιμήσεων για όλες τις τιμές δόθηκαν στον κώδικα που γράφθηκε σε Fortran F90 (βλέπε παράρτημα), συνολικά (και όχι στις περιοχές που αναλύθηκαν παραπάνω) δεδομένα εισόδου. Σκοπός ήταν να διαπιστωθεί πόσο καλά προβλέπονται οι θερμοκρασίες εξόδου και τα κλάσματα μάζας του κάθε προϊόντος στην έξοδο του αντιδραστήρα από το μοντέλο με τις αρχικές εκτιμήσεις των παραμέτρων, που περιγράφηκαν παραπάνω.

Τα αποτελέσματα των κλασμάτων μάζας και της θερμοκρασίας εξόδου, που προέκυψαν συγκρίθηκαν γραφικά με τα δεδομένα (τα «πειραματικά», που ήταν διαθέσιμα δηλαδή) εξόδου του αντιδραστήρα, για να διαπιστωθεί πόσο καλή πρόβλεψη έγινε με βάση τις πρώτες εκτιμήσεις.

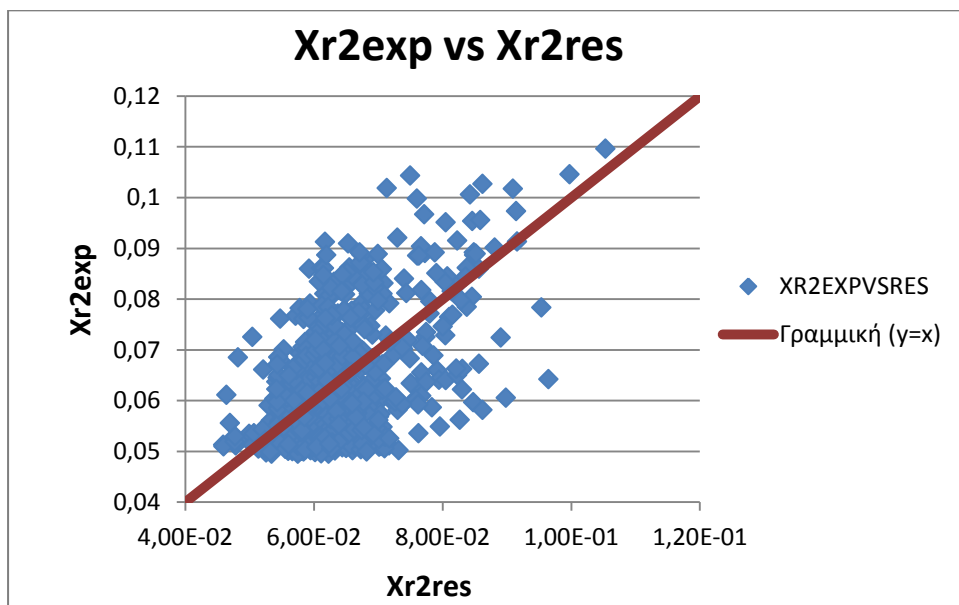
Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα αποτελεσμάτων του κώδικα και δεδομένων εξόδου του αντιδραστήρα. Στόχος του κάθε διαγράμματος είναι να δημιουργεί μία ευθεία κοντά στην $Y=X$, δηλαδή να ταυτίζονται όσο το δυνατόν πιο πολύ τα αποτελέσματα με τα πειραματικά δεδομένα. Στην περίπτωση που χρησιμοποιηθούν αρκετά δεδομένα προς πρόβλεψη (εδώ περίπου 600) προκύπτουν τα παρακάτω διαγράμματα:



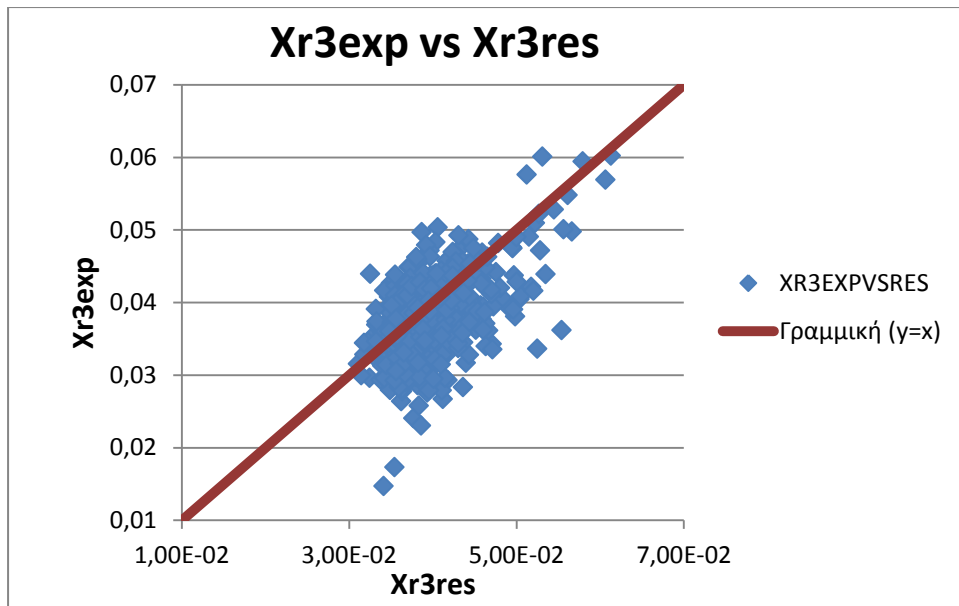
Διάγραμμα 8.2.Xr1exp vs Xr1res



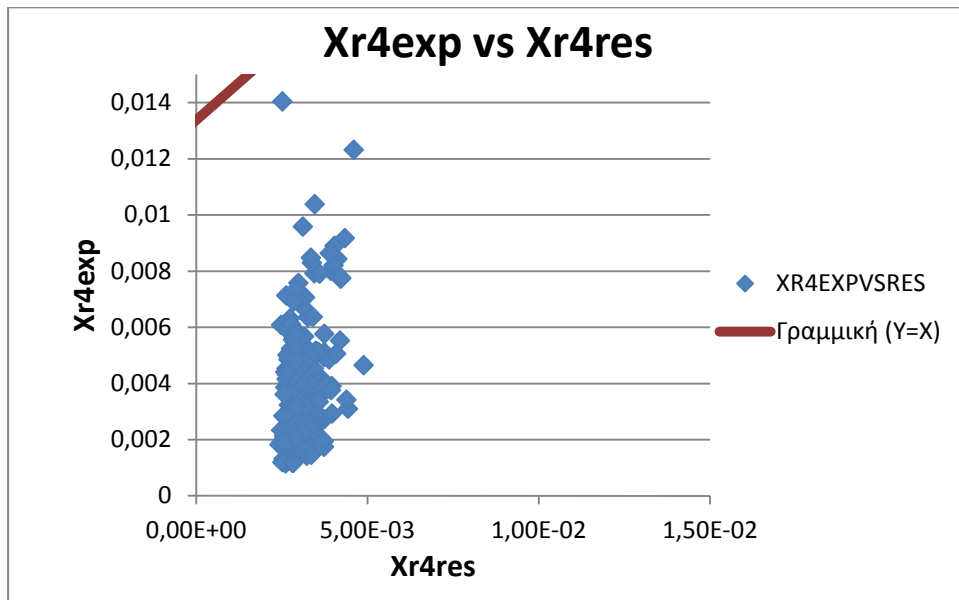
Διάγραμμα 8.2.Xr1exp vs Xr1res



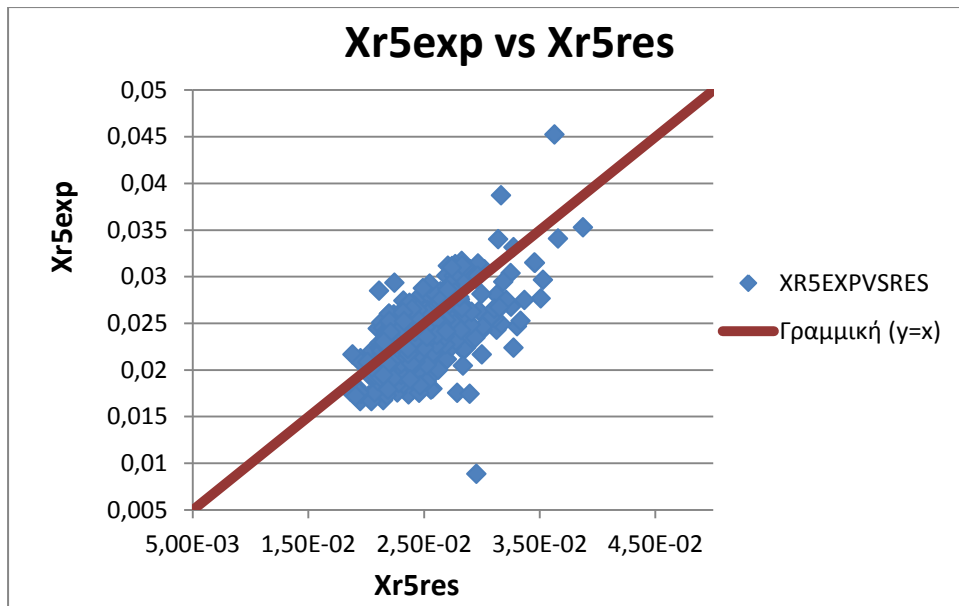
Διάγραμμα 8.3.Xr2exp vs Xr2res



Διάγραμμα 8.4. Xr3exp vs Xr3res



Διάγραμμα 8.5. Xr4exp vs Xr4res



Διάγραμμα 8.6. Xr5exp vs Xr5res

Κεφάλαιο 9^ο

Συμπεράσματα και προτάσεις για μελλοντική εργασία

9.1. Συμπεράσματα

Η χρήση βιομηχανικών δεδομένων απαιτεί την πολύ προσεκτική επιλογή τους ώστε αυτά να είναι αντιπροσωπευτικά της λειτουργίας αλλά να μην περιέχουν σφάλματα από διάφορες τυχαίες κακές λειτουργίες των συστημάτων που εμπλέκονται στη διεργασία, τη συλλογή των δειγμάτων και την ανάλυση. Στην εργασία αυτή έγινε επιλογή των δεδομένων βάσει των αποδεκτών ορίων ποιότητας των προϊόντων και των λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος.

Δεν υπάρχει γενικώς αποδεκτό κινητικό μοντέλο προσομοίωσης της ιξωδόλυσης. Στην εργασία αυτή εξετάσθηκε ένα απλοποιημένο κινητικό μοντέλο πέντε παράλληλων θερμικών σχάσεων που οδηγούν στην παραγωγή ενός ψευδοστατικού και τεσσάρων κλασμάτων.

Η ανάπτυξη του μοντέλου προσομοίωσης βασίσθηκε στα ισοζύγια μάζας και ενέργειας του αντιδραστήρα θεωρώντας τις θερμικές αντιδράσεις ιξωδόλυσης να λαμβάνουν χώρα στην υγρή φάση και τα προϊόντα, εκτός του VBR, να μεταβαίνουν άμεσα στην αέρια φάση. Για τον προσδιορισμό του χρόνου παραμονής στον αντιδραστήρα λήφθηκε υπ' όψη το υγρό παρακράτημα το οποίο κυμαινόταν από **0.03** στον πυθμένα του αντιδραστήρα σε **0.15** στην κορυφή του.

Τα περιορισμένα στοιχεία χαρακτηρισμού της τροφοδοσίας δεν επέτρεψαν τη συσχέτιση των κινητικών παραμέτρων με την ποιότητά της. Τα διαθέσιμα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας (Ιξώδες, FR5, περιεκτικότητα Na και θείου εξόδου) δεν έχουν σημαντική επίπτωση στις κινητικές παραμέτρους.

Το γενικό μοντέλο προσομοίωσης που αναπτύχθηκε προβλέπει ικανοποιητικά την παραγωγή των V.Gasoil, V.Naphtha και Off gas. Μη ικανοποιητική πρόβλεψη έγινε για το ψευδοστατικό VBR και για το LPG. Για το τελευταίο (LPG) υπάρχουν κάποια σφάλματα στον τρόπο μέτρησής του στο διυλιστήριο. Το ψευδοστατικό VBR προσδιορίζεται έμμεσα από το ιξώδες των προϊόντων και της τροφοδοσίας και ο τρόπος υπολογισμού του χρήζει βελτιστοποίησης.

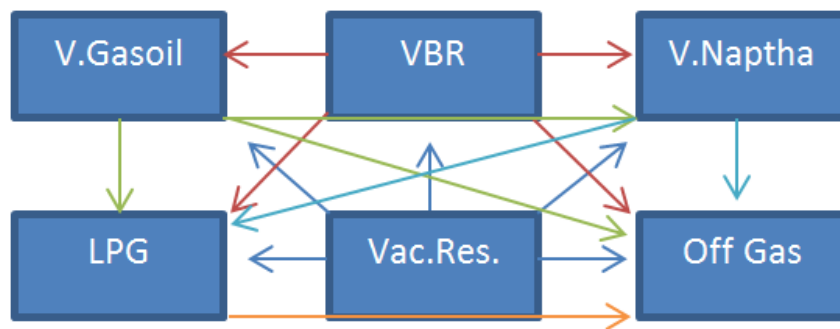
9.2. Προτάσεις για μελλοντική εργασία και βελτιστοποίηση

Παρακάτω δίνονται συνοπτικά προτάσεις για περαιτέρω διερεύνηση:

1. Να υπάρξει ένας τρόπος πρόβλεψης του πραγματικού κλάσματος μάζας του προϊόντος VBR. Θα μπορούσε για παράδειγμα κανείς να αναπτύξει πρώτα μία συνάρτηση που ανάλογα με το ιξώδες τροφοδοσίας θα έδινε το ακριβές ιξώδες προδιαγραφής του VBR, και κατόπιν με το τύπο ανάμιξης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική να προβλέψει το κλάσμα μάζας του VBR.
2. Σχετικά με τον χαρακτηρισμό της τροφοδοσίας, δεν βρέθηκε κάποιο χαρακτηριστικό να επηρεάζει την λειτουργία της μονάδος από μόνο του. Ωστόσο, σε πολλά δεδομένα υπήρχαν μικρομεταβολές στις σταθερές ρυθμού, που δεν οφείλονταν καθαρά στην θερμοκρασία. Θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον να διερευνηθεί μία σχέση των κινητικών σταθερών με τα υπάρχοντα χαρακτηριστικά της μορφής,

$k_i = f(FR5, Sodium, Sulphur, Viscosity) = AFR5^a * B Sodium^b * CSulphur^c * DViscosity^d$ (48)
 με αυτόν τον τρόπο θα διερευνούταν κατά πόσο επηρεάζονται οι κινητικές από όλες αυτές τις παραμέτρους παράλληλα.

3. Στο κινητικό μοντέλο που αναπτύχθηκε δόθηκαν αρχικές εκτιμήσεις για τις περισσότερες παραμέτρους. Θα είχε ενδιαφέρον να γινόταν ένα είδος βελτιστοποίησης των εκτιμήσεων αυτών με σκοπό την καλύτερη δυνατή ταύτιση των αποτελεσμάτων του κώδικα με τα «πειραματικά» δεδομένα.
4. Σίγουρα με περισσότερα δεδομένα κατά μήκος του αντιδραστήρα θα μπορούσαν να αναπτυχθούν μοντέλα με παράλληλες και σε συνέχεια αντιδράσεις. Δηλαδή, ότι κάθε προϊόν σπάει συνεχώς προς το ελαφρύτερο του μέχρι να σπάσει σε Off Gas. Για παράδειγμα ενδιαφέρον θα παρουσίαζε ένα μοντέλο της μορφής:



Εικόνα 9.1. Διάγραμμα προτινόμενου μοντέλου προς διερεύνηση

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Kataria, K. L.; Kulkarni, R. P.; Pandit, A. B.; Joshi, J. B.; Kumar, M. M. "Kinetics of Low Severity Visbreakin ". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1373.
2. Rohit P. Kulkarni, † Aniruddha B. Pandit, *, † Jyeshtharaj B. Joshi, † Kamal L. Kataria, †Deepak Tandon, ‡ and Man Mohan Kumar‡ " Visbreaking Studies in the Presence of Soaker Internals", *Chemical Engineering DiVision, Institute of Chemical Technology, Matunga, Mumbai 400 019, India, and Indian Institute of Petroleum (IIP), Dehradun 248 005, 2010, India*
3. Jasvinder Singh, * M. O. Garg, and S. M. Nanoti "Comparison of Flow Patterns in a Visbreaking Soaker Drum with Two Different Sieve Tray Internals", *Indian Institute of Petroleum, Dehradun 248005, Uttaranchal India, August 2011*
4. Javier Alvarez* and Muthanna H. Al-Dahhan "Gas Holdup in Trayed Bubble Column Reactors", *Chemical Reaction Engineering Laboratory, Department of Chemical Engineering, Campus Box 1198, Washington UniVersity, St. Louis, Missouri 63130, 2006*
5. Wei Bai, †, ‡ Niels G. Deen, *, † and J. A. M. Kuipers, "Numerical Investigation of Gas Holdup and Phase Mixing in Bubble Column Reactors", *Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands(2011)*
6. Jyeshtharaj B. Joshi, *, † Aniruddha B. Pandit, † Kamal L. Kataria, † Rohit P. Kulkarni, † Ashish N. Sawarkar, † Deepak Tandon, ‡ Yad Ram, ‡ and Man Mohan Kumar‡, "Petroleum Residue Upgradation via Visbreaking: A Review *Institute of Chemical Technology, UniVersity of Mumbai, Matunga, Mumbai-400 019, India, and Indian Institute of Petroleum (IIP), Dehradun-248 005, India, Chem Res.2008, 47, 8960-8988*
7. Άγγελος Θ. Παπαϊωάννου. *Θερμοφυσικές Ιδιότητες Χημικών Ουσιών και Συστήματα Μονάδων του.*(2005)
8. H.Hikita, S.Asai, K.Tanigawa, K.Segawa and M.Kitao. *Gas Hold up in Bubble Columns.The Chemical Engineering Journal* 20(1980) p.59-67
9. Palaskar J.K.De and A.B. Pandit. *Liquid Phase RTD Studies in Sectionalized Bubble Column* by S.N.(1999)
10. Behnoosh Moshtari, Ensieh Ganji Babakhani, Jafar Sadegh Moghaddas "Experimental study of gas hold-up and bubble behavior in gas – liquid bubble column" *Chemical Engineering Department, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran Research Institute Of Petroleum Industry, Tehran, Iran(2009)*
11. Ali Fadavi a, Yusuf Chisti b , "Gas hold up and mixing characteristics of a novel forced circulation loop reactor". *Chemical Engineering Journal* 131 (2007) 105–111
12. Kato, Y.; Kago, T.; Morooka, S. "Longitudinal Concentration Distribution of Droplets in Multi-Stage Bubble Columns for Gas-Liquid System " *J. Chem. Eng. Jpn.* 1984, 17, 429.
13. Chen, B. H.; Yang, N. S.; Mc Millan, A. F. "Gas Hold-up and Pressure Drop for Air-Water Flow through Plate Bubble Column". *J. Chem. Eng. Jpn.* 1986, 64, 387.
14. Bennett, D.L., Agrawal, R. and Cook, P.J., 1983, "New pressure drop correlation for sieve tray distillation columns", *AIChE J*, 29: 434–442.
15. Dr. Burhan Sadeq Abdulrazzaq. "A hydrodynamics Study in a sieve plate sectionalized bubble column " *Eng. And Tech. Journal.* Vol.29 No 6 2011.
16. Kister. H. "Distillation Operation " *McGraw =hill new York, NY(1990)*
17. Strigle Jr R.F., "Packed Tower Design and Applications" *Random and structured Packings, 2nd ed. Gulf PublishingCo. Houston, TX(1994)*

18. E. Hairer, S.P. Norsett and G. Wanner, "Solving Ordinary Differential Equations 1. Nonstiff Problems"(Springer, Berlin, 2nd ed., 1993).
19. Oswald Knoth, Ralf Wolke, Implicit –Explicit Runge-Kutta methods for computing atmospheric reactive flows, *Applied Numerical Mathematics* 28(1998)327-341.
20. Fisher, C. H., "How to Predict n-Alkane Densities," *Chemical Engineering*, Vol. 96, No 10, pp. 195, October 1989
21. Yawas, C. L., et al, "Equation for Liquid Density," *Hydrocarbon Processing*, Vol. 70, No 1, January 1991, pp. 103–106.
22. Akbar, M.; Geelen, H. "Visbreaker uses Soaker Drum". *Hydrocarbon Process.* 1981, 60 (5), 81.
23. Swaty, T.E.Global "Refining Industry Trends: The Present and Future." *Hydrocarbon Process.* 2005, 84(9), 35.
24. Anon.India's Energy Options.*Chemical Industry Dig.* 2007, Jan, 70.
25. Henderson, R.;Rodwell, M.;Brierley, G.R "Upgrade Processing Operations to Handle Heavy Feedstocks". *Hydrocarbon Process.* 2007, 86(2), 41.
26. Gembicki, V. A.; Cowan, T. M.; Brierley, G. R. "Upgrade Processing Operations to Handle Heavy Feedstocks". *Hydrocarbon Process.* 2007, 86(2), 41.
27. Shen, H.; Ding, Z.; Li, R. "Thermal ConversionsAn Efficient way for Heavy Residue Processing". *Proc. 15th World Pet. Congr.* 1998, 907.
28. Allan, D. E.; Martinez, C. H.; Eng, C. C.; Barton, W. J. "Visbreaking Gains Renewed Interest" *Chem. Eng. Prog.* 1983, Jan, 89.
29. Marzin, R.; Pereira, P.; Rivas, L.; Mcgrath, M.; Thompson, G. J. "Resid Conversion through Visbreaking Technology". *World Refin.* 1999, NoV/Dec, 16.
30. Al-Soufi, H. H.; Savaya, Z. F.; Mohammed, H. K.; Al-Azawi, I. A. "Thermal Conversion (Visbreaking) of Heavy Iraqi Residue". *Fuel* 1988, 67, 1714.
31. Castellanos, J.; Cano, J. L.; del Rosal, R.; Briones, V. M.; Mancilla, R. L. "Kinetic Model Predicts Visbreaker Yields". *Oil Gas J.* 1991, Mar 18, 76.
32. Krishna, R.; Kuchhal, Y. K.; Sarna, G. S.; Singh, I. D. "Visbreaking Studies on Aghajari Long Residue". *Fuel* 1988, 67, 379.
33. Di Carlo, S.; Janis, B. "Composition and Visbreakability of Petroleum Residues". *Chem. Eng. Sci.* 1992, 47 (9-11), 2695.
34. Benito, A. M.; Martinez, M. T.; Fernandez, I.; Miranda, J. L. "Visbreaking of an Asphaltenic Coal Residue". *Fuel* 1995, 74, 922.
35. Xiao, J.; Wang, L.; Chen, Q.; Wang, D. "Modeling for Product Distribution in Thermal Conversion of Heavy Oil". *Pet. Sci. Technol.* 2002, 20 (5-6), 605.
36. Takatsuka, T.; Kajiyama, R.; Hashimoto, H.; Matsuo, I.; Miwa, S. A. Practical "Model of Thermal Cracking of Residual Oil". *J. Chem. Eng. Jpn.* 1989, 22 (3), 304.
37. Del Bianco, A.; Panariti, N.; Beltrame, P. L.; Carniti, P. "Thermal Cracking of Petroleum Residues. 1. Kinetic Analysis of the Reaction." *Fuel* 1993, 72, 75.
38. Trauth, D. M.; Yasar, M.; Neurock, M.; Nasigam, A.; Klein, M.; Kukes, S. G. "Asphaltene and Resid Pyrolysis: Effect of Reaction Environment". *Fuel. Sci. Technol. Int.* 1992, 10 (7), 1161.
39. Kataria, K. L.; Kulkarni, R. P.; Pandit, A. B.; Joshi, J. B.; Kumar, M. M. "Kinetics of Low Severity Visbreaking". *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1373.
40. Jianghua Wei, Jeffrey C.Shull, John Barak, and Martin C.Hawley, "Characterization of asphalt binders based on chemical and physical properties". 1995.p.729
41. Juan Miguel Jimhez-Mateos, Luis Carlos Quintero and Carmen Rial, "Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric

- analysis and differential scanning calorimetry*".REPSOL, Direccidn General de Tecnologia, Embajadores 183, 28045-Madrid, Spain (Received 78 April 1996)
42. T. Y. Yan, "Characterization of visbreaker feeds, Mobil Research & Development Corporation", PO Box 1025, Princeton, NJ 08543- 1025, USA (Received 11 September 1989; revised 5 March 7990)
 43. Amir Mohsen Mofidi, Mohsen Edalat "A simplified thermodynamic modeling procedure for predicting asphaltene precipitation", *Department of Chemical Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran, 19 June 2006
 44. M. Le Guern, E. Chailleux, F. Farcas, S. Dreessen, I. Mabile, "Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging", *Fuel* 89 (2010) 3330–3339
 45. Soon-Jae Lee, *, Serji N. Amirhanian, Khaldoun Shatanawi, Kwang W. Kim "Short-term aging characterization of asphalt binders using gel permeation chromatography and selected Superpave binder tests Department of Civil Engineering", Clemson University, Clemson, SC 29634-0911, 2007, United State Kangwon National University, Gangwon-Do 200-701, Republic of Korea
 46. Svetlin Vasilev, Dicho Stratiev¹, Ivelina Shishkova, " Simulation of Visbreaker Fractionator Column –Step by step procedures", 44th International Petroleum Conference, Bratislava, Slovak Republic, September 21-22, 2009
 47. Sophie Badre, Cristiane Carla Goncalves, Koyo Norinaga, Gale Gustavson, Oliver. C. Mullins, "Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen", *Fuel* 85 (2006) 1–11
 48. Suoqi Zhao, Zhiming Xu, Chunming Xu, Keng H. Chung, Renan Wang, "Systematic characterization of petroleum residua based on SFEF", *Fuel* 84 (2005) 635–645
 49. Giulia Bozzano, Mario Dente, Francesco Carlucci, " The effect of naphthenic components in the visbreaking modeling", *Computers and Chemical Engineering* 29 (2005) 1439–1446
 50. Jasvinder Singh, M.M. Kumar, Alok K. Saxena, Surendra Kumar^b, "Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model", *Chemical Engineering Journal* 108 (2005) 239–248
 51. S. Reza. Seif Mohaddecy^{1*} and Sepehr Sadighi², *Simulation and Kinetic Modeling of Vacuum residue soaker visbreaking "*, *Petroleum & Coal* 53 (1) 26-34, 2011
 52. Lung-Chuan Kuo and G.Eric Michael Conoco Inc., 1000 South Pine, Ponca City, OK 74602-1267, U.S.A., 1993
 53. J. Shadbahra, L. Khosravanib, F. Khorasheham "Development of a continuous kinetic model for visbreaking reactions", *ientia Iranica C* (2011) 18 (3), 465–469
 54. Farhad Khorasheh and Murray R. Gray*, "High-pressure Thermal Cracking of n-Hexadecane", *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993, 32, 1853-1863
 55. Dwijen K. Banerjee, Keith J. Laidler, Biswanath N. Nandi" and David J. Patmore*"Kinetic studies of coke formation in hydrocarbon fractions of heavy crudes", *FUEL*, 1986, Vol 65, April
 56. Jasvinder Singh, *, M.M. Kumar, Alok K. Saxena, Surendra Kumar, "Reaction pathways and product yields in mild thermal cracking of vacuum residues: A multi-lump kinetic model", *Chemical Engineering Journal* 108 (2005) 239–248

57. M.M. Kumar, Alok K. Saxena, 1, Surendra Kumarb, "Studies on thermal cracking behavior of residual feedstocks in a batch reactor", 2004
58. Faisal AlHumaidan, Andre Hauser, Hassan Al-Rabiah, Haitham Lababidi, Rashed Bouresli, "Studies on thermal cracking behavior of vacuum residues in Eureka process" *Fuel* 2013
59. Chase, M. W., Davies, C. A., Downey, J. R., Frurip, D. J., McDonald, R. A., and Syverud, A. N., *JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 1985.*
60. Majer, V. and Svoboda, V., "Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, Blackwell Scientific Publications", Oxford, 1985.
61. Gurvich, L. V., Veyts, I. V., and Alcock, C. B., "Thermodynamic Properties of Individual Substances", Fourth Edition; Vol. 2, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1991; Vol. 3, CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.
62. Dinsdale, A. T., *CALPHAD*, 15, 317, 1991
63. Landolt-Börnstein, "Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, IV/8A, Enthalpies of Fusion and Transition of Organic Compounds", Springer-Verlag, Heidelberg, 1995.
64. Landolt-Börnstein, "Numerical Values and Functions for Physics, Chemistry, Astronomy, Geophysics, and Technology", Sixth Edition, Vol. 2, Part 4, Springer-Verlag, Heidelberg, 1961.
65. Janz, G. J., et al., "Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage. II. Molten Salts", *Nat. Stand. Ref. Data Sys.- Nat. Bur. Standards (U.S.)*, No. 61, Part 2, 1979.
66. TRC Thermodynamic Tables, Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, College Station, TX.
67. Laidler, K. J. (1987) *Chemical Kinetics, Third Edition, Harper & Row, p.42*
68. Kenneth Connors, *Chemical Kinetics, 1990, VCH Publishers*
69. IUPAC Goldbook definition of modified Arrhenius equation
70. Levine, R.D. (2005) *Molecular Reaction Dynamics, Cambridge University Press*
71. Ε.Λόης, Φ.Ζαννίκος, Σ.Στουρνάς, "Τεχνολογία καυσίμων και λιπαντικών", Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα 2007
72. <http://www.astm.org/Standards/D7060.htm> (last view 4.7.2013)

Παράρτημα Α

Αναλυτική πορεία ρεύματος τροφοδοσίας και σχέδια μονάδος U3900

A.1.Αναλυτική πορεία ρεύματος τροφοδοσίας μονάδας Ιξωδόλυσης U3900

Παρακάτω δίνεται λεπτομερώς η πορεία του ρεύματος τροφοδοσίας από την είσοδο του εώς και την έξοδο του από την μονάδα σαν προϊόντα, μαζί με τις λεπτομέρειες που προκύπτουν από την ανάγνωση του αναλυτικού διαγράμματος οργάνων της διεργασίας.

Το δοχείο τροφοδοσίας (O3901) λειτουργεί σε πίεση 2 kg/cm² και συνδέεται με την βασική αποστακτική στήλη προϊόντων της μονάδας μέσω της γραμμής ισορροπίας. Έχει μετρητικό στάθμης και έλεγχο από υψηλή στάθμη (LT-39001 και LSHH-39004 αντίστοιχα). Η έξοδος του οδηγείται στην αντλία J3901M/S, αφού πρώτα περάσει από την βάνα αποκοπής(MOV-39001) και κατόπιν προς τους εναλλάκτες τροφοδοσίας προθέρμανσης από το ρεύμα πυθμένα της αποστακτικής N3901. Κατόπιν, το ρεύμα τροφοδοσίας θερμαίνεται στον φούρνο (L3901).

Ο συγκεκριμένος φούρνος αποτελείται από δύο box και συνολικά 4 πάσσα. Έχει θερμοκρασία εισόδου περίπου 320 °C και θερμοκρασία εξόδου 445-460°C. Χρησιμοποιεί ως καύσιμο fuel gas διυλιστηρίου ή/και fuel oil.Ανάλογα με το setpoint που δίνουν οι TRC-39068/9 ρυθμίζεται η πίεση στις PRC39074/113 και στις PIC39081/123 και άρα η θερμοκρασία. Στα πάσσα του φούρνου προστίθεται απιονισμένο νερό σε πολύ μικρή ποσότητα προς αύξηση της ταχύτητας ροής και έτσι αποφυγή παραγωγής και εναπόθεσης κωκ στις λεπτές σωλήνες τους. Κατόπιν θερμάνσεως, το ρεύμα τροφοδοσίας οδηγείται στο δοχείο παραμονής ή soaker (K3901).

Ονομάζεται έτσι, επειδή εξασφαλίζει τον απαραίτητο χρόνο παραμονής έτσι ώστε να επιτευχθεί η θερμική πυρόλυση των Η/С κυρίως σε αυτόν και όχι παντού κατά μήκος της μονάδας. Ο χρόνος παραμονής ρυθμίζεται πρακτικά με την θερμοκρασία εξόδου του φούρνου, την πίεση λειτουργίας του Soaker (PRC-39023), αλλά και το νερό που εισέρχεται στα πάσσα του φούρνου. Ο Soaker είναι μία στήλη με 10 δίσκους με τρύπες. Έχει κατασκευαστεί, έτσι ώστε να προσομοιώνει λειτουργία εμβολικής ροής. Έχει είσοδο στον πυθμένα του και έξοδο στην κορυφή. Στην κορυφή μετρίεται η πίεση του. Τα προϊόντα που παράγονται εδώ, οδηγούνται στον πύργο απόσταξης N3901.

Ο πύργος απόσταξης έχει 45 δίσκους με βαλβίδες. Τροφοδοτείται ανάμεσα στον 12° και 13° δίσκο από τον Soaker. Η θερμοκρασία της ρυθμίζεται από την TRC 39012. Ως προϊόντα έχει τα 5 προϊόντα που παράγονται στον αντιδραστήρα.Στον πυθμένα, λαμβάνει χώρα η απογύμνωση του υγρού από τα ελαφριά προϊόντα με την βοήθεια υπέρθερμου ατμού χαμηλής πίεσης. Επιπλέον γίνεται έλεγχος ροής από την FIC-39053.

Το προϊόν πυθμένα οδηγείται στα φίλτρα O3913 A/B και O3914 A/B και μετά η έξοδος αυτών προθερμαίνει τους M3901 κατά αντιρροή. Το ρεύμα απο εκεί θερμαίνει τους M3902 A/C. Ένα μέρος μετά επιστρέφει στην N3901 ανάμεσα στο 12° και 13° δίσκο μέσω της TRC-39015/16, είτε στον 1° μέσω των FRC-39048 και

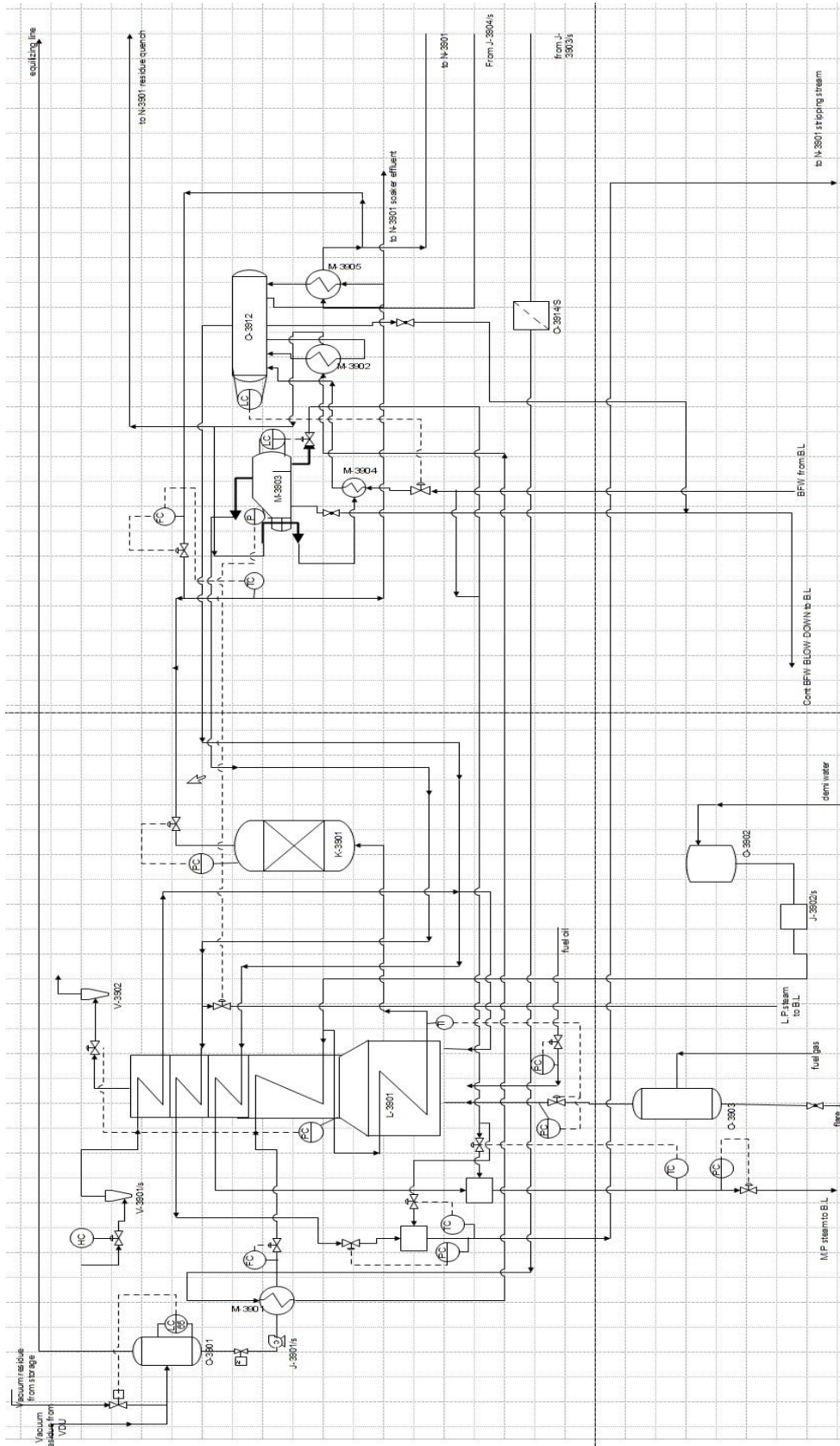
TRC-39017. Ένα τελευταίο κομμάτι του πυθμένα πηγαίνει προς τον M3903 και M3904 A/B και μετά προς ψύξη στον M3906 A/J οδηγούμενο είτε στην U3100 ή σαν ανακυκλοφορία στο O3901.

Τα προϊόντα κορυφής περνάνε πρώτα από τα αερόψυκτα(M3907 A/B) και μετά με 110 °C στο δοχείο κορυφής όπου διαχωρίζονται σε υγρά (H/C) και αέρια. Η θερμοκρασία κορυφής ρυθμίζεται μέσω του reflux του O3904 μέσω της FRC-39057. Από την κορυφή του O3904 τα αέρια αναμειγνύονται με τα όξινα νερά που έχουν συλλεχθεί από το ίδιο και μέσω της FIC-39059 ψύχονται στους M3909 και M3908 καταλήγοντας τελικά στο O3905. Εκεί γίνεται διαχωρισμός νερού και νάφθας (λόγω ειδικού βάρους). Τα όξινα νερά του O3905 οδηγούνται προς την U3800 με την βοήθεια της J3908, είτε στο M3909 προς αποφυγή φραξίματος από τα αμμωνιακά άλατα. Από το δεύτερο διαμέρισμα του μέσω ελέγχου στάθμης από το LT-39018 η νάφθα αναρροφάται από τον αεροσυμπιεστή V3903 και οδηγείται προς τον M3910 αφού αναμειχθεί πρώτα με την νάφθα. Ένα μέρος της αέριας φάσης επιστρέφει στην αναρρόφηση του συμπιεστή και ελέγχθει την πίεση αναρρόφησης μέσω της PIC 39052B. Σε περίπτωση, που ο συμπιεστής δε δουλέψει υπάρχει δυνατότητα τα αέρια να σταλούν προς Flare μέσω της PIC-39052A, είτε προς FCC μέσω της PIC-39052C. Τα αέρια και η νάφθα μετά την είσοδο τους στον M3910 καταλήγουν στο δοχείο O3907. Από εκεί η αέρια φάση καταλήγει μέσω της PRC-39054 στην μονάδα U4200 είτε επανακυκλοφορείται στην είσοδο του O3905. Η νάφθα τροφοδοτεί τον πυθμένα του N3903 αφού προθερμανθεί στον M3911.

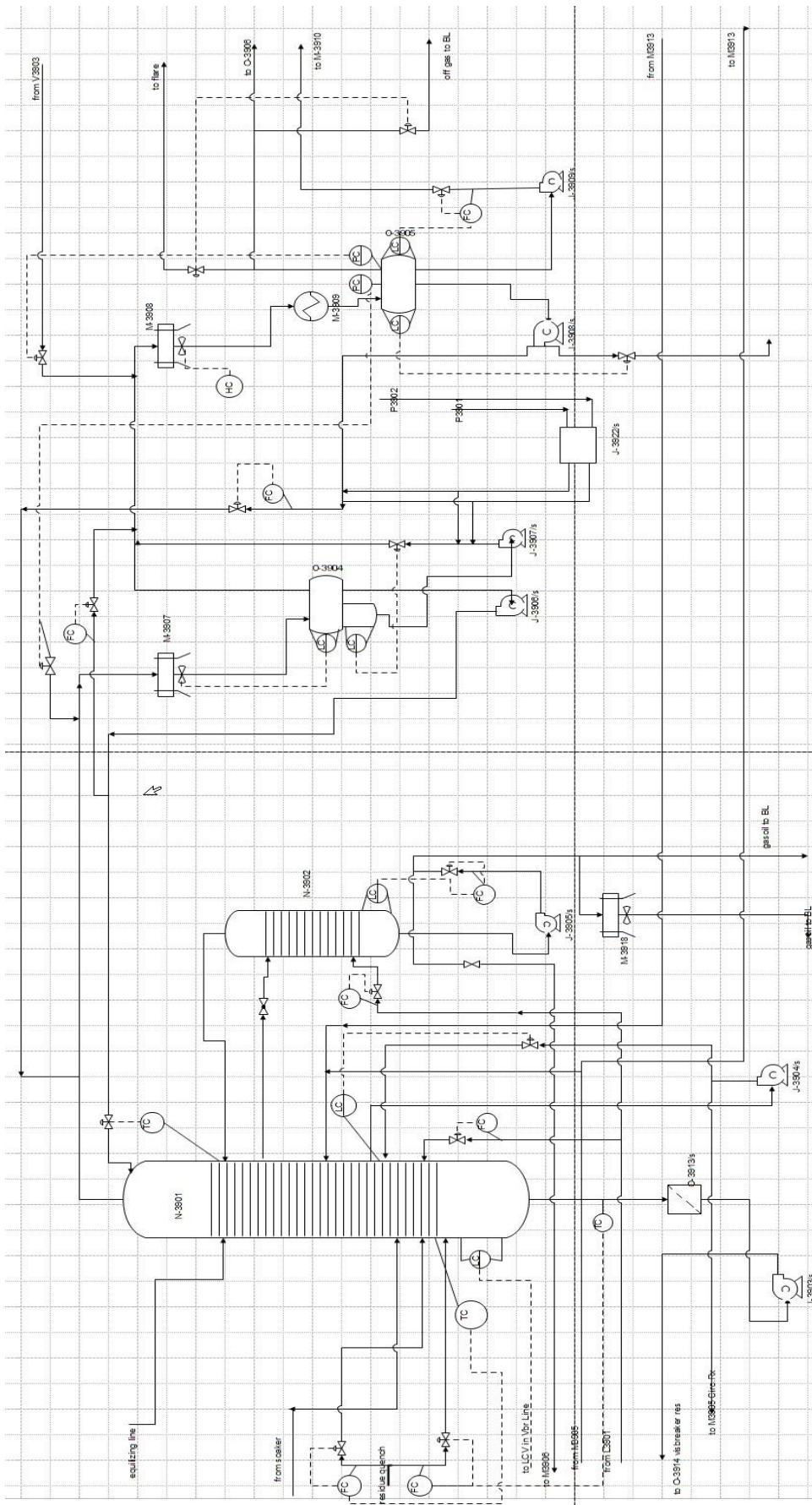
Ο πυθμένας του N3903 θερμαίνεται από τον reboiler M3913, που χρησιμοποιεί το rump around του N3901, που έρχεται από τον M3905 ρυθμίζοντας την θερμοκρασία μέσω της FRC-39094. Η J3912 αναρροφά την νάφθα του πυθμένα ενώ ανάλογα με την στάθμη μπορεί να σταλεί ρεύμα στην U3200, στον FCC ή στην U4000 (όταν δεν λειτουργεί η αντλία). Η αέρια φάση της κορυφής του N3903 οδηγείται στον M3912 και κατόπιν στον δοχείο κορυφής (O3908). Η αέρια φάση του O3908 ενώνεται με την αέρια φάση του O3907 και οδηγούνται εκτός της μονάδας. Τα όξινα νερά του O3908 γυρνάνε στην είσοδο του O3905 με control σταθμής (LIC-39028). Το LPG οδηγείται μέσω της J3911 είτε σαν reflux στον N3903, είτε προς τον εναλλάκτη εξάτμισης του LPG είτε τέλος, προς την μονάδα διαχωρισμού αερίων του FCC (U4200), ανάλογα με τις ανάγκες της αγοράς.

Επισυνάπτονται σε ηλεκτρονική μορφή και τα σχετικά αναλυτικά διαγράμματα ροής οργάνων και διεργασίας (PID)

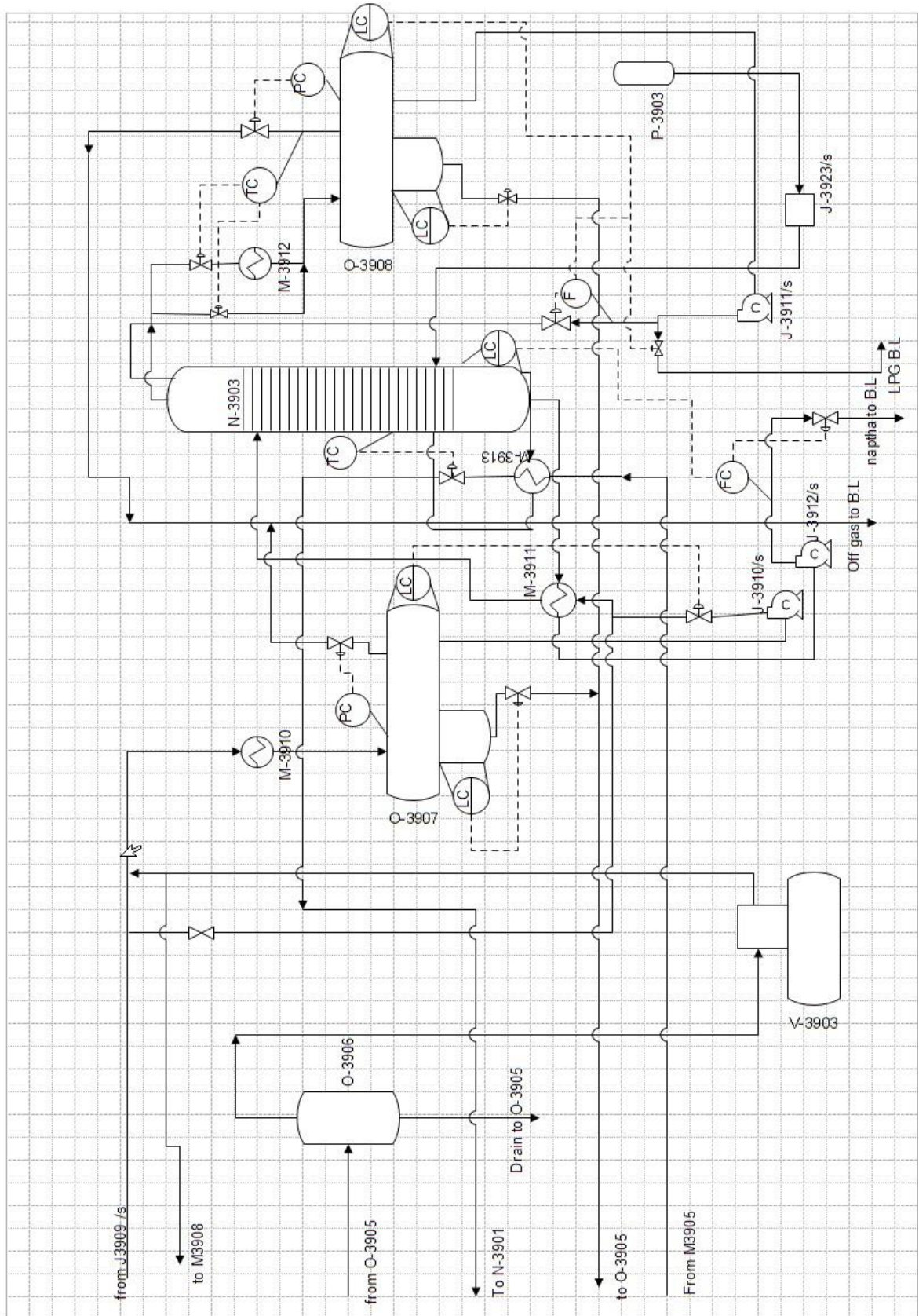
Επιπλέον, επισυνάπτεται παρακάτω το διάγραμμα ροής της διεργασίας (PFD) και το μηχανολογικό σχέδιο του αντιδραστήρα (soaker).



Εικόνα Α.1.PFD_πρώτο μέρος της διεργασίας



Εικόνα Α.2.PFD-Δεύτερο μέρος της Διεργασίας



Εικόνα Α.3. PFD-Τρίτο μέρος της Διαεργασίας

Τα σύνθετα διαγράμματα ροής και οργάνων επιλέχθηκε να μην εκτυπωθούν λόγω υπερβολικού όγκου. Επισυνάπτονται παρόλα αυτά σε ηλεκτρονική μορφή στην κατάθεση της διπλωματικής.

Παράρτημα Β

Φωτογραφίες από την μονάδα σε κατάσταση Shutdown

Β.1. Φωτογραφίες της μονάδας U3900 σε φάση σταματήματος

Στο παρακάτω παράρτημα παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποιες φωτογραφίες από την διαδικασία σταματήματος της μονάδας ιξωδόλυσης U3900 του διυλιστηρίου Ασπροπύργου των ΕΛΠΕ, για συντήρηση. Ιδιαίτερο βάρος στις συγκεκριμένες φωτογραφίες έχει δοθεί στην απεικόνιση της συσσώρευσης κωκ κυρίως στον αντιδραστήρα, αλλά και της συνειδητοποίησης του όγκου του κωκ, ο οποίος αντίθετα με τα λοιπά προϊόντα είναι αυτός που παραμένει στην μονάδα, κατακάθεται, και τελικά η κυρίαρχη αιτία σταματήματος της προς συντήρηση – καθαρισμό ουσιαστικά από το κωκ! Ενδεικτικά, η βάση του αντιδραστήρα μέχρι το πρώτο δίσκου γεμίζει κυριολεκτικά σε βάθος 1 μέτρου με μασίφ κάρβουνο, προϊόν της θερμικής πυρόλυσης.



Εικόνα Β.1.Συσσώρευση κωκ στην ανθρωποθυρίδα του αντιδραστήρα της μονάδας



Εικόνα Β.2.Συσσώρευση κωκ στην βάση του αντιδραστήρα.



Εικόνα Β.3.Εσωτερικό του πύργου απόσταξης καθαρισμένο από το κωκ. Διακρίνονται τα σημάδια- χαρακές στα τοιχώματα του, από το κομπρεσέρ που σπάει το συσσωρευμένο κωκ. Ο εξοπλισμός, που φαίνεται (ολόσωμη στολή, προστατευτικά γυαλιά, κράνος και μάσκα για τα αιωρούμενα σωματίδια, καθώς και ανάλογα μποτάκια με προστατευτικό μέταλλο για τα πόδια) είναι απαραίτητα και τα φέρει όλο το προσωπικό που εργάζεται στην διάρκεια του Shutdown



Εικόνα Β.4. Σωλήνες ενός από τους εναλλάκτες από την συσσώρευση του κωκ.



Εικόνα Β.5. Καθαρισμένη ανθρωποθυρίδα δίσκων του πύργου απόσταξης(N3901)



Εικόνα Β.6. "Βαγονάκι καθαρισμού" εναλλακτών από την συσσώρευση του κωκ.

B.2.Σχόλια

Όπως φαίνεται στις παραπάνω φωτογραφίες μπορεί το κωκ συγκριτικά με τα υπόλοιπα προϊόντα να είναι λιγότερο από το 0.1 %, αλλά είναι αυτό που οδηγεί στο κλείσιμο της μονάδας, λόγω των πολλών και περίπλοκων αλλαγών και διαδικασιών που χρειάζονται για την απομάκρυνση του από αυτή.

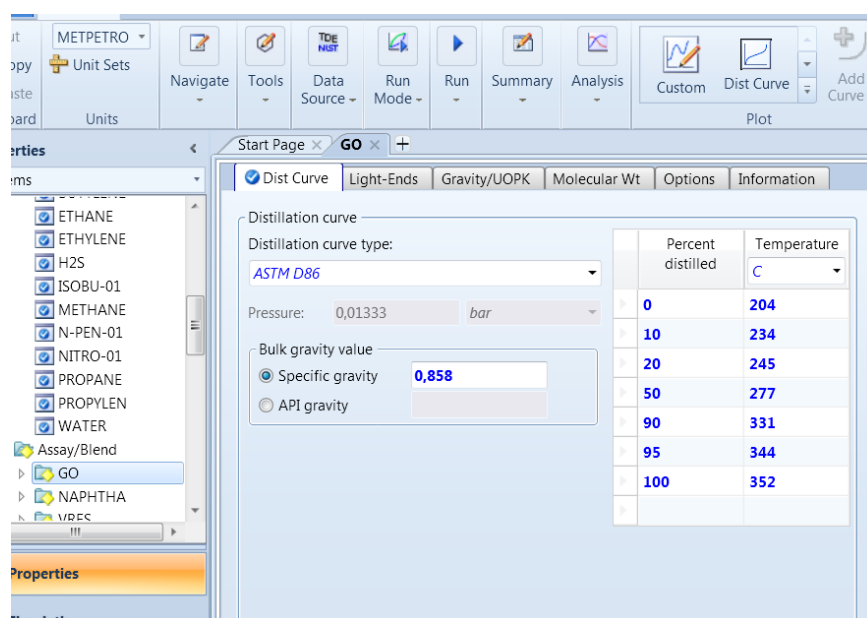
Πραγματικά η εμπειρία ενός βιομηχανικού Shutdown, δείχνει όλα τα προβλήματα μίας μονάδας. Δίνει άμεση επαφή με τα συσσωρευμένα προβλήματα όλης της λειτουργίας και απαντήσεις για απορίες που ενδεχομένως να έχουν προκύψει σε μηχανικό και προσωπικό στην φάση λειτουργίας της.

Παράρτημα Γ

Χρήση προγράμματος προσομοίωσης Aspen Plus 7.3.2

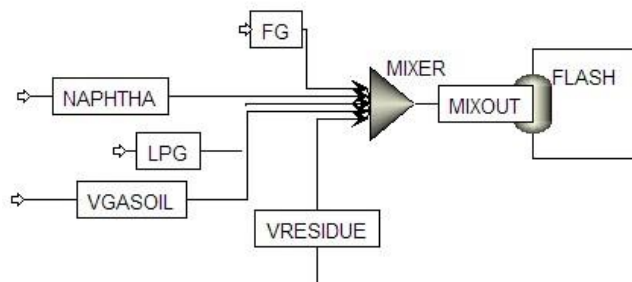
Γ.1.Χρήση Προγράμματος Aspen Plus 7.3.2 για πρόβλεψη ιδιοτήτων ψευδοσυστατικών

Για να καθοριστούν τα ψευδοπροϊόντα και οι ιδιότητες τους στις διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες του αντιδραστήρα, χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό περιβάλλον του Aspen Plus. Η προσομοίωση για τις ιδιότητες των ψευδοσυστατικών επικεντρώθηκε προσεγγίσθηκε ως εξής δώθηκαν για κάθε συστατικό οι καμπύλες απόσταξης τύπου ASTM D86, που λήφθηκαν ως δεδεμένο από την ανάλυση της εταιρείας Shell στην μονάδα το 2011 (όπως φαίνεται στο σχετικό παράρτημα). Οι καμπύλες δίνονταν ως χαρακτηριστικά στο παρακάτω παράθυρο διαλόγου του Aspen Plus στο οποίο όπως φαίνεται δίνονται τα ποσοστά εξάτμισης του κάθε ψευδοπροϊόντος στις αντίστοιχες θερμοκρασίες και τα ειδικά βάρη του καθενός στους 20°C:



Εικόνα Γ. 2.Παράθυρο διαλόγου, στο οποίο εισάγονται οι καμπύλες απόσταξης για το κάθε ψευδοπροϊόν

Στη συνέχεια με μία πολύ απλή προσέγγιση-διάταξη προσεγγίστηκαν οι ιδιότητες (πυκνότητα και μοριακό βάρος) των μιγμάτων στην έξοδο του αντιδραστήρα:



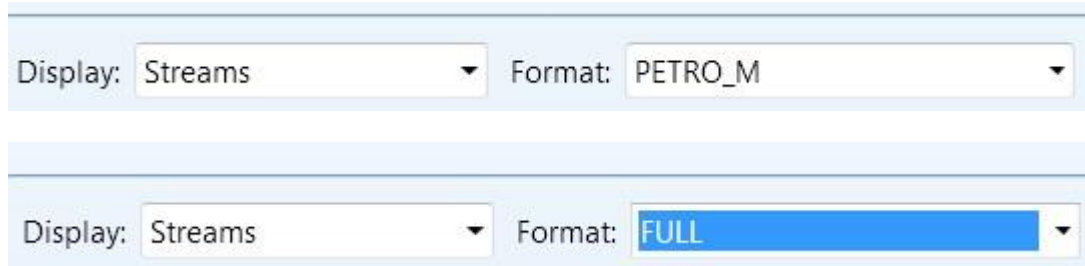
Εικόνα Γ.3.Διάγραμμα που χρησιμοποιήθηκε στο Aspen Plus

Δηλαδή, ανάποδα από την διεργασία θεωρείται ότι κάθε ψευδοπροϊόν ανακατεύεται στις συνθήκες εξόδου του soaker και έτσι βρίσκεται το κομμάτι του καθενός που είναι εξατμισμένο στις συνθήκες εξόδου της διεργασίας. Από το παραπάνω προέκυψε η θεώρηση /παραδοχή ότι το VBR σαν ψευδοπροϊόν είναι όλο υγρό (>95%) και ότι όλα τα υπόλοιπα ψευδοπροϊόντα είναι αέρια στις συνθήκες του αντιδραστήρα. Ως θερμοδυναμικό μοντέλο στον flash διαχωρισμό χρησιμοποιήθηκε το SRK:

Flash2	
Name	FLASH
Group	
Property method	SRK
Henry's component list ID	
Electrolyte chemistry ID	
Use true species approach for electrolytes	YES
Free-water phase properties method	STEAM-TA
Water solubility method	2
Flash specification	TP
Temperature [C]	433
Pressure [kg/sqcmg]	9
Specified vapor fraction	
Specified heat duty [MMkcal/hr]	
EO Model components	
Outlet temperature [C]	433
Outlet pressure [bar]	9,83924

Εικόνα Γ.4.Επιλογή Θερμοδυναμικού μοντέλου υπολογισμού της ισορροπίας Flash

Για να εμφανιστούν όλες οι ιδιότητες του κάθε ψευδοπροϊόντος γίνεται η παρακάτω αλλαγή στις ιδιότητες από το προεπιλεγμένο Format στο Full:



Εικόνα Γ.5.Αλλαγή ιδιοτήτων στο Aspen Plus

Με όλα τα παραπάνω, λήφθηκαν κάποιες βασικές ιδιότητες για τα ψευδοπροϊόντα στηριγμένες στις καμπύλες απόσταξης και στα ειδικά βάρη στους 20°C του καθενός, όπου χρειάστηκαν στην επεξεργασία των δεδομένων από τα run. Για ευκολία σε κάθε run ληφθήκαν οι μέσες συνθήκες του, δεδομένου ότι αυτές δεν αλλάζαν αρκετά (πίεση και θερμοκρασία δηλαδή) στην διάρκεια ενός run.

Παράρτημα Δ

Μέθοδος Runge Kutta

Δ.1. Περιγραφή μεθόδου Runge-Kutta {Hairer et al(1993), Oswald et al(1998)}

Για την εύρεση προσεγγιστικής λύσης των ισοζυγίων μάζας του αντιδραστήρα για δεδομένες συνθήκες εισόδου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Runge-Kutta. Σκοπός ήταν να υπολογισθούν οι συνθήκες εξόδου του αντιδραστήρα (κλάσματα μάζας, καθώς και θερμοκρασία εξόδου), ολοκληρώνοντας κατά μήκος του αντιδραστήρα τις διαφορικές εξισώσεις των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας.

Παρακάτω, παρουσιάζεται συνοπτικά η προσεγγιστική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε.

Ας θεωρήσουμε το πρόβλημα του Cauchy για μία διαφορική εξίσωση

$$y' = f(x, y) \quad (1)$$

με αρχική συνθήκη

$$y(x_0) = y_0 \quad (2)$$

Έστω y_i η προσεγγιστική λύση της εξίσωσης στο σημείο x_i . Σύμφωνα με τη μέθοδο Runge-Kutta η τιμή του y_{i+1} στο επόμενο σημείο $x_{i+1} = x_i + h$ υπολογίζεται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\left. \begin{aligned} y_{i+1} &= y_i + \Delta y_i \\ \Delta y_i &= \frac{1}{6} (K_1^{(i)} + 2K_2^{(i)} + 2K_3^{(i)} + K_4^{(i)}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

, όπου:

$$\left. \begin{aligned} K_1^{(i)} &= hf(x_i, y_i) \\ K_2^{(i)} &= hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{K_1^{(i)}}{2}\right) \\ K_3^{(i)} &= hf\left(x_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{K_2^{(i)}}{2}\right) \\ K_4^{(i)} &= hf(x_i + h, y_i + K_3^{(i)}) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται οι υπολογισμοί που περιγράφονται στον παρακάτω αλγόριθμο.

Ο πίνακας σχηματίζεται με τον εξής τρόπο :

1. Γράφονται οι τιμές των x_o, y_o στην πρώτη γραμμή του πίνακα.
2. Υπολογίζεται η τιμή $f(x_o, y_o)$, πολλαπλασιάζεται με το h και το αποτέλεσμα εισάγεται στον πίνακα ως $K_1^{(0)}$.
3. Γράφονται οι τιμές των $x_o + \frac{h}{2}, y_o + \frac{K_1^{(0)}}{2}$ στη δεύτερη γραμμή.
4. Υπολογίζεται η τιμή $f\left(x_o + \frac{h}{2}, y_o + \frac{K_1^{(0)}}{2}\right)$, πολλαπλασιάζεται με το h και το αποτέλεσμα εισάγεται στον πίνακα ως $K_2^{(0)}$.
5. Γράφονται οι τιμές των $x_o + \frac{h}{2}, y_o + \frac{K_2^{(0)}}{2}$ στη τρίτη γραμμή.
6. Υπολογίζεται η τιμή $f\left(x_o + \frac{h}{2}, y_o + \frac{K_2^{(0)}}{2}\right)$, πολλαπλασιάζεται με το h και το αποτέλεσμα εισάγεται στον πίνακα ως $K_3^{(0)}$.
7. Γράφονται οι τιμές των $x_o + h, y_o + K_3^{(0)}$ στη τέταρτη γραμμή του πίνακα.
8. Υπολογίζεται η τιμή $f(x_o + h, y_o + K_3^{(0)})$, πολλαπλασιάζεται με το h και το αποτέλεσμα εισάγεται στον πίνακα ως $K_4^{(0)}$.
9. Τοποθετούνται οι αριθμοί $K_1^{(0)}, 2K_2^{(0)}, 2K_3^{(0)}, K_4^{(0)}$ στη στήλη Δy .
10. Το άθροισμα των στοιχείων της στήλης Δy διαιρείται με το 6, και εισάγεται το αποτέλεσμα ως Δy_o .
11. Υπολογίζεται το $y_1 = y_o + \Delta y$

Έπειτα συνεχίζονται οι υπολογισμοί με τον ίδιο τρόπο, λαμβάνοντας το ζεύγος (x_1, y_1) ως αρχικό σημείο.

Πίνακας Δ.1. Σχηματική παράσταση της μεθόδου Runge-Kutta.

i	x	y	$K = hf(x, y)$	Δy
0	x_o	y_o	$K_1^{(0)}$	$K_1^{(0)}$
	$x_o + \frac{h}{2}$	$y_o + \frac{K_1^{(0)}}{2}$	$K_2^{(0)}$	$2K_2^{(0)}$
	$x_o + \frac{h}{2}$	$y_o + \frac{K_2^{(0)}}{2}$	$K_3^{(0)}$	$2K_3^{(0)}$
	$x_o + h$	$y_o + K_3^{(0)}$	$K_4^{(0)}$	$K_4^{(0)}$
				Δy_o
1	x_1	y_1		

Το βήμα των υπολογισμών μπορεί να είναι μεταβλητό από σημείο σε σημείο. Για να ελεγχθεί η καταλληλότητα του h υπολογίζεται το παρακάτω κλάσμα:

$$\theta = \frac{|K_2^{(i)} - K_3^{(i)}|}{|K_1^{(i)} - K_2^{(i)}|} \quad (5)$$

Η ποσότητα θ δεν θα πρέπει να ξεπερνά μερικά εκατοστά, διαφορετικά επιβάλλεται η μείωσή του. Η τάξη ακρίβειας της μεθόδου Runge-Kutta είναι h^4 σε ολόκληρο το διάστημα $[x_0, X]$. Η εκτίμηση του σφάλματος με αυτή τη μέθοδο είναι μάλλον δύσκολη. Το σφάλμα μπορεί να υπολογιστεί πρόχειρα από την παρακάτω σχέση:

$$|y_n^* - y(x_n)| \approx \frac{|y_n^* - y_n|}{15} \quad (6)$$

, όπου $y(x_n)$ είναι η ακριβής λύση της εξίσωσης (1) για το σημείο x_n , και y_n^* , y_n οι προσεγγιστικές τιμές που επιτυγχάνονται με $\frac{h}{2}$ και h αντίστοιχα.

Η παραπάνω μεθοδολογία χρησιμοποιήθηκε στον κώδικα επίλυσης των ισοζυγίων μάζας και ενέργειας, που επισυνάπτεται στο σχετικό παράρτημα στο τέλος.

Παράρτημα Ε

Κώδικας SQL

E.1. Πρόγραμμα Sql-Επεξεργασία Βάσης Δεδομένων των ΕΛΠΕ

Παρακάτω φαίνονται οι δύο κώδικες(A και B), που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των δεδομένων. Η βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η Oracle Xe.

E.2. Αντιστοίχιση των ημερομηνιών και των δεδομένων.

Πρώτο βήμα ήταν να φορτωθούν τα δεδομένα στην βάση προς επεξεργασία. Τα αρχικά excel (λειτουργικά δεδομένα της μονάδας με διαφορετικό αριθμό γραμμών και ημερομηνιών-μη αντιστοιχισμένα) φορτώθηκαν με τον sql loader της oracle σε έναν πίνακα που δημιουργήθηκε με στήλες όσες περίπου είχαν και τα excel (προστέθηκαν και κάποιες στήλες κλειδιά προς αναγνώριση από τον κώδικα). Αρχικός στόχος ήταν να έρθουν σε αντιστοιχία τα δεδομένα μεταξύ τους στις αντίστοιχες ημερομηνίες.

Το κύριο πρόγραμμα ήταν:

```
--
```

```
-- EXCEL_STAM_FIRST (Table)
```

```
--
```

```
CREATE TABLE DIAX. EXCEL_STAMATI
```

```
(
```

```
  A1  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A2  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A3  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A4  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A5  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A6  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A7  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A8  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A9  VARCHAR2(100 BYTE),  
  A10 VARCHAR2(100 BYTE),  
  A11 VARCHAR2(100 BYTE),  
  A12 VARCHAR2(100 BYTE),  
  A13 VARCHAR2(100 BYTE),  
  A14 VARCHAR2(100 BYTE),  
  A15 VARCHAR2(100 BYTE),
```

A16 VARCHAR2(100 BYTE),
A17 VARCHAR2(100 BYTE),
A18 VARCHAR2(100 BYTE),
A19 VARCHAR2(100 BYTE),
A20 VARCHAR2(100 BYTE),
A21 VARCHAR2(100 BYTE),
A22 VARCHAR2(100 BYTE),
A23 VARCHAR2(100 BYTE),
A24 VARCHAR2(100 BYTE),
A25 VARCHAR2(100 BYTE),
A26 VARCHAR2(100 BYTE),
A27 VARCHAR2(100 BYTE),
A28 VARCHAR2(100 BYTE),
A29 VARCHAR2(100 BYTE),
A30 VARCHAR2(100 BYTE),
A41 VARCHAR2(100 BYTE),
A42 VARCHAR2(100 BYTE),
A43 VARCHAR2(100 BYTE),
A44 VARCHAR2(100 BYTE),
A45 VARCHAR2(100 BYTE),
A46 VARCHAR2(100 BYTE),
A47 VARCHAR2(100 BYTE),
A48 VARCHAR2(100 BYTE),
A49 VARCHAR2(100 BYTE),
A40 VARCHAR2(100 BYTE),
A51 VARCHAR2(100 BYTE),
A52 VARCHAR2(100 BYTE),
A53 VARCHAR2(100 BYTE),
A54 VARCHAR2(100 BYTE),

A55 VARCHAR2(100 BYTE),
A56 VARCHAR2(100 BYTE),
A57 VARCHAR2(100 BYTE),
A58 VARCHAR2(100 BYTE),
A59 VARCHAR2(100 BYTE),
A60 VARCHAR2(100 BYTE),
A71 VARCHAR2(100 BYTE),
A72 VARCHAR2(100 BYTE),
A73 VARCHAR2(100 BYTE),
A74 VARCHAR2(100 BYTE),
A75 VARCHAR2(100 BYTE),
A76 VARCHAR2(100 BYTE),
A77 VARCHAR2(100 BYTE),
A78 VARCHAR2(100 BYTE),
A79 VARCHAR2(100 BYTE),
A80 VARCHAR2(100 BYTE),
A81 VARCHAR2(100 BYTE),
A82 VARCHAR2(100 BYTE),

)

TABLESPACE USERS

PCTUSED 0

PCTFREE 10

INITRANS 1

MAXTRANS 255

STORAGE (

 INITIAL 64K

 MINEXTENTS 1

 MAXEXTENTS UNLIMITED

 PCTINCREASE 0

```

        BUFFER_POOL DEFAULT
    )

LOGGING

NOCACHE

NOPARALLEL

NOMONITORING;

--
-- EXCEL_STAMATI_VISCO (Table)
--

CREATE TABLE DIAX.EXCEL_STAMATI_VISCO
(
    A1    NUMBER,    ---- ΑΥΞΟΥΣΑ ΑΡΙΘΜΗΣΗ
    A2    VARCHAR2(100 BYTE) -- ΟΝΟΜΑ EXCEL ΠΟΥ ΦΟΡΤΩΘΗΚΕ,
    A3    VARCHAR2(100 BYTE),
    A4    VARCHAR2(100 BYTE),
    A5    VARCHAR2(100 BYTE),
    A6    VARCHAR2(100 BYTE),
    A7    VARCHAR2(100 BYTE),
    A8    VARCHAR2(100 BYTE),
    A9    VARCHAR2(100 BYTE),
    A10   VARCHAR2(100 BYTE),
    A11   VARCHAR2(100 BYTE),
    A12   VARCHAR2(100 BYTE),
    A13   VARCHAR2(100 BYTE),
    A14   VARCHAR2(100 BYTE),
    A15   VARCHAR2(100 BYTE),
    A16   VARCHAR2(100 BYTE),
    A17   VARCHAR2(100 BYTE),

```

A18 VARCHAR2(100 BYTE),
A19 VARCHAR2(100 BYTE),
A20 VARCHAR2(100 BYTE),
A21 VARCHAR2(100 BYTE),
A22 VARCHAR2(100 BYTE),
A23 VARCHAR2(100 BYTE),
A24 VARCHAR2(100 BYTE),
A25 VARCHAR2(100 BYTE),
A26 VARCHAR2(100 BYTE),
A27 VARCHAR2(100 BYTE),
A28 VARCHAR2(100 BYTE),
A29 VARCHAR2(100 BYTE),
A30 VARCHAR2(100 BYTE),
A41 VARCHAR2(100 BYTE),
A42 VARCHAR2(100 BYTE),
A43 VARCHAR2(100 BYTE),
A44 VARCHAR2(100 BYTE),
A45 VARCHAR2(100 BYTE),
A46 VARCHAR2(100 BYTE),
A47 VARCHAR2(100 BYTE),
A48 VARCHAR2(100 BYTE),
A49 VARCHAR2(100 BYTE)

HMNIA DATE

)

TABLESPACE USERS

PCTUSED 0

PCTFREE 10

INITRANS 1

MAXTRANS 255

```

STORAGE (
    INITIAL      64K
    MINEXTENTS  1
    MAXEXTENTS  UNLIMITED
    PCTINCREASE 0
    BUFFER_POOL  DEFAULT
)

```

```
LOGGING
```

```
NOCACHE
```

```
NOPARALLEL
```

```
NOMONITORING;
```

Επιπλέον, στον κώδικα δημιουργήθηκαν index έτσι ώστε να εκτελούνται οι υπορουτίνες, οι οποίες καλούνται από το κύριο πρόγραμμα πιο γρήγορα:

```

--
-- EXCEL_STAMATI_VISCO_PK (Index)
--
-- Dependencies:
-- EXCEL_STAMATI_VISCO (Table)
--
CREATE UNIQUE INDEX DIAX.EXCEL_STAMATI_VISCO_PK ON DIAX.EXCEL_STAMATI_VISCO
(HMNIA)
LOGGING
TABLESPACE USERS
PCTFREE 10
INITRANS 2
MAXTRANS 255
STORAGE (
    INITIAL      64K

```

```

MINEXTENTS 1
MAXEXTENTS UNLIMITED
PCTINCREASE 0
BUFFER_POOL DEFAULT
)
NOPARALLEL;

--
-- Non Foreign Key Constraints for Table EXCEL_STAMATI_VISCO
--

ALTER TABLE DIAX.EXCEL_STAMATI_VISCO ADD (
CONSTRAINT EXCEL_STAMATI_VISCO_PK
PRIMARY KEY
(HMNIA)
USING INDEX
TABLESPACE USERS
PCTFREE 10
INITRANS 2
MAXTRANS 255
STORAGE (
INITIAL 64K
MINEXTENTS 1
MAXEXTENTS UNLIMITED
PCTINCREASE 0
));

```

Το παρακάτω πρόγραμμα δημιουργήθηκε (αλλά τελικά δεν χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, καθώς δεν κρίθηκε απαραίτητο) για να μπορούν να φτιαχθούν άμεσα από την βάση δεδομένων οι πίνακες από τους οποίους θα τραβούσε τα δεδομένα το πρόγραμμα της Fortran:


```
CREATE TABLE DIAX.STAM_EYROS
```

```
(  
  EXEL_NAME VARCHAR2(100 BYTE),  
  AA        NUMBER,  
  DD        VARCHAR2(100 BYTE),  
  TIN       VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR1       VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR2       VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR3       VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR4       VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR5       VARCHAR2(100 BYTE),  
  M0        VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR1OUT    VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR2OUT    VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR3OUT    VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR4OUT    VARCHAR2(100 BYTE),  
  XR5OUT    VARCHAR2(100 BYTE),  
  TOUT      VARCHAR2(100 BYTE)  
)
```

```
TABLESPACE USERS
```

```
PCTUSED 0
```

```
PCTFREE 10
```

```
INITRANS 1
```

```
MAXTRANS 255
```

```
STORAGE (
```

```
  INITIAL 64K
```

```
  MINEXTENTS 1
```

```
  MAXEXTENTS UNLIMITED
```

```

        PCTINCREASE    0
        BUFFER_POOL    DEFAULT
    )

LOGGING

NOCACHE

NOPARALLEL

NOMONITORING;

--
-- EXCEL_STAMATI_TELIKO1 (Table)
--

CREATE TABLE DIAX.EXCEL_STAMATI_TELIKO1
(
    HMNIA    DATE,
    A5      VARCHAR2(100 BYTE),
    A7      VARCHAR2(100 BYTE),
    A8      VARCHAR2(100 BYTE),
    A10     VARCHAR2(100 BYTE),
    A12     VARCHAR2(100 BYTE),
    A13     VARCHAR2(100 BYTE),
    A14     VARCHAR2(100 BYTE),
    A15     VARCHAR2(100 BYTE),
    A16     VARCHAR2(100 BYTE),
    A17     VARCHAR2(100 BYTE),
    A18     VARCHAR2(100 BYTE),
    A19     VARCHAR2(100 BYTE),
    A20     VARCHAR2(100 BYTE),
    A21     VARCHAR2(100 BYTE),
    A23     VARCHAR2(100 BYTE),

```

```
A25    VARCHAR2(100 BYTE),
A26    VARCHAR2(100 BYTE),
A27    VARCHAR2(100 BYTE),
A28    VARCHAR2(100 BYTE),
A29    VARCHAR2(100 BYTE),
A30    VARCHAR2(100 BYTE),
A41    VARCHAR2(100 BYTE),
A42    VARCHAR2(100 BYTE),
A44    VARCHAR2(100 BYTE),
A45    VARCHAR2(100 BYTE),
A46    VARCHAR2(100 BYTE),
VISCOSITIES VARCHAR2(100 BYTE)
```

```
)
```

```
TABLESPACE USERS
```

```
PCTUSED 0
```

```
PCTFREE 10
```

```
INITRANS 1
```

```
MAXTRANS 255
```

```
STORAGE (
```

```
    INITIAL    64K
```

```
    MINEXTENTS 1
```

```
    MAXEXTENTS UNLIMITED
```

```
    PCTINCREASE 0
```

```
    BUFFER_POOL DEFAULT
```

```
)
```

```
LOGGING
```

```
NOCACHE
```

```
NOPARALLEL
```

```
NOMONITORING;
```

Κατόπιν, δημιουργήθηκε το παρακάτω view(ερώτημα) έτσι ώστε οι ημερομηνίες που φορτώθηκαν νωρίτερα να είναι μοναδικές(να μην έχουμε ίδιες εγγραφές στον πίνακα των ημερομηνιών). Ο πίνακας που δημιουργήθηκε ήταν ο STAM_ALL_HMNIES

```
CREATE OR REPLACE FORCE VIEW diax.stamatis_dist_hmnies (  
    hmnia  
)  
AS  
SELECT DISTINCT hmnia  
FROM (SELECT a1, a2, TO_DATE (a4, 'dd/mm/yyyy hh12:mi:ss pm') hmnia  
FROM (SELECT a1, a2, a4  
FROM excel_stamati  
WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)  
UNION  
SELECT a1, a2, a6  
FROM excel_stamati  
WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)  
UNION  
SELECT a1, a2, a9  
FROM excel_stamati  
WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)  
UNION  
SELECT a1, a2, a11  
FROM excel_stamati  
WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)  
UNION  
SELECT a1, a2, a22
```

```

FROM excel_stamati

WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

UNION

SELECT a1, a2, a24

FROM excel_stamati

WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

UNION

SELECT a1, a2, a43

FROM excel_stamati

WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7))

WHERE SUBSTR (a4, 1, 1) IN

      ('0', '1', '2', '3', '4', '5', '6', '7', '8', '9')

ORDER BY 3);

--

-- STAM_ALL_HMNIES (Table)

--

```

Εδώ φαίνεται η δημιουργία του πίνακα με τις μοναδικές ημερομηνίες από την παραπάνω εντολή select :

```

CREATE TABLE DIAX.STAM_ALL_HMNIES

(

  HMNIA DATE

)

TABLESPACE USERS

PCTUSED 0

PCTFREE 10

INITRANS 1

MAXTRANS 255

```

```
STORAGE (  
    INITIAL      64K  
    MINEXTENTS  1  
    MAXEXTENTS  UNLIMITED  
    PCTINCREASE 0  
    BUFFER_POOL DEFAULT  
)
```

LOGGING

NOCACHE

NOPARALLEL

NOMONITORING;

CREATE TABLE DIAX.STAM_STAM_DETAIL

```
(  
    A1  NUMBER,  
    A2  VARCHAR2(100 BYTE),  
    CL  VARCHAR2(3 BYTE),  
    HMNIA DATE  
)
```

TABLESPACE USERS

PCTUSED 0

PCTFREE 10

INITRANS 1

MAXTRANS 255

```
STORAGE (  
    INITIAL      64K  
    MINEXTENTS  1  
    MAXEXTENTS  UNLIMITED
```

```

PCTINCREASE 0
BUFFER_POOL DEFAULT
)
LOGGING
NOCACHE
NOPARALLEL
NOMONITORING;

```

Δημιουργήθηκε το view `diax.stam_detail` για να είναι γνωστά η στήλη και η γραμμή στην οποία υπάρχει η ημερομηνία ενδιαφέροντος και έτσι να φορτωθούν στη συνέχεια τα αντιστοιχισμένα δεδομένα.

Από αυτό το view δημιουργήθηκε ο πίνακας: `STAM_STAM_DETAIL` :

```

CREATE OR REPLACE FORCE VIEW diax.stam_detail (
a1,
a2,
cl,
hmnia
)
AS
SELECT a1, a2, cl, TO_DATE (a4, 'dd/mm/yyyy hh12:mi:ss pm') hmnia
FROM (SELECT a1, a2, a4, 'a4' cl
FROM excel_stamati
WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)
UNION
SELECT a1, a2, a6, 'a6'
FROM excel_stamati
WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)
UNION
SELECT a1, a2, a9, 'a9'

```

```

FROM excel_stamati

WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

UNION

SELECT a1, a2, a11, 'a11'

FROM excel_stamati

WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

UNION

SELECT a1, a2, a22, 'a22'

FROM excel_stamati

WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

UNION

SELECT a1, a2, a24, 'a24'

FROM excel_stamati

WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7)

UNION

SELECT a1, a2, a43, 'a43'

FROM excel_stamati

WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7))

WHERE SUBSTR (a4, 1, 1) IN

('0', '1', '2', '3', '4', '5', '6', '7', '8', '9')

ORDER BY 4;

```

Στην συνέχεια, δημιουργήθηκε ένας πίνακας με όλες τις ημερομηνίες που περιείχαν τα excel σε όλα τα λειτουργικά δεδομένα συνολικά. Φτιάχτηκε η ρουτίνα για να συμπληρωθούν, με κλειδί σύγκρισης την ημερομηνία (η οποία είχε φορτωθεί νωρίτερα στον πίνακα των μοναδικών ημερομηνιών) , όλες οι τιμές στον πίνακα EXCEL_STAMATI_TELIKO1

```

CREATE OR REPLACE PROCEDURE DIAX.make_table_stam_telikos IS

cursor c1 is select * from STAM_ALL_HMNIIES;

cursor c2(phmnia date) is select * from STAM_STAM_DETAIL where hmnia = phmnia;

```


cursor c3(pa1 number, pa2 varchar2) is SELECT * FROM excel_stamati WHERE a1 NOT IN (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) and a1 =pa1 and a2= pa2 ;

pHMNIA EXCEL_STAMATI_TELIKO1.HMNIA%type;

pA5 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a5%type;

pA7 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a7%type;

pA8 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a8%type;

pA10 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a10%type;

pA12 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a12%type;

pA13 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a13%type;

pA14 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a14%type;

pA15 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a15%type;

pA16 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a16%type;

pA17 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a17%type;

pA18 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a18%type;

pA19 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a19%type;

pA20 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a20%type;

pA21 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a21%type;

pA23 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a23%type;

pA25 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a25%type;

pA26 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a26%type;

pA27 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a27%type;

pA28 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a28%type;

pA29 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a29%type;

pA30 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a30%type;

pA41 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a41%type;

pA42 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a42%type;

pA44 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a44%type;

pA45 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a45%type;

pA46 EXCEL_STAMATI_TELIKO1.a46%type;

begin

for c1_rec in c1 loop

pHMNIA := c1_rec.hmnia;

pA5 := 0;

pA7 := 0;

pA8 := 0;

pA10 := 0;

pA12 := 0;

pA13 := 0;

pA14 := 0;

pA15 := 0;

pA16 := 0;

pA17 := 0;

pA18 := 0;

pA19 := 0;

pA20 := 0;

pA21 := 0;

pA23 := 0;

pA25 := 0;

pA26 := 0;

pA27 := 0;

pA28 := 0;

pA29 := 0;

pA30 := 0;

pA41 := 0;

pA42 := 0;

pA44 := 0;

pA45 := 0;

pA46 := 0;

for c2_rec in c2(c1_rec.hmnia) loop null;

for c3_rec in c3(c2_rec.A1, c2_rec.A2) loop

if c2_rec.cl = 'a4' then

pa5 := c3_rec.a5;

pa8 := c3_rec.a8;

pa13 := c3_rec.a13;

pa14 := c3_rec.a14;

pa15 := c3_rec.a15;

pa16 := c3_rec.a16;

pa17 := c3_rec.a17;

pa18 := c3_rec.a18;

pa19 := c3_rec.a19;

pa20 := c3_rec.a20;

pa21 := c3_rec.a21;

pa26 := c3_rec.a26;

pa27 := c3_rec.a27;

pa28 := c3_rec.a28;

pa29 := c3_rec.a29;

pa30 := c3_rec.a30;

pa41 := c3_rec.a41;

pa42 := c3_rec.a42;

pa45 := c3_rec.a45;

pa46 := c3_rec.a46;

```
elsif c2_rec.cl = 'a6' then
```

```
pa7 := c3_rec.a7;
```

```
elsif c2_rec.cl = 'a9' then
```

```
pa10 := c3_rec.a10;
```

```
elsif c2_rec.cl = 'a11' then
```

```
pa12 := c3_rec.a12;
```

```
elsif c2_rec.cl = 'a22' then
```

```
pa23 := c3_rec.a23;
```

```
elsif c2_rec.cl = 'a24' then
```

```
pa25 := c3_rec.a25;
```

```
elsif c2_rec.cl = 'a43' then
```

```
pa44 := c3_rec.a44;
```

```
end if;
```

```
end loop;
```

```
end loop;
```

Έτσι, δημιουργήθηκε ο αρχικός πίνακας δεδομένων:

```
insert into EXCEL_STAMATI_TELIKO1 (HMNIA, A5, A7, A8, A10, A12, A13, A14, A15, A16, A17,  
A18, A19, A20, A21, A23, A25, a26, A27, A28, A29, A30, A41, A42, A44, A45, A46
```

```
)
```

```
values(pHMNIA, pA5, pA7, pA8, pA10, pA12, pA13, pA14, pA15, pA16, pA17, pA18, pA19,  
pA20, pA21, pA23, pA25, pa26, pA27, pA28, pA29, pA30, pA41, pA42, pA44, pA45, pA46);
```

```
commit;
```

```
end loop;
```

```
END make_table_stam_telikos;
```

```
/
```

E.3. Αντιστοίχιση των ημερομηνιών με τα χαρακτηριστικά της τροφοδοσίας μαζί στις αντίστοιχες ημερομηνίες των ήδη επεξεργασμένων δεδομένων.

Φορτώθηκαν τα επεξεργασμένα (για οικονομία υπολογισμών) από τις περιοχές δεδομένων viscosity σε έναν συνολικό πίνακα (όμοια με παραπάνω) και σε αυτόν προστέθηκαν τα δεδομένα χαρακτηρισμού τροφοδοσίας. Έτσι συνολικά προέκυψε ένας νέος πίνακας με επεξεργασμένα δεδομένα και δεδομένα χαρακτηρισμού αντιστοιχισμένα.

Παρακάτω φαίνεται ο κώδικας που χρησιμοποιήθηκε για να προστεθούν στον πίνακα δεδομένων τα δεδομένα χαρακτηρισμού τροφοδοσίας:

```
CREATE OR REPLACE FUNCTION DIAX.EXCEL_STAM_14_6SULF_F(DT DATE) RETURN VARCHAR2
```

IS

```
CURSOR C1 IS SELECT * FROM EXCEL_STAM_14_6SULF WHERE A1_DT = DT;
```

```
TIMH VARCHAR2(100);
```

BEGIN

```
FOR C1_REC IN C1 LOOP
```

```
    TIMH := C1_REC.A2;
```

```
END LOOP;
```

```
RETURN(TIMH);
```

END;

```
UPDATE EXCEL_STAM_14_6 SET A175= EXCEL_STAM_14_6SULF_F(A3_DT);
```

```
CREATE OR REPLACE FUNCTION DIAX.EXCEL_STAM_14_6SOD(DT DATE) RETURN VARCHAR2
```

IS

```
CURSOR C1 IS SELECT * FROM EXCEL_STAM_14_6SOD WHERE A1_DT = DT;
```

```
TIMH VARCHAR2(100);
```

BEGIN

```
FOR C1_REC IN C1 LOOP
```

```
    TIMH := C1_REC.A2;
```

```
END LOOP;
```

```

RETURN(TIMH);

END;

UPDATE EXCEL_STAM_14_6 SET A11= EXCEL_STAM_14_6SOD(A3_DT);

-----

CREATE OR REPLACE FUNCTION DIAX.EXCEL_STAM_14_6Fr5(DT DATE) RETURN VARCHAR2

IS

CURSOR C1 IS SELECT * FROM EXCEL_STAM_14_6Fr5 WHERE A1_DT = DT;

TIMH VARCHAR2(100);

BEGIN

FOR C1_REC IN C1 LOOP

TIMH := C1_REC.A2;

END LOOP;

RETURN(TIMH);

END;

UPDATE EXCEL_STAM_14_6 SET A12= EXCEL_STAM_14_6Fr5(A3_DT);

```

Τελικά, δημιουργήθηκαν οι πίνακες και τελικά τα excel με όσα δεδομένα περιείχαν χαρακτηρισμό τροφοδοσίας FR5 SODIUM ή SULFUR σε τρία διαφορετικά excel, με στόχο την διερεύνηση χαρακτηρισμού της τροφοδοσίας από τις τρεις αυτές παραμέτρους.

Αυτό έγινε χρησιμοποιώντας τρεις φορές την ίδια εντολή select :

```
select * from EXCEL_STAM_14_6 where nvl(a175, '0') <> '0'
```

```
select * from EXCEL_STAM_14_6 where nvl(a11, '0') <> '0'
```

```
select * from EXCEL_STAM_14_6 where nvl(a12, '0') <> '0'
```


Παράρτημα ΣΤ
Κώδικας Fortran F90

Στη συνέχεια φαίνεται αναλυτικά το μέρος του μοντέλου υπολογισμού κλασμάτων μάζας και των θερμοκρασιών στην έξοδο του αντιδραστήρα. Το πρόγραμμα χρησιμοποιεί την μέθοδο Runge-Kutta για να υπολογίσει –ολοκληρώσει τις τιμές μεταβλητές εισόδου, που είναι συναρτήσεις του μήκους του αντιδραστήρα και της θερμοκρασίας, κατά μήκος του αντιδραστήρα. Για το πρόγραμμα χρησιμοποιήθηκε η FORTRAN F90.

Κώδικας:

```
Program visbrakerrk_last
!ypologismos me runge kutta
!
implicit none
!pinakes

real, allocatable:: dat(:, :)
real, allocatable:: res(:, :)
real, allocatable:: resrk(:, :)
real, allocatable:: rk(:, :)

!akeraioi
integer::i, j, n, m, nd, ruk=31
!metavlites pragmatikes
real::ko1=109.607, ko2=2.77266e14, ko3=2.778008108e9, ko4=4.122622e6,
ko5=3.4840e10
real::Ea1=2582.8, Ea2=24796., Ea3=16982., Ea4=14203., Ea5=19122.
real:: xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, mo, h, l=12., a=1.25, AS, dens, Dhrr
write (*, *) ' 1=vbr, 2=gasoil, 3=naptha, 4=lpg, 5=offgas '
```

Izita dedomena antidrasis kai trofodosias

```
write (*, *) 'dwse dens'
```

```
read (*, *) dens
```

```
write(*, *) 'dwse Dhrr'
```

```
read (*, *) Dhrr
```

```
write (*, *) 'dwse arithmo epanalipsewn runke', ' ', 'nd='
```

```
read (*, *) nd
```

```
Write (*, *) 'dwse n kai m arithmo  
grammwn kai stilwn twn dedomenwn', ' n= ', ' m= '
```

```
Read (*, *) n, m
```

!ypologismos epifaneias kai h tis rk

```
h=l/nd
```

```
allocate(dat(1:n, 1:m))
```

```
allocate(res(1:n, 1:m))
```

```
allocate(resrk(1:nd, 1:m))
```

```
allocate(rk(1:nd+1, 1:ruk))
```

```
open (file='Data.csv', unit=33, type='old')
```

```
!open (file='out.txt', unit=22)
```

```
open (file='outi.txt', unit=22)
```

```
open (file='xr1.txt', unit=26)
```

```
open (file='xr2.txt', unit=30)
```

```
open (file='xr3.txt', unit=34)
```

```
open (file='xr4.txt', unit=38)
```

```
open (file='xr5.txt', unit=42)
```

```
open (file='Tout.txt', unit=46)
```

```
do i=1, n, 1
```

```
read(33, *) dat(i, 1), dat(i, 2), dat(i, 3), dat(i, 4), dat(i, 5), dat(i, 6), dat(i, 7)
```

```
Tin=dat(i, 1)+273
```

```

xr1=dat(i, 2)
xr2=dat(i, 3)
xr3=dat(i, 4)
xr4=dat(i, 5)
xr5=dat(i, 6)
mo=dat(i, 7)

call Ruku(xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, h, mo, a, nd, Ea1, ko1, Ea2, ko2, Ea3, ko3,
Ea4, ko4, Ea5, ko5, n, resrk, ruk, m, dens, Dhrr)

res(i, 1)=i
res(i, 2)=resrk(nd, 2)
res(i, 3)=resrk(nd, 3)
res(i, 4)=resrk(nd, 4)
res(i, 5)=resrk(nd, 5)
res(i, 6)=resrk(nd, 6)
res(i, 7)=resrk(nd, 7)

!write (22, *) res(i, 1), res(i, 2), res(i, 3), res(i, 4), res(i, 5), res(i, 6), res(i, 7)-
273

!write (*, *) mo, res(i, 7)-
273, ko1*exp(-Ea1/res(i, 7))

write(22, *) res(i, 1)
write(26, *) res(i, 2)
write(30, *) res(i, 3)
write(34, *) res(i, 4)
write(38, *) res(i, 5)
write(42, *) res(i, 6)
write(46, *) res(i, 7)-273

enddo

close(33)

```

```
close(22)
close(26)
close(30)
close(34)
close(38)
close(42)
close(46)
```

```
end
```

!ypologismos me runge kutta

```
subroutine RuKu(xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, h, mo, a, nd, Ea1, ko1, Ea2, ko2, Ea3,
ko3, Ea4, ko4, Ea5, ko5, n, resrk, ruk, m, dens, Dhrr)
```

```
integer::j, i, nd, m, ruk
```

```
real:: resrk(1:nd, 1:m)
```

```
real:: rk(0:nd, 1:ruk)
```

```
real:: z, xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, mo, AS, xtot, f1, f2, f3, f4, f5, f6
```

```
real:: hi, h, a, Ea1, ko1, Ea2, ko2, Ea3, ko3, Ea4, ko4, Ea5, ko5, mi, dens
```

```
AS=3.14*a**2
```

```
rk(0, 1)=0
```

```
rk(0, 2)=xr1
```

```
rk(0, 3)=xr2
```

```
rk(0, 4)=xr3
```

```
rk(0, 5)=xr4
```

```
rk(0, 6)=xr5
```

```
rk(0, 7)=Tin
```

```

hi=h
do j=0, nd-1
  mi=mo*(1-(rk(j, 3)+rk(j, 4)+rk(j, 5)+rk(j, 6)))
  z=j*hi
  !k1
  rk(j, 8)=hi*f1(rk(j, 2), rk(j, 3), rk(j, 4), rk(j, 5), rk(j, 6), rk(j, 7), z, a, Ea1, ko1, mi,
dens)
  rk(j, 12)=hi*f2(rk(j, 2), rk(j, 3), rk(j, 4), rk(j, 5), rk(j, 6), rk(j, 7), z, a, Ea2, ko2, mi,
dens)
  rk(j, 16)=hi*f3(rk(j, 2), rk(j, 3), rk(j, 4), rk(j, 5), rk(j, 6), rk(j, 7), z, a, Ea3, ko3, mi,
dens)
  rk(j, 20)=hi*f4(rk(j, 2), rk(j, 3), rk(j, 4), rk(j, 5), rk(j, 6), rk(j, 7), z, a, Ea4, ko4, mi,
dens)
  rk(j, 24)=hi*f5(rk(j, 2), rk(j, 3), rk(j, 4), rk(j, 5), rk(j, 6), rk(j, 7), z, a, Ea5, ko5, mi,
dens)
  rk(j, 28)=hi*f6(rk(j, 2), rk(j, 3), rk(j, 4), rk(j, 5), rk(j, 6), rk(j, 7), z, a, Ea1, ko1, Ea2,
ko2, Ea3, ko3, Ea4, ko4, Ea5, ko5, mo, dens, Dhrr)
  !k2
  rk(j, 9)=hi*f1((rk(j, 2)+rk(j, 8))/2, (rk(j, 3)+rk(j, 12))/2, (rk(j, 4)+rk(j, 16))/2, rk(j, 5)+rk(j,
20)/2, rk(j, 6)+rk(j, 24)/2, rk(j, 7)+rk(j, 28)/2, z, a, Ea1, ko1, mi, dens)
  rk(j, 13)=hi*f2((rk(j, 2)+rk(j, 8))/2, (rk(j, 3)+rk(j, 12))/2, (rk(j, 4)+rk(j, 16))/2, rk(j, 5)+rk(j,
20)/2, rk(j, 6)+rk(j, 24)/2, rk(j, 7)+rk(j, 28)/2, z, a, Ea2, ko2, mi, dens)
  rk(j, 17)=hi*f3((rk(j, 2)+rk(j, 8))/2, (rk(j, 3)+rk(j, 12))/2, (rk(j, 4)+rk(j, 16))/2, rk(j, 5)+rk(j,
20)/2, rk(j, 6)+rk(j, 24)/2, rk(j, 7)+rk(j, 28)/2, z, a, Ea3, ko3, mi, dens)
  rk(j, 21)=hi*f4((rk(j, 2)+rk(j, 8))/2, (rk(j, 3)+rk(j, 12))/2, (rk(j, 4)+rk(j, 16))/2, rk(j, 5)+rk(j,
20)/2, rk(j, 6)+rk(j, 24)/2, rk(j, 7)+rk(j, 28)/2, z, a, Ea4, ko4, mi, dens)
  rk(j, 25)=hi*f5((rk(j, 2)+rk(j, 8))/2, (rk(j, 3)+rk(j, 12))/2, (rk(j, 4)+rk(j, 16))/2, rk(j, 5)+rk(j,
20)/2, rk(j, 6)+rk(j, 24)/2, rk(j, 7)+rk(j, 28)/2, z, a, Ea5, ko5, mi, dens)
  rk(j, 29)=hi*f6((rk(j, 2)+rk(j, 8))/2, (rk(j, 3)+rk(j, 12))/2, (rk(j, 4)+rk(j, 16))/2, rk(j, 5)+rk(j,
20)/2, rk(j, 6)+rk(j, 24)/2, rk(j, 7)+rk(j, 28)/2, z, a, Ea1, ko1, Ea2, ko2, Ea3, ko3, Ea4,
ko4, Ea5, ko5, mo, dens, Dhrr)
  !k3
  rk(j, 10)=hi*f1((rk(j, 2)+rk(j, 9))/2, (rk(j, 3)+rk(j, 13))/2, (rk(j, 4)+rk(j, 17))/2, rk(j, 5)+rk(j,
21)/2, rk(j, 6)+rk(j, 25)/2, rk(j, 7)+rk(j, 29)/2, z, a, Ea1, ko1, mi, dens)

```

rk(j, 14)=hi*f2(rk(j, 2)+rk(j, 9)/2, rk(j, 3)+rk(j, 13)/2, rk(j, 4)+rk(j, 17)/2, rk(j, 5)+rk(j, 21)/2, rk(j, 6)+rk(j, 25)/2, rk(j, 7)+rk(j, 29)/2, z, a, Ea2, ko2, mi, dens)

rk(j, 18)=hi*f3(rk(j, 2)+rk(j, 9)/2, rk(j, 3)+rk(j, 13)/2, rk(j, 4)+rk(j, 17)/2, rk(j, 5)+rk(j, 21)/2, rk(j, 6)+rk(j, 25)/2, rk(j, 7)+rk(j, 29)/2, z, a, Ea3, ko3, mi, dens)

rk(j, 22)=hi*f4(rk(j, 2)+rk(j, 9)/2, rk(j, 3)+rk(j, 13)/2, rk(j, 4)+rk(j, 17)/2, rk(j, 5)+rk(j, 21)/2, rk(j, 6)+rk(j, 25)/2, rk(j, 7)+rk(j, 29)/2, z, a, Ea4, ko4, mi, dens)

rk(j, 26)=hi*f5(rk(j, 2)+rk(j, 9)/2, rk(j, 3)+rk(j, 13)/2, rk(j, 4)+rk(j, 17)/2, rk(j, 5)+rk(j, 21)/2, rk(j, 6)+rk(j, 25)/2, rk(j, 7)+rk(j, 29)/2, z, a, Ea5, ko5, mi, dens)

rk(j, 30)=hi*f6(rk(j, 2)+rk(j, 9)/2, rk(j, 3)+rk(j, 13)/2, rk(j, 4)+rk(j, 17)/2, rk(j, 5)+rk(j, 21)/2, rk(j, 6)+rk(j, 25)/2, rk(j, 7)+rk(j, 29)/2, z, a, Ea1, ko1, Ea2, ko2, Ea3, ko3, Ea4, ko4, Ea5, ko5, mo, dens, Dhrr)

!k4

rk(j, 11)=hi*f1(rk(j, 2)+rk(j, 10), rk(j, 3)+rk(j, 14), rk(j, 4)+rk(j, 18), rk(j, 5)+rk(j, 22), rk(j, 6)+rk(j, 26), rk(j, 7)+rk(j, 30), z, a, Ea1, ko1, mi, dens)

rk(j, 15)=hi*f2(rk(j, 2)+rk(j, 10), rk(j, 3)+rk(j, 14), rk(j, 4)+rk(j, 18), rk(j, 5)+rk(j, 22), rk(j, 6)+rk(j, 26), rk(j, 7)+rk(j, 30), z, a, Ea2, ko2, mi, dens)

rk(j, 19)=hi*f3(rk(j, 2)+rk(j, 10), rk(j, 3)+rk(j, 14), rk(j, 4)+rk(j, 18), rk(j, 5)+rk(j, 22), rk(j, 6)+rk(j, 26), rk(j, 7)+rk(j, 30), z, a, Ea3, ko3, mi, dens)

rk(j, 23)=hi*f4(rk(j, 2)+rk(j, 10), rk(j, 3)+rk(j, 14), rk(j, 4)+rk(j, 18), rk(j, 5)+rk(j, 22), rk(j, 6)+rk(j, 26), rk(j, 7)+rk(j, 30), z, a, Ea4, ko4, mi, dens)

rk(j, 27)=hi*f5(rk(j, 2)+rk(j, 10), rk(j, 3)+rk(j, 14), rk(j, 4)+rk(j, 18), rk(j, 5)+rk(j, 22), rk(j, 6)+rk(j, 26), rk(j, 7)+rk(j, 30), z, a, Ea5, ko5, mi, dens)

rk(j, 31)=hi*f6(rk(j, 2)+rk(j, 10), rk(j, 3)+rk(j, 14), rk(j, 4)+rk(j, 18), rk(j, 5)+rk(j, 22), rk(j, 6)+rk(j, 26), rk(j, 7)+rk(j, 30), z, a, Ea1, ko1, Ea2, ko2, Ea3, ko3, Ea4, ko4, Ea5, ko5, mo, dens, Dhrr)

!Xnew

rk(j+1, 2)=rk(j, 2)+1./6*(rk(j, 8)+2.*rk(j, 9)+2.*rk(j, 10)+rk(j, 11))

rk(j+1, 3)=rk(j, 3)+1./6*(rk(j, 12)+2.*rk(j, 13)+2.*rk(j, 14)+rk(j, 15))

rk(j+1, 4)=rk(j, 4)+1./6*(rk(j, 16)+2.*rk(j, 17)+2.*rk(j, 18)+rk(j, 19))

rk(j+1, 5)=rk(j, 5)+1./6*(rk(j, 20)+2.*rk(j, 21)+2.*rk(j, 22)+rk(j, 23))

rk(j+1, 6)=rk(j, 6)+1./6*(rk(j, 24)+2.*rk(j, 25)+2.*rk(j, 26)+rk(j, 27))

rk(j+1, 7)=rk(j, 7)+1./6*(rk(j, 28)+2.*rk(j, 29)+2.*rk(j, 30)+rk(j, 31))

!results

enddo

```

do j=1, nd
resrk(j, 1)=rk(j, 1)

resrk(j, 2)=rk(j, 2)
resrk(j, 3)=rk(j, 3)
resrk(j, 4)=rk(j, 4)
resrk(j, 5)=rk(j, 5)
resrk(j, 6)=rk(j, 6)
resrk(j, 7)=rk(j, 7)
enddo

return
end subroutine

```

!BALANCES

!

!mass balance vbr

real Function f1(xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, z, a, Ea1, ko1, mr, dens)

Implicit none

real :: z, xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Ea1, ko1, Tin, AS, a, mr, Tink, Er1, dens, xtot

AS=3.14*a**2

Tink=Tin

Er1=exp(-Ea1/Tink)

xtot=xr1+xr2+xr3+xr4+xr5

f1 = (1/mr)*(1-xr1)*dens*ko1*Er1*(AS*(-0.006*z+0.9788))

return

END FUNCTION

!mass balance gasoil

real Function f2(xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, z, a, Ea2, ko2, mr, dens)

Implicit none

real :: z, xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, Ea2, ko2, AS, a, mr, Tink, Er2, dens, xtot

AS=3.14*a**2

Tink=Tin

Er2=exp(-Ea2/Tink)

xtot=xr1+xr2+xr3+xr4+xr5

f2 = (1/mr)*(1-xr2)*dens*ko2*Er2*AS*(-0.006*z+0.9788)

return

END FUNCTION

!mass balance naptha

real Function f3(xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, z, a, Ea3, ko3, mr, dens)

Implicit none

real :: z, xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, Ea3, ko3, AS, a, mr, Tink, Er3, dens, xtot

AS=3.14*a**2

Tink=Tin

Er3=exp(-Ea3/Tink)

xtot=xr1+xr2+xr3+xr4+xr5

f3 = (1/mr)*(1-xr3)*dens*ko3*Er3*AS*(-0.006*z+0.9788)

return

END FUNCTION

!mass balance lpg

real Function f4(xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, z, a, Ea4, ko4, mr, dens)

Implicit none

real :: z, xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, Ea4, ko4, AS, a, mr, Tink, Er4, dens, xtot

AS=3.14*a**2

Tink=Tin

Er4=exp(-Ea4/Tink)

xtot=xr1+xr2+xr3+xr4+xr5

f4 = (1/mr)*(1-xr4)*dens*ko4*Er4*AS*(-0.006*z+0.9788)

return

END FUNCTION

!mass balance fg

real Function f5(xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, z, a, Ea5, ko5, mr, dens)

Implicit none

real ::z, xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, Ea5, ko5, AS, a, mr, Tink, Er5, dens, xtot

AS=3.14*a**2

Tink=Tin

Er5=exp(-Ea5/Tink)

xtot=xr1+xr2+xr3+xr4+xr5

f5 = (1/mr)*(1-xr5)*dens*ko5*Er5*AS*(-0.006*z+0.9788)

return

END FUNCTION

!energy balance

real Function f6(xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, z, a, Ea1, ko1, Ea2, ko2, Ea3, ko3, Ea4, ko4, Ea5, ko5, mr, dens, Dhrr)

Implicit none

real :: z, xr1, xr2, xr3, xr4, xr5, Tin, xr, Dhrr, mr

real :: Dhvap2=229., Dhvap3=307., Dhvap4=386., Dhvap5=511., a, Ea1, ko1, Ea2, ko2, Ea3, ko3, Ea4, ko4, Ea5, ko5, AS, el

real :: cp5=3.16, cp4=1.7, cp3=2.23, cp2=2.2, cp1=2.2, Sdhr, sdhvac, scp, Tink, cp=2.2, xrgas, xtot

real :: Er1, Er2, Er3, Er4, Er5, dens

AS=3.14*a**2

el=-0.006*z+0.9788

xtot=xr1+xr2+xr3+xr4+xr5

xr=1-(xr1+xr2+xr3+xr4+xr5)

xrgas=1-(xr2+xr3+xr4+xr5)

Tink=Tin

$$Er1=\exp(-Ea1/Tink)$$

$$Er2=\exp(-Ea2/Tink)$$

$$Er3=\exp(-Ea3/Tink)$$

$$Er4=\exp(-Ea4/Tink)$$

$$Er5=\exp(-Ea5/Tink)$$

$$Sdhr=(xr/xrgas)*dens*(dhrr*ko1*(1-xr1)*Er1+dhrr*ko2*(1-xr2)*Er2+dhrr*ko3*(1-xr3)*Er3+dhrr*ko4*(1-xr4)*Er4+dhrr*ko5*(1-xr5)*Er5)$$

$$sdhvap=-dens*(xr/xrgas)*(dhvap2*(1-xr2)*ko2*Er2+dhvap3*(1-xr3)*ko3*Er3+dhvap4*(1-xr4)*ko4*Er4+dhvap5*(1-xr5)*ko5*Er5)$$

$$scp=mr*cp$$

$$F6=(AS*el*(Sdhr+sdhvap))/scp$$

return

END FUNCTION

Παράρτημα Ζ

Ζ.1.Αποτίμηση κύκλου λειτουργίας Μονάδας Ιξωδόλυσης





Αποτίμηση κύκλου λειτουργίας μονάδας Ιξωδόλυσης

Ναύπλιος 2012
Ασπρόπυργος

Σκοπός

Στόχος αυτής της αναφοράς είναι να αποτελέσει την βάση ώστε να αποτιμάται με τον ίδιο τρόπο ο κύκλος λειτουργίας της μονάδας εξωδόλυσης και να αξιολογούνται οι διάφορες βελτιώσεις. Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη μονάδα έχει τα υψηλότερα, μετά τον FCC, margins και γίνεται μια συνεχής προσπάθεια βελτίωσής της.

Συμπεράσματα

- Από την ανάλυση των εξόδων προκύπτει ότι η μερίδα του λόντος είναι το καύσιμο. Εξοικονόμηση καυσίμου κατά 1% ισοδυναμεί με το 28% του κόστους προσωπικού ή 11% του κόστους συντήρησης. Η εξοικονόμηση αυτή είναι ισοδύναμη με αύξηση της θερμοκρασίας προθέρμανσης κατά 2°C.
- Η μείωση του χρόνου σταματήματος κατά μία ημέρα εξοικονομεί το 50% του κόστους συντήρησης.
- Επίσης φαίνεται ότι η λειτουργία των ηλεκτρικών αντλιών J-3901 και J-3903 είναι 3 φορές πιο οικονομική από την λειτουργία των αντίστοιχων στροκίνητων αντλιών. Το θέμα σχετίζεται με τις απαιτήσεις του let down και την ανεπάρκεια των ηλεκτροκίνητων αντλιών σε τροφοδοσίες μεγαλύτερες των 155m³/h. Στον συγκεκριμένο κύκλο λειτουργίας αν δεν υπήρχαν οι περιορισμοί από το let down μια αριστοποίηση της λειτουργίας των συγκεκριμένων αντλιών θα επέφερε εξοικονόμηση ≈ €35,000 στον κύκλο λειτουργίας.
- Τέλος αύξηση του κύκλου λειτουργίας κατά ένα μήνα θα είχε ως αποτέλεσμα αύξηση του συνολικού ετήσιου οφέλους κατά 1 εκ. €.

Όλα τα παραπάνω αποτελούν στόχους για τον νέο κύκλο λειτουργίας.

Γενικά

Η μονάδα εξωδόλυσης των BEA καταργάζεται το υπόλειμμα της απόσταξης υπό κενό. Με θερμική πυρόλυση παράγονται:

- **Visbroken residue**
- **Visbroken Gasoil**
- **Visbroken naphtha**
- **LPG**
- **Αέρια**

Η μονάδα διακόπτει την λειτουργία της κάθε 5 – 6 μήνες για απομάκρυνση των αποθέσεων κωκ στα διάφορα σημεία του εξοπλισμού της (εναλλάκτες, κύριος πύργος διαχωρισμού, soaker, φούρνος). Η διάρκεια λειτουργίας εξαρτάται κυρίως από την ένταση των αντιδράσεων πυρόλυσης και δευτερευόντως από την ποιότητα της τροφοδοσίας της και τις αυξημένες αυτές. Η διάρκεια του σταματήματος είναι 8 – 10 ημέρες.

Η οικονομικότητα της μονάδας είναι υψηλότερη. Στο διυλιστήριο Ασπροπύργου είναι δεύτερη σε οικονομικότητα μετά την μονάδα καταλυτικής πυρόλυσης (FCC). Ο τελευταίος κύκλος λειτουργίας της μονάδας είχε διάρκεια 191 ημέρες, από τις 30 Απριλίου ως και τις 7 Νοεμβρίου 2012.

Λειτουργικά στοιχεία

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα κυριότερα λειτουργικά στοιχεία του τελευταίου κύκλου.

Έναρξη κύκλου λειτουργίας:	30/04/2012		
Λήξη κύκλου λειτουργίας:	07/11/2012		
Διάρκεια	191	ημέρες	Συνολικά
Τροφοδοσία (vacuum residue)	147	m ³ /h	678890
	148.1	Tn/h	Tn
Visbroken Residue	123.0	m ³ /h	574830
	125.4	Tn/h	Tn 84.7%
Visbroken gasoil	15.0	m ³ /h	59590
	13.0	Tn/h	Tn 8.8%
Visbroken Naphtha	8.2	m ³ /h	27960
	6.1	Tn/h	Tn 4.1%
LPG	0.4	m ³ /h	920
	0.2	Tn/h	Tn 0.1%
Off gas	2.5	KNm ³ /h	15590
	3.4	Tn/h	Tn 2.3%

Σημειώνεται ότι η διάρκεια λειτουργίας αυτού του τελευταίου κύκλου ήταν κατά 22% μεγαλύτερη από την μέση διάρκεια κύκλου λειτουργίας τα τελευταία 4 έτη (191 ημέρες έναντι 157 ημερών). Επίσης τα στοιχεία από το Προγραμματισμό παραγωγής είναι ελαφρώς καλύτερα από τα προαναφερόμενα και συγκεκριμένα: Τροφοδοσία = 148.9m³/h (1.3% υψηλότερη) ενώ οι αποδόσεις κατά μάζα σε Visbroken residue, gasoil, naphtha, LPG και Off gas ήταν 83.9%, 8.7%, 4.3%, 0.2% και 3% οι οποίες όμως επηρεάζουν ελάχιστα την εκτίμηση οφέλους από την λειτουργία της μονάδας.

Η θερμοκρασία εξόδου του φούρνου ήταν κατά μέσο όρο **457°C** (η υψηλότερη από την πρώτη λειτουργία της μονάδας το 1987).

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυριότερες χημικές αναλύσεις που έγιναν στην διάρκεια του τελευταίου κύκλου λειτουργίας και οι οποίες χαρακτηρίζουν την τροφοδοσία και τα προϊόντα της μονάδας.

Ρεύμα	Ανάλυση	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Πλήθος
Τροφοδοσία	FRS	14.1	19	8	51
	Ιξώδες (cst στους 100°C)	1469	2949	1065	50

Visbroken residue	FRS	61	66	53	52
	P value	1.25	1.42	1.13	52
	S value	1.47	1.58	1.37	72
	Condensation Carbon	23.8	25.9	21.3	129
	Περιεχόμενο θείο S (%κ.β.)	3.11	4.14	2.46	164
	Ιξώδες (cst στους 100°C)	441	674	229	181

Visbroken Gasoil	Περιεχόμενο θείο S (%κ.β.)	1.52	1.93	0.80	48
	Σημείο ανάφλεξης (°C)	79.2	87	64	48
	Αρχικό σημείο βρασμού (°C)	199.9	209.5	153.8	48
	Απόσταξη κλάσματος 10% (°C)	230.3	239.0	216.6	48
	Απόσταξη κλάσματος 30% (°C)	250.2	263.8	244.7	48
	Απόσταξη κλάσματος 50% (°C)	270.2	288.3	260.9	48
	Απόσταξη κλάσματος 70% (°C)	291.8	311.2	278.6	48
	Απόσταξη κλάσματος 85% (°C)	309.4	339.9	293.1	48
	Απόσταξη κλάσματος 90% (°C)	316.6	352.7	299.8	48
	Απόσταξη κλάσματος 95% (°C)	326.7	369.6	309.4	48
	Τελικό σημείο βρασμού (°C)	334.4	375.3	319.1	48

Visbroken naphtha	Αρχικό σημείο βρασμού (°C)	45.4	57.9	40.9	24
	Απόσταξη κλάσματος 10% (°C)	75.3	91.1	69.4	24
	Απόσταξη κλάσματος 30% (°C)	102.0	110.8	92.1	24
	Απόσταξη κλάσματος 50% (°C)	129.9	136.4	123.7	24
	Απόσταξη κλάσματος 70% (°C)	153.6	161.9	148	24
	Απόσταξη κλάσματος 90% (°C)	178.2	188.2	168.4	24
	Απόσταξη κλάσματος 95% (°C)	187.7	205.7	175	24
	Τελικό σημείο βρασμού (°C)	201.6	240.5	192.5	24
Περιεχόμενο θείο S (%κ.β.)	1.12	1.24	0.93	14	

Στο παράρτημα Α παρουσιάζονται τα ίδια στοιχεία για τον προηγούμενο κύκλο λειτουργίας από 16/11/2011 ως τις 22/4/2012 (λειτουργία κατά τους χειμερινούς μήνες).

Οι κυριότερες λειτουργικές παράμετροι αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα:

Μεταβλητή	Τιμή	Μονάδα	Τυπική απόκλιση
Θερμοκρασία τροφοδοσίας πριν την προθέρμανση	182.0	°C	3.3
Θερμοκρασία τροφοδοσίας μετά την προθέρμανση	320.1	°C	5.1
Μέση θερμοκρασία εξόδου φούρνου	457.2	°C	1.9
Μέση πίεση αυλών φούρνου	19.7	Kg/cm ²	2.2
Μέση επιδερμική θερμοκρασία αυλών φούρνου	557.3	°C	26.1
Αέρας καύσης	21.4	Tn/h	1.7
Θερμοκρασία εισόδου αέρα καύσης	235.2	°C	9.3
Θερμοκρασία αέρα πριν την είσοδο στον προθερμαντήρα αέρα	37.5	°C	5.2
Θερμοκρασία καυσασαερίων πριν την είσοδο στον προθερμαντήρα αέρα	306.9	°C	13.4
Πίεση κορυφής διαχωριστή	2.1	Kg/cm ²	0.1
Θερμοκρασία κορυφής διαχωριστή	169.4	°C	1.7
Θερμοκρασία απόληψης gasoil	229.8	°C	10.3
Θερμοκρασία Flash zone	355.0	°C	8.4
Πίεση εξόδου soaker	9.0	Kg/cm ²	0.2
Stripping steam στον διαχωριστή	2.3	Tn/h	0.1

Οι βοηθητικές παροχές που χρησιμοποιήθηκαν κατά το προαναφερόμενο διάστημα λειτουργίας δίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Βοηθητική παροχή	Ποσότητα'	Μονάδα μέτρησης	Παρατηρήσεις
Ατμός S ₁	-51,500	Tn	S ₁ στην μονάδα καταναλώνεται όταν λειτουργούν οι J-3901S και J-3903S. Αυτές λειτουργήσαν 2450 και 4260 ώρες αντίστοιχα. Η ωριαία κατανάλωση ατμού είναι 4.58 και 9.45 Tn αντίστοιχα (design data). Το ροόμετρο δεν λειτουργούσε στο μεγαλύτερο διάστημα του χρόνου.
Ατμός S ₂	+132,500	Tn	Η μονάδα παράγει 20 Tn/h (design data, έχουν αφαιρεθεί οι κατανalώσεις) ατμό S ₂ και επιπλέον 9.45 Tn/h όταν λειτουργεί η J-3903S. Τα σχετικά ροόμετρα δεν λειτουργούσαν αξιόπιστα.
Ατμός S ₃	-1,000	Tn	Η μονάδα παράγει 4.58 Tn/h S ₂ όταν λειτουργεί η J-3901S και το υπόλοιπο χρονικό διάστημα η κατανάλωσή της ελαφρώς μεγαλύτερη (κατά 2.5Tn/h) από την παραγωγή της (design data). Τα σχετικά ροόμετρα δεν λειτουργούσαν αξιόπιστα.
Νερό ψύξης	-560,000	m ³	Η μονάδα έχει κοινό ροόμετρο με την U-3100 και το αποτέλεσμα είναι με βάση τον σχεδιασμό (123 m ³ /h)
Fuel gas	-3,800	KNm ³	Τα ροόμετρα δεν είναι αξιόπιστα. Έγινε εκτίμηση βάση της απόδοσης του φούρνου και της αναλογίας fuel gas/fuel oil
Fuel oil	-5,200	Tn	Τα ροόμετρα δεν λειτουργούν. Χονδρική εκτίμηση 9 καυστήρες με κατανάλωση 125Kg/h
BFW	-85,000	Tn	Η μέση κατανάλωση ήταν βάση εκτίμησης 18.5 Tn/h (ο σχεδιασμός πρόβλεπε 24 Tn/h). Το ροόμετρο είναι κοινό με την U-3100.
Ηλεκτρική ενέργεια	-5,500	MW	Τα στοιχεία για τα «μεγάλα» μηχανήματα είναι από το MMS και για τα υπόλοιπα από το design
Αμμωνία	-600	Kg	Τα στοιχεία είναι από το SAP
Λιπαντικά	-10,000	€	Τα στοιχεία είναι από το SAP
Λοιπά	-150,000	€	Αφορά το κυρίως το πρόγραμμα προστασίας fouling NALCO και άλλες χημείες πρόσθετα, ΜΑΠ κτλ που έχουν καταχωρηθεί στο SAP.

Συντήρηση

Στη διάρκεια του κύκλου λειτουργίας εκδόθηκαν 123 γνωστοποιήσεις με τις ακόλουθες προτεραιότητες:

Προτεραιότητα	Πλήθος	Ποσοστό
Άμεση	11	9%
Επείγουσα	61	50%
Ρουτίνα	51	41%

Εκδόθηκαν 138 εντολές εργασίας⁴ με τις ακόλουθες προτεραιότητες:

Προτεραιότητα	Πλήθος	Ποσοστό
Άμεση	4	3%
Επείγουσα	70	51%
Ρουτίνα	64	46%

Είναι σαφές ότι ο Προγραμματισμός Συντήρησης έκανε μια βελτίωση των προτεραιοτήτων όμως υπάρχουν αρκετά περιθώρια βελτίωσης.

Εκτελέστηκαν (ολικώς ή μερικώς επιβεβαιωμένες) 115 εντολές εργασίας. Οι υπόλοιπες είτε έχουν προγραμματιστεί αργότερα είτε αναμένονται υλικά είτε έχουν ολοκληρωθεί αλλά δεν έχουν επιβεβαιωθεί.

Ο μέσος χρόνος που μεσολάβησε από την στιγμή που έγινε μια γνωστοποίηση μέχρι την στιγμή που εκτελέστηκε η εργασία ήταν για μεν τις επείγουσες⁵ 5 ημέρες για δε τις ρουτίνας 11 ημέρες.

Σύμφωνα με τα καταχωρημένα στο SAP στοιχεία το συνολικό κόστος όλων των εργασιών συμπεριλαμβανομένων ανταλλακτικών και εργατικών ανήλθε σε €105,518. Από αυτές μόνο 2 εργασίες κόστισαν πάνω από €10,000 ενώ 20 εργασίες κόστισαν από €1,000 ως €10,000. Βέβαια τα στοιχεία ενδέχεται να μην είναι απολύτως ακριβή αφού υπάρχουν 35 εργασίες με μηδενικό καταχωρημένο κόστος.

Στο κόστος συντήρησης θα πρέπει να συμπεριληφθεί και το κόστος του σταματήματος διάρκειας 8 ημερών και το οποίο προηγήθηκε του κύκλου λειτουργίας. Σύμφωνα με τα στοιχεία το σταμάτημα του Απριλίου 2012 κόστισε €310,000

Προσωπικό

Στη μονάδα ασχολείται σε 24ωρη βάση 1 χειριστής πεδίου, 1 χειριστής του πίνακα ελέγχου (ο οποίος ελέγχει άλλη μία κύρια μονάδα) και 1 εργαδηγός (ο οποίος ελέγχει άλλες 3 κύριες μονάδες). Σε ημερήσια βάση ασχολείται 1 Χημικός Μηχανικός (ο οποίος ασχολείται με άλλες 3 κύριες μονάδες) από την Διεύθυνση Λειτουργίας και 1 Χημικός Μηχανικός από την Διεύθυνση Τεχνικών Υπηρεσιών. Φυσικά μέρος του εργάσιμου χρόνου του καταναλώνουν ο Προϊστάμενος και ο Ημερήσιος Συντονιστής του τμήματος Μονάδων Μετατροπής, ο επόπτης Βάρδιας και προσωπικό των Υποστηρικτικών Τμημάτων (Χημεία, Προγραμματισμός Παραγωγής, Προγραμματισμός Συντήρησης κτλ). Οι υπερωρίες του προσωπικού της Διεύθυνσης Λειτουργίας που αναλογούν στην λειτουργία της συγκεκριμένης μονάδας για το χρονικό διάστημα του συγκεκριμένου κύκλου λειτουργίας ήταν 550 περίπου ώρες⁶.

Οικονομικά στοιχεία

Είναι γνωστό ότι τα οικονομικά οφέλη από την λειτουργία της μονάδας υπολογίζονται από την σχέση⁷:

$$\sum_{i=1}^n Feed_i \times Accitors_i \times Aprics (Gasoil - Fuel Oil)_i$$

όπου

Feed_i : μέση ημερήσια τροφοδοσία σε Tn την ημέρα i
 Δcutters_i : % διαφορά cutters (τροφοδοσίας, προϊόντος) την ημέρα i
 Δprice (Gasoil- Fuel oil)_i : Διαφορά τιμής Gasoil-Fuel Oil την ημέρα i σε \$/Tn
 n : Το σύνολο των ημερών λειτουργία του κύκλου
 Έτσι για το χρονικό διάστημα 30/4/2012 ως και 7/11/2012 έχουμε συνολικά απόλη⁴:
 \$74,850,000 =€58,700,000
 Λαμβάνοντας υπ' όψιν τις ακριβείς τιμές των προϊόντων το συνολικό όφελος υπολογίζεται σε:

€55,000,000

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα κόστη των βοηθητικών παροχών.

Βοηθητική παροχή	Ποσότητα	Τιμή μονάδας (€)	Σύνολο (€)
Ατμός S ₁ (Tn)	-51,500	22	-1,133,000
Ατμός S ₂ (Tn)	+132,500	14	1,855,000
Ατμός S ₃ (Tn)	-1,000	12.5	-12,500
Νερό ψύξης (m ³)	-560,000	0.03	-16,800
Fuel oil equivalent (Tn)	-9,800	477	-4,674,600
BFW (Tn)	-85,000	1.43	-121,550
Ηλεκτρική ενέργεια (MWh)	-5,500	75	-412,500
Αμμωνία (Kg)	-600	2	-1,200
Λιπαντικά (€)			-10,000
Λοιπά (€)			-150,000

Οπότε για τον συγκεκριμένο κύκλο λειτουργίας της μονάδας έχουμε:

Λειτουργικό όφελος	55,000,000
Κόστος βοηθητικών Παροχών	-4,700,000
Κόστος Προσωπικού ⁴	-170,000
Κόστος Συντήρησης	-430,000
Συνολικό όφελος	49,700,000

Το όφελος αυτό ανάγεται σε 91.2 εκ.€ ετησίως ή 11.25€ ανά BPCD!

Παράρτημα Α

Έναρξη κύκλου λειτουργίας:	16/11/2011		
Λήξη κύκλου λειτουργίας:	22/4/2012		
Διάρκεια	158	ημέρες	Συνολικά
Τροφοδοσία (visbroken residue)	151.6	m ³ /h	591552
	154.6	Tn/h	Tn
Visbroken Residue	128.7	m ³ /h	496752
	131.0	Tn/h	Tn 84.0%
Visbroken gasoil	14.2	m ³ /h	51571
	12.3	Tn/h	Tn 8.7%
Visbroken Naphtha	9.9	m ³ /h	28819
	7.5	Tn/h	Tn 4.9%
LPG	0.5	m ³ /h	1138
	0.3	Tn/h	Tn 0.1%
Off gas	2.5	KNm ³ /h	13272
	3.5	Tn/h	Tn 2.3%

Η θερμοκρασία εξόδου του φούρνου ήταν κατά μέσο όρο **455°C**

Ρεύμα	Ανάλυση	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Πλήθος
Τροφοδοσία	FR5	16	22	8	35
	Ιξώδες (csit στους 100°C)	2688	5980	1122	50

Visbroken residue	FR5	64.3	68	60	36
	P value	1.26	1.32	1.20	37
	S value	1.50	1.62	1.43	70
	Condensation Carbon	25.8	28.0	19.5	102
	Ιξώδες (csit στους 100°C)	920	1556	575	137

Visbroken Gasoil	Περιεχόμενο θείο S (%κ.β.)	1.86	3.91	0.92	41
	Σημείο ανάφλεξης (°C)	82.5	99	73	37
	Αρχικό σημείο βρασμού (°C)	203.4	220	176.3	41
	Απόσταση κλάσματος 10% (°C)	231.7	254.6	223.4	41
	Απόσταση κλάσματος 30% (°C)	252.1	269.4	245.3	41
	Απόσταση κλάσματος 50% (°C)	273.9	283.4	265.6	41
	Απόσταση κλάσματος 70% (°C)	298.0	313	287.6	41
	Απόσταση κλάσματος 85% (°C)	319.0	341.7	307.3	41
	Απόσταση κλάσματος 90% (°C)	327.7	355	314.7	41
	Απόσταση κλάσματος 95% (°C)	340.9	374.2	325.1	41
	Τελικό σημείο βρασμού (°C)	351.8	380.1	336.6	41

Ρεύμα	Ανάλυση	Μέση τιμή	Μέγιστη	Ελάχιστη	Πλήθος
Visbroken naphtha	Αρχικό σημείο βρασμού (°C)	45.0	53	38.7	17
	Απόσταση κλάσματος 10% (°C)	74.6	89.7	66.8	17
	Απόσταση κλάσματος 30% (°C)	103.9	123	96.4	17
	Απόσταση κλάσματος 50% (°C)	131.5	150.3	123.3	17
	Απόσταση κλάσματος 70% (°C)	155.1	177	145.7	17
	Απόσταση κλάσματος 90% (°C)	179.3	204.4	167.7	17
	Απόσταση κλάσματος 95% (°C)	188.3	214.4	175.6	17
	Τελικό σημείο βρασμού (°C)	208.3	235.6	194.8	17
	Περιεχόμενο θείο S (%κ.β.)	1.16	1.23	1.1	12

ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ

¹ Αρνητικό πρόσημο σημαίνει κατανάλωση ενώ θετικό σημαίνει παραγωγή.

² Το πλήθος των εντολών είναι μεγαλύτερο από το πλήθος των γνωστοποιήσεων διότι υπάρχουν μόνιμες εντολές προληπτικής συντήρησης.

³ Εξαιρέθηκαν από τα στατιστικά 2 περιπτώσεις οι οποίες καθυστέρησαν σημαντικά η μία λόγω έλλειψης ανταλλακτικών και η άλλη διότι αφορούσε εργασία με μεγάλο χρόνο εκτέλεσης και η οποία είχε κακώς χαρακτηριστεί ως επείγουσα.

⁴ Αυτό προκύπτει ως εξής: 1 (χειριστής πεδίου) + 0.5 (Χειριστής Α) + 0.25 (Εργοδηγός) + 0.05 (Επόπτης) = 1.8 θέσεις εργασίας. Για κάθε θέση εργασίας γίνονται 520 ώρες ετησίως δομικές υπερωρίες. Οπότε συνολικά 1.8 * 520 * 191 / 365 = 490 ώρες. Οι υπόλοιπες 60 ώρες αφορούν ημερήσιο προσωπικό.

⁵ Για την εύρεση αυτής της σχέσης έχουμε θεωρήσει ότι το παραγόμενο LPG και η παραγόμενη νάφθα έχουν τιμή gasoil.

⁶ Υποθέσαμε μια μέση ισοτιμία \$/€ = 1.275

⁷ Ως κόστος προσωπικού θεωρήσαμε το κόστος ενός χειριστή με ετήσιο κόστος €30,000, το μισό κόστος ενός χειριστή Α με ετήσιο κόστος €50,000 το 1/3 του κόστους ενός εργοδηγού με ετήσιο κόστος €75,000, κόστος υπερωριών €10,000 και €80,000 το κόστος όλων των υπολοίπων που εμπλέκονται σε μικρότερο βαθμό.