
Υδρογονοαποξυγόνωση φαινόλης σε τριφασικό mini αντιδραστήρα με καταλύτη NiMo σε γ- αλούμινα

Διπλωματική εργασία

Παπαστυλιανού Ανέστης – Σχολή Χημικών
Μηχανικών(ΕΜΠ), Αθήνα 2014

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
Abstract	5
1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	6
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΕΝΑΝΤΙ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	6
1.2 ΕΙΔΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥΣ	7
1.3 ΠΥΡΟΛΥΣΗ -ΓΡΗΓΟΡΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ	8
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΟΥ ΒΙΟ-ΟΙΛ	9
1.5 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΟΥ ΒΙΟ-ΟΙΛ	11
1.6 ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΟΥ ΒΙΟ-ΟΙΛ.....	12
1.7 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	13
1.8 ΧΡΗΣΗ MODEL-COMPOUND	14
1.9 ΑΛΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .	19
1.10 ΣΠΕΙΡΟΕΙΔΗΣ ΜΙΝΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ	21
2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	24
2.1 ΦΟΡΤΩΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ	24
2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	25
2.3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ	27
2.4 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	31
3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	32
3.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΚΑΘΕ ΑΝΤΙΔΡΟΝ ($n_i=1, m_i=1$) - ΑΝΑΛΥΣΗ I.....	36
3.1.1 Εύρεση των αρχικών τιμών των παραμέτρων του ρυθμού αντίδρασης της φαινόλης 38	
3.1.2 Εύρεση των αρχικών τιμών των παραμέτρων του ρυθμού αντίδρασης της κυκλοεξανόλης.....	44
3.1.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων	48
3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΑΞΗΣ ΔΙΑΦΟΡΗΣ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΚΑΘΕ ΑΝΤΙΔΡΟΝ ($n_i \neq 1, m_i \neq 1$)-ΑΝΑΛΥΣΗ II	52
3.2.1 Εύρεση των αρχικών τιμών των παραμέτρων του ρυθμού αντίδρασης της φαινόλης 53	
3.2.2 Εύρεση των αρχικών τιμών των παραμέτρων του ρυθμού αντίδρασης της κυκλοεξανόλης.....	58
3.2.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων	62
3.3 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΔΥΟ ΜΟΝΤΕΛΩΝ.....	64
3.4 ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΛΗΣ .	66

4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	71
5	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	72
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	73
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	77

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το κύριο αντικείμενο της συγκεκριμένης εργασίας είναι η μελέτη της καταλυτικής υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης που αποτελεί αντιπροσωπευτικό model compound του βιοελαίου που προκύπτει από πυρόλυση βιομάζας και η μοντελοποίηση της κινητικής που ακολουθεί. Τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας έγιναν με τριμμένο καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ σε υψηλούς λόγους αέριας προς υγρής τροφοδοσίας G/L, για τον προσδιορισμό της εγγενούς κινητικής της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης ώστε να μην υπάρχουν περιορισμοί από εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης και εξωτερικές αντιστάσεις στην μεταφορά μάζας από την αέρια στη στερεή φάση. Τα πειράματα έγιναν σε πιέσεις 20-40bar, θερμοκρασίες 130-170 °C, WHSV 11-32 h⁻¹ και λόγους υγρής προς αέριας τροφοδοσίας G/L=445±10 NI/l. Πρότυπα πειράματα (standard) επαναλαμβάνονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα για τη μελέτη αποδραστικοποίησης του καταλύτη. Για την τροφοδοσία χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης n-δωδεκάνιο και η περιεκτικότητα της φαινόλης ήταν 1%w/w. Στις συνθήκες που μελετήθηκαν η εξάτμιση των συστατικών δεν ξεπερνούσε το 3% με βάση υπολογισμούς που έγιναν με χρήση του λογισμικού Aspen Plus.

Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με αέρια χρωματογραφία. Οι ουσίες που ανιχνεύθηκαν από το χρωματογράφο ήταν φαινόλη, κυκλοεξανόλη, κυκλοεξάνιο και ίχνη κυκλοεξενίου. Από τα πειραματικά δεδομένα προέκυψε αύξηση της εκλεκτικότητας σε κυκλοεξάνιο, με μείωση της πίεσης και του WHSV και αύξηση της θερμοκρασίας.

Ακολούθησε μοντελοποίηση θεωρώντας κινητική πρώτης τάξης ως προς τα αντιδρώντα, αλλά και κινητική με τάξη διαφορετικής της μονάδας. Η ροή του αντιδραστήρα θεωρήθηκε εμβολική και η επίλυση του συστήματος των διαφορικών ισοζυγίων μάζας κατά μήκος του αντιδραστήρα με τη μέθοδο runge-kutta 4^{ης} τάξης ενώ ως μέθοδος αριστοποίησης για την εκτίμηση των κινητικών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Nelder-Mead. Από την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων προέκυψε πως η ανάλυση II για τάξη αντίδρασης 0.49 ως προς τη φαινόλη και 1.59 ως προς την κυκλοεξανόλη, έδωσε λίγο καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, σε σύγκριση με την ανάλυση I για πρώτης τάξης κινητική ως προς τα αντιδρώντα.

Τέλος, διεξήχθησαν επιπλέον πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας κυκλοεξανόλης με τροφοδοσία κυκλοεξανόλης σε παρόμοιες συνθήκες με εκείνες της φαινόλης για την επαλήθευση του κινητικού μοντέλου.

Abstract

The main objective of this work is the kinetic study of the catalytic hydrotreatment of phenol which is a representative model compound of biooil derived from biomass pyrolysis. The experiments were conducted on a NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst in crushed form high gas to liquid feed ratio, in order to determine the intrinsic hydrodeoxygenation kinetics of phenol and eliminate the internal diffusion phenomena and the mass transfer effects from the gas to solid phase. The experiments were conducted in the pressure range 20-40bar, temperature 130-170 °C, WHSV 11-32 h⁻¹, and gas to liquid feed ratio G/L=445±10 NI/l. Standard experiments were conducted to study the deactivation of catalyst. N-dodecane was used as a solvent and under the experimental conditions tested, vaporization was negligible, lower than 3% , according to the calculation performed using Aspen Plus.

The analysis of the samples was conducted by gas chromatography. The detected substances ,were phenol, cyclohexanol, cyclohexene (traces) and cyclohexane. Cyclohexane selectivity increases with temperature increase and pressure and WHSV decrease.

Modeling of kinetics was followed, by assuming first order and power-law kinetics in terms of the reactants concentration. The system of the differential mass balances for phenol and cyclohexanol, was solved along the reactor using the 4th order runge-kutta method while the Nelder-Mead method was used for the optimization to define the kinetics parameters. Analysis II in which the order for phenol is 0.49 and the order for cyclohexanol is 1.59, resulted in better fitting to the experimental results, in comparison to the analysis I in which first order was assumed for the reactants.

Finally, additional experiments of cyclohexanol hydrodeoxygenation were conducted using cyclohexanol as liquid reactant, in order to verify the validity of the kinetics model.

1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΧΡΗΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ ΕΝΑΝΤΙ ΟΡΥΚΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Τη σημερινή εποχή, γίνεται καθημερινή χρήση ορυκτών καυσίμων κυρίως στον τομέα των μεταφορών, με αποτέλεσμα την εξάντληση των αποθεμάτων κυρίως στις ανεπτυγμένες χώρες. Η χρήση ορυκτών καυσίμων οδηγεί σε εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, πράγμα που αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις στην ιστορία της ανθρωπότητας και αναζητούνται λύσεις για εναλλακτικές πηγές ενέργειας.

Η χρήση της βιομάζας μπορεί να δώσει λύση στο πρόβλημα της εξάντλησης των πηγών ενέργειας, χρησιμοποιώντας την είτε σαν συστατικό στο συμβατικό καύσιμο, είτε αυτούσια, δίνοντας ποσότητες ενέργειας, ισοδύναμες με αυτές των συμβατικών καυσίμων, επιβαρύνοντας λιγότερο το περιβάλλον με τις εκπομπές της [1,2]. Η βιομάζα αποτελεί το 77.4% των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας παγκοσμίως και είναι αρκετά εμπορεύσιμο [3]. Λέγεται ότι αυτός είναι ο λόγος, όπου στο άμεσο μέλλον οι πετροχημικές βιομηχανίες θα χρησιμοποιούν βιομάζα για την καταλυτική της μετατροπή της σε φαρμακευτικά και αγροτικά χημικά, πλαστικά και καύσιμα μεταφοράς [4].

Ως παραδείγματα βιομάζας μπορούν να θεωρηθούν το ξύλο και το ζωικό λίπος και να αποτελέσουν πρώτες ύλες για την παραγωγή βιοκαυσίμου. Το βιοκαύσιμο που παραλαμβάνεται από τη βιομάζα είτε με υγροποίηση είτε με πυρόλυση, χαρακτηρίζεται από υψηλή σύσταση σε οξυγόνο (10-50% w/w) ανάλογα με την προέλευση της βιομάζας [5] και τη διαδικασία ανάκτησής του. Τα χαρακτηριστικά του βιοκαυσίμου διαφέρουν από εκείνα του συμβατικού καυσίμου. Η παρουσία κυρίως φαινολικών παραγώγων είναι υπεύθυνη για ανεπιθύμητες ιδιότητες του, όπως υψηλό ιξώδες, χαμηλή πτητικότητα, διάβρωση του υλικού με το οποίο έρχεται σε επαφή, μη αναμιξιμότητα, τάση για πολυμερισμό μετά από έκθεση στον αέρα, θερμική και χημική αστάθεια και μικρότερη θερμογόνο δύναμη, καθιστώντας το ακατάλληλο προς άμεση χρήση. Επομένως απαιτείται αναβάθμισή του, απομακρύνοντας το οξυγόνο, μετατρέποντας το στη συνέχεια σε χρήσιμο καύσιμο[6].

1.2 ΕΙΔΗ ΒΙΟΚΑΥΣΙΜΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΟΥΣ

Το βιοκαύσιμο, με βάση το είδος της βιομάζας που απαιτείται για την παραγωγή του, χωρίζεται σε δύο κατηγορίες [7]:

- Βιοκαύσιμο πρώτης γενιάς:

Ένα καύσιμο πρώτης γενιάς είναι γενικά ένα που γίνεται από τα σάκχαρα, τα δημητριακά, ή σπόρους, χρησιμοποιώντας δηλαδή το βρώσιμο τμήμα της βιομάζας που βρίσκεται πάνω από το έδαφος και παράγεται από ένα φυτό και απαιτείται σχετικά απλή επεξεργασία για να παραχθεί ένα τελικό καύσιμο. Μερικά από αυτά είναι:

- I. Τα υποκατάστατα του πετρελαίου και της βενζίνης: αιθανόλη ή βουτανόλη με ζύμωση αμύλου (καλαμπόκι, σιτάρι, πατάτα) ή σακχάρων (ζαχαρότευτλα, ζαχαροκάλαμο)
- II. υποκατάστατα ντήζελ: βιοντήζελ από μετεστεροποίηση των φυτικών ελαίων, από ελαιοκράμβη, σόγια, ηλίανθο, καρύδα, φοινικέλαιο, πετρέλαιο ανακυκλωμένα μαγειρικά και ζωικά λίπη και καθαρά φυτικά έλαια (ευθεία φυτικά έλαια)

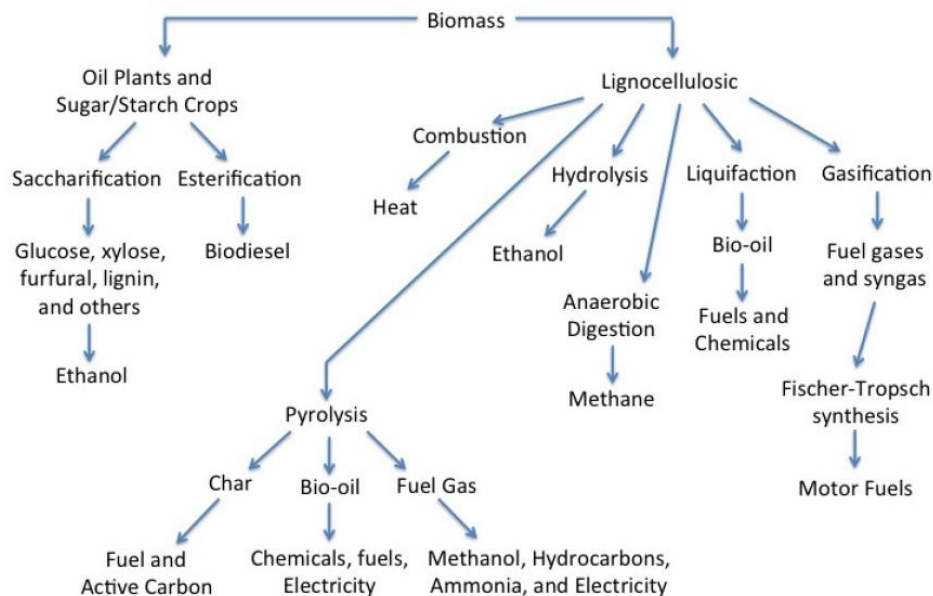
- Βιοκαύσιμο δεύτερης γενιάς:

Βιοκαύσιμα δεύτερης γενιάς είναι εκείνα που γίνονται από μη βρώσιμη λιγνοκυτταρινούχα βιομάζα, είτε από μη βρώσιμα υπολείμματα της φυτικής παραγωγής τροφίμων (π.χ. κοτσάνια καλαμποκιού ή φλοιοί ρυζιού) ή από άλλα είδη μη βρώσιμης βιομάζας (π.χ. χόρτα ή δέντρα που καλλιεργούνται ειδικά για παραγωγή ενέργειας).

- I. Βιοχημική παραγωγή υποκατάστατων βενζίνης (Αιθανόλη ή βουτανόλη με ενζυμική υδρόλυση)
- II. θερμοχημική παραγωγή υποκατάστατων βενζίνης:
 - a. Μεθανόλη
 - b. βενζίνη Fischer-Tropsch
 - c. μικτές αλκοόλες
- III. θερμοχημική παραγωγή υποκατάστατων πετρελαίου ντήζελ:

- a. Ντήζελ Fischer-Tropsch
- b. διμεθυλαιθέρας (επίσης ένα υποκατάστατο προπανίου)
- c. πράσινο ντήζελ

Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζονται οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή βιοκαυσίμων πρώτης και δεύτερης γενιάς. Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται στη μετατροπή της βιομάζας σε βιοέλαιο περιλαμβάνουν την άμεση καύση, αεριοποίηση, υγροποίηση και πυρόλυση οι οποίες πλεονεκτούν στη χρήση λιγνοκυτταρινούχων υλικών. Από αυτές μόνο η πυρόλυση και η υγροποίηση παράγουν υγρό προϊόν, αλλά δεν προτιμάται η υγροποίηση λόγω του υψηλού κόστους του κεφαλαίου που οφείλεται στις υψηλές πιέσεις που απαιτούνται.[10]



Εικόνα 1. Διεργασίες παραγωγής βιοκαυσίμου από βιομάζα[10]

1.3 ΠΥΡΟΛΥΣΗ -ΓΡΗΓΟΡΗ ΠΥΡΟΛΥΣΗ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Πυρόλυση είναι η θερμοχημική αποσύνθεση βιομάζας σε θερμοκρασίες μεταξύ 400 και 650 ° C απουσία του O₂. Η διαδικασία της αποσύνθεσης απελευθερώνει πτητικά είδη, ενώ τα στερεά, μη-πτητικά συλλέγονται ως βιο-char. Ένα τμήμα των πτητικών αερίων φάσεων συμπυκνώνονται σε ένα μαύρο, παχύρευστο υγρό ονομάζονται βιο-πετρελαίου η οποία έχει μια ποικιλία συνωνύμων συμπεριλαμβανομένου του

πετρελαίου πυρόλυσης, βιο-αργό πετρέλαιο, βιο-καύσιμα, υγρό ξύλο, λάδι από ξύλο, υγρό καπνό, αποστάγματα ξύλο, pyrolygneous πίσσα, και pyrolygneous οξύ[10].

Η γρήγορη πυρόλυση, είναι η πιο κοινή μέθοδος μετατροπής βιομάζας σε βιοέλαιο. Στη γρήγορη πυρόλυση η βιομάζα υποβάλλεται σε ταχεία θέρμανση σε θερμοκρασίες στην περιοχή από 450-650°C με χρόνο παραμονής μικρότερο από 2sec σε περιβάλλον απουσία οξυγόνου[8,12]. Σε πλήρη αποσύνθεση παράγονται τα εξής: char (κυρίως άνθρακα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εμπλουτίσουν το έδαφος, ως πηγή για ενεργοποιημένο άνθρακα, ή ως στερεό καύσιμο πρόσθετο), αέριο καύσιμο (μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε οποιοδήποτε καυστήρα ή αέριο σύνθεσης των ζωοτροφών) και υγρό πετρέλαιο που μπορεί να αναβαθμιστεί περαιτέρω σε βιοκαύσιμο [8,11].

1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΟΥ ΒΙΟ-ΟΙΛ

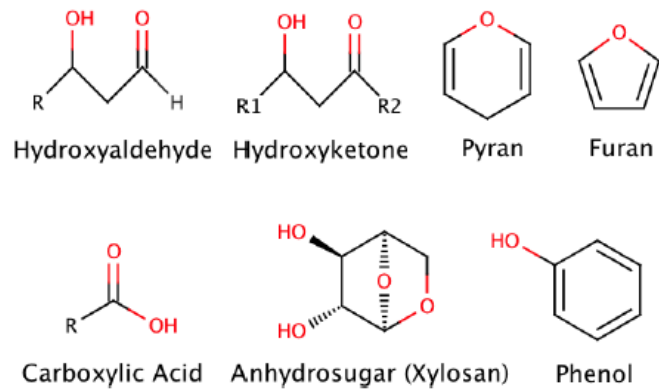
Το bio-oil που παράγεται από γρήγορη πυρόλυση έχει τις εξής ιδιότητες[15] που εμποδίζουν την υποκατάσταση των ορυκτών καυσίμων από βιοέλαια:

- παράγεται char που οδηγεί στη διάβρωση, απόφραξη του εξοπλισμού και προβλήματα καύσης που οφείλονται σε βραδύτερους ρυθμούς καύσης. Μπορεί επίσης να παραχθούν σπίθες που οδηγούν σε πιθανές αποθέσεις και υψηλές εκπομπές CO
- περιέχει αλκαλικά μέταλλα που προκαλούν απόθεση στερεών σε εφαρμογές καύσης, συμπεριλαμβανομένων των λεβήτων, μηχανών και ανεμογεννήτριες
- χαμηλό pH με αποτέλεσμα διάβρωση των σωληνώσεων
- ασυμβατότητα με ορισμένα πολυμερή με αποτέλεσμα διόγκωση της καταστροφής των δακτυλίων στεγανοποίησης και παρεμβυσμάτων
- ευαισθησία σε υψηλή θερμοκρασία υγρών που οδηγεί σε αποσύνθεση και πολυμερισμό στις θερμές επιφάνειες με αποτέλεσμα που οδηγεί σε αποσύνθεση και απόφραξη
- υψηλό ιξώδες που απαιτεί χρήση υψηλής πίεσης και υψηλότερο κόστος εξοπλισμού ή / και διαρροή και ρήξη του σωλήνα άντλησης.

- Η περιεκτικότητα σε νερό μειώνει τη θερμογόνο δύναμη και οδηγεί σε διαχωρισμό των φάσεων.

Επιπλέον, οποιεσδήποτε παραλλαγές στη διαδικασία της πυρόλυσης μπορεί να αποδώσει πολύ διαφορετικό προϊόν. Είναι γνωστό ότι η χημική σύνθεση, το μέγεθος των σωματιδίων, η περιεκτικότητα σε υγρασία, η θερμοκρασία πυρόλυσης και ο ρυθμός θέρμανσης επηρεάζουν την απόδοση και τις ιδιότητες του τελικού λαδιού. Περαιτέρω, η ακριβής σύνθεση του βιο-ελαίου εξαρτάται από τον τύπο και την ποιότητα της πρώτης ύλης (συμπεριλαμβανομένων των ακαθαρσιών και την περιεκτικότητα σε υγρασία), το οργανικό άζωτο ή την πρωτεΐνη της πρώτης ύλης, το ρυθμό μεταφοράς θερμότητας και την τελική θερμοκρασία κατά την πυρόλυση, το χρόνο και τη θερμοκρασία των ατμών στην αντίδραση, την αποδοτικότητα του συστήματος απομάκρυνσης απανθρακώματος και τον εξοπλισμό συμπύκνωσης (για την ανάκτηση των πτητικών συστατικών από το μη-συμπυκνώσιμο αέριο ρεύμα). Οι παράμετροι αυτοί ωστόσο αποτελούν κριτήρια για το χαρακτηρισμό του βιοελαίου και του είδους της αναβάθμισης για την παραγωγή ποιοτικών καυσίμων μεταφορών και παραγωγή χημικών.

Λόγω της πολυπλοκότητας της αρχικής βιομάζας και διακύμανσης στην κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη, η σύνθεση του βιοελαίου χαρακτηρίζεται από οξέα (συμπεριλαμβανομένου του οξικού και προπανικού), αλκοόλες (μεθανόλη, αιθυλενο γλυκόλη, αιθανόλη), κετόνες (ακετόνη), αλδεΐδες (ακεταλδεΐδη, φορμαλδεΐδη, αιθανο- dial), διάφορα οξυγονούχες ενώσεις (γλυκολαλδεΐδη, ακετόλης) , σάκχαρα (1,6-ανυδρογλυκόζης, ακετόλης), φουράνια (φουρφοουρόλη, φουρφοουράλη), φαινόλες (φαινοπλαστη, μεθυλοφαινόλη, διμεθυλοφαινόλη), και γουαϊακόλες (ισοευγενόλη, ευγενόλη, 4-μεθυλο προπυλοσυριγκόλη) ανεξάρτητα από την πηγή της βιομάζας . Τα πολυσύνθετα μίγματα βιοελαίου προέρχεται κυρίως από πολυμερισμό και τον κατακερματισμό των τριών δομικών στοιχείων της λιγνοκυτταρινούχα βιομάζας: κυτταρίνη, ημικυτταρίνη και λιγνίνη. Οι φαινόλες, γουαϊακόλες, και συριγκόλες σχηματίζονται από το κλάσμα λιγνίνης, ενώ οι διάφορες οξυγονούχες ενώσεις, τα σάκχαρα, και τα φουράνια που παράγονται από την κυτταρίνη και την ημικυτταρίνη. Οι εστέρες, τα οξέα, οι αλκοόλες, οι κετόνες, οι αλδεΐδες πιθανώς σχηματίζονται από την αποσύνθεση των διαφόρων οξυγονούχων ενώσεων, τα σάκχαρα, και τα φουράνια.



Εικόνα 2. Αντιπροσωπευτικά συστατικά bio-oil[10]

Στον παρακάτω πίνακα γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων του βιοελαίου με αυτών του συμβατικού ορυκτού για να προσδιοριστεί που ακριβώς χρειάζεται βελτίωση του βιοελαίου. [10].

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά biooil και συμβατικού καυσίμου[10]

Composition	Bio-oil	Crude Oil
Water (wt %)	15–30	0.1
pH	2.8–3.8	-
density (kg/L)	1.05–1.25	0.86
viscosity 50 °C (cP)	40–100	180
HHV (MJ/kg)	16–19	44
C (wt %)	55–65	83–86
O (wt %)	28–40	<1
H (wt %)	5–7	11–14
S (wt %)	<0.05	<4
N (wt %)	<0.4	<1
Ash (wt %)	<0.2	0.1
H/C	0.9–1.5	1.5–2.0
O/C	0.3–0.5	≈0

1.5 ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΟΥ BIO-OIL

Η πυρόλυση της βιομάζας, αν και είναι η πιο αποτελεσματική, δίνει bio-oil με πολύπλοκη σύσταση με υψηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και πολικές ενώσεις, κάνοντας το bio-oil διαβρωτικό, δομικά ασταθές, δύσκολο στην ανάμειξή του με το συμβατικό καύσιμο και δύσκολο στην απόσταξη, διότι μαζί με τις πολικές ουσίες που

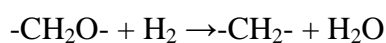
διαθέτει σχηματίζει αζεότροπο μίγμα. Επομένως απαιτείται προκατεργασία, ώστε να μην σχηματιστούν θρομβώσεις στον αντιδραστήρα αναβάθμισης, να βελτιωθούν οι ιδιότητες του βιοελαίου (πχ ιξώδες, θερμογόνο δύναμη και πυκνότητα) και να μειωθεί ο κίνδυνος δηλητηρίασης του καταλύτη, ιδίως στην περίπτωση κατάλυσης από ευγενές μέταλλο[8,10,15]. Μερικοί τρόποι προκατεργασίας του πυρολυμένου bio-oil είναι

- Αφυδάτωση
Η απομάκρυνση του νερού από βιοελαίου μπορεί να γίνει μέσω αφυδατωμένου Na_2SO_4 , με αναλογία $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{biooil}$ 3: 1[8]
- προσθήκη νερού για κλασμάτωση
Με την προσθήκη νερού σχηματίζονται δύο στρώματα, ένα πλούσιο σε πολικές ενώσεις και ένα δεύτερο πλούσιο σε λιγνίνη.
- υπερκρίσιμη εκχύλιση CO_2
Η υπερκρίσιμη εκχύλιση CO_2 χρησιμοποιείται στον τομέα των ανανεώσιμων καυσίμων για την κάλυψη των ενεργειακών αναγκών[10]. Προσφέρει βελτιωμένες αποδόσεις συγκρίσιμες με εκείνες που λαμβάνονται με συμβατικές μεθόδους εκχύλισης με χρήση οργανικών διαλυτών. Επιπλέον, σε αντίθεση με οργανικούς διαλύτες, το διοξείδιο του άνθρακα είναι μη τοξικό, μη εύφλεκτο, διαβρωτικό, φθινό, και ευκόλως διαθέσιμο σε μεγάλες ποσότητες με υψηλή καθαρότητα.[9,14]

1.6 ΑΝΑΒΑΘΜΙΣΗ ΠΥΡΟΛΥΜΕΝΟΥ BIO-OIL

Αφού έχει ελαττωθεί η περιεκτικότητα του πυρολυμένου biooil σε οξυγόνο ακολουθεί αναβάθμισή του. Για την αναβάθμιση του γίνεται κατεργασία του με υδρογόνο σε έντονες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Μερικοί τρόποι που αναβάθμισής του είναι η καταλυτική υδρογονοαποοξυγόνωση (HDO) και η αναβάθμιση σε ζεόλιθο. Αξίζει να αναφερθεί ότι η αναβάθμιση των βιο-ελαίων είναι ένα πολύπλοκο δίκτυο αντιδράσεων, λόγω της πολυπλοκότητας του biooil. Αλλά και για τους δύο τρόπους αναβάθμισης biooil είναι παρόντα τα στάδια της, πυρόλυσης, υδρογονοπυρόλυσης, υδρογονοαποοξυγόνωση αποκαρβοξυλίωση, αποκαρβονυλίωσης, και υδρογόνωση . Οι αντιδράσεις που μπορούν να λάβουν χώρα κατά τη διάρκεια της

καταλυτικής διαδικασίας HDO είναι ο διαχωρισμός του νερού, αντίδραση αφυδάτωσης λόγω της συμπύκνωσης, αντιδράσεις πολυμερισμού, αντίδραση αποκαρβοξυλίωσης όπου το οξυγόνο απομακρύνεται ως μορφή H₂O, αντίδραση υδρογόνωσης η οποία μπορεί να περιλαμβάνει τον κορεσμό των ακόρεστων συστατικών, αντίδραση υδρογονολύσεως η οποία σχετίζεται με τη διάλυση των δεσμών CO και το οξυγόνο μπορεί να κυκλοφορήσει με τη μορφή νερού και αντιδράσεως υδροπυρολύσεως που περιλαμβάνει την κατανομή μορίων υψηλού μοριακού βάρους σε μικρότερα μόρια [17]. Τα παραπάνω στάδια μπορούν συνοψισθούν στο εξής σχήμα:



1.7 ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΥΔΡΟΓΟΝΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην HDO χρησιμοποιούνται καταλύτες όπως NiMo ή CoMo σε φορέα αλούμινα. Έχουν γίνει επίσης μελέτες στην αναβάθμιση των βιοκαυσίμων χρησιμοποιώντας Pt ή Pd λόγω της υψηλής απόδοσης που παρουσιάζουν σε αλκάνια, αλλά σε συνθήκες που απαιτούν $T > 350^\circ\text{C}$ διευκολύνοντας το σχηματισμό πολυμερών και κωκ προκαλώντας αποδραστικοποίηση του καταλύτη. Επειδή αναμένεται η HDO να είναι μια διαδικασία μεγάλης κλίμακας, δεν επιλέγονται καταλύτες ευγενών μετάλλων διότι αυξάνουν το κόστος παραγωγής. Επομένως, χρησιμοποιούνται εμπορικοί NiMo ή CoMo λόγω του χαμηλού κόστους και της εκλεκτικότητάς τους.

Οι καταλύτες αυτοί, υποστηριγμένοι σε αλούμινα, είναι πιο ενεργοί σε σουλφιδοποιημένη μορφή από ό, τι σε μορφή οξειδίου. Επιπλέον, δεδομένου ότι η περιεκτικότητα σε θείο βιο-ελαίων είναι χαμηλή, ένας παράγοντας θειώσεως θα πρέπει να προστεθεί στην τροφή για να διατηρηθεί ο βαθμός σουλφιδοποίησης του καταλύτη.

Μαζί με NiW / Al₂O₃, αυτοί οι καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά για πολλά χρόνια στην υδροκατεργασία κλασμάτων πετρελαίου για την απομάκρυνση και του θείου (HDS) και του αζώτου (HDN). Ωστόσο, καταλύτες HDS δεν είναι επιθυμητοί επειδή απαιτούν την προσθήκη ενώσεων που περιέχουν θείο, όπως H₂S ή θειοφαινίου, για να κρατήσει τους καταλύτες ενεργούς, τα οποία αυξάνουν τον

κίνδυνο μόλυνσης του biooil με παραγωγή θειωδών προϊόντων και επειδή το νερό του biooil μπορεί να αντιδράσει με την αλούμινα. Μελέτες αναφέρουν ότι η ενεργοποίηση των καταλυτών γίνεται και με παραμονή τους στο αναγωγικό περιβάλλον του H_2 [6,13,36]

1.8 ΧΡΗΣΗ MODEL-COMPOUND

Η μελέτη των model compounds βοηθά στην μελέτη των αντιδράσεων των πραγματικών biooil στις επιφάνειες των καταλυτών. Από τη χημεία των ουσιών και τους μηχανισμούς των αντιδράσεων, αξιολογείται η απόδοση των καταλυτών για συγκεκριμένα προϊόντα και έτσι η απόδοση των πολύπλοκων biooil για συγκεκριμένα χημικά και καύσιμα. Μερικά model compounds, των οποίων έχει μελετηθεί ο μηχανισμός πάνω σε συγκεκριμένους καταλύτες, είναι τα εξής:

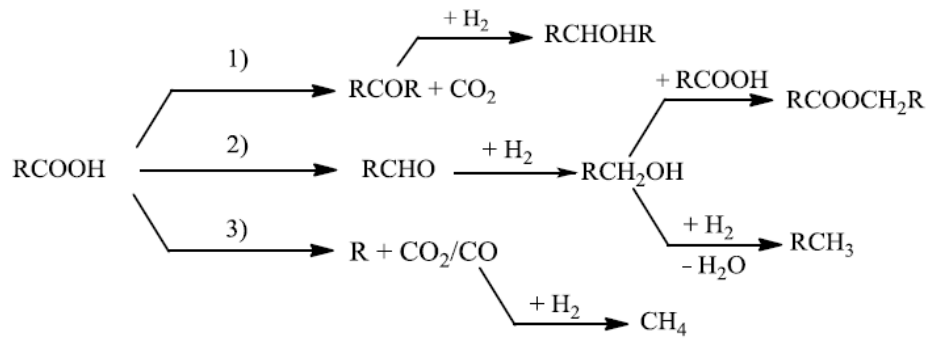
- Καρβοξυλικά οξέα

Τα μονοπάτια HDO των καρβοξυλικών οξέων είναι τα εξής πιθανά:

- 1) διάσπαση CO ομολόγων για να δημιουργηθούν κετόνες (μελέτη σε επιφάνεια Fe_2O_3 και Fe_3O_4), και περαιτέρω υδρογόνωση προς παραγωγή αλκοολών
- 2) υδρογονόλυση με τη διάσπαση του δεσμού CO προς παραγωγή αλδεύδης, ακολουθούμενη από περαιτέρω υδρογόνωση προς σχηματισμό αλκοολών και στη συνέχεια αφυδάτωση και υδρογόνωση για να δώσει αλκάνιο ή περεταίρω αντίδραση αλκοολών με καρβοξυλικά οξέα για να σχηματίσουν εστέρες
- 3) Σχάση του CC δεσμού για την παραγωγή αλκανίων με ένα λιγότερο άνθρακα, CO_2 ή CO που μπορεί να υδρογονωθεί περαιτέρω σε μεθάνιο (με καταλύτη Pt) [18-21]

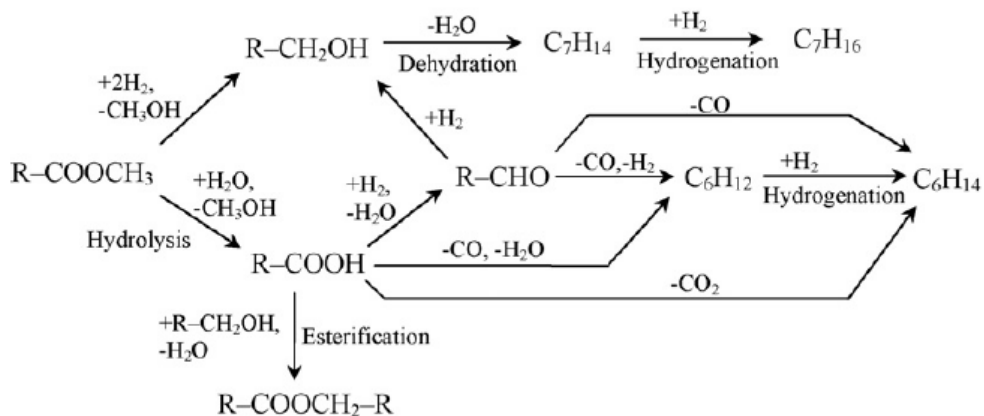
Για τις διαδρομές 2 και 3 έγινε μελέτη της HDO στους καταλύτες

- Pt/TiO₂, Pt/Al₂O₃, Pt/SiO₂, Pt/Fe₂O₃
- Ru/C, Ru/ZrO₂, Ru/Al₂O₃



Εικόνα 3: Στάδια HDO καρβοξυλικού οξέος[38]

Ο εστέρας μπορεί να αντιδράσει απομονωθεί και να αντιδράσει περαιτέρω προς σχηματισμό αλκοολών και εστέρων προς παραγωγή αλκανίων (σε θειωμένους καταλύτες NiMo/Al₂O₃ και CoMo/Al₂O₃) [35]



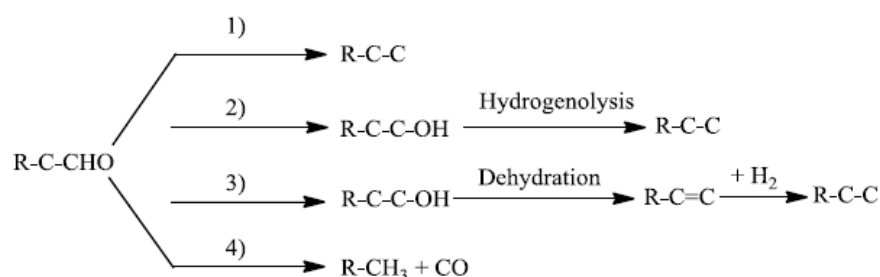
Εικόνα 4: Στάδια HDO εστέρα[38]

- Αλδεΐδες

Τα πιθανά μονοπάτια HDO των καρβονυλικών ενώσεων, που έχουν μελετηθεί σε καταλύτη Pd υποστηριγμένο με C, ζεόλιθο βήτα, ζεόλιθο ZSM-5 και σε διαφορετικές αναλογίες Si/Al είναι τα εξής:

- 1) Άμεση υδρογονόλυση του C = O δεσμού
- 2) Υδρογόνωση του C = O δεσμού προς σχηματισμό αλκοολών, και έπειτα υδρογονόλυση του δεσμού CO για την παραγωγή αλκανίων
- 3) Υδρογόνωση του C = O δεσμού προς σχηματισμό αλκοολών, και έπειτα αφυδάτωση για την παραγωγή ολεφινών και, στη συνέχεια του δεσμού C = C για να σχηματίσουν αντίστοιχα αλκάνια

- 4) Αποκαρβονυλίωση του C = O για το σχηματισμό CO και αλκάνια με ένα λιγότερο άνθρακα [22,23]



Εικόνα 5: Στάδια HDO αλδεϋδών[38]

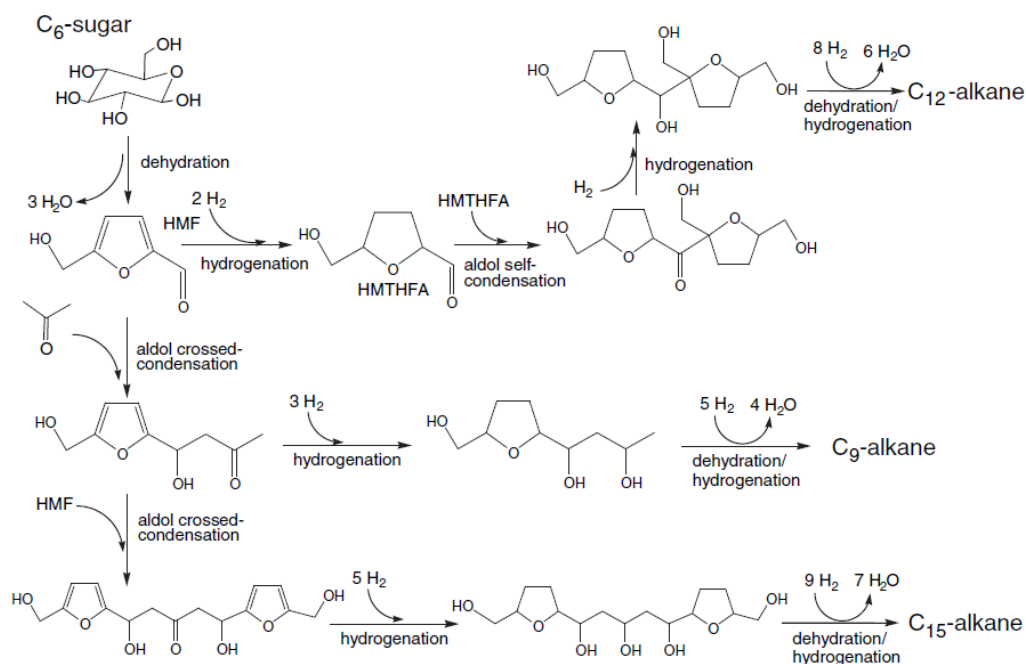
- Υδατάνθρακες

Τα μονοπάτια HDO των υδατανθράκων είναι τα εξής:

Αφυδάτωση όπου παράγεται 5-υδροξυμεθυλοφουρφουράλη (HMF), ακολουθούμενη από

- Υδρογόνωση σε 5- (υδροξυμεθυλ) τετραϋδροφουράνιο-2-καρβαλδεϋδη (HMTHFA), αλδολική συμπύκνωση και υδρογόνωση προς σχηματισμό αλκανίου
- Αλδολική συμπύκνωση για να σχηματίσουν μεγάλα μόρια με περισσότερους άνθρακες και στη συνέχεια ακολουθείται από υδρογόνωση και διαδικασίες αφυδάτωσης για το σχηματισμό αλκανίων.

Στην HDO υδατανθράκων χρησιμοποιούνται καταλύτες με μεταλλικές και όξινες θέσεις, όπως Pt / SiO₂-Al₂O₃ και Pt / Al₂O₃ (μπορεί επίσης να γίνει χρήση Pd) για την αφυδάτωση της C6-ζάχαρης και την υδρογόνωση του HMF πριν να αντιδράσει με Mg-Al-οξείδιο και NaOH καταλύτες για τις αντιδράσεις συμπύκνωσης αλδολής[24].



Εικόνα 6: Στάδια HDO υδατανθράκων[38]

- Γουιακόλη

Τα μονοπάτια HDO των γουιακολών που έχουν μελετηθεί είναι τα εξής:

- 1) Απομάκρυνση του μεθυλίου για να παραχθεί κατεχόλη, η οποία οξυγονώνεται σε φαινόλη
- 2) Απομάκρυνση μεθυλίου και υδροξυλομάδας για την παραγωγή φαινόλης

Για το μονοπάτι αντίδρασης της φαινολικής ομάδας ακολουθεί διάσπαση του CO ανάμεσα στην ομάδα υδροξυλίου και τον αρωματικό δακτύλιο για να παραχθεί μεθοξυβενζόλιο.

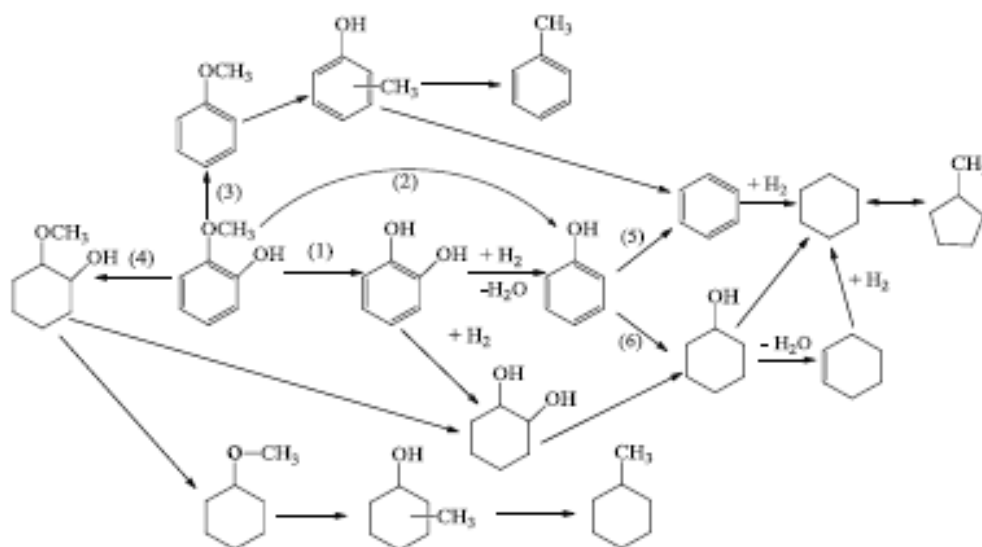
Για το μονοπάτι αντίδρασης της βενζολικής ακολουθεί υδρογόνωση του αρωματικού δακτυλίου που ακολουθείται από την ρήξη της ομάδα μεθυλίου ή της ομάδας του υδροξυλίου.

Η φαινόλη είναι μία από τις κύριες ενώσεις στη λιγνίνη που προέρχεται από ένα σημαντικό ενδιάμεσο από HDO της γουιακόλης. Προχωρά μέσω παράλληλων αντιδράσεων όπου είτε γίνεται απευθείας υδρογονόλυση του CO και στη συνέχεια ακολουθείται από υδρογόνωση του βενζολικού δακτυλίου προς παραγωγή κυκλοεξανίου, είτε γίνεται υδρογόνωση του αρωματικού δακτυλίου που ακολουθείται

από αφυδάτωση σχηματίζοντας δεσμό C = C και υδρογόνωση του διπλού δεσμού προς κυκλοεξάνιο.[25-32]

Η παραπάνω μελέτη έχει γίνει στους εξής καταλύτες:

- HBeta (αμμωνιακή μορφή ζεόλιθου β)
- Pt/HBeta
- Pt/SiO₂
- MoS₂
- CoMoS
- MoS₂/Al₂O₃
- CoMoS/Al₂O₃
- Ni,Cu/CeO₂-ZrO₂
- Ni,Cu/Al₂O₃
- Ni,Cu/SiO₂
- CoMo,MoO₃/Al₂O₃
- Ni-W(P),Ni-W(Si),Ni-W
- W(P),W(Si),W(Ni)
- NiMo/Al₂O₃
- Ru/C
- Rh/C



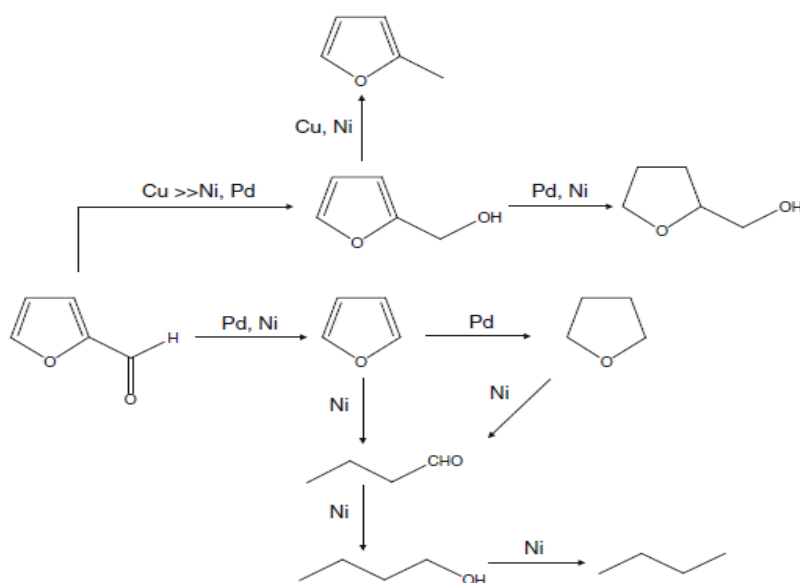
Εικόνα 7: Στάδια HDO γουιακόλης[38]

- Φουρφουράλη

Τα μονοπάτια HDO της φουρφουράλης που έχουν μελετηθεί σε Ni/SiO₂, Cu/SiO₂ και Pd/SiO₂ είναι τα εξής:

- 1) αποκαρβονυλίωση με παραγωγή φουρανίου, ακολουθούμενη είτε προς υδρογόνωση σε τετραϋδροφουράνιο (THF) είτε άνοιγμα δακτυλίου προς βουτανάλη, βουτανόλη και τέλος σε βουτάνιο

- 2) υδρογόνωση σε φουρφουρλική αλκοόλη και περαιτέρω απομάκρυνση της υδροξυλομάδας σε 2-μεθυλο φουρανίου (MF) ή μόνο υδρογόνωση του δακτυλίου[33,34].



Εικόνα 8: Στάδια HDO φουρφουράλης[38]

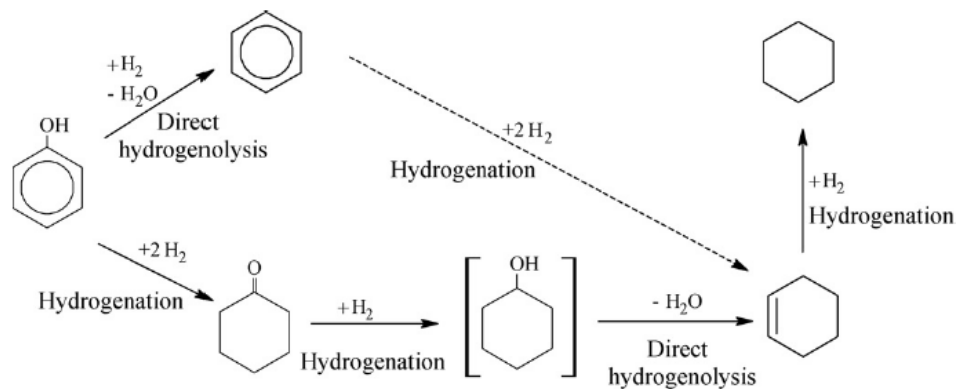
1.9 ΑΛΛΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι Senol, et al. [5] χρησιμοποίησαν καταλύτες NiMo/Al₂O₃ και CoMo/Al₂O₃ σε προθειωμένη μορφή για πειράματα σε υγρή και αέρια φάση με διάλυμα φαινόλης 3% w/w σε m-ξυλένιο.

Τα πειράματα υγρής φάσης πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα batch με όγκο 50ml και καταλύτη 0.5 gr, στους 250°C σε πίεση 75bar.

Τα πειράματα αέριας φάσης έγιναν στους 250 °C σε πίεση 15bar σε περιβάλλον H₂ παρουσία και απουσία H₂S, σε διάφορους ρυθμούς ροής κρατώντας το συνολικό ρυθμό ροής σταθερό ίσο με 2 NI/h. Η υγρή τροφοδοσία είχε παροχή 10 gr/h.

Τα προϊόντα της HDO της φαινόλης ήταν βενζόλιο και κυκλοεξάνιο, ενώ τα οξυγούχα συστατικά ήταν κυκλοεξανόνη και διφαινυλαιθέρας. Επιπλέον παρουσία H₂S παράχθηκε κυκλοεξανοθειόλη. Το σχήμα που προτάθηκε ήταν το παρακάτω:



Εικόνα 9: Στάδια HDO φαινόλης[5]

Οι I. Gandarias et al. [37] χρησιμοποίησαν καταλύτη NiMo και NiW σε $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ο καταλύτης (0.5 gr) κατεργάστηκε με αναγωγή παρουσία H_2 ή προθείωση με μίγμα μίγμα $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Η θερμοκρασία της αντίδρασης ήταν μεταξύ $150\text{ }^\circ\text{C}$ και $350\text{ }^\circ\text{C}$ σε πίεση 15bar. Η υγρή τροφοδοσία περιελάμβανε 1%w/w φαινόλης σε οκτάνιο με συνολικό ρυθμό ροής 10 gr/h. Ταυτόχρονα τροφοδοτήθηκε αέριο παροχής 2 NI/h. Σε μερικά πειράματα το αέριο ήταν καθαρό H_2 και σε άλλα μίγμα $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ με 0.1% v/v H_2S .

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ο καταλύτης NiMo ήταν περισσότερο δραστικός από τον NiW για όλες τις θερμοκρασίες αναγωγής, αλλά η θειωμένη μορφή του δεν τον ευνοούσε, λόγω σχηματισμού NiAl_2O_4 , MoO_3 ή $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Τέλος, τα βασικά προϊόντα της HDO ήταν βενζόλιο, κυκλοεξάνιο, κυκλοεξένιο και μεθυλοκυκλοπεντάνιο, κυρίως με χρήση του καταλύτη NiW.

Οι Boonyawan Yoosuk et al. [6] χρησιμοποίησαν άμορφο καταλύτη NiMo με διαφορετικούς λόγους Ni/Mo.

Προστέθηκε αέριο υδρογόνο σε αντιδραστήρα batch, συμπιέστηκε στα 28 bar και θερμάνθηκε στους $350\text{ }^\circ\text{C}$. Το αρχικό μίγμα περιείχε 0.3gr φαινόλης, 19.7gr n-δεκάνιο και 0.075gr καταλύτη. Τα πειράματα έγιναν στα 28bar και στους $350\text{ }^\circ\text{C}$ για 60min. Τα προϊόντα της HDO της φαινόλης ήταν βενζόλιο, κυκλοεξανόνη, κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο.

Οι Eeva-Maija Ryymin et al. [1] χρησιμοποίησαν προθειωμένο καταλύτη NiMo/Al₂O₃.

0.5 gr του καταλύτη τοποθετήθηκαν σε 50ml αντιδραστήρα batch και περιβαλλον στους 350°C με ρεύμα H₂S/H₂ (5 mol%, σε ατμοσφαιρική πίεση)

Το αρχικό μίγμα ήταν διάλυμα φαινόλης σε n-δωδεκάνιο(3%w/w) και τα πειράματα έγιναν σε πίεση P=75bar και T=250°C ,διάρκειας 1-5 h.

Το κύριο προϊόν της διάσπασης της φαινόλης ήταν κυκλοεξυλο-κυκλοεξάνιο, αλλά υπήρχαν ίχνη από θειωμένα προϊόντα και 2- και 4-κυκλοεξυλοφαινόλη των οποίων ο σχηματισμός αποδίδεται στην παρουσία φαινόλης και κυκλοεξενίου.

Τέλος, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός κυκλοεξυλο-κυκλοεξανίου παρουσία φαινόλης – βενζολίου η φαινόλης – κυκλοεξανόλης.

1.10 ΣΠΕΙΡΟΕΙΔΗΣ ΜΙΝΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑΣ

Οι τριφασικοί αντιδραστήρες, στους οποίους υγρή και αέρια φάση που περιέχουν αντιδρώντα ρέουν πάνω από καταλυτικά στερεά σωματίδια, έχουν ένα ευρύ πεδίο εφαρμογής στην πετρελαϊκή και πετροχημική βιομηχανία αλλά και στην παραγωγή βιοκαυσίμων. Η μελέτη της λειτουργίας και η πειραματική προσομοίωση των βιομηχανικών αντιδραστήρων με υποκλιμάκωση σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες αλλά και η μοντελοποίηση των καταλυτικών διεργασιών είναι πολύ σημαντική, ωστόσο η επιτυχία της χρήσης των εργαστηριακών αντιδραστήρων εξαρτάται από την αποδοτική λειτουργία τους.

Η απόδοση των τριφασικών καταλυτικών συστημάτων επηρεάζονται από

- 1) Τους καταλυτικούς ρυθμούς αντίδρασης
- 2) Τις μη ιδανικότητες της ροής της υγρής φάσης (Αξονική διασπορά-απόκλιση από την εμβολική ροή)
- 3) Αντιστάσεις στην μεταφορά μάζας υγρού-αερίου
- 4) Μερική διαβροχή καταλύτη

- 5) Δημιουργία καναλιών παράκαμψης ροής υγρού και αερίου (channeling effects).

Είναι σημαντική η μελέτη για αναζήτηση αντιδραστήρων με δομή τέτοια που όλα τα καταλυτικά σωματίδια να είναι εξίσου προσβάσιμα από το υγρό και το αέριο, και να αποφεύγονται προβλήματα όπως παράκαμψης μέρους καταλυτικής μάζας και ανομοιόμορφης κατανομής υγρού και αερίου στην καταλυτική κλίνη, που προκύπτουν λόγω των μικρών ταχυτήτων των ρευστών, έτσι ώστε για χρήση μικρών ποσοτήτων καταλυτικής μάζας να διατηρηθούν οι ταχύτητες χρόνου χώρου ίδιες με αυτές των βιομηχανικών.

Επιπλέον, οι ανάγκες για μείωση του πειραματικού κόστους, ασφαλέστερης λειτουργίας των εργαστηριακών αντιδραστήρων, αυτοματοποίησης και ελαχιστοποίησης του πειραματικού χρόνου έχουν ωθήσει πολλούς ερευνητές στην χρήση μικρής κλίμακας αντιδραστήρων με συνολική μάζα καταλύτη μικρότερη από 10 gr. Οι αντιδραστήρες αυτοί εμφανίζονται ως ένα πολύ χρήσιμο και πολλά υποσχόμενο εργαλείο για μελλοντικές εφαρμογές.

Για την κάλυψη των παραπάνω αναγκών και στόχων στη «Μονάδα Υδρογονοεπεξεργασίας Μικροκλίμακας» έχει μελετηθεί ο «σπειροειδής αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων». Ο «σπειροειδής αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων» [40], είναι ένας αντιδραστήρας μικρής κλίμακας, δομημένης καταλυτικής κλίνης του οποίου η διάμετρος είναι λίγο μεγαλύτερη από την διάμετρο των εμπορικών καταλυτικών σωματιδίων. Τα καταλυτικά σωματίδια στην εμπορική τους μορφή φορτώνονται σειριακά το ένα μετά το άλλο, σχηματίζοντας κλίνη σειριακών σωματιδίων. Η σπειροειδή του μορφή επιτρέπει εξοικονόμηση χώρου, για την φόρτωση ικανής ποσότητας καταλύτη αλλά την χρήση τυπικών φούρνων για τις διεργασίες υψηλών θερμοκρασιών.



Σχήμα 1. Σπειροειδής Αντιδραστήρας σειριακών σωματιδίων.

Αυτός ο μικρής κλίμακας τριφασικός αντιδραστήρας επιτρέπει την μελέτη καταλυτικών χημικών διεργασιών και την δοκιμή καταλυτών φορτώνοντας καταλυτικά σωματίδια στην εμπορική μορφή τους, με τα αυθεντικά γεωμετρικά χαρακτηριστικά τους, είτε λειοτριβημένο καταλύτη όταν είναι επιθυμητό να περιοριστούν τα εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης στον καταλύτη.

Ο αντιδραστήρας αυτός έχει πολλά σχετικά οφέλη στην μοντελοποίηση καταλυτικών διεργασιών σε σύγκριση με άλλους συμβατικούς μικρής κλίμακας αντιδραστήρες. Η συνολική καταλυτική μάζα που φορτώνεται είναι πολύ μικρή, και αυτό οδηγεί σε μικρό μέγεθος μονάδας με ασφαλή λειτουργία. Η φόρτωσή του είναι πολύ εύκολη και αναπαραγωγίσιμη. Οι ταχύτητες υγρής και αέριας φάσης είναι αρκετά μεγαλύτερες από εκείνες στους κοινούς μίνι-κλίμακας αντιδραστήρες εξαιτίας της μικρής εσωτερικής διαμέτρου αντιδραστήρα που χρησιμοποιείται. Η δομή του αντιδραστήρα σειριακών σωματιδίων είναι τέτοια που επιβάλλει στο αέριο και το υγρό να διέλθουν από όλα τα σωματίδια, αποφεύγοντας τα φαινόμενα παράκαμψης της ροής, κανάλωσης και ανομοιόμορφης κατανομής αέριας και υγρής φάσης, σε οποιαδήποτε παροχή. Έχει αποδειχθεί ότι η λειτουργία του σπειροειδούς αντιδραστήρα χαρακτηρίζεται από ικανοποιητική απόδοση και σταθερότητα ακόμη και για πολύ μικρές ταχύτητες αερίου και υγρού [41,42].

2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιείται ως model compound φαινόλη, διότι είναι μια από τις πλέον δύσκολα αποξυγονούμενες ενώσεις του βιοελαίου (bio-oil). Στην παρούσα μελέτη γίνεται προσδιορισμός της εγγενούς κινητικής της καταλυτικής υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης. Τα πειράματα έγιναν με τριμμένο καταλύτη και σε υψηλούς λόγους αέριας προς υγρής παροχής G/L ώστε να μην υπάρχουν περιορισμοί από εσωτερικά φαινόμενα διάχυσης και αντιστάσεις στην μεταφορά μάζας από το αέριο στο υγρό και στα στερεά σωματίδια.

2.1 ΦΟΡΤΩΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΑ

Για τα πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας χρησιμοποιήθηκε καταλύτης NiMo/γ-Al₂O₃. Ο αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε είχε σπειροειδή μορφή, ήταν κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα και είχε εσωτερική διάμετρο 2.1 mm. Στον σπειροειδή αντιδραστήρα φορτώθηκαν συνολικά 0.25 gr λειοτριβμένου NiMo/γ-Al₂O₃ καταλύτη κοκκομετρίας 0.016mm-0.034mm. Ο καταλύτης αραιώθηκε με αδρανές κεραμικό αραιωτικό ίδιας κοκκομετρίας με αναλογία μάζας καταλύτη προς αραιωτικό 1.5:1.

Ο καταλύτης ενεργοποιήθηκε σε αναγωγικό περιβάλλον υδρογόνου, στα 10 bar με ροή H₂ 3 NI/h μέχρι τους 180 °C, και εν συνεχεία 6 NI/h. Η θερμοκρασία αυξήθηκε μέχρι τους 352 °C, με ρυθμό 44 °C/h, και παρέμεινε στους 352 °C για 4 h.

Στον σπειροειδή αντιδραστήρα, εκατέρωθεν της αραιωμένης καταλυτικής κλίνης, τοποθετήθηκαν υαλοβάμβακας και στρώματα από αδρανή κεραμικά σωματίδια αυξανόμενης κοκκομετρίας, ενώ στις άκρες του για την σταθεροποίηση της κλίνης χρησιμοποιήθηκε σύρμα. Η διαμόρφωση του αντιδραστήρα σε σπειροειδή μορφή έγινε σταδιακά μετά απο σταδιακή προσθήκη των στρωμάτων αδρανών σωματιδίων. Η φόρτωση των σωματιδίων έγινε με αντλία κενού.

Πιο συγκεκριμένα ο σπειροειδής αντιδραστήρας που χρησιμοποιήθηκε φορτώθηκε με τον εξής τρόπο :

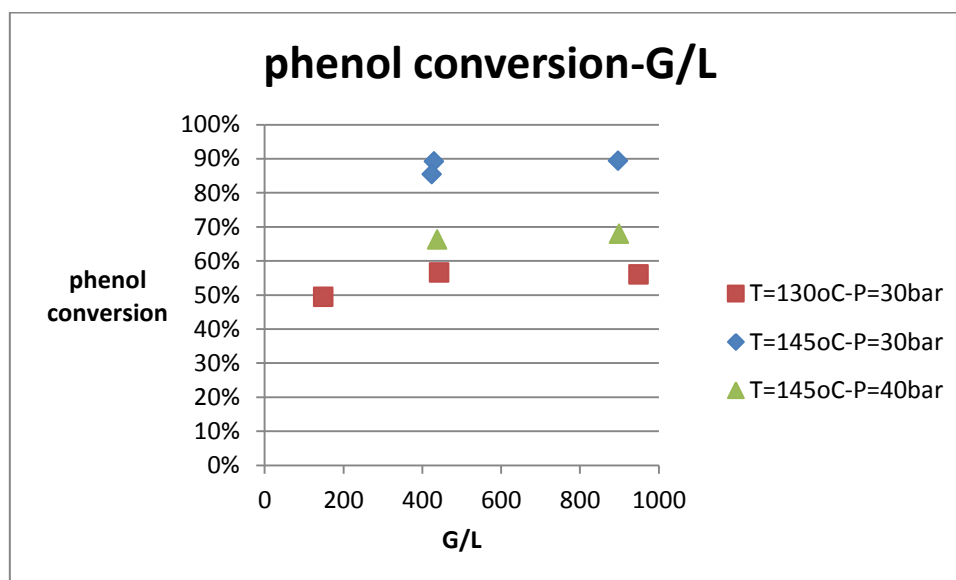
- Αρχικά 35cm ανοξειδωτου σύρματος τοποθετήθηκε στην μια άκρη του αντιδραστήρα για την σταθεροποίηση της καταλυτικής κλίνης και την υποστήριξη των επιμέρους στρωμάτων. Με την προσθήκη αυτή άρχισε να διαμορφώνεται η πρώτη σπείρα σε απόσταση 20 cm από την άκρη, τυλίγοντας σε σπείρα μόνο τα 15 cm.
- Προστέθηκαν 6cm κεραμικά έκβολα διαμέτρου 1.5 cm
- Ακολούθησαν 1.5cm σωματίδια αλούμινας διαμέτρου 1.4 cm
- 0.7cm κεραμικά σωματίδια κοκκομετρίας 0.8mm
- 0.3cm κεραμικά σωματίδια κοκκομετρίας 0.5mm
- 0.3 cm υαλοβάμβακα
- 12.5cm καταλύτη μαζί με το αραιωτικό
- 0.3 cm υαλοβάμβακα
- 0.3cm κεραμικά σωματίδια κοκκομετρίας 0.5mm
- 0.7cm κεραμικά σωματίδια κοκκομετρίας 0.8mm
- 1.5cm σωματίδια αλούμινας διαμέτρου 1.4 cm
- 6cm κεραμικά έκβολα διαμέτρου 1.5 cm
- 39 cm σύρματος για υποστήριξη εκ των οποίων τα 20cm εκτός σπείρας

Με βάση τα παραπάνω η αραιωμένη καταλυτική κλίνη έχει συνολικό μήκος 12.5 cm ενώ το συνολικό μήκος του συστήματος υποστηρικτικών σωματιδίων, υαλοβάμβακα και κλίνης ήταν 30 cm. Ο καταλύτης φορτώθηκε σε σταδιακά σε τέσσερις δόσεις των 0.062 gr αραιωμένου με 0.04 gr αραιωτικού. Η σπειροειδή μορφή στον αντιδραστήρα δόθηκε αμέσως μετά την φόρτωση της αραιωμένης καταλυτικής κλίνης.

2.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Η σύσταση της φαινόλης στο μίγμα τροφοδοσίας είναι 1%w/w σε n-δωδεκάνιο. Τα πειράματα έγιναν σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για πιέσεις 20 bar, 30 bar και 40 bar και θερμοκρασίες 130 °C, 145 °C, 155 °C και 170 °C . Οι παροχές του υγρού ήταν 2.8 gr/h, 5.2 gr/h και 8.2 gr/h και αντιστοιχούν σε WHSV 11 h⁻¹, 21 h⁻¹ και 32 h⁻¹, ενώ ο λόγος αέριας προς υγρής παροχής G/L ήταν 445±10 NI/l. Για να διαπιστωθεί σε ποιους λόγους οι περιορισμοί από εξωτερικά φαινόμενα

μεταφοράς από το αέριο στο στερεό γίνονται αμελητέοι έγιναν πειράματα σε χαμηλότερους και υψηλότερους λόγους G/L. Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζονται οι μετατροπές της φαινόλης συναρτήσει του λόγου αέριας προς υγρής τροφοδοσίας σε διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης



Διάγραμμα 1. Μελέτη της επίδρασης του λόγου αέριας προς υγρής τροφοδοσίας στη μετατροπή της φαινόλης

Είναι εμφανές ότι σε λόγους μεγαλύτερους από 450NI/h η μετατροπή της φαινόλης παραμένει αμετάβλητη, υποδηλώνοντας αμελητέους περιορισμούς συμπεραίνοντας ότι πάνω από 450NI/h δεν υπάρχουν περιορισμοί από εξωτερικά φαινόμενα μεταφοράς αερίου –στερεού.

Να σημειωθεί ότι σε όλο το εύρος των μελετούμενων συνθηκών το ποσοστό εξάτμισης είναι μικρό και η ροή στον αντιδραστήρα είναι διφασική.

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (3-4 μέρες) γίνονταν πρότυπα πειράματα (standard) για να μελετηθεί η αποδραστικοποίηση του καταλύτη. Τα πειράματα αυτά γίνονταν σε πίεση P=30bar, θερμοκρασία T=130°C ή T=145°C, παροχή αερίου 3NI/h και υγρού 5.2gr/h.

Για την επαλήθευση του κινητικού μοντέλου της κυκλοεξανόλης έγιναν επιπλέον πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας με τροφοδοσία κυκλοεξανόλη και n-δωδεκάνιο, ίδιας γραμμομοριακής σύστασης με την φαινόλη, στις ίδιες συνθήκες πίεσης και

την ροή N_2 προς την πνευματική, αποσυμπιέζοντάς την προς την ατμόσφαιρα, διακόπτοντας έτσι τη ροή H_2 .

Στην είσοδο της μονάδας, γίνεται ρύθμιση της πίεσης με τον PIC1, καταγραφή της ροής του H_2 με τον FI1 και στην έξοδο ρύθμιση της ροής του H_2 με FIC. Η ρύθμιση της υγρής παροχής γίνεται με την εμβολοφόρο αντλία PP1. Η ροή του υγρού και του αερίου, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα, γίνεται με ανωροή από κάτω προς τα πάνω κατά μήκος του αντιδραστήρα. Η ρύθμιση της θερμοκρασίας γίνεται σε φούρνο με αέρα και ηλεκτρική αντίσταση. Ο αντιδραστήρας βρίσκεται σε υποδοχή μέσα στον φούρνο και τα θερμοστοιχεία για καταγραφή και ρύθμιση τοποθετούνται ανάμεσα στις σπείρες του αντιδραστήρα. Για περισσότερη ασφάλεια των οργάνων που βρίσκονται στην είσοδο της μονάδας, τοποθετείται μονωτικό υλικό CW1 ανάμεσα στον αντιδραστήρα και τα όργανα. Το διφασικό μίγμα υγρού και αερίου εξέρχεται από το αντιδραστήρα και οδηγείται στον διαχωριστή (separator). Το υγρό από τον διαχωριστή εξέρχεται ασυνεχώς με την λειτουργία της ηλεκτροβάνας EV1 η οποία ενεργοποιείται όταν η σταθμη του υγρού στον διαχωριστή ξεπεράσει ένα set point ύψους που θέτει ο πειραματιστής.

Ακόμη έχουν τοποθετηθεί ανεπίστροφες βάνες, παγίδες και φίλτρα για προστασία των ηλεκτρονικών οργάνων.

Σημειώνεται ότι όπως ο αντιδραστήρας έτσι και οι σωληνώσεις της μονάδας είναι από ανοξείδωτο χάλυβα εσωτερικής διαμέτρου 2.1 mm και εξωτερικής 3.1 mm. Η λειτουργία της μονάδας είναι ασφαλής λόγω του μικρού της όγκου και διαθέτει alarms που διακόπτουν την λειτουργία σε περίπτωση έκτακτης ανάγκης, ενώ είναι εφοδιασμένη με ανιχνευτή H_2 . Τα όρια λειτουργίας της είναι $450^\circ C$ και 100 bar.

Για τη λειτουργία της μονάδας ακολουθούνται τα παρακάτω βήματα:

Άνοιγμα της μονάδας

Στην περίπτωση που ο αντιδραστήρας είναι συμπιεσμένος στην επιθυμητή πίεση

- Ελέγχονται αν οι μπουκάλες N_2 και H_2 είναι ανοιχτές
- Μπαίνουν σε λειτουργία το τροφοδοτικό και οι κάρτες γραφικών που υπάρχουν στο κάτω μέρος του υπολογιστή
- Ανοίγεται η βάνα BV3 που επιτρέπει την είσοδο του αερίου στη μονάδα

- Μπαίνει ο υπολογιστής σε λειτουργία και επιλέγεται το λογισμικό adamviewruntime (αν το πρόγραμμα δεν ανταποκρίνεται, γίνεται έλεγχος αν έχουν μπει σε λειτουργία οι κάρτες. Αν είναι σε λειτουργία γίνεται run-stop και run-start της μονάδας).
- Όταν αποκατασταθεί η πίεση στην τρέχουσα τιμή της, εισάγεται η τιμή της παροχής του αερίου
- Όταν η ροή εισόδου με την έξοδο έχουν παραπλήσιες τιμές και η πίεση είναι σταθερή, γίνεται run-stop, κλείνεται το λογισμικό και ξαναανοίγεται, ώστε να πάρει τους νέους μέσους όρους.
- Όταν η πίεση και η ροή εισόδου και εξόδου έχουν σταθερές τιμές, μπαίνει σε λειτουργία ο φούρνος της μονάδας
- Τοποθετείται ο διακόπτης στο ON και από το 0 στο1, ανοίγεται το πράσινο κουμπί (φουσητήρας) που επιτρέπει την είσοδο του αέρα του φούρνου, αφήνεται για ένα λεπτό περίπου και μπαίνει το θερμοπρόγραμμα σε λειτουργία.
- Μόλις ο φούρνος έχει φτάσει στην επιθυμητή θερμοκρασία, γίνεται ξέπλυμα της αντλίας με το διαλύτη (χρησιμοποιήθηκε n-δωδεκάνιο) και με την τροφοδοσία. Αρχικά γίνεται έλεγχος, πριν το ξέπλυμα, πρώτα η 3WV1 να δείχνει προς το δοχείο για το διαλύτη στην έξοδο και μετά να ανοίγεται η αντλία, ρυθμισμένη στο prime . Μετά το ξέπλυμα και με την τροφοδοσία κλείνεται η αντλία, οι βάνες 3WV1 και CV1 περιστρέφονται με φορά προς τη μονάδα και η αντλία λειτουργεί με την επιθυμητή παροχή, από το κουμπί pump run
- Μόλις η στάθμη του υγρού ξεπεράσει το 10-20mm, ανοίγεται η βάνα BV8
- Δείγματα λαμβάνονται μετά συνήθως μετά από 3 ώρες, κάθε μία ώρα
- Επίσης γίνεται έλεγχος της παροχής της αντλίας ,για ενδεχόμενες διαρροές, σε τακτά χρονικά διαστήματα καταγράφοντας το βάρος του υγρού προϊόντος.

Κλείσιμο της μονάδας

- Κλείνεται ο φούρνος πατώντας set και ▼
- Κλείνεται η αντλία
- Γυρίζεται η βάνα CV1 προς το χειριστή και η βάνα 3WV1 προς την ατμόσφαιρα

- Αντικαθίσταται η τροφοδοσία με το δωδεκάνιο
- Γίνεται ξέπλυμα της αντλίας με 4ml δωδεκανίου
- Γίνεται κατέβασμα της στάθμης του υγρού στο 5 και το open(T) στο 7
- Γίνεται ανέβασμα του αερίου στο 7-8NL/h σταδιακά
- Αφήνεται να αδειάσει ο διαχωριστής και να πέσει η θερμοκρασία
- Όταν πέσει η στάθμη του υγρού εισάγεται 310 στο s/p της στάθμης του υγρού και κλείνεται η βάνα BV8
- Στο τέλος μηδενίζεται η τιμή του αερίου και κλείνεται η βάνα BV3
- Κλείνεται ο υπολογιστής, οι κάρτες και τα τροφοδοτικό
- Κλείνεται ο φουσητήρας, πατώντας το κόκκινο κουμπί του φούρνου, γυρίζεται ο διακόπτης από το 1 στο 0 και τέλος στο off.

Επίσης, όταν οι πειραματικές συνθήκες απαιτούν υψηλότερη πίεση από την αρχική, ακολουθούνται τα εξής βήματα:

- Ανοίγεται το adamview runtime και στην μπάρα των χρόνων, κάτω από το πρώτο κελί (αρχικός χρόνος) εισάγεται η τιμή της πίεσης του συστήματος εκείνη τη στιγμή.
- Στο δεύτερο κελί του χρόνου (τελικός χρόνος) εισάγεται τιμή χρόνου και ρυθμίζεται έτσι ο ρυθμός συμπίεσης
- Κάτω από το δεύτερο κελί του χρόνου εισάγεται η επιθυμητή τιμή της πίεσης.

Όταν οι πειραματικές συνθήκες απαιτούν πίεση μικρότερη από την αρχική, ακολουθείται η ίδια διαδικασία για υψηλότερη πίεση, εισάγοντας μια τιμή παροχής στο s/p του αερίου, που θα βοηθήσει στην αποσυμπίεση της μονάδας.

Τέλος η βάνα BV8 πριν την ηλεκτροβάνα του υγρού EV1 πρέπει να παραμένει κλειστή κατά την συμπίεση και την αποσυμπίεση, και γενικότερα όταν ο διαχωριστής είναι άδειος από υγρό.

2.4 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν σε χρωματογράφο GC-2010 χρησιμοποιώντας n-επτάνιο ως εσωτερικό πρότυπο. Ακόμη γινόταν επαλήθευση των καμπυλών βαθμονόμησης σε τακτά διαστήματα, για περισσότερη ακρίβεια των μετρήσεων, με πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων, ανάλογων εκείνων που μετρούνταν. Θεωρήθηκε επίσης αναγκαίο να γίνεται ανανέωση των καμπυλών βαθμονόμησης.

Τα χαρακτηριστικά της στήλης που χρησιμοποιήθηκε είναι:

- Column information: DB-5
- Length: 30m
- Inner diameter: 0.25mm ID
- Film thickness: 0.25μm
- Column max temperature: 300°C

Οι συνθήκες λειτουργίας του split του χρωματογράφου ήταν:

- T = 170°C
- Injection mode: split
- Sampling time: 1min
- Carrier gas: He
- Flow control mode: linear velocity
- Pressure: 82.2kPa
- total flow: 199.5ml/min
- column flow: 0.98ml/min
- linear velocity: 25cm/sec
- purge flow: 3ml/min
- split ratio: 200

Οι συνθήκες λειτουργίας του FID του χρωματογράφου ήταν:

- T = 280°C
- Ενεργοποίηση του κελιού Signal acquire
- Sampling rate: 40msec
- Stop time: 14.8min

- Delay time: none
- Subtract detector: none
- Make up gas: He
- make up flow: 30ml/min
- H₂ flow: 40ml/min
- air flow: 400ml/min

Το θερμοπρόγραμμα του χρωματογράφου ήταν διαμορφωμένο ως εξής:

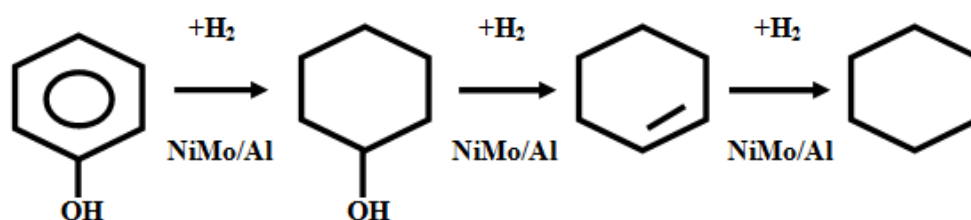
Πίνακας 2. Λόγος αερίου προς υγρό συναρτήσει της μετατροπής της φαινόλης

	Rate(°C/min)	Temperature(°C)	hold time(min)
0	-	50	0
1	3	63	0
2	15	145	5

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη στήλη δεν έκανε διαχωρισμό κυκλοεξανίου και βενζολίου για αυτό η ύπαρξη βενζολίου διαπιστωνόταν με ανάλυση σε άλλο χρωματογράφο DANIGC 1000 που διέθετε στήλη DB 624.

3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Τα προϊόντα συστατικά που ανιχνεύθηκαν με αέρια χρωματογραφία στα δείγματα που λήφθηκαν σε όλο το εύρος των μελετούμενων συνθηκών ήταν κυκλοεξανόλη, κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο. Από την απουσία του βενζολίου ως προϊόντος συμπεραίνεται ότι η κύρια αντίδραση υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης με τον καταλύτη που χρησιμοποιήθηκε είναι η σταδιακή μετατροπή της σε κυκλοεξανόλη, κυκλοεξένιο και κυκλοεξάνιο με βάση το παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 10: Στάδια HDO φαινόλης

Οι συγκεντρώσεις των ουσιών που μετρήθηκαν στον αεριοχρωματογράφο θα χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη μοντέλου που περιγράφει την κινητική της μετατροπής της φαινόλης σε προϊόντα με βάση το δίκτυο των αντιδράσεων της Εικόνας 10.

Από τις συγκεντρώσεις των ουσιών ξεχωριστά, υπολογίζεται η γραμμομοριακή απόδοση (yield) της φαινόλης προς παραγωγή αυτών των ουσιών, από την εξίσωση:

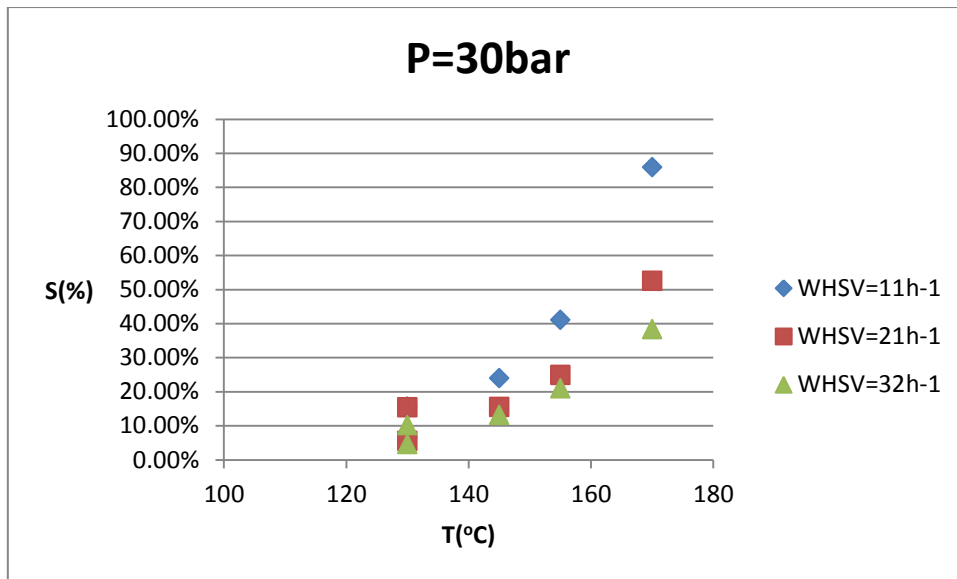
$$Y_i = \frac{\frac{C_i}{M_{ri}}}{\frac{C_{Ao}}{M_{rA}}} \quad (1)$$

όπου i η ουσία που προκύπτει στην έξοδο του αντιδραστήρα και A η φαινόλη

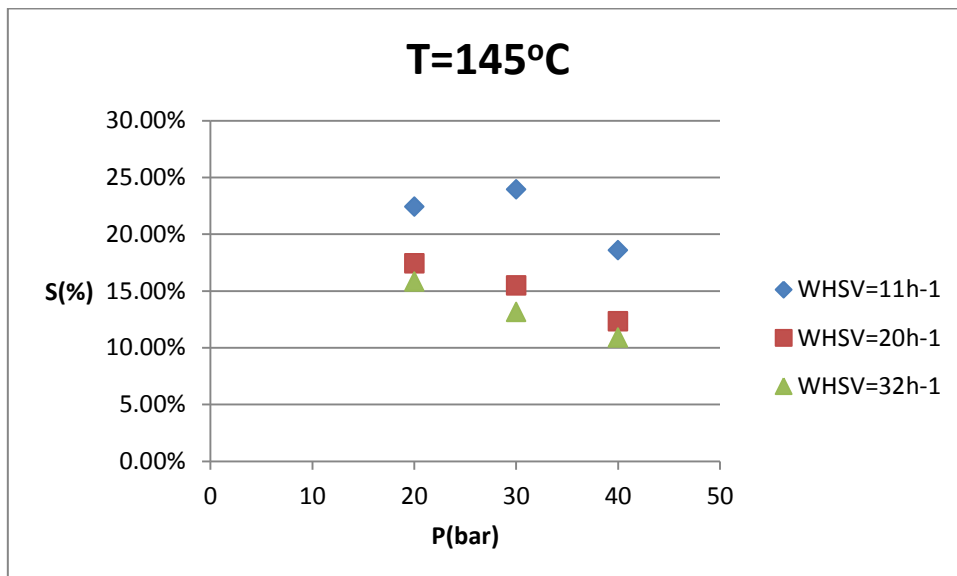
Στη συνέχεια έγινε κανονικοποίηση των yield ως προς τη μετατροπή της φαινόλης (πολλαπλασιάζοντας κάθε Y_i με τη μετατροπή της φαινόλης και διαιρώντας με το άθροισμα των yield των προϊόντων) ώστε να κλείνει το ισοζύγιο μάζας, επειδή κάποιες φορές υπήρχε απόκλιση μικρότερη από 3% μεταξύ του αθροίσματος των yield και της μετατροπής της φαινόλης. Με δεδομένο το νέο Y_i για κάθε ουσία υπολογίζεται η αντίστοιχη συγκέντρωση που θα χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή του μοντέλου.

Επιπλέον, γίνεται χρήση του Aspen Plus για να βρεθεί το ποσοστό εξάτμισης μετά τον separator της μονάδας για να βρεθεί πόσο διαφοροποιείται η συγκέντρωση των ουσιών στην έξοδο του separator από αυτή μετά την αντίδραση. Σε όλα τα πειράματα το ποσοστό εξάτμισης δεν ξεπερνά το 3% (τα αποτελέσματα βρίσκονται στο παράρτημα) και θεωρείται ότι η συγκέντρωση της φαινόλης και των προϊόντων στην είσοδο του separator είναι ίδιες με αυτές που μετρώνται στην έξοδό του.

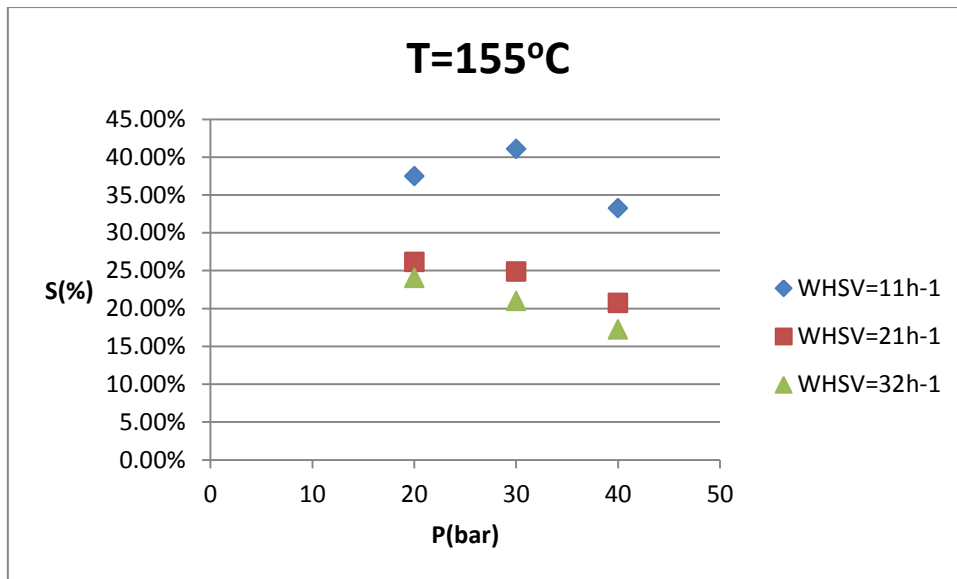
Παρακάτω δίνονται τα διαγράμματα της μεταβολής της εκλεκτικότητας της φαινόλης σε κυκλοεξάνιο με τη θερμοκρασία για διαφορες πιέσεις και διάφορα WHSV.



Διάγραμμα 2. Μεταβολή της εκλεκτικότητας της φαινόλης σε κυκλοεξάνιο σε P=30bar



Διάγραμμα 3. Μεταβολή της εκλεκτικότητας της φαινόλης σε κυκλοεξάνιο σε T=145°C



Διάγραμμα 4. Μεταβολή της εκλεκτικότητας της φαινόλης σε κυκλοεξάνιο σε T=155°C

Από τα Διαγράμματα 2, 3 και 4 προκύπτει ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, μείωση της πίεσης και ελάττωση του WHSV, αυξάνεται η εκλεκτικότητα της φαινόλης σε κυκλοεξάνιο.

Στην ανάλυση που θα ακολουθήσει, γίνεται προσδιορισμός της κινητικής θεωρώντας πρώτης τάξης αντίδρασης για κάθε ένα από τα αντιδρώντα του δικτύου αντιδράσεων αλλά και διάφορης της μονάδας τάξης. Διευκρινίζεται ότι A είναι η φαινόλη και B η κυκλοεξανόλη. Η τελική συγκέντρωση του κυκλοεξενίου είναι αρκετά μικρή και δεν θεωρείται αξιόπιστη ώστε να ληφθεί υπόψη στην ανάπτυξη του μοντέλου που θα ακολουθήσει. Οπότε σαν αντιδρώντα λαμβάνονται υπόψη μόνο η φαινόλη και η κυκλοεξανόλη.

Το μοντέλο κινητικής που αναπτύσσεται παρακάτω είναι της μορφής:

$$r_A = -\varepsilon_A \cdot k_{\text{Arrhenius,A}} \cdot C_A^{n_A} \cdot P_{H_2}^{m_A} \quad (2)$$

$$r_B = \varepsilon_A \cdot k_{\text{Arrhenius,A}} \cdot C_A^{n_A} \cdot P_{H_2}^{m_A} - \varepsilon_B \cdot k_{\text{Arrhenius,B}} \cdot C_B^{n_B} \cdot P_{H_2}^{m_B} \quad (3)$$

όπου

$$k_{\text{Arrhenius}} = k_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (4)$$

k_0 = ο παράγοντας των αποτελεσματικών συγκρούσεων Arrhenius

n_i = η τάξη αντίδρασης ως προς την ουσία i

m_i = η τάξη αντίδρασης ως προς το υδρογόνο για την αντίδραση της ουσίας i

$E_{A,i}$ = η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης διάσπασης της ουσίας i

R = η παγκόσμια σταθερά των αερίων (8.314 J/mol·K)

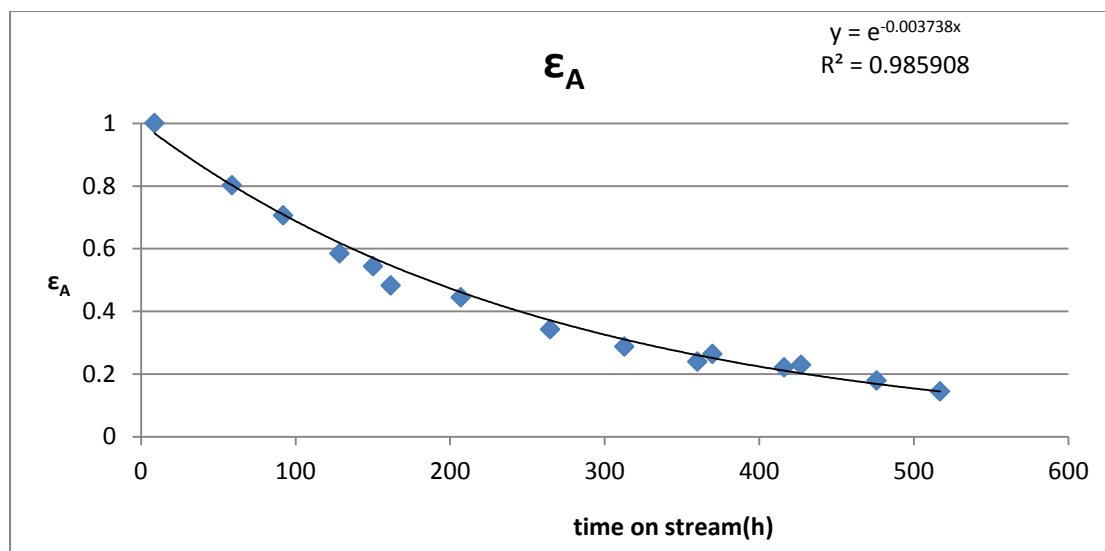
ϵ_A = η ενεργότητα του καταλύτη

3.1 ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΩΤΗΣ ΤΑΞΗΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΚΑΘΕ ΑΝΤΙΔΡΑΝ (n_i=1,m_i=1) - ΑΝΑΛΥΣΗ Ι

Αρχικά γίνεται προσδιορισμός της καμπύλης αποδραστικοποίησης των κέντρων διάσπασης της φαινόλης του καταλύτη, από τα standard πειράματα χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα μετατροπής φαινόλης. Την πρώτη πειραματική μέρα η ενεργότητα του καταλύτη θεωρείται ίση με τη μονάδα. Η ενεργότητα ϵ_A στις υπόλοιπες πειραματικές ημέρες που διεξήχθησαν τα πρότυπα πειράματα προσδιορίστηκε με διαίρεση κατά μέλη των ισοζυγίων μάζας της κάθε πειραματικής μέρας και της μέρας που αντιστοιχεί σε ενεργότητα $\epsilon_A=1$ ή σε κάποια άλλη μεταγενέστερη ώστε να αντιστοιχούν στις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Στον πίνακα 3 και στο διάγραμμα 5 παρουσιάζεται η αποδραστικοποίηση των κέντρων διάσπασης της φαινόλης στις πειραματικές ημέρες που έλαβαν χώρα τα πρότυπα πειράματα λαμβάνοντας υπ' όψιν τις πραγματικές ώρες λειτουργίας της μονάδας:

Πίνακας 3. Τιμές αποδραστικοποίησης καταλυτικών κέντρων διάσπασης της φαινόλης

Time on stream(h)	ϵ_A
8.8	1.0000
58.9	0.8023
92.0	0.7059
128.5	0.5841
150.4	0.5435
161.7	0.4821
207.1	0.4448
264.9	0.3427
312.9	0.2873
360.0	0.2390
369.9	0.2637
416.3	0.2208
427.2	0.2294
476.1	0.1787
517.1	0.1449



Διάγραμμα 5. Καμπύλη αποδραστικοποίησης καταλυτικών κέντρων διάσπασης της φαινόλης για κινητική πρώτης τάξης

Η εξίσωση που προέκυψε από το παραπάνω διάγραμμα χρησιμοποιήθηκε για να προσδιοριστεί η ενεργότητα ϵ_A για τις ενδιάμεσες πειραματικές μέρες.

Οι πειραματικές μέρες που λαμβάνονται υπόψη για τον προσδιορισμό των συντελεστών του μοντέλου αντιστοιχούν σε μετατροπές της φαινόλης μικρότερες από 96%. Παρακάτω δίνονται οι συνθήκες και οι μετρήσεις των πειραμάτων που λήφθηκαν υπόψη για την ανάπτυξη του μοντέλου. Η μάζα του καταλύτη είναι $W=0.25\text{gr}$

Πίνακας 4. Συνθήκες και πειραματικά δεδομένα των πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για επεξεργασία

#	ϵ_A	Q(gr/h)	P(bar)	T(K)	C_{A0} (mol/gr)	x_A (exp)	C_B (mol/gr)
1	1.0000	5.22	30.30	403.98	1.0593E-4	76.55%	6.76E-05
2	0.8940	8.08	30.30	404.02	1.0605E-4	56.60%	5.37E-05
3	0.1576	5.21	30.37	404.50	1.0050E-4	25.19%	2.39E-05
4	0.1532	8.05	30.36	404.37	1.0311E-4	15.94%	1.56E-05
5	0.1489	2.82	30.38	404.38	1.0214E-4	38.37%	3.65E-05
6	0.6757	8.02	30.30	418.94	1.0396E-4	74.39%	6.68E-05
7	0.5874	5.18	30.32	418.99	1.0685E-4	89.19%	8.07E-05
8	0.4198	8.23	40.21	418.95	1.0489E-4	66.31%	6.15E-05
9	0.3859	5.06	40.23	418.99	1.0695E-4	83.58%	7.77E-05
10	0.4966	5.30	20.12	418.95	1.0709E-4	69.08%	6.03E-05
11	0.4828	2.86	20.13	418.92	1.0891E-4	95.13%	7.91E-05
12	0.4695	8.23	20.10	418.94	1.0460E-4	48.51%	4.22E-05
13	0.3451	5.19	30.32	429.08	1.0871E-4	93.69%	7.52E-05
14	0.3173	8.05	30.31	429.00	1.0363E-4	71.52%	5.75E-05
15	0.2837	5.28	20.12	428.99	1.0108E-4	73.79%	5.25E-05
16	0.2682	8.19	20.11	428.98	1.0209E-4	51.18%	3.86E-05
17	0.2332	5.13	40.17	428.79	1.0326E-4	90.36%	7.26E-05
18	0.2205	7.89	40.16	428.88	1.0313E-4	68.21%	5.72E-05

Για την ανάπτυξη του μοντέλου η διαδικασία εύρεσης αρχικών τιμών των παραμέτρων που ακολουθείται, παρουσιάζεται παρακάτω. Για την εύρεση των αρχικών τιμών και μόνο, χρησιμοποιήθηκε η καμπύλη αποδραστικοποίησης που προέκυψε λαμβάνοντας υπ'όψιν το συνολικό χρόνο του διαστήματος χρήσης της μονάδας.

3.1.1 Εύρεση των αρχικών τιμών των παραμέτρων του ρυθμού αντίδρασης της φαινόλης

Θεωρείται ότι η διάσπαση της φαινόλης ακολουθεί κινητική που δίνεται από την εξίσωση (2) με $n_A=1$ και $m_A=1$

Για σταθερή πίεση, η εξίσωση (2) μετασχηματίζεται στην

$$r_A = -\varepsilon_A \cdot k_A \cdot C_A \quad (5)$$

Όπου

$$k_A = k_{\text{Arrhenius},A} \cdot P_{H_2} \quad (6)$$

Με επίλυση του ισοζυγίου μάζας της φαινόλης, με εξαρτημένη μεταβλητή τη μετατροπή, προκύπτει

$$\ln \frac{1}{1 - X_A} = k_A \cdot \varepsilon_A \cdot \frac{W}{Q} \quad (7)$$

Κατόπιν σχεδιάζονται γραφικές παραστάσεις της μορφής $y=a \cdot x$ με

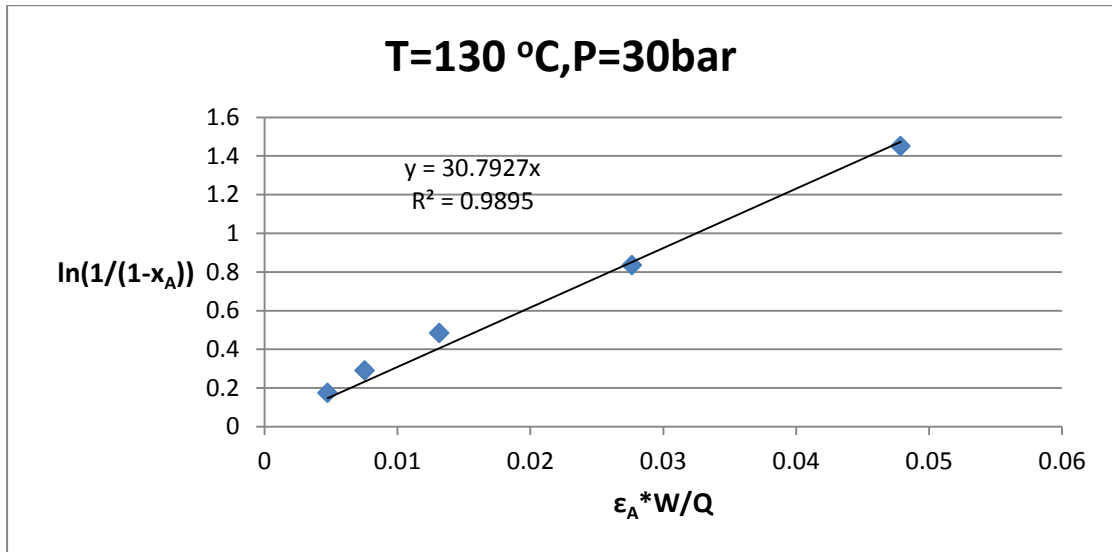
$$y = \ln\left(\frac{1}{1 - X_A}\right)$$

$$a = k_A$$

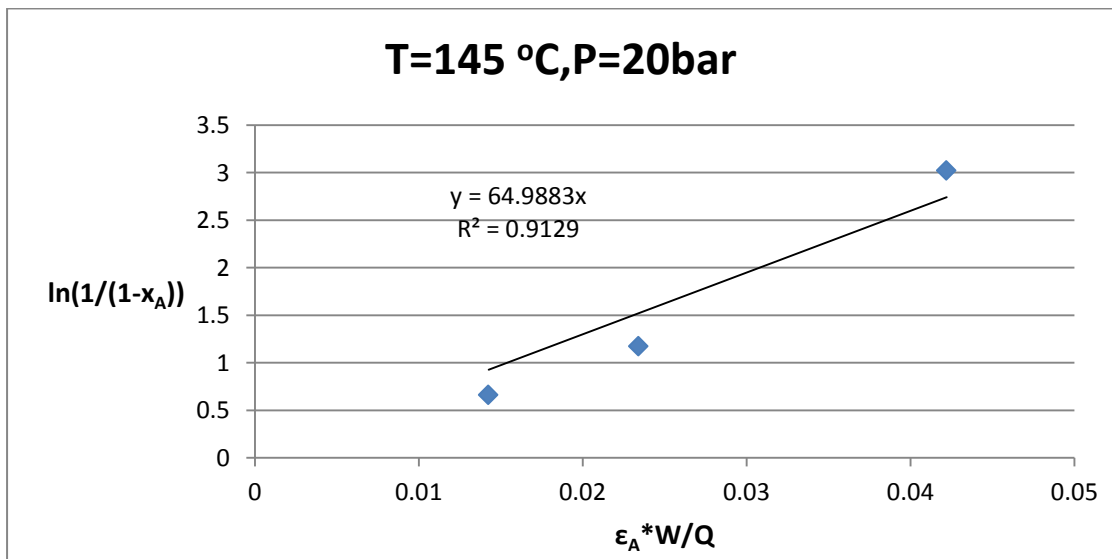
$$x = \varepsilon_A \cdot \frac{W}{Q}$$

χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης αλλά σε διαφορά WHSV. Η κλίση της βέλτιστης ευθείας που διέρχεται από την αρχή των αξόνων και προσαρμόζεται με γραμμική παλινδρόμηση σε πειραματικά δεδομένα (x,y) σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας αποτελεί την παράμετρο k_A στην εκάστοτε θερμοκρασία και πίεση. Οι βέλτιστες ευθείες που προσαρμόζονται στα πειραματικά

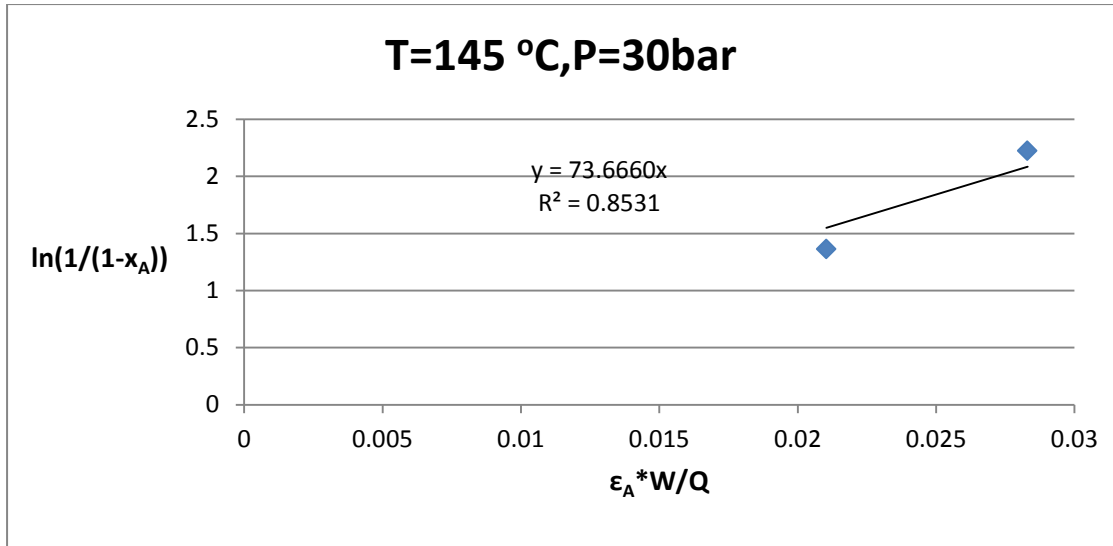
δεδομένα για κάθε μελετώμενη θερμοκρασία και πίεση, καθώς και η εξίσωσή τους παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 6 έως 12.



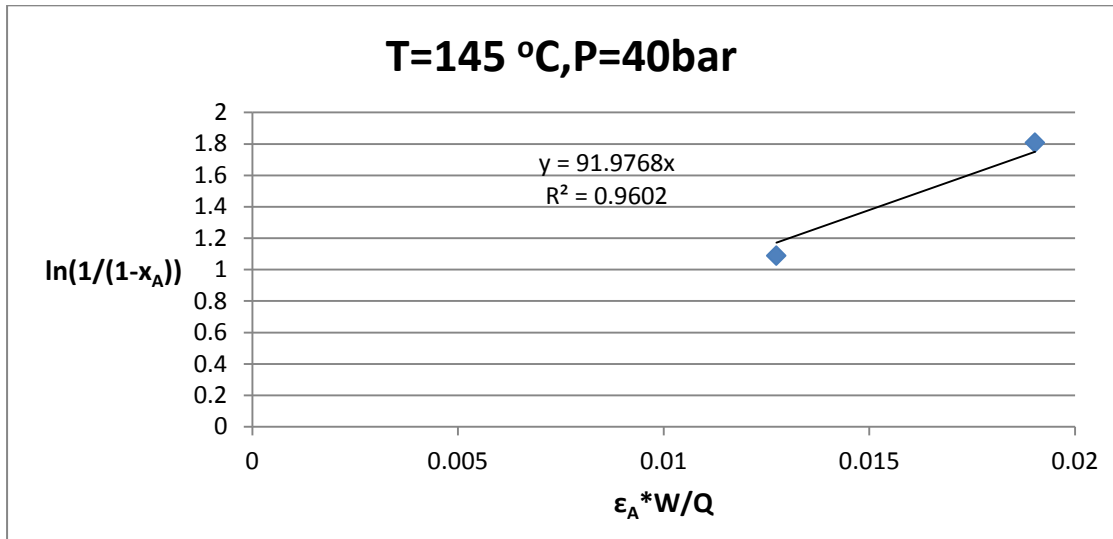
Διάγραμμα 6. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=130 °C και P=30bar



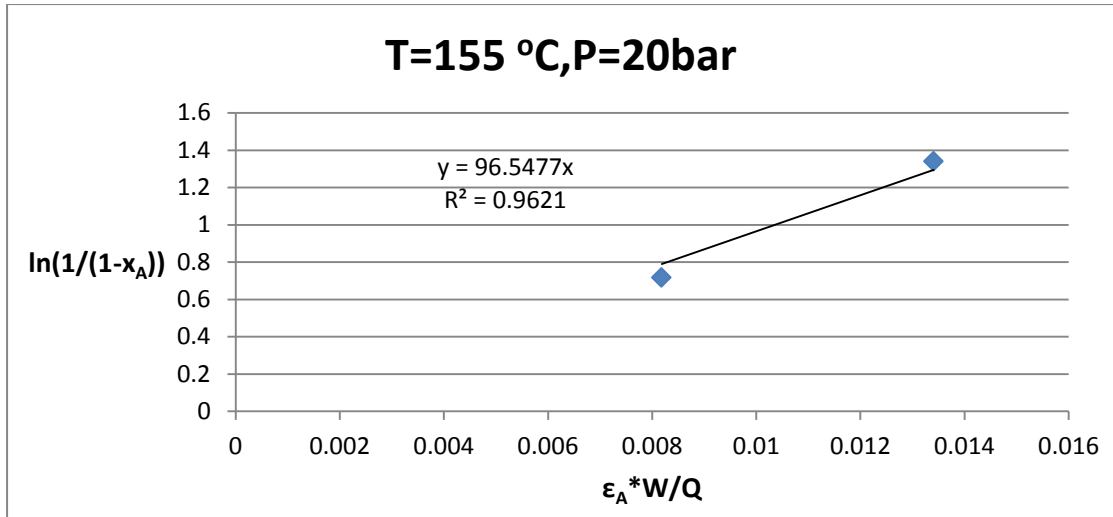
Διάγραμμα 7. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=20bar



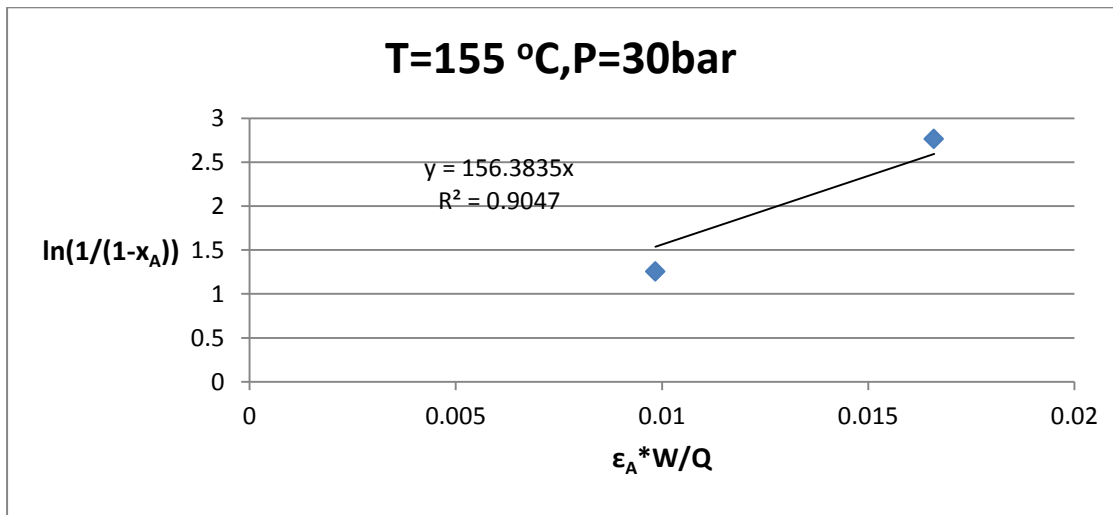
Διάγραμμα 8. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=30bar



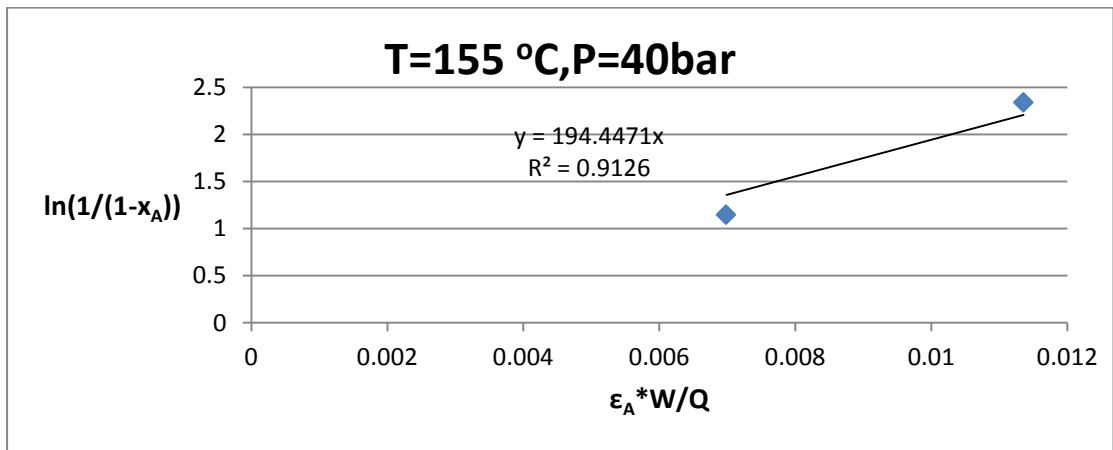
Διάγραμμα 9. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=40bar



Διάγραμμα 10. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=20bar



Διάγραμμα 11. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=30bar



Διάγραμμα 12. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=40bar

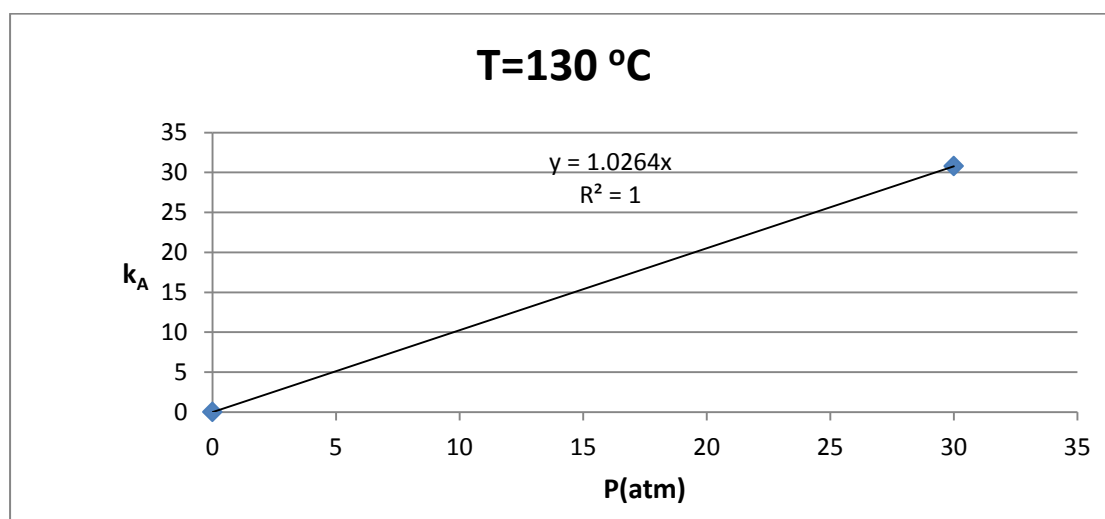
Οι παράμετροι k_A που προέκυψαν από δεδομένα σταθερής θερμοκρασίας πλοτάρονται με την πίεση, για κάθε θερμοκρασία και σχεδιάζονται καμπύλες τύπου $y=a \cdot x$ με

$$y = k_A$$

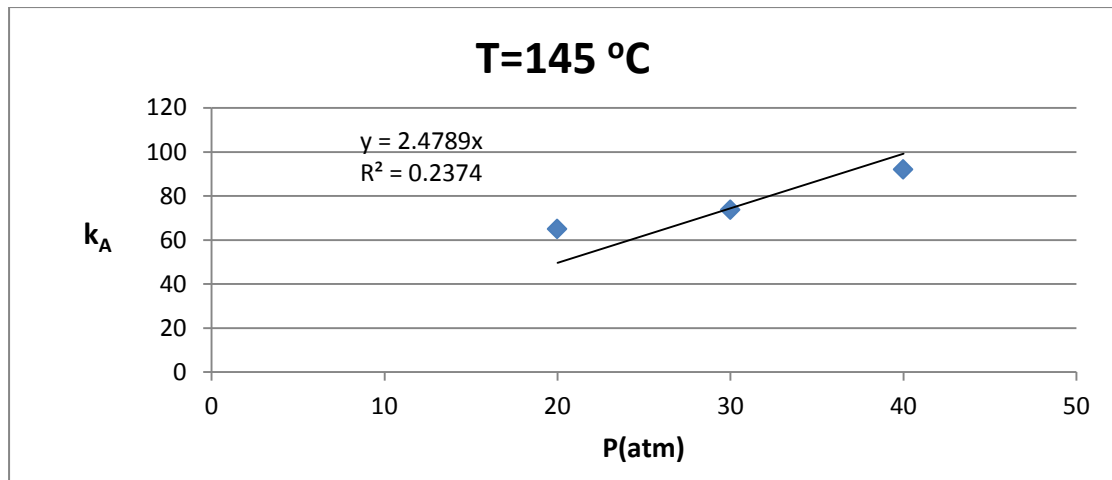
$$a = k_{\text{Arrhenius},A}$$

$$x = P_{\text{H}_2}$$

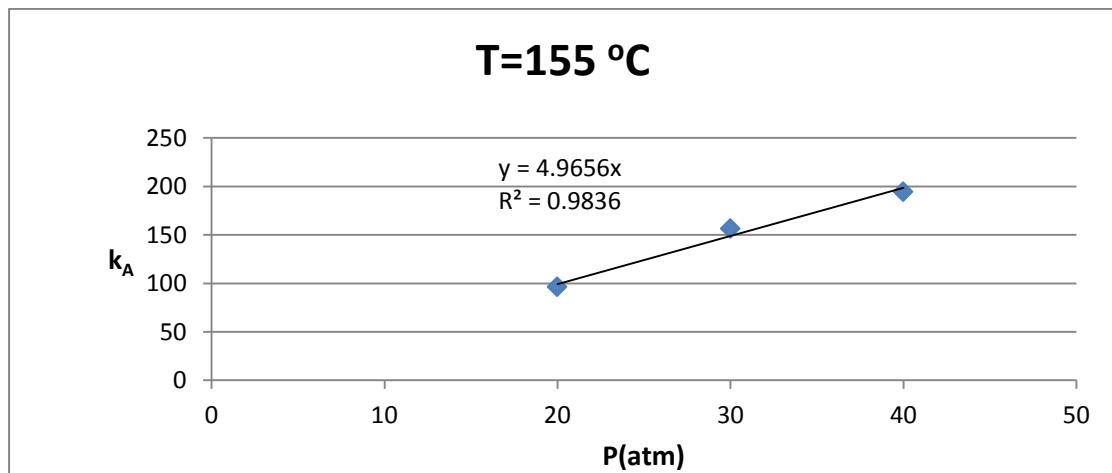
Η κλίση της ευθείας που διέρχεται από την αρχή των αξόνων και προσαρμόζεται βέλτιστα σε δεδομένα (P_{H_2}, k_A) σταθερής θερμοκρασίας, δίνει την κινητική παράμετρο Arrhenius $k_{\text{Arrhenius},A}$ για την φαινόλη, στην εκάστοτε θερμοκρασία. Η προσαρμογή των ευθειών αυτών στα δεδομένα (P_{H_2}, k_A) σε κάθε μελετώμενη θερμοκρασία, καθώς και οι εξισώσεις τους παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 13 έως 15.



Διάγραμμα 13. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=130 °C



Διάγραμμα 14. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C



Διάγραμμα 15. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C

Από τις τιμές των σταθερών $k_{Arrhenius,A}$ στις διαφορετικές θερμοκρασίες των πειραμάτων, μπορούν να προσδιοριστούν οι παράμετροι του προεκθετικού παράγοντα k_{oA} και της ενέργειας ενεργοποίησης $E_{A,A}$, για την φαινόμενη χρησιμοποιώντας την εξίσωση Arrhenius. Οι τιμές που προκύπτουν είναι

$$k_{oA} = 2.299091E+11 \text{ gr}_\Delta / (\text{h} \cdot \text{gr}_K \cdot \text{atm})$$

$$E_{A,A} = 87563.2 \text{ J/mol}$$

3.1.2 Εύρεση των αρχικών τιμών των παραμέτρων του ρυθμού αντίδρασης της κυκλοεξανόλης

Από τα διαφορικά ισοζύγια μάζας της φαινόλης και της κυκλοεξανόλης στον εμβολικής ροής αντιδραστήρα ισχύουν οι εξισώσεις 8 και 9.

$$r_A = -\varepsilon_A \cdot k_{\text{Arrhenius,A}} \cdot C_A \cdot P_{H_2} = \frac{dC_A}{d \frac{W}{Q}} \quad (8)$$

και

$$r_B = \frac{dC_B}{d \left(\frac{W}{Q} \right)} \quad (9)$$

Με συνδυασμό των εξισώσεων 3,8 και 9 προκύπτει

$$- \frac{dC_B}{d \frac{W}{Q}} + \frac{dC_A}{d \frac{W}{Q}} = k_B \cdot \varepsilon_B \cdot C_B \quad (10)$$

όπου

$$k_B = k_{\text{Arrhenius,B}} \cdot P_{H_2} \quad (11)$$

Για κάθε τιμή της συγκέντρωσης συστατικού στην έξοδο του αντιδραστήρα, για κάθε λόγο W/Q , μπορεί να προσδιοριστεί η κλίση $\frac{dC_i}{d \frac{W}{Q}}$, σχεδιάζοντας την καμπύλη

$C_i=f(W/Q)$ από πειραματικά δεδομένα σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης σε διαφορά WHSV.

.

Σχεδιάζονται γραφικές παραστάσεις της μορφής $y=a \cdot x$ με

$$y = - \frac{dC_B}{d \frac{W}{Q}} + \frac{dC_A}{d \frac{W}{Q}}$$

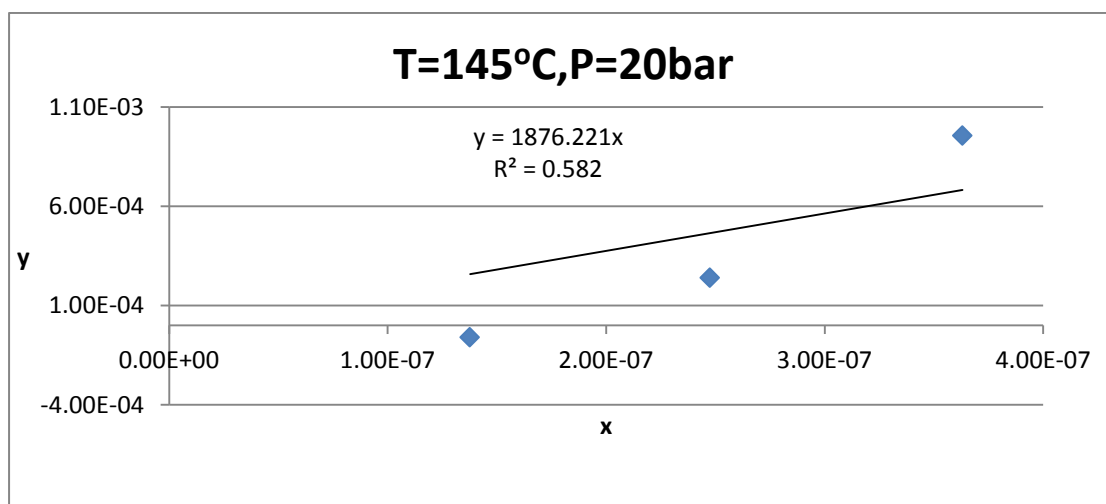
$$a = k_B$$

$$x = \varepsilon_B \cdot C_B$$

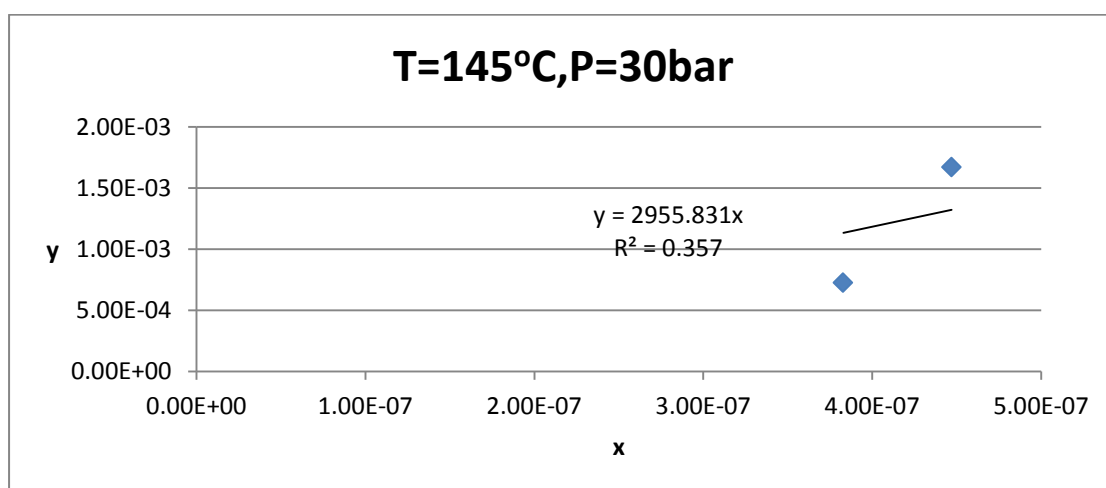
η κλίση της ευθείας που διέρχεται από την αρχή των αξόνων που προσαρμόζεται βέλτιστα στα σημεία (x,y) σταθερής πίεσης και θερμοκρασίας αποτελεί την

παράμετρο k_B στην εκάστοτε θερμοκρασία και πίεση. Οι ευθείες που προσαρμόζονται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 16 έως 21, για κάθε θερμοκρασία και πίεση που μελετήθηκε πειραματικά.

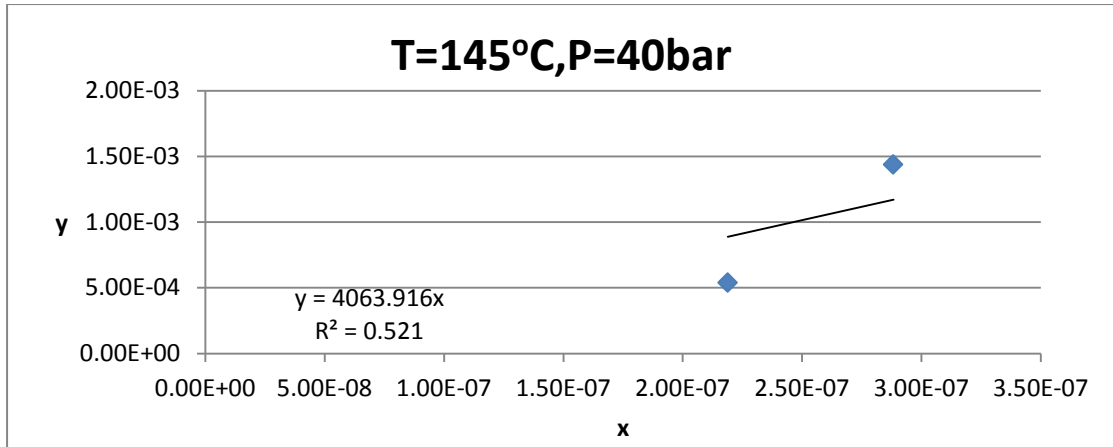
Σημειώνεται ότι η αποδραστηκοποίηση του καταλύτη για την αντίδραση της κυκλοεξανόλης θεωρήθηκε ίδια με εκείνη που προέκυψε για την αντίδραση της φαινόλης.



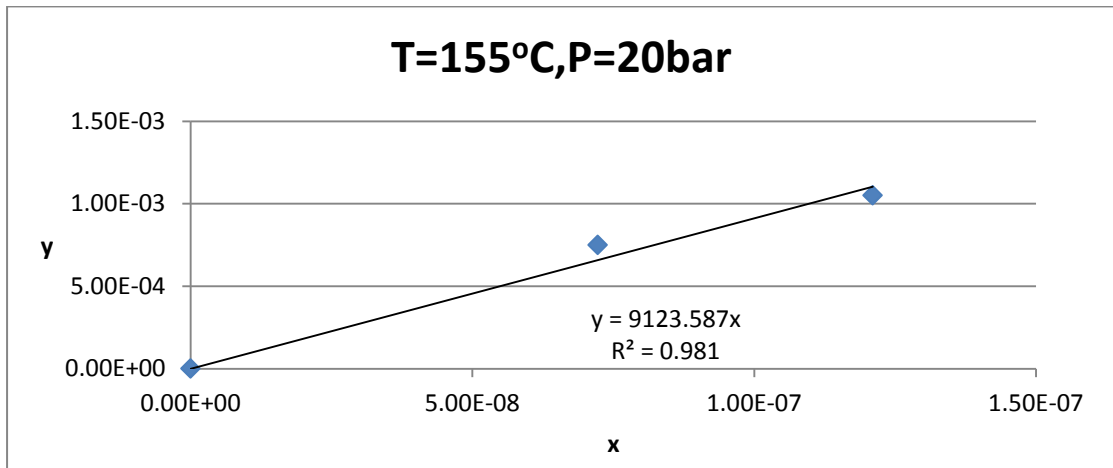
Διάγραμμα 16. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=20bar



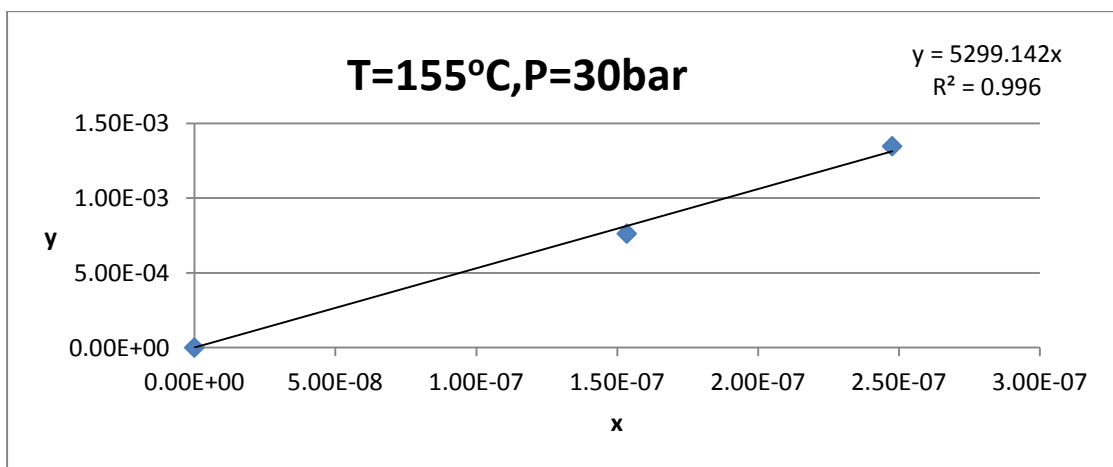
Διάγραμμα 17. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=30bar



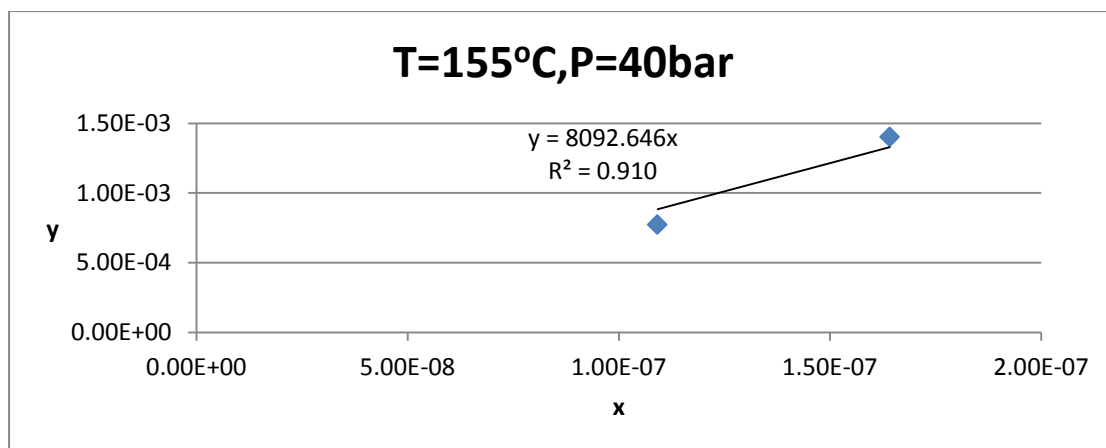
Διάγραμμα 18. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=40bar



Διάγραμμα 19. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=20bar



Διάγραμμα 20. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=30bar



Διάγραμμα 21. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=40bar

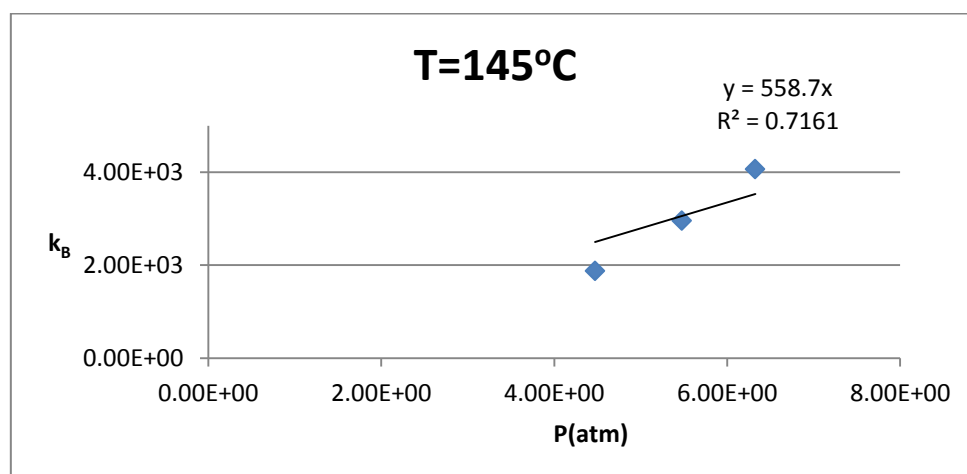
Οι παράμετροι k_B που προσδιορίστηκαν πλοτάρονται με την πίεση, για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά, και σχεδιάζονται οι βέλτιστες ευθείες τύπου $y=a \cdot x$ που διέρχονται από την αρχή των αξόνων με

$$y = k_B$$

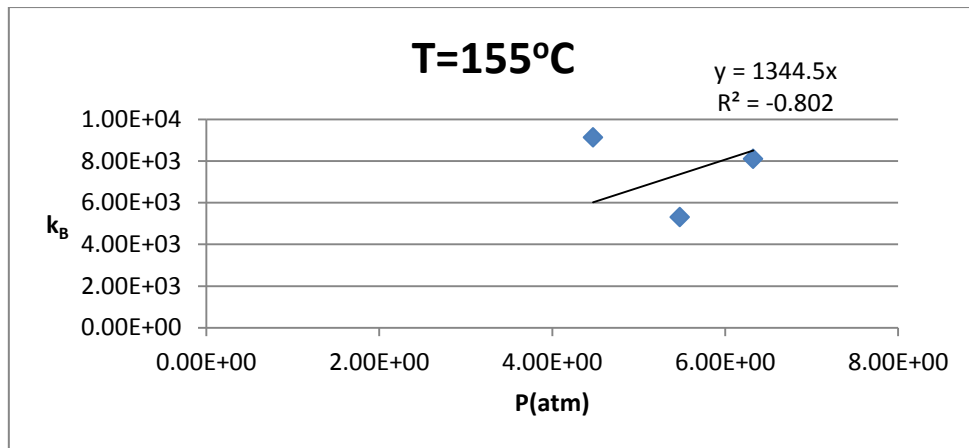
$$a = k_{\text{Arrhenius},B}$$

$$x = P_{H_2}$$

Η κλίση κάθε ευθείας δίνει την κινητική παράμετρο Arrhenius $k_{\text{Arrhenius},B}$ για την κυκλοεξανόλη στη εκάστοτε θερμοκρασία. Η προσαρμογή των βέλτιστων ευθειών στα δεδομένα (P_{H_2}, k_B) σε κάθε μελετώμενη θερμοκρασία, καθώς και οι εξισώσεις τους παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 22 και 23.



Διάγραμμα 22. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C



Διάγραμμα 23. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C

Θεωρήθηκε πρέπον να μην ληφθεί υπόψη η κλίση της καμπύλης για T=130°C, διότι δεν διευκολύνει την εύρεση των παραμέτρων Arrhenius.

Από τις τιμές των σταθερών $k_{Arrhenius,B}$ στις διαφορετικές θερμοκρασίες των πειραμάτων οι παράμετροι του προεκθετικού παράγοντα k_{oB} και ενέργειας ενεργοποίησης $E_{A,B}$ που προσδιορίστηκαν για την κυκλοεξανόλη είναι :

$$k_{o,B} = 3.1808E+15 \text{ gr}_\Delta / (\text{h} \cdot \text{gr}_K \cdot \text{atm})$$

$$E_{A,B} = 124547.5 \text{ J/mol}$$

3.1.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων

Η επίλυση των διαφορικών ισοζυγίων μάζας για τη φαινόλη και την κυκλοεξανόλη, γίνεται κατά μήκος του αντιδραστήρα με τη μέθοδο runge-kutta 4^{ης} τάξης

Το σύστημα διαφορικών ισοζυγίων μάζας που καλείται να επιλυθεί είναι

$$\frac{dC_A}{dW} = -\frac{1}{Q} \cdot \varepsilon_A \cdot k_{Arrhenius,A} \cdot C_A \cdot P_{H_2} \quad (12)$$

$$\frac{dC_B}{dW} = \frac{1}{Q} \cdot \varepsilon_A \cdot k_{Arrhenius,A} \cdot C_A \cdot P_{H_2} - \varepsilon_A \cdot k_{Arrhenius,B} \cdot C_B \cdot P_{H_2} \quad (13)$$

Η προσδιορισμός των κινητικών παραμέτρων για τα δυο συστατικά φαινόλη και κυκλοεξανόλη έγινε χρησιμοποιώντας ως μέθοδο αριστοποίησης την μέθοδο Nelder-Mead[39]. Η συνάρτηση αριστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε είναι η

$$f = \frac{c_{th}^A - c_{exp}^A}{c_{exp}^A} + \frac{c_{th}^B - c_{exp}^B}{c_{exp}^B} \quad (14)$$

Για την αναλυτική επίλυση των διαφορικών ισοζυγίων μάζας κατά μήκος του αντιδραστήρα οι κινητικές παράμετροι των ουσιών που υπολογίστηκαν ανωτέρω μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αρχικό διάνυσμα αριστοποίησης. Έτσι το αρχικό διάνυσμα παραμέτρων για την κινητική πρώτης τάξης είναι το

$$[k_{o,A} \quad E_{A,A} \quad k_{o,B} \quad E_{A,B}] =$$

$$[2.291E+11 \quad 87563.2 \quad 3.1E+15 \quad 124547.5]$$

Οι τελικές τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν από την βελτιστοποίηση είναι:

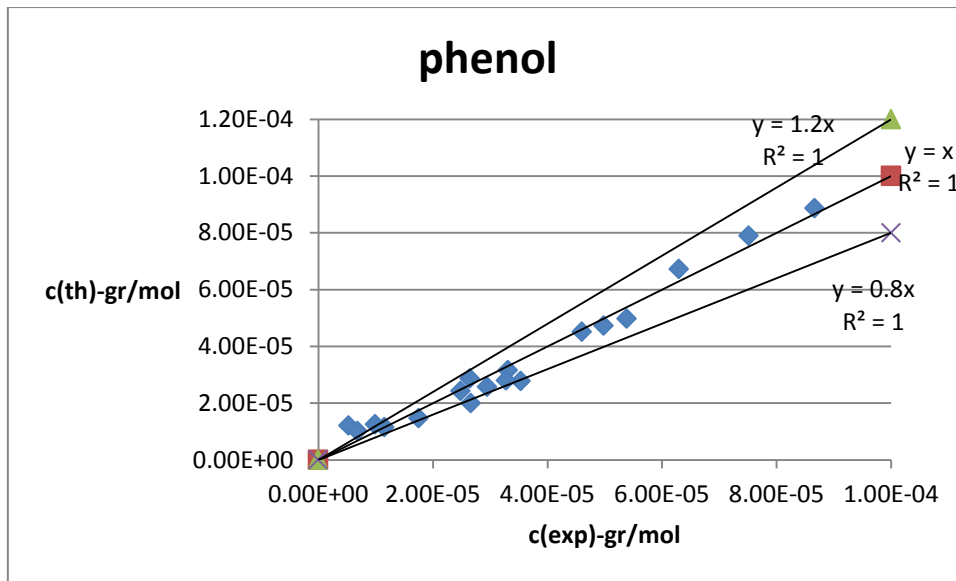
$$k_{o,A} = 2.31E+11 \text{ gr}_\Delta / (\text{h} \cdot \text{gr}_K \cdot \text{atm})$$

$$E_{A,A} = 87778 \text{ J/mol}$$

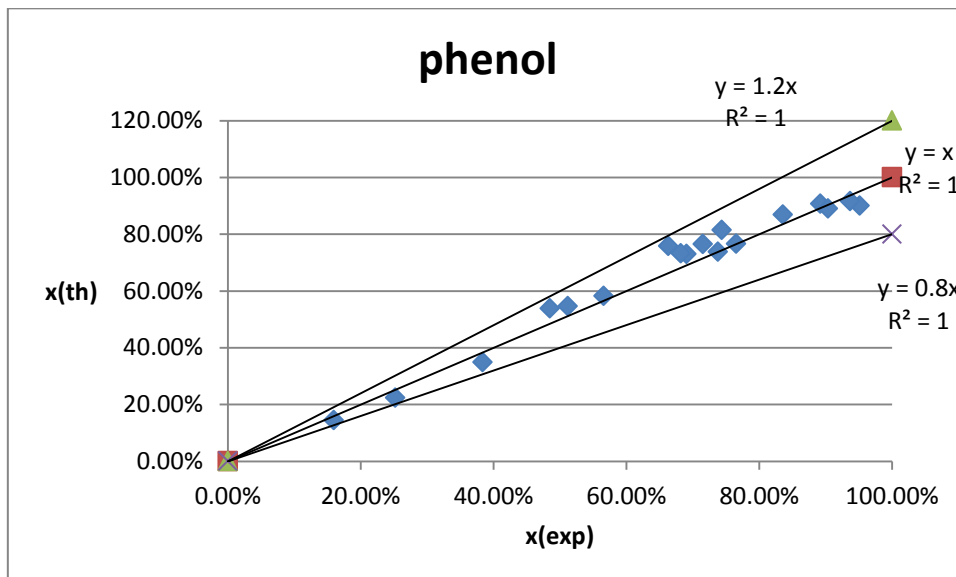
$$k_{o,B} = 3.18E+15 \text{ gr}_\Delta / (\text{h} \cdot \text{gr}_K \cdot \text{atm})$$

$$E_{A,B} = 126162.9 \text{ J/mol}$$

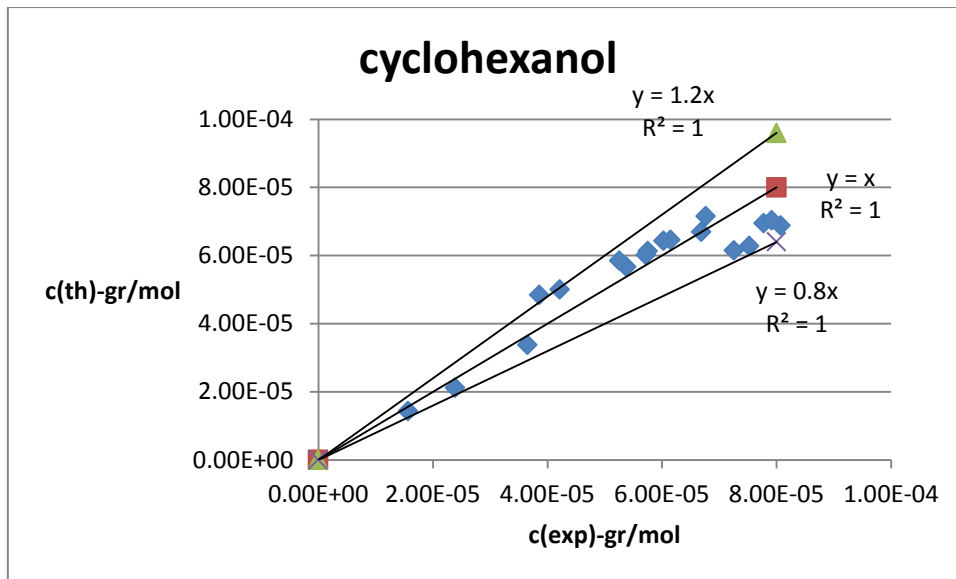
Στα Διαγράμματα 24 και 26 πλοτάρεται η υπολογιζόμενη συγκέντρωση εξόδου $C_{εξόδου}$ ως προς την αντίστοιχη πειραματική για κάθε συστατικό και παρουσιάζονται τα όρια αποκλισης 20% μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών συγκέντρωσης. Στα Διαγράμματα 25 και 27 γίνεται αντίστοιχη σύγκριση των υπολογιζόμενων μετατροπών και αποδόσεων με τις αντίστοιχες πειραματικές



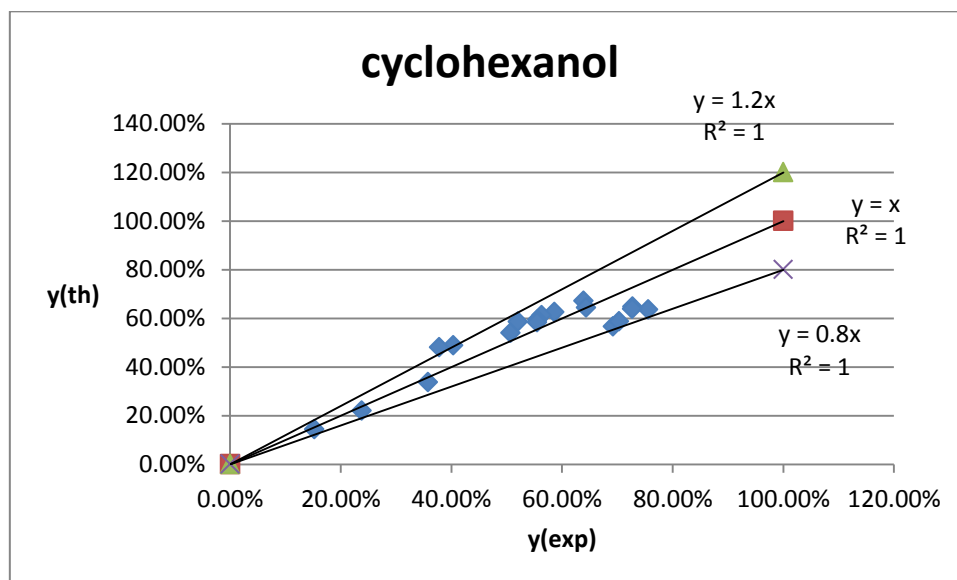
Διάγραμμα 24. Σύγκριση τιμών συγκέντρωσης φαινόλης υπολογισμένης από το μοντέλο – πειραματικής



Διάγραμμα 25. Σύγκριση τιμών μετατροπής φαινόλης υπολογισμένης από το μοντέλο - πειραματικής



Διάγραμμα 26. Σύγκριση τιμών συγκέντρωσης κυκλοεξανόλης υπολογισμένης από το μοντέλο - πειραματικής



Διάγραμμα 27. Σύγκριση τιμών απόδοσης κυκλοεξανόλης υπολογισμένης από το μοντέλο - πειραματικής

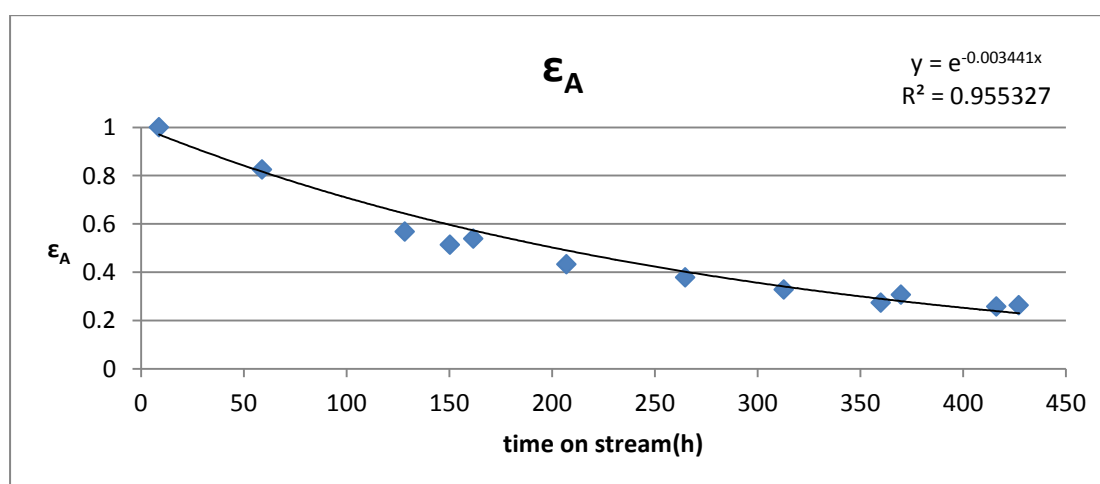
Στα Διαγράμματα 25 και 27 παρατηρείται ότι όλες οι υπολογιζόμενες τιμές μετατροπών για τα δύο συστατικά αποκλίνουν λιγότερο από 20% από τις αντίστοιχες υπολογιζόμενες τιμές.

3.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΓΙΑ ΕΞΑΓΩΓΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΤΑΞΗΣ ΔΙΑΦΟΡΗΣ ΤΗΣ ΜΟΝΑΔΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΚΑΘΕ ΑΝΤΙΔΡΟΝ ($n_i \neq 1, m_i \neq 1$)-ΑΝΑΛΥΣΗ II

Αρχικά γίνεται προσδιορισμός της καμπύλης αποδραστικοποίησης του καταλύτη από πειραματικά δεδομένα φαινόλης για τάξη ως προς την φαινόλη $n_A=0.7$ (η τιμή αυτή προέκυψε ως βέλτιστη με την καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα θεωρώντας αρχικά αποδραστικοποίηση όπως έχει εξαχθεί για πρώτης τάξης κινητική). Σε κάθε πρότυπο πείραμα η πτώση της δραστηρότητας ϵ_A προσδιορίστηκε, επιλύοντας το ισοζύγιο μάζας για τη φαινόλη. Στον Πίνακα 5 και στο Διάγραμμα 28 παρουσιάζεται η αποδραστικοποίηση των κέντρων διάσπασης της φαινόλης πειραματικές ημέρες που έλαβαν χώρα τα πρότυπα πειράματα λαμβάνοντας υπ' όψιν τις πραγματικές ώρες λειτουργίας της μονάδας.

Πίνακας 5. Τιμές αποδραστικοποίησης καταλυτικών κέντρων διάσπασης της φαινόλης

Time on stream(h)	ϵ_A
8.8	1.0000
58.9	0.8247
128.5	0.5681
150.4	0.5139
161.7	0.5381
207.1	0.4322
264.9	0.3780
312.9	0.3278
360.0	0.2733
369.9	0.3071
416.3	0.2575
427.2	0.2627



Διάγραμμα 28. Καμπύλη αποδραστικοποίησης καταλυτικών κέντρων διάσπασης της φαινόλης για τάξη φαινόλης 0.7

Η εξίσωση που προσαρμόστηκε στο διάγραμμα ενεργοτήτων των πρότυπων πειραμάτων με τον χρόνο (Διάγραμμα 28) χρησιμοποιήθηκε για να βρεθεί η ενεργότητα ε_A για τις ενδιάμεσες πειραματικές μέρες.

Οι πειραματικές μέρες που λαμβάνονται υπόψη για τον προσδιορισμό των συντελεστών του μοντέλου είναι οι ίδιες με αυτές που χρησιμοποιήθηκαν στην προηγούμενη ανάλυση.

Πίνακας 6. Συνθήκες και πειραμτικά δεδομένα των πειραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για επεξεργασία

#	ε_A	Q(gr/h)	P(bar)	T(K)	C_{A0} (mol/gr)	$x_A(\text{exp})$	C_B (mol/gr)
1	1.0000	5.22	30.30	403.98	1.0593E-4	76.55%	6.76E-05
2	0.9030	8.08	30.30	404.02	1.0605E-4	56.60%	5.37E-05
3	0.1858	5.21	30.37	404.50	1.0050E-4	25.19%	2.39E-05
4	0.1811	8.05	30.36	404.37	1.0311E-4	15.94%	1.56E-05
5	0.1766	2.82	30.38	404.38	1.0214E-4	38.37%	3.65E-05
6	0.6998	8.02	30.30	418.94	1.0396E-4	74.39%	6.68E-05
7	0.6160	5.18	30.32	418.99	1.0685E-4	89.19%	8.07E-05
8	0.4536	8.23	40.21	418.95	1.0489E-4	66.31%	6.15E-05
9	0.4202	5.06	40.23	418.99	1.0695E-4	83.58%	7.77E-05
10	0.5286	5.30	20.12	418.95	1.0709E-4	69.08%	6.03E-05
11	0.5153	2.86	20.13	418.92	1.0891E-4	95.13%	7.91E-05
12	0.5023	8.23	20.10	418.94	1.0460E-4	48.51%	4.22E-05
13	0.3795	5.19	30.32	429.08	1.0871E-4	93.69%	7.52E-05
14	0.3515	8.05	30.31	429.00	1.0363E-4	71.52%	5.75E-05
15	0.3174	5.28	20.12	428.99	1.0108E-4	73.79%	5.25E-05
16	0.3016	8.19	20.10	428.98	1.0209E-4	51.18%	3.86E-05
17	0.2655	5.13	40.17	428.79	1.0326E-4	90.36%	7.26E-05
18	0.2523	7.89	40.16	428.88	1.0313E-4	68.21%	5.72E-05

3.2.1 Εύρεση των αρχικών τιμών των παραμέτρων του ρυθμού αντίδρασης της φαινόλης

Για σταθερή πίεση η εξίσωση (2) μετασχηματίζεται στην

$$r_A = -\varepsilon_A \cdot k_A \cdot C_A^{n_A} \quad (16)$$

Όπου

$$k_A = k_{\text{Arrhenius},A} \cdot P_{H_2}^{m_A} \quad (17)$$

Με επίλυση του ισοζυγίου μάζας της φαινόλης προκύπτει

$$(1 - X_A)^{1-n_A} - 1 = k_A \cdot n_A - 1 \cdot C_{A0}^{n_A-1} \cdot \varepsilon_A \cdot \frac{W}{Q} \quad (18)$$

Και σχεδιάζονται γραφικές παραστάσεις της μορφής $y=a \cdot x$ με

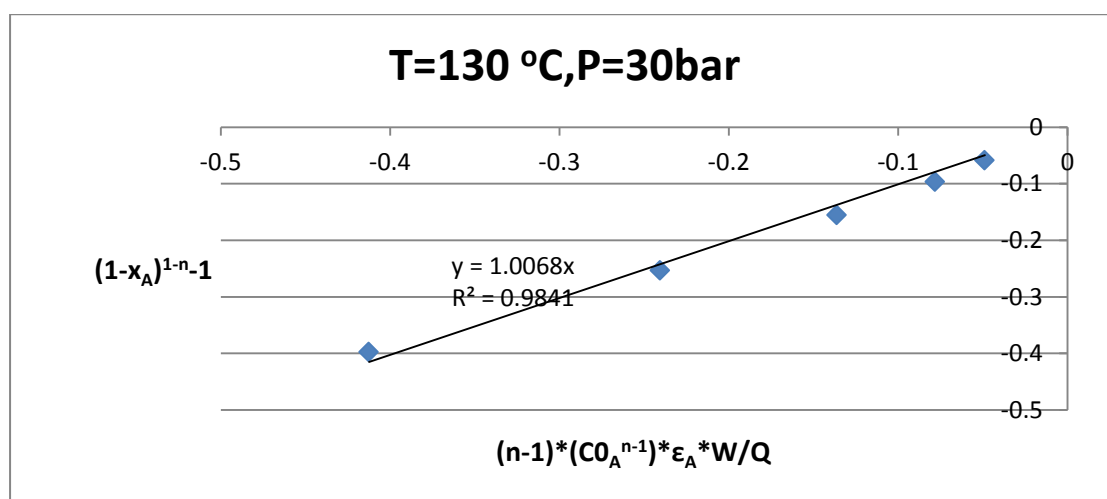
$$y = (1 - X_A)^{1-n_A} - 1$$

$$a = k_A$$

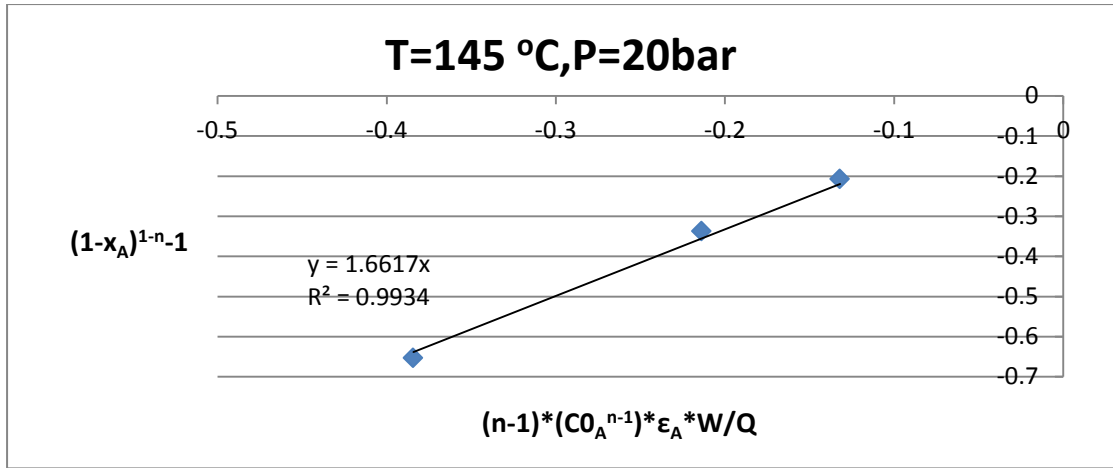
$$x = n_A - 1 \cdot C_{A0}^{n_A-1} \cdot \varepsilon_A \cdot \frac{W}{Q}$$

που διέρχονται από πειραματικά δεδομένα (x,y) σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης αλλά σε διαφορά WHSV. Ο δείκτης n_A αποτελεί μεταβλητή βελτιστοποίησης και μεταβάλλεται μέχρι να μεγιστοποιηθεί το R^2 των ευθειών που διέρχονται από τα πειραματικά δεδομένα. Η κλίση των ευθειών αντιστοιχεί στην τιμή της παραμέτρου k_A στην εκάστοτε θερμοκρασία και πίεση.

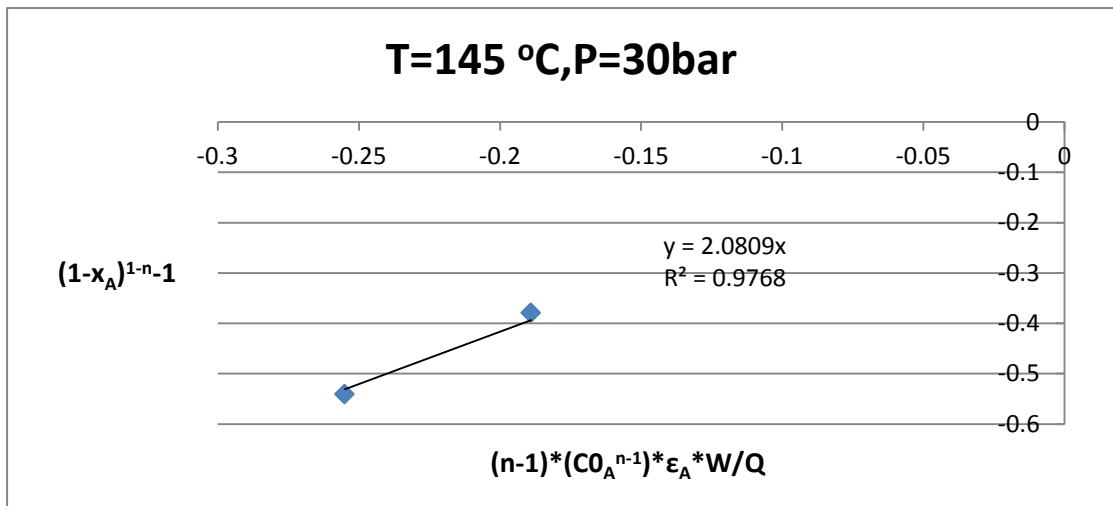
Η τιμή του n_A που έδωσε την βέλτιστη προσαρμογή των ευθειών μετά από δοκιμές προέκυψε ίση με $n_A=0.65$. Η προσαρμογή των ευθειών αυτών στα πειραματικά δεδομένα σε κάθε μελετώμενη θερμοκρασία και πίεση, παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 29 έως 35.



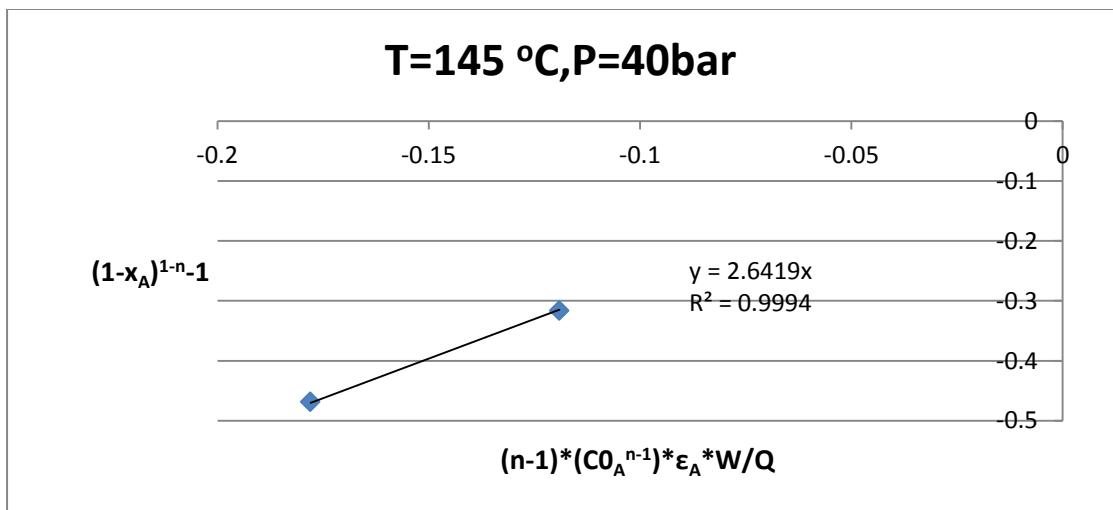
Διάγραμμα 29. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης $y-x$ για $T=130$ °C και $P=30$ bar



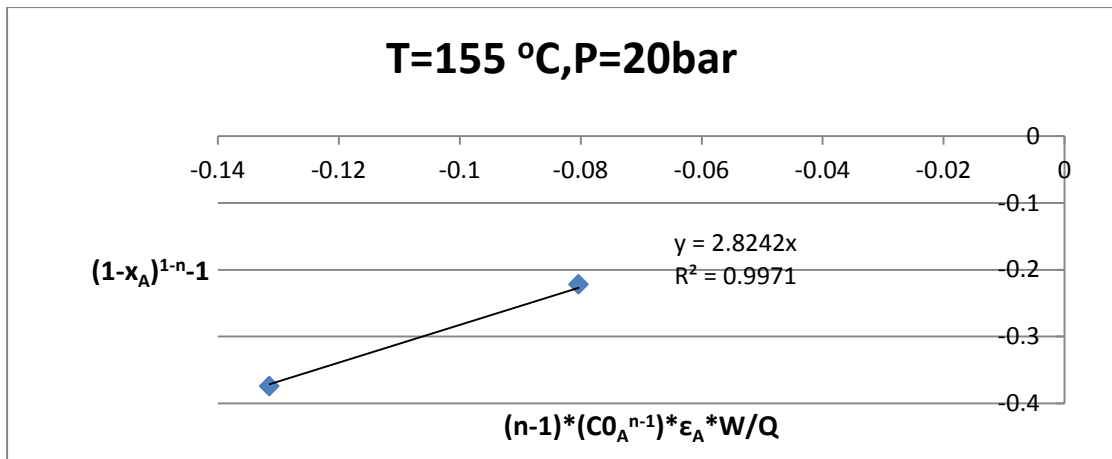
Διάγραμμα 30. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=20bar



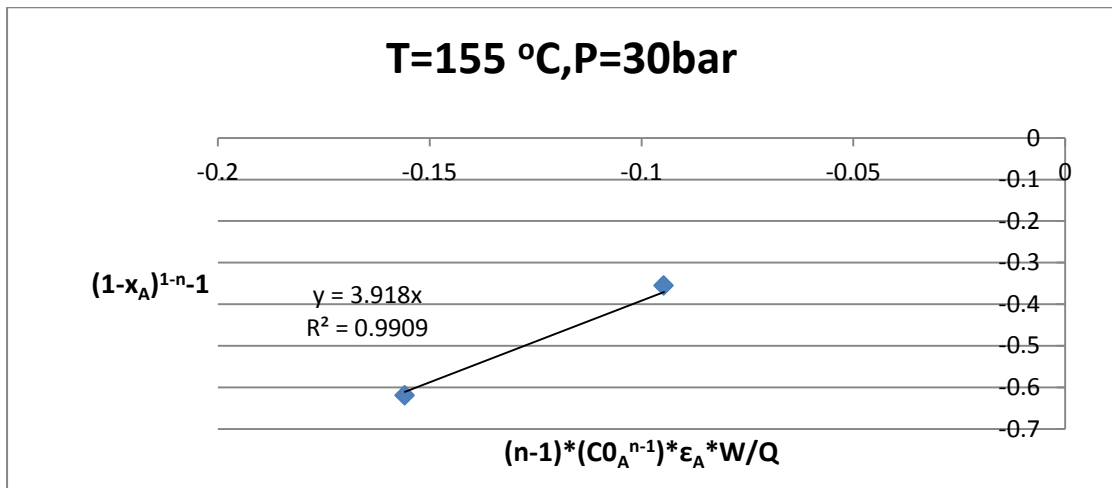
Διάγραμμα 31. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=30bar



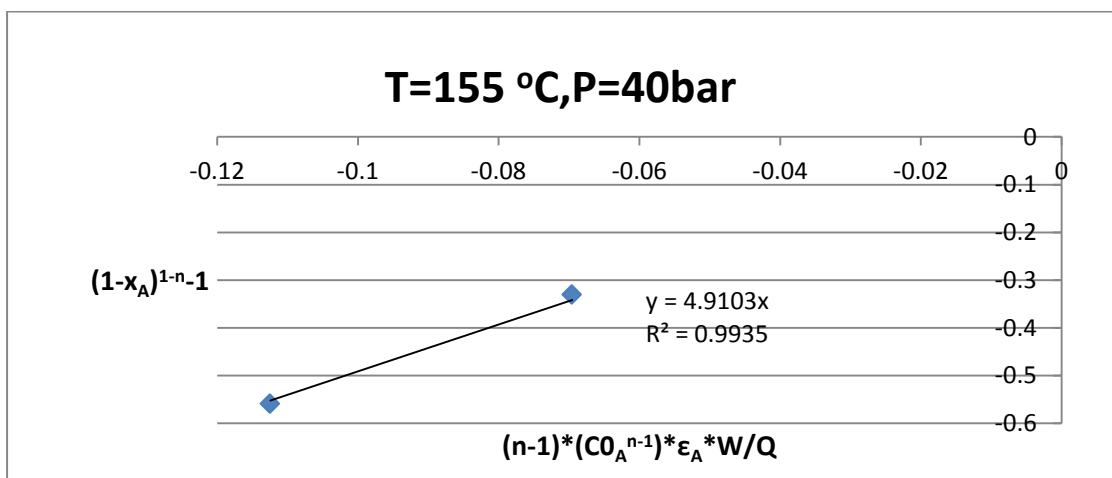
Διάγραμμα 32. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=40bar



Διάγραμμα 33. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=20bar



Διάγραμμα 34. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=30bar



Διάγραμμα 35. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=40bar

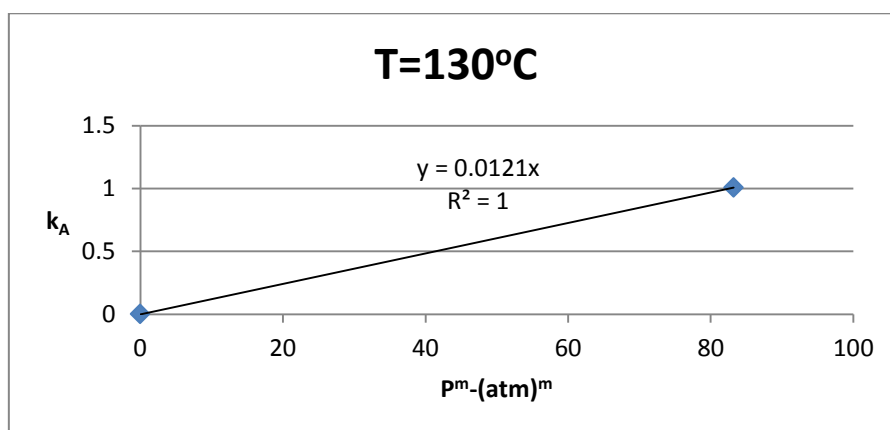
Οι παράμετροι k_A που προσδιορίστηκαν από τις κλίσεις των παραπάνω διαγραμμάτων πλοτάρονται με την πίεση, για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά, και σχεδιάζονται οι βέλτιστες ευθείες τύπου $y=a \cdot x$, για τον προσδιορισμό των παραμέτρων m_A και $k_{Arrhenius}$ με

$$y = k_A$$

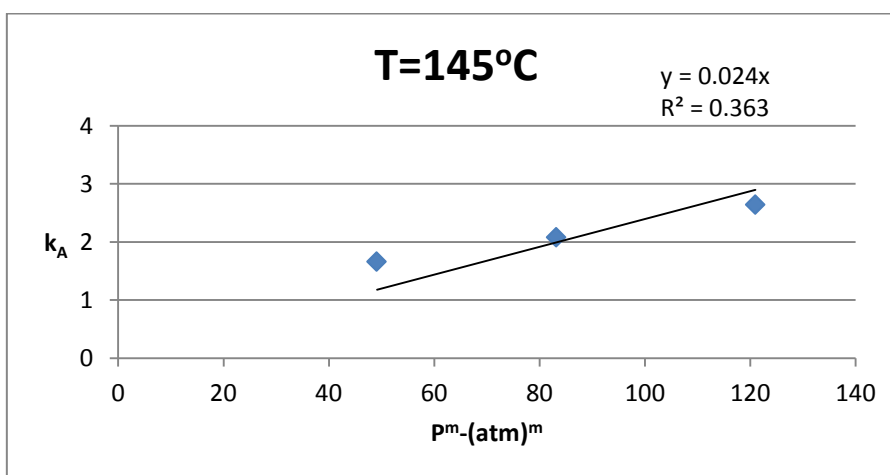
$$a = k_{Arrhenius}$$

$$x = P_{H_2}^{m_A}$$

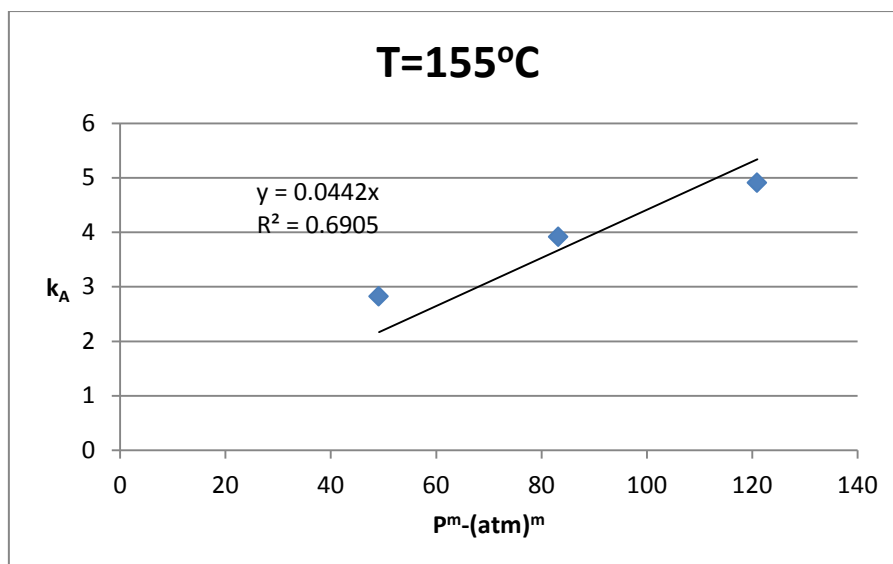
Η παράμετρος m_A αποτελεί και εδώ παράμετρο βελτιστοποίησης και μεταβάλλεται μέχρι βελτιστοποίηση του συντελεστή R^2 των ευθειών. Για $m_A=1.3$ προκύπτει η καλύτερη προσαρμογή των ευθειών στα πειραματικά δεδομένα, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 36-38



Διάγραμμα 36. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης $y-x$ για $T=130^\circ\text{C}$



Διάγραμμα 37. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης $y-x$ για $T=145^\circ\text{C}$



Διάγραμμα 38. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C

Οι κλίσεις των παραπάνω διαγραμμάτων αντιστοιχούν στην τιμή της παραμέτρου $k_{Arrhenius}$ σε κάθε θερμοκρασία για την φαινόλη και μπορούν να δώσουν τις παραμέτρους $k_{o,A}$ και $E_{A,A}$ της εξίσωσης Arrhenius για την φαινόλη. Οι τιμές των συντελεστών που προκύπτουν είναι

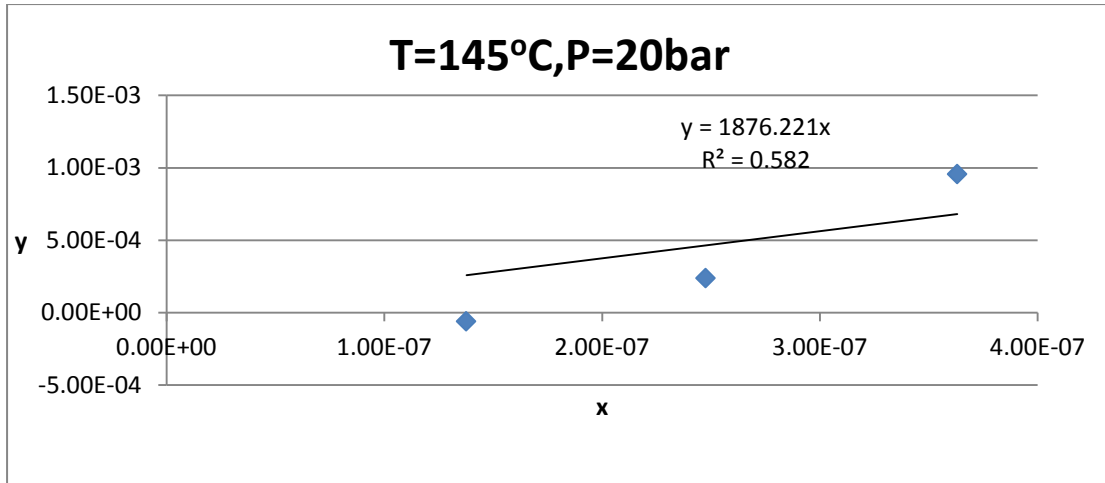
$$k_{o,A} = 38242166 (\text{gr}_\Delta^{0,65}) \cdot (\text{mol}_A^{0,35}) \cdot (\text{atm}^{-1,3}) / (\text{h} \cdot \text{gr}_K)$$

$$E_{A,A} = 73411 \text{ J/mol}$$

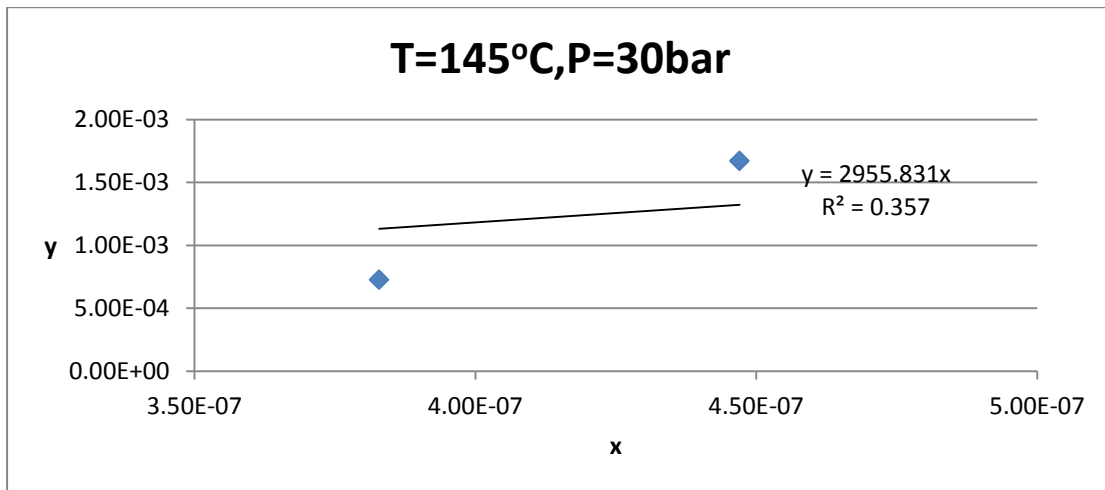
3.2.2 Εύρεση των αρχικών τιμών των παραμέτρων του ρυθμού αντίδρασης της κυκλοεξανόλης

Για την εύρεση των αντίστοιχων παραμέτρων για την κυκλοεξανόλη ακολουθείται η ίδια λογική με την προηγούμενη ανάλυση

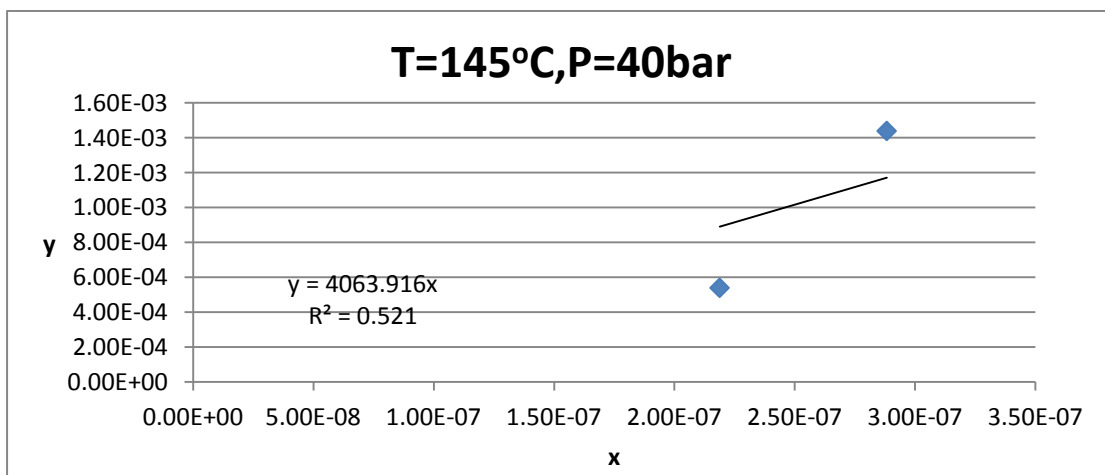
Η καλύτερη δυνατή προσαρμογή χρησιμοποιώντας ως κριτήριο το R^2 των προσαρμοζόμενων ευθειών επιτυγχάνεται για $n_B=1.5$. Η βέλτιστη δυνατή προσαρμογή των ευθειών στα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 39-44 για κάθε θερμοκρασία και πίεση.



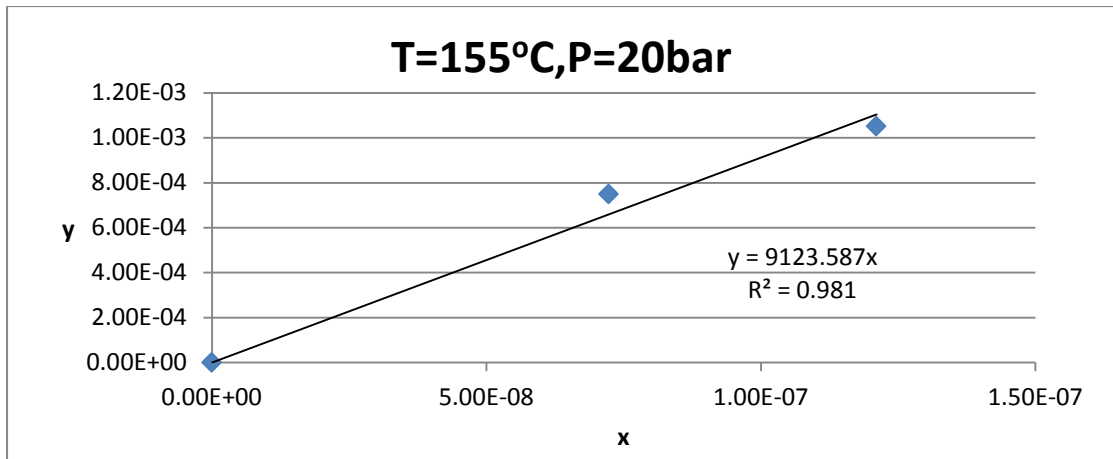
Διάγραμμα 39. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=20bar



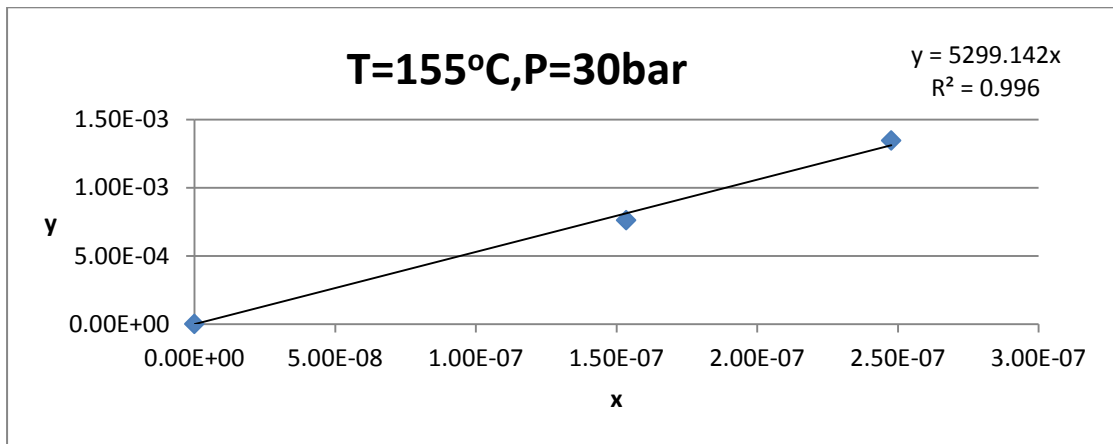
Διάγραμμα 40. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=30bar



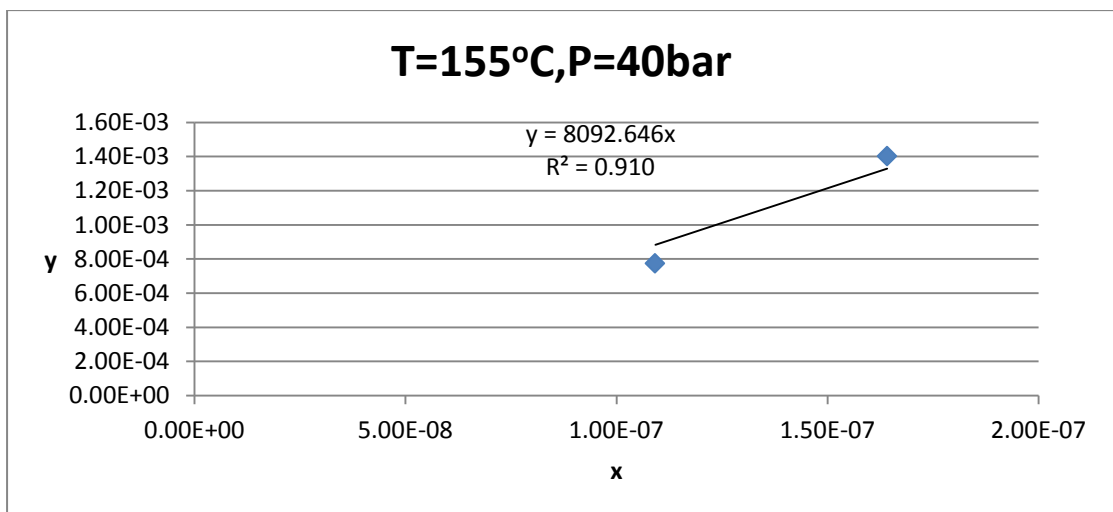
Διάγραμμα 41. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C και P=40bar



Διάγραμμα 42. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=20bar

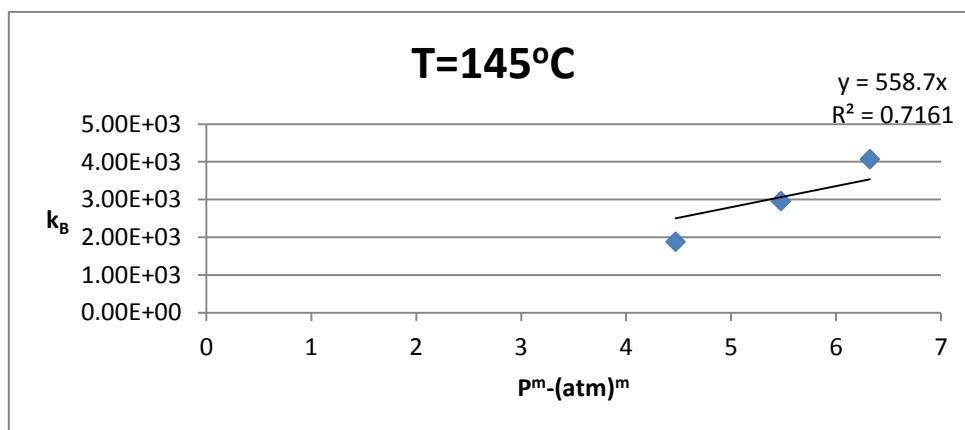


Διάγραμμα 43. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=30bar

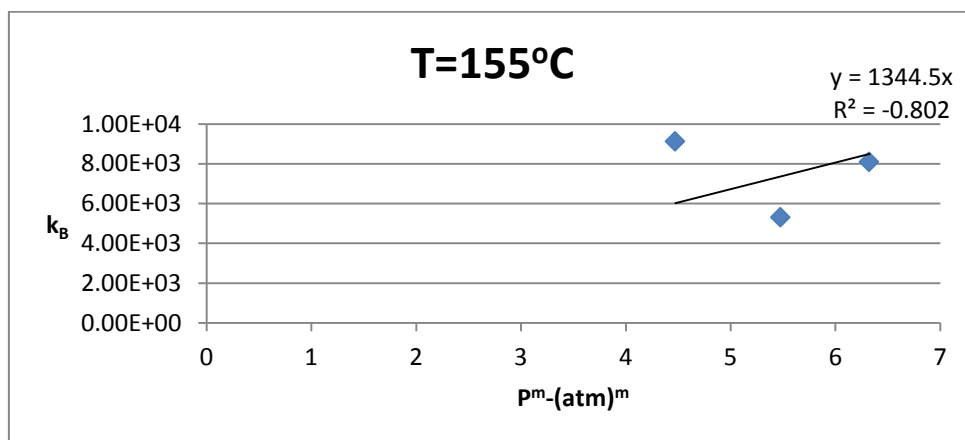


Διάγραμμα 44. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C και P=40bar

Οι παράμετροι k_B που προσδιορίστηκαν από τις κλίσεις των παραπάνω διαγραμμάτων πλοτάρονται με την πίεση, για κάθε θερμοκρασία ξεχωριστά. Η παράμετρος m_B μεταβάλλεται μέχρι βελτιστοποίηση του συντελεστή R^2 των ευθειών. Για $m_B=0.5$ προκύπτει η καλύτερη προσαρμογή των ευθειών στα πειραματικά δεδομένα, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 45 και 46.



Διάγραμμα 45. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=145 °C



Διάγραμμα 46. Καμπύλη γραμμικής εξάρτησης y-x για T=155 °C

Οι τιμές του προεκθετικού παράγοντα και της ενέργειας ενεργοποίησης για την κυκλοεξανόλη που προκύπτουν από την εξίσωση Arrhenius είναι

$$k_{o,B} = 1.19E+19 \text{ (gr}_\Delta^{1.5}) \cdot (\text{mol}_B^{-0.5}) \cdot (\text{atm}^{-0.5}) / (\text{h} \cdot \text{gr}_K)$$

$$E_{A,B} = 130711 \text{ J/mol}$$

3.2.3 Προσδιορισμός κινητικών παραμέτρων

Το σύστημα διαφορικών ισοζυγίων μάζας που καλείται να επιλυθεί κατά μήκος του αντιδραστήρα, για κινητικές τάξεων διάφορης της μονάδας είναι :

$$\frac{dC_A}{dW} = -\frac{1}{Q} \cdot \varepsilon_A \cdot k_{\text{Arrhenius,A}} \cdot C_A^{n_A} \cdot P_{H_2}^{m_A} \quad (19)$$

$$\frac{dC_B}{dW} = \frac{1}{Q} \cdot \varepsilon_A \cdot k_{\text{Arrhenius,A}} \cdot C_A^{n_A} \cdot P_{H_2}^{m_A} - \varepsilon_A \cdot k_{\text{Arrhenius,B}} \cdot C_B^{n_B} \cdot P_{H_2}^{m_B} \quad (20)$$

Χρησιμοποιήθηκε η ίδια μέθοδος επίλυσης και η ίδια συνάρτηση αριστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη ανάλυση (εξ.14). Το αρχικό διάλυμα των παραμέτρων αριστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε είναι

$$[k_{o,A} \ E_{A,A} \ n_A \ m_A \ k_{o,B} \ E_{A,B} \ n_B \ m_B] =$$

$$[38242166 \ 73411 \ 0.65 \ 1.3 \ 1.19E+19 \ 130711 \ 1.5 \ 0.5]$$

οι τελικές τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από την βελτιστοποίηση είναι:

$$k_{o,A} = 1.94E+7 \ (\text{gr}_\Delta^{0.497}) \cdot (\text{mol}_A^{0.503}) \cdot (\text{atm}^{-0.917}) / (\text{h} \cdot \text{gr}_K)$$

$$E_{A,A} = 71746 \text{ J/mol}$$

$$n_A = 0.497$$

$$m_A = 0.917$$

$$k_{o,B} = 1.49E+19 \ (\text{gr}_\Delta^{1.593}) \cdot (\text{mol}_B^{-0.593}) \cdot (\text{atm}^{-0.265}) / (\text{h} \cdot \text{gr}_K)$$

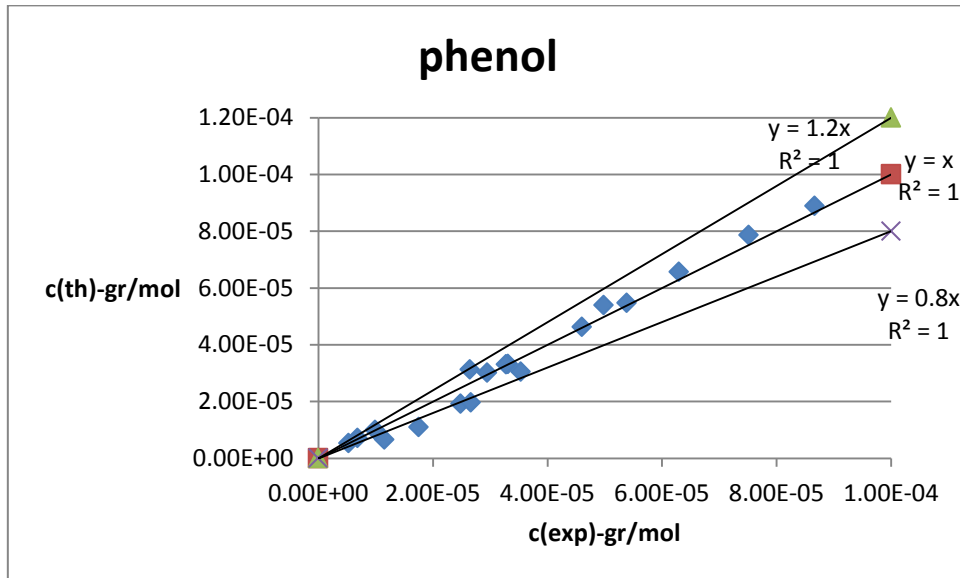
$$E_{A,B} = 126539 \text{ J/mol}$$

$$n_B = 1.593$$

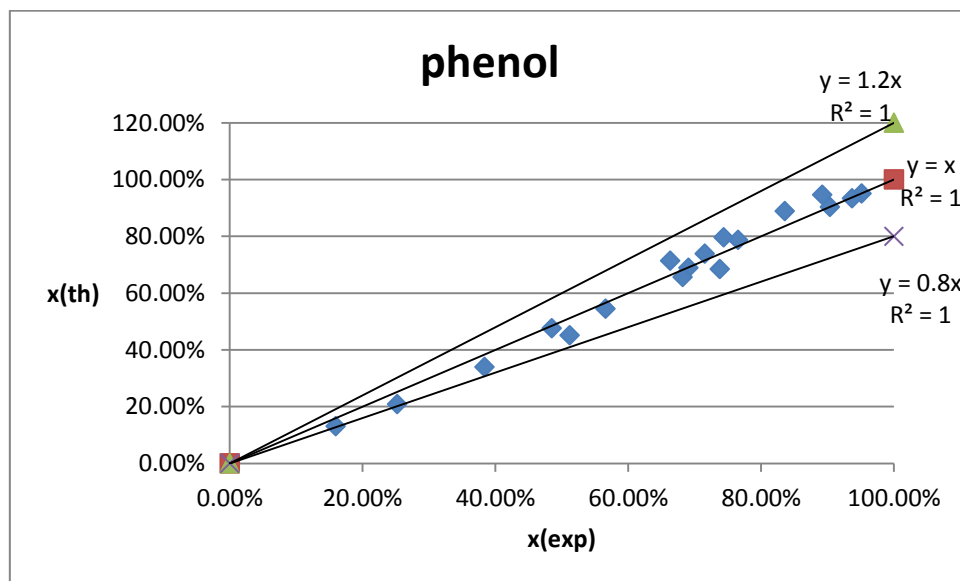
$$m_B = 0.265$$

Στα Διαγράμματα 47 και 49 γίνεται σύγκριση της υπολογιζόμενης συγκέντρωσης στην έξοδο του αντιδραστήρα $C_{\text{εξόδου}}$ με την αντίστοιχη πειραματική για κάθε συστατικό και παρουσιάζονται τα όρια απόκλισης έως και 20% μεταξύ πειραματικών

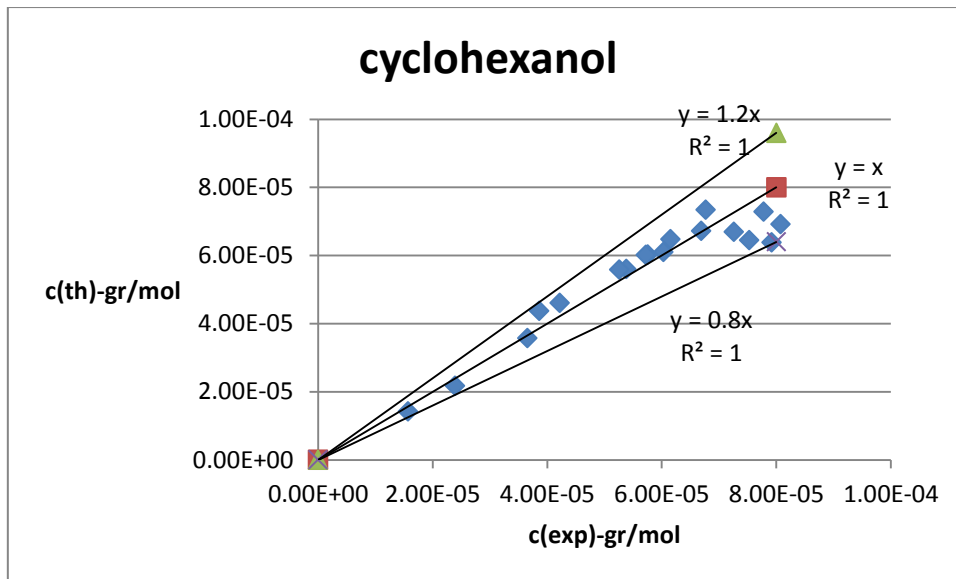
και υπολογιζόμενων τιμών συγκέντρωσης. Στα Διαγράμματα 48 και 50 γίνεται αντίστοιχη σύγκριση των υπολογιζόμενων μετατροπών και αποδόσεων με τις αντίστοιχες πειραματικές.



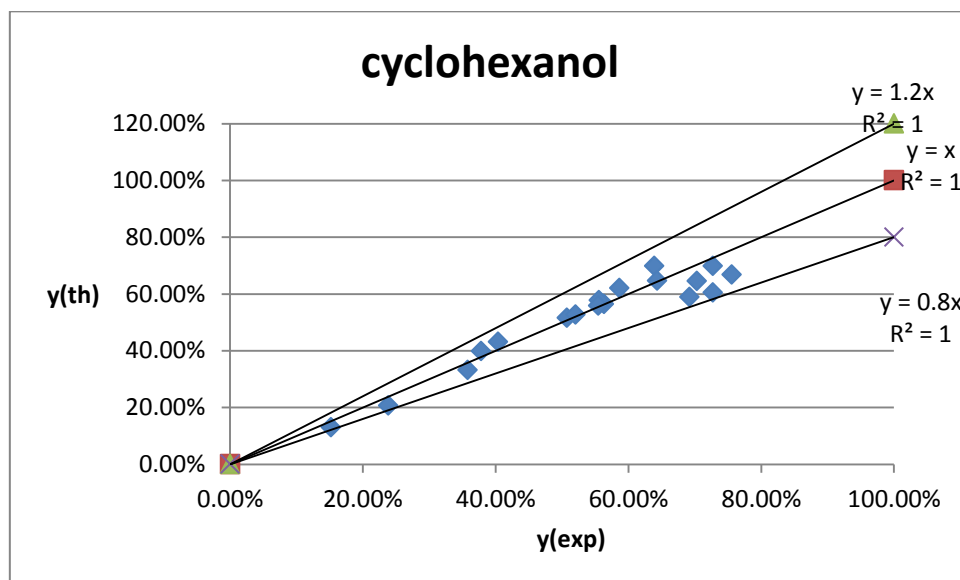
Διάγραμμα 47. Σύγκριση τιμών συγκέντρωσης φαινόλης υπολογισμένης από το μοντέλο – πειραματικής



Διάγραμμα 48. Σύγκριση τιμών μετατροπής φαινόλης υπολογισμένης από το μοντέλο - πειραματικής



Διάγραμμα 49. Σύγκριση τιμών συγκέντρωσης κυκλοεξανόλης υπολογισμένης από το μοντέλο - πειραματικής



Διάγραμμα 50. Σύγκριση τιμών απόδοσης κυκλοεξανόλης υπολογισμένης από το μοντέλο - πειραματικής

3.3 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΔΥΟ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες αποκλίσεις μεταξύ των θεωρητικών τιμών των συγκεντρώσεων που υπολογίζονται με εφαρμογή των δύο μοντέλων χρησιμοποιώντας τις παραπάνω παραμέτρους, από τις αντίστοιχες πειραματικές για τις δύο ουσίες ξεχωριστά.

Για τη φαινόλη

Πίνακας 7. Ποσοστιαίες αποκλίσεις των θεωρητικών τιμών συγκέντρωσης της φαινόλης από τις αντίστοιχες πειραματικές για τις τις δυο αναλύσεις I και II

#	ποσοστιαία απόκλιση(ανάλυση I)	ποσοστιαία απόκλιση(ανάλυση II)
1	0.01%	9.52%
2	3.60%	4.83%
3	3.79%	5.77%
4	1.76%	3.42%
5	5.67%	7.19%
6	27.65%	20.55%
7	14.12%	50.90%
8	28.30%	15.13%
9	20.23%	32.19%
10	12.55%	0.39%
11	104.32%	0.01%
12	10.21%	1.81%
13	34.04%	4.43%
14	17.32%	8.13%
15	0.08%	20.41%
16	6.95%	12.51%
17	13.79%	0.01%
18	15.73%	8.21%

Για την κυκλοεξανόλη

Πίνακας 8. Ποσοστιαίες αποκλίσεις των θεωρητικών τιμών συγκέντρωσης της κυκλοεξανόλης από τις αντίστοιχες πειραματικές για τις τις δυο αναλύσεις I και II

#	ποσοστιαία απόκλιση(ανάλυση I)	ποσοστιαία απόκλιση(ανάλυση II)
1	4.94%	9.25%
2	6.51%	1.60%
3	7.94%	13.16%
4	6.07%	14.46%
5	5.84%	7.32%
6	0.00%	0.41%
7	15.94%	11.67%
8	6.61%	5.88%
9	11.05%	4.05%
10	8.70%	0.09%
11	12.14%	16.82%
12	20.95%	6.92%
13	18.16%	14.96%
14	6.79%	3.92%
15	12.45%	1.33%
16	27.07%	5.49%
17	16.49%	8.24%
18	5.17%	0.56%

Από την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων προέκυψε πως η ανάλυση II για τάξη αντίδρασης 0.49 ως προς τη φαινόλη και 1.59 ως προς την κυκλοεξανόλη,

έδωσε λίγο καλύτερη προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, σε σύγκριση με την ανάλυση I για πρώτης τάξης κινητική.

3.4 ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΣΕ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΟΛΗΣ

Με το πέρας των πειραμάτων, ακολούθησε μια σειρά άλλων για να εξετασθεί ή ευστάθεια του μοντέλου, έχοντας τροφοδοσία κυκλοεξανόλη/ n-δωδεκάνιο με την ίδια γραμμομοριακή συγκέντρωση της φαινόλης. Η αποδραστικοποίηση των κέντρων του καταλύτη υπολογίζεται από τις ίδιες εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στις αναλύσεις I και II. Από την ανάλυση στο Aspen Plus το ποσοστό εξάτμισης δεν ξεπερνούσε το 3% και η συγκέντρωση των ουσιών εκατέρωθεν του separator της μονάδας θεωρείται σταθερή. Στους Πίνακες 9 και 10 δίνονται οι τιμές της ενεργότητας ϵ_A , οι πειραματικές συνθήκες και οι τιμές των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν από τον αεριοχρωματογράφο. Οι πίνακες αυτοί διαφοροποιούνται ως προς την υπολογιζόμενη ενεργότητα δεδομένου των διαφορετικών τάξεων κινητικής στις δυο αναλύσεις I και II.

Με βάση την ανάλυση I(κινητική πρώτης τάξης ως προς τα αντιδρώντα)

Πίνακας 9. Συνθήκες και μετρήσεις πειραμάτων κυκλοεξανόλης, με ενεργότητα υπολογισμένη με βάση την κινητική πρώτης τάξης

#	ϵ_A	T(°C)	P(bar)	Q(gr/h)	$C_{O_B}(\text{mol/gr})$	$C_B(\text{mol/gr})$	x_B
1	0.1397	145.94	30.35	5.1090	1.061E-4	1.014E-4	4.40%
2	0.1249	145.88	30.36	2.8024	1.060E-4	9.758E-05	7.94%
3	0.1181	145.85	30.33	7.9163	1.055E-4	1.032E-4	2.19%
4	0.1107	156.00	30.36	5.0840	1.044E-4	9.537E-05	8.61%
5	0.1022	155.98	30.37	2.7517	1.060E-4	9.052E-05	14.58%
6	0.0946	156.10	30.35	8.0600	1.052E-4	9.989E-05	5.01%
7	0.0873	146.10	30.36	5.2196	1.051E-4	1.021E-4	2.78%
8	0.0843	146.01	40.17	5.1542	1.066E-4	1.040E-4	2.38%
9	0.0809	145.98	40.33	2.7805	1.060E-4	1.011E-4	4.54%
10	0.0774	156.03	40.18	5.1644	1.084E-4	1.016E-4	6.17%
11	0.0752	156.03	40.19	2.7943	1.082E-4	9.653E-05	10.76%
12	0.0711	145.81	30.37	2.8252	1.078E-4	1.028E-4	4.61%

Με βάση την ανάλυση ΙΙ (κινητική τάξης διάφορης της μονάδας ως προς τα αντιδρώντα)

Πίνακας 10. Συνθήκες και μετρήσεις πειραμάτων κυκλοεξανόλης, με ενεργότητα υπολογισμένη με βάση την κινητική τάξης διάφορης της μονάδας

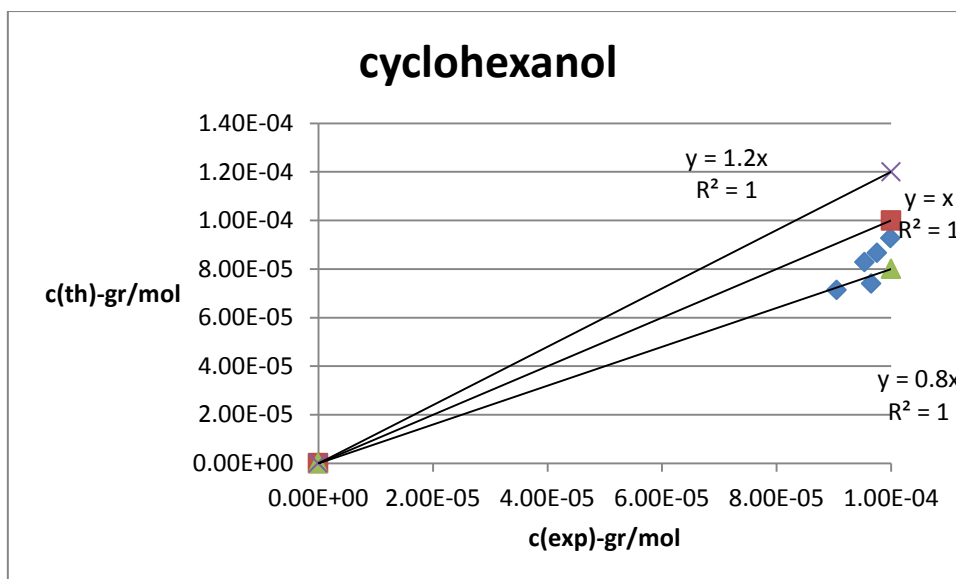
#	ϵ_A	T(°C)	P(bar)	Q(gr/h)	$C_{O_B}(\text{mol/gr})$	$C_B(\text{mol/gr})$	x_B
1	0.1634	145.94	30.35	5.1090	1.061E-4	1.013E-4	4.40%
2	0.1459	145.88	30.36	2.8024	1.060E-4	9.758E-05	7.94%
3	0.1380	145.85	30.33	7.9163	1.055E-4	1.031E-4	2.19%
4	0.1294	156.00	30.36	5.0840	1.044E-4	9.536E-05	8.61%
5	0.1194	155.98	30.37	2.7517	1.060E-4	9.051E-05	14.58%
6	0.1106	156.10	30.35	8.0600	1.052E-4	9.988E-05	5.01%
7	0.1021	146.10	30.36	5.2196	1.051E-4	1.021E-4	2.78%
8	0.0983	146.01	40.17	5.1542	1.066E-4	1.040E-4	2.38%
9	0.0943	145.98	40.33	2.7805	1.060E-4	1.011E-4	4.54%
10	0.0902	156.03	40.18	5.1644	1.084E-4	1.017E-4	6.17%
11	0.0877	156.03	40.19	2.7943	1.082E-4	9.653E-05	10.76%
12	0.0832	145.81	30.37	2.8252	1.078E-4	1.028E-4	4.61%

Τέλος, στους Πίνακες 11 και 12 και στα Διαγράμματα 51 και 52, παρουσιάζονται οι αποκλίσεις των πειραματικά μετρούμενων τιμών συγκεντρώσεως κυκλοεξανόλης $C_B(\text{mol/gr})\text{-exp}$, από τις αντίστοιχες υπολογιζόμενες ($C_B(\text{mol/gr})\text{-th}$) χρησιμοποιώντας τις κινητικές παραμέτρους της κυκλοεξανόλης που εκτιμήθηκαν για τις δύο αναλύσεις Ι και ΙΙ από τα πειραματικά δεδομένα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης.

Με βάση την ανάλυση Ι

Πίνακας 11. Αποτελέσματα εφαρμογής του μοντέλου της ανάλυσης Ι

#	$C_B(\text{mol/gr})\text{-th}$	$C_B(\text{mol/gr})\text{-exp}$	Ποσοστιαία απόκλιση
1	9.36E-05	1.01E-04	7.65%
2	8.66E-05	9.76E-05	11.24%
3	9.86E-05	1.03E-04	4.42%
4	8.28E-05	9.54E-05	13.22%
5	7.14E-05	9.05E-05	21.12%
6	9.27E-05	9.99E-05	7.19%
7	9.73E-05	1.02E-04	4.80%
8	9.65E-05	1.04E-04	7.23%
9	8.88E-05	1.01E-04	12.20%
10	8.77E-05	1.02E-04	13.77%
11	7.40E-05	9.65E-05	23.38%
12	9.62E-05	1.03E-04	6.42%

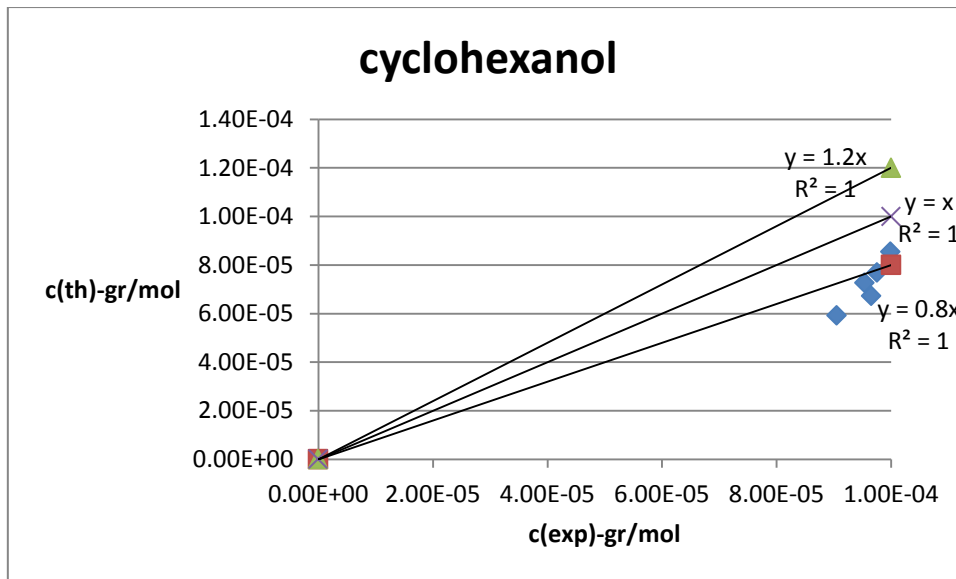


Διάγραμμα 51. Σύγκριση τιμών συγκέντρωσης κυκλοεξανόλης υπολογισμένης από το μοντέλο – πειραματικής για ανάλυση I

Με βάση την ανάλυση II

Πίνακας 12: Αποτελέσματα εφαρμογής του μοντέλου της ανάλυσης II

#	C _B (mol/gr)-th	C _B (mol/gr)-exp	Ποσοστιαία απόκλιση
1	8.64E-05	1.01E-04	14.83%
2	7.69E-05	9.76E-05	21.23%
3	9.41E-05	1.03E-04	8.77%
4	7.27E-05	9.54E-05	23.80%
5	5.93E-05	9.05E-05	34.51%
6	8.55E-05	9.99E-05	14.42%
7	9.23E-05	1.02E-04	9.66%
8	9.30E-05	1.04E-04	10.59%
9	8.39E-05	1.01E-04	17.07%
10	8.18E-05	1.02E-04	19.56%
11	6.73E-05	9.65E-05	30.32%
12	8.92E-05	1.03E-04	13.29%

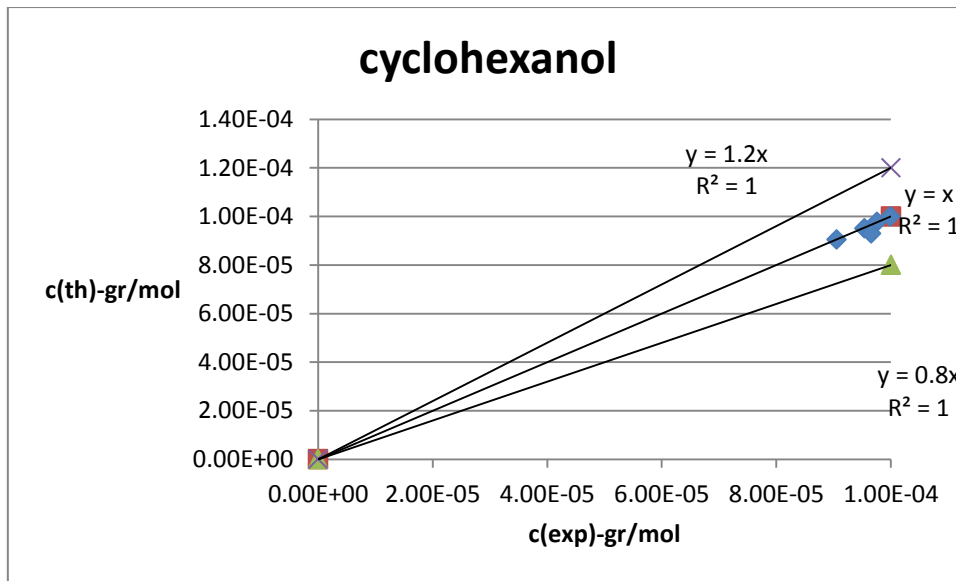


Διάγραμμα 52. Σύγκριση τιμών συγκέντρωσης κυκλοεξανόλης υπολογισμένης από το μοντέλο - πειραματικής

Συμπεραίνεται ότι η εφαρμογή του μοντέλου της ανάλυσης II δεν προβλέπει ικανοποιητικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κυκλοεξανόλης και για αυτό απορρίπτεται. Το μοντέλο της ανάλυσης I δίνει περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα με ελάττωση του προεκθετικού παράγοντα Arrhenius κατά 60% ($k_{o,B} = 1.276E+15 \text{ gr}_\Delta/(\text{h}\cdot\text{gr}_\kappa\cdot\text{atm})$). Με την τιμή αυτή προκύπτουν οι τιμές του Πίνακα 13 και του Διαγράμματος 53.

Πίνακας 13. Αποτελέσματα εφαρμογής του μοντέλου της ανάλυσης I έπειτα από τροποποίηση του προεκθετικού παράγοντα Arrhenius

#	$C_B(\text{mol/gr})\text{-th}$	$C_B(\text{mol/gr})\text{-exp}$	Ποσοστιαία απόκλιση
1	1.01E-04	1.01E-04	0.48%
2	9.78E-05	9.76E-05	0.19%
3	1.03E-04	1.03E-04	0.48%
4	9.51E-05	9.54E-05	0.27%
5	9.05E-05	9.05E-05	0.03%
6	1.00E-04	9.99E-05	0.10%
7	1.02E-04	1.02E-04	0.28%
8	1.02E-04	1.04E-04	1.54%
9	9.87E-05	1.01E-04	2.39%
10	9.96E-05	1.02E-04	2.08%
11	9.29E-05	9.65E-05	3.75%
12	1.03E-04	1.03E-04	0.18%



Διάγραμμα 53. Σύγκριση τιμών συγκέντρωσης κυκλοεξανόλης υπολογισμένης από το μοντέλο - πειραματικής

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Από τις αναλύσεις των δειγμάτων διαπιστώθηκε ότι στον καταλύτη NiMo/γ-Al₂O₃ για τις πειραματικές συνθήκες που μελετήθηκαν, η κύρια αντίδραση είναι η απευθείας αποξυγόνωση της φαινόλης προς βενζόλιο, και η απευθείας παραγωγή κυκλοεξανόλης, κυκλοεξενίου και κυκλοεξανίου (βλ. εικόνα 10)
- Από την επεξεργασία των πειραματικών μετρήσεων που αφορούν την υδρογονοεπεξεργασία της φαινόλης συμπεραίνεται ότι με εφαρμογή της ανάλυσης II (κινητική για τάξη διάφορης της μονάδας) προκύπτει μικρότερη ποσοστιαία απόκλιση των υπολογιζόμενων τιμών από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές συγκέντρωσης, σε σχέση με την ανάλυση I (κινητικής πρώτης τάξης).
- Για τις μελετούμενες πειραματικές συνθήκες, το ποσοστό εξάτμισης είναι μικρό (βλ. παράρτημα - πίνακες aspen plus)
- Η ενέργεια ενεργοποίησης αποξυγόνωσης της φαινόλης που προέκυψε από την ανάλυση I ήταν $E_{A,A} = 87778 \text{ J/mol}$ και από την ανάλυση II $E_{A,A} = 71746 \text{ J/mol}$. Αντίστοιχα για την κυκλοεξανόλη $E_{A,B} = 126163 \text{ J/mol}$ και $E_{A,B} = 126540 \text{ J/mol}$.
- Η εκλεκτικότητα σε κυκλοεξάνιο αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και με μείωση της πίεσης και του WHSV. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη.
- Στο τέλος των πειραμάτων η δραστηριότητα του καταλύτη έφτασε στο 7% της αρχικής με βάση την ανάλυση I και στο 8% με βάση την ανάλυση II.
- Τα πειράματα κυκλοεξανόλης προσαρμόζονται καλύτερα στα αποτελέσματα που προκύπτουν με εφαρμογή του μοντέλου κινητικής πρώτης τάξης.
- Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων της ανάλυσης II δεν προβλέπουν ικανοποιητικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κυκλοεξανόλης σε αντίθεση με τις τιμές από την ανάλυση I.
- Έπειτα από τροποποίηση του προεκθετικού παράγοντα Arrhenius της κυκλοεξανόλης που εκτιμήθηκε με την ανάλυση I από πειράματα υδρογονοεπεξεργασίας φαινόλης, το μοντέλο πολύ ικανοποιητική

προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα που συλέχθηκαν, από τα πειράματα που διεξήχθησαν με τροφοσία κυκλοεξανόλης-n-δωδεκανίου.

5 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στη συγκεκριμένη εργασία η μελέτη της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης έγινε σε θερμοκρασίες μεταξύ 130°C και 170°C, εύρος όπου η παραγωγή βενζολίου δεν είναι επιτρεπτή με βάση τη βιβλιογραφία. Θα ήταν ενδιαφέρον στο μέλλον να γίνει η ίδια μελέτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες με τον ίδιο καταλύτη ώστε να μελετηθεί η κινητική του βενζολίου και κατά πόσο επηρεάζονται τα αποτελέσματα που θα έδινε το μοντέλο που θα προέκυπτε, παρουσία ή απουσία της φαινόλης.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Eeva-Maija Ryymin, Maija L. Honkela, Tuula-Riitta Viljava, A. Outi I. Krause: Competitive reactions and mechanisms in the simultaneous HDO of phenol and methyl heptanoate over sulphided NiMo/Al₂O₃, *Applied Catalysis A: General* 389 (2010): 114–121
- [2] Iñaki Gandarias and Pedro Luis Arias: *Hydrotreating Catalytic Processes for Oxygen Removal in the Upgrading of Bio-Oils and Bio-Chemicals*, 2013
- [3] Carlos RM, Ba Khang D. Characterization of biomass energy projects in Southeast Asia, *Biomass and Bioenergy* (2008): 525 – 532
- [4] Bull TE. Biomass in the Energy Picture, 20 AUGUST 1999 VOL 285 SCIENCE
- [5] O. I. Senol , E.-M. Ryymin, T.-R. Viljava, A.O.I. Krause: Effect of hydrogen sulphide on the hydrodeoxygenation of aromatic and aliphatic oxygenates on sulphided catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 277 (2007): 107–112
- [6] Boonyawan Yoosuk, Dusadee Tumnantong, Pattarapan Prasassarakich: Amorphous unsupported Ni–Mo sulfide prepared by one step hydrothermal method for phenol hydrodeoxygenation, *Fuel* 91 (2012):246–252
- [7] United Nations Conference on Trade and Development: *Biofuel production technologies: status ,prospects and implications for trade and development*, 2008
- [8] Kathlene Jacobson, Kalpana C. Maheria, Ajay Kumar Dalai :Bio-oil valorization: A review,*Renewable and Sustainable Energy Reviews*,23 (2013): 91–106
- [9] S. N. Naik, P. K. Rout Malaya K. Naik, V. Goud, P. Fransham, A. K. Dalai: Fractionation of Bio-oil By Supercritical CO₂, *Catalysis and Chemical Engineering Laboratories, Department of Chemical Engineering, University of Saskatchewan, Saskatoon, SK, Canada S7N5C5*
- [10] Theodore Dickerson - Juan Soria Catalytic Fast Pyrolysis: A Review, *Energies* 6 (2013): 514-538
- [11] George W. Huber, Sara Iborra, and Avelino Corma: Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts and Engineering, *Chem. Rev.* 106, (2006) 4044-4098
- [12] <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2008/ee/b810100k>

[13] Quan Bu, Hanwu Lei, Alan H. Zacher, Lu Wang, Shoujie Ren, Jing Liang, Yi Wei, Yupeng Liu, Juming Tang, Qin Zhang, Roger Ruan: A review of catalytic hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols from biomass pyrolysis, *Bioresource Technology* 124 (2012): 470–477

[14] <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef900663a?journalCode=enfuem>

[15] Mohan D, Charles Jr. U, Pittman, Philip HS. Pyrolysis of wood/biomass: a critical review, *Energy & Fuels* 20 (2006): 848-889

[16] Xinghua Zhang, Tiejun Wang, Longlong Ma, Qi Zhang, Ting Jiang: Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst, *Bioresource Technology* 127 (2013): 306–311

[17] Mortensen, P.M: Catalytic Conversion of Bio-oil to Fuel for Transportation, Ph.D. Thesis, 2010-2013

[18] Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y.: Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research, *Energy Conversion and Management* 48 (2007): 87–92

[19] Pestman, R., Koster, R.M., Boellaard, E., van der Kraan, A.M., Ponec, V., Identification of the Active Sites in the Selective Hydrogenation of Acetic Acid to Acetaldehyde on Iron Oxide Catalysts, *JOURNAL OF CATALYSIS* 174, (1998): 142–152

[20] Rachmady, W., Vannice, M.A., Acetic Acid Reduction by H₂ over Supported Pt Catalysts: A DRIFTS and TPD/TPR Study, *Journal of Catalysis* 192 (2000), 322-334

[21] Chen, L., Zhu, Y., Zheng, H., Zhang, C., Zhang, B., Li, Y., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 351 (2011): 217– 227

[22] Procházková, D., Zámstný, P., Bejblová, M., Červený, L., Čejka, J., Hydrodeoxygenation of aldehydes catalyzed by supported palladium catalysts, *Applied Catalysis A: General* 332 (2007):56–64

[23] Modak, A., Deb, A., Patra, T., Rana, S., Maity, S., Maiti, D., A general and efficient aldehyde decarbonylation reaction by using a palladium catalyst, *Chemical Communications*, 48 (2012):4253–4255

[24] Huber, G.W., Chheda, J.N., Barrett, C.J., Dumesic, J.A., Production of Liquid Alkanes by Aqueous-Phase Processing of Biomass-Derived Carbohydrates, 2005

[25] Zhu, X., Lobban, L.L., Mallinson, R.G., Resasco, D.E., Bifunctional transalkylation and hydrodeoxygenation of anisole over a Pt/HBeta catalyst, *Journal of Catalysis* 281 (2011):21–29

- [26] Bui, V.N., Laurenti, D., Afanasiev, P., Geantet, C., Hydrodeoxygenation of guaiacol with CoMo catalysts. Part I: Promoting effect of cobalt on HDO yield and activity, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011): 239–245
- [27] Bykova, M.V., Ermakov, D.Y., Kaichev, V.V., Bulavchenko, O.A. Saraev, A.A., Lebedev, M.Y., Yakovlev, V.A., Ni-based sol–gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study, *Applied Catalysis B: Environmental* 113 – 114 (2012):296 – 307
- [28] Gevert, B.S., Otterstedt, J.E., Massoth, F.E., Kinetics of the HDO of methyl-substituted phenols, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam - Printed in The Netherlands, *Applied Catalysis*, 31 (1987):119-131
- [29] Echeandia, S., Arias, P.L., Barrio, V.L., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Synergy effect in the HDO of phenol over Ni–W catalysts supported on active carbon: Effect of tungsten precursors, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2010):1–12
- [30] Viljava, T.R., Komulainen, R.S., Krause, A.O.I., Effect of H₂S on the stability of CoMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodeoxygenation, *Catalysis Today* 60 (2000):83–92
- [31] Zhao, C., He, J., Lemonidou, A.A., Li, X., Lercher, J.A., Aqueous-phase hydrodeoxygenation of bio-derived phenols to cycloalkanes, *Journal of Catalysis* 280 (2011):8–16
- [32] Massoth, F.E., Politzer, P., Concha, M.C., Murray, J.S., Jakowski, J., Simons, J., Catalytic Hydrodeoxygenation of Methyl-Substituted Phenols: Correlations of Kinetic Parameters with Molecular Properties, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006):14283-14291
- [33] Sitthisa, S., Resasco, D., Hydrodeoxygenation of Furfural Over Supported Metal Catalysts: A Comparative Study of Cu, Pd and Ni, *Catal Lett* 141(2011) 784–791
- [34] Sitthisa, S., Pham, T., Prasomsri, T., Sooknoi, T., Mallinson, R.G., Resasco, D.E., Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd–Cu/SiO₂ catalysts, *Journal of Catalysis* 280 (2011): 17–27
- [35] Senol, O.I., Ryymin, E.M., Viljava, T.R., Krause, A.O.I., Reactions of Methyl Heptanoate Hydrodeoxygenation on Sulphided Catalysts, *Journal of Molecular Chemical* 268 (2007): 18
- [36] Edward Furimsky, Catalytic hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A: General* 199 (2000) 147–190
- [37] I. Gandarias, V.L. Barrio, J. Requies, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Guemez From biomass to fuels: Hydrotreating of oxygenated compounds, *INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY* 33 (2008) 3485 – 3488
- [38] Zhong He, Xianqin Wang: Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading, *catalysis for sustainable energy CSE*, (2013): 28–52

[39] A. Nelder and R. Mead: A simplex method for function minimization, by guest on July 27, 2014

[40] Bellos, G., Galtier, P., Papayannakos, N., Laboratory reactor for studying gaseous and liquid phase reactions. US Patent Application 20070071664, April 18, 2006.

[41] Kallinikos, L. E., Papayannakos, N. G., Operation of a miniscale string bed reactor in spiral form at hydrotreatment conditions, Ind Eng Chem Res 46 (17) (2007): 5531-5535

[42] Kallinikos, L. E., Papayannakos, N. G., Fluid dynamic characteristics of a structured bed spiral mini-reactor, Chem Eng Sci, 62(2007):5979 – 5988

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Στους Πίνακες 14 και 15 δίνονται οι πειραματικές συνθήκες των πειραμάτων και οι μετρήσεις που έγιναν στο διάστημα μελέτης της υδρογονοαποξυγόνωσης της φαινόλης και της κυκλοεξανόλης αντίστοιχα.

Πίνακας 14. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων φαινόλης

#	P(bar)	T(°C)	Liquid (gr/h)	Gas (NI/h)	G/L (NI/l)	FEED w/w phenol	Phenol conv.(%)	Cyclohexane yield(%)	Cyclohexanol yield(%)	Cyclohexene yield(%)
1	30	130	5.3	3.01	429	0.997%	77.1%	11.9%	65.2%	0.0%
2	30	130	2.8	1.60	429	0.998%	99.0%	15.5%	83.5%	0.0%
3	30	130	8.1	4.81	447	0.998%	54.3%	5.5%	48.8%	0.0%
4	30	130	8.1	1.60	149	0.999%	49.6%	3.3%	46.3%	0.0%
5	30	130	8.1	9.93	922	0.999%	56.1%	5.1%	51.0%	0.0%
6	30	130	5.3	3.01	429	0.955%	68.6%	4.0%	64.7%	0.0%
7	30	130	8.1	3.01	280	0.999%	50.8%	2.5%	48.3%	0.0%
8	30	130	8.1	4.81	447	1.023%	48.3%	2.3%	46.0%	0.0%
9	30	145	5.2	3.01	433	0.978%	95.0%	14.7%	80.0%	0.0%
10	30	145	8.1	4.81	447	0.978%	74.2%	9.8%	64.2%	0.2%
11	30	145	2.8	1.70	459	0.937%	99.9%	23.9%	75.8%	0.3%
12	30	145	5.2	3.01	434	1.006%	89.2%	13.3%	75.6%	0.3%
13	30	145	5.2	6.22	894	0.992%	88.9%	15.2%	73.4%	0.4%
14	30	145	5.2	3.01	433	1.012%	86.0%	12.8%	72.9%	0.3%
15	30	130	5.2	3.01	433	1.008%	50.5%	3.2%	47.3%	0.0%
16	20	145	5.3	3.07	433	1.008%	68.4%	11.9%	55.8%	0.7%
17	20	145	2.8	1.73	461	1.025%	95.0%	21.3%	72.8%	0.9%
18	20	145	8.2	4.82	442	1.040%	48.1%	7.6%	40.0%	0.5%
19	30	145	5.2	3.01	433	1.044%	79.3%	11.6%	67.0%	0.6%
20	40	145	8.1	4.81	444	0.987%	66.1%	7.2%	58.5%	0.4%
21	40	145	8.1	10.03	926	0.939%	67.7%	8.2%	58.9%	0.5%
22	40	145	2.8	1.70	455	0.972%	99.6%	18.5%	80.6%	0.5%
23	40	145	5.2	3.13	450	1.006%	83.6%	10.3%	72.7%	0.6%
24	30	145	5.2	3.13	450	1.005%	73.2%	10.1%	62.5%	0.6%
25	30	155	5.2	3.00	433	1.023%	93.7%	23.3%	69.2%	1.2%
26	30	155	2.8	1.70	455	0.971%	99.6%	40.9%	57.6%	1.1%
27	30	155	8.1	4.81	444	0.975%	71.5%	15.0%	55.6%	0.9%
28	30	145	5.2	3.01	433	1.020%	66.8%	9.2%	56.9%	0.6%
29	20	156	5.3	2.96	418	0.951%	76.6%	20.0%	51.5%	1.6%
30	20	156	2.9	1.69	442	0.955%	97.4%	36.5%	34.8%	1.9%
31	20	156	8.2	4.81	439	0.961%	51.2%	12.3%	37.8%	1.1%
32	30	146	5.2	2.98	429	0.942%	59.8%	8.2%	50.8%	0.7%
33	30	131	5.2	2.97	427	0.995%	31.8%	1.9%	29.9%	0.0%
34	40	156	5.1	3.01	439	0.972%	90.3%	18.7%	70.3%	1.3%
35	40	156	2.8	1.71	459	0.974%	99.6%	33.1%	65.5%	0.9%
36	40	156	7.9	4.83	458	0.971%	68.2%	11.8%	55.5%	0.9%
37	30	146	5.2	3.00	430	0.973%	56.6%	7.3%	48.6%	0.7%
38	30	146	5.2	3.00	431	0.929%	57.9%	7.6%	49.7%	0.7%
39	30	171	5.2	3.01	429	0.926%	98.9%	52.0%	44.5%	2.5%
40	30	171	2.8	1.69	447	0.949%	99.9%	85.9%	12.3%	1.7%
41	30	171	8.1	4.71	435	0.956%	81.7%	31.3%	47.9%	2.5%
42	30	146	5.2	2.99	429	0.958%	49.4%	6.1%	42.7%	0.6%
43	30	131	5.2	2.99	429	0.946%	25.2%	1.4%	23.8%	0.0%
44	30	131	8.1	4.79	445	0.970%	15.9%	0.7%	15.2%	0.0%
45	30	131	2.8	1.68	444	0.961%	37.5%	2.5%	35.0%	0.0%
46	30	146	5.2	2.99	429	0.966%	42.6%	5.1%	36.8%	0.6%
47	30	146	5.2	2.97	426	0.918%	44.7%	5.4%	38.7%	0.7%

Πίνακας 15. Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων κυκλοεξανόλης

#	P (bar)	T (°C)	liquid (gr/h)	G/L (Nl/l)	FEED %w/w cyclohexanol	cyclohexanol conv. %	cyclohexane yield %	cyclohexene yield %
1	30.4	146	5.11	439	1.063%	5.5%	4.2%	0.23%
2	30.4	146	2.80	452	1.062%	10.9%	7.3%	0.60%
3	30.3	146	7.92	455	1.057%	2.6%	2.2%	0.00%
4	30.4	156	5.08	441	1.046%	9.2%	8.2%	0.41%
5	30.4	156	2.75	457	1.062%	17.5%	14.0%	0.61%
6	30.4	156	8.06	446	1.054%	5.1%	4.7%	0.29%
7	30.4	146	5.22	430	1.053%	2.3%	2.6%	0.18%
8	40.2	146	5.15	436	1.068%	3.2%	2.4%	0.00%
9	40.3	146	2.78	454	1.062%	6.3%	4.3%	0.23%
10	40.2	156	5.16	435	1.086%	7.7%	5.8%	0.34%
11	40.2	156	2.79	456	1.084%	16.2%	10.3%	0.50%
12	30.4	146	2.83	452	1.080%	5.8%	4.3%	0.27%

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι υπολογισμοί που έγιναν για τα ποσοτά εξάτμισης των ουσιών με χρήση του Aspen Plus. Οι πίνακες είναι αριθμημένοι και αντιστοιχούν στα πειράματα των πινάκων που παρουσιάζονται στο κύριο μέρος της εργασίας. Διευκρινίζεται ότι, στις στήλες inlet δίνεται οι παροχές και οι συστάσεις των ουσιών στην είσοδο του separator, στις στήλες gas και liquid οι παροχές και οι συστάσεις στην αέρια και στην υγρή φάση αντίστοιχα και το κλάσμα gas/liquid δίνει το ποσοστό εξάτμισης των ουσιών. Η προσομοίωση έγινε θεωρώντας κάθε οργανική ουσία(πλην του διαλύτη), να δρά ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες. Το σφάλμα στους υπολογισμούς είναι αμελητέο αν ληφθεί υποψη στους υπολογισμούς και η ύπαρξη των άλλων ουσιών.

Πειράματα φαινόλης

#1

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.0058527	0.00107505	9.68E-05	0.00036036	0.00575593	0.00111214	1.65%
hydrogen	0.26843489	0.04930764	0.26830583	0.99914392	0.00012905	2.49E-05	99.95%
dodecane	5.16979451	0.94961729	0.00013311	0.00049571	5.16966139	0.99886292	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.03529487	0.00644829	4.41E-06	1.64E-05	0.03529046	0.00678	0.01%
hydrogen	0.26843489	0.04904242	0.26830461	0.99949226	0.00013027	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.16979451	0.94450929	0.00013188	0.00049129	5.16966263	0.99319497	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.01211371	0.00222255	2.67E-06	9.95E-06	0.01211103	0.00233718	0.02%
hydrogen	0.26843489	0.049251	0.26830502	0.99949514	0.00012986	2.51E-05	99.95%
dodecane	5.16979451	0.94852643	0.00013285	0.0004949	5.16966166	0.99763776	0.00%

#2

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00428283	0.00050779	7.33E-05	0.00017053	0.00420952	0.0005259	1.71%
hydrogen	0.42978722	0.05095793	0.42958777	0.99933301	0.00019945	2.49E-05	99.95%
dodecane	8.00008668	0.94853427	0.00021341	0.00049646	7.99987326	0.99944917	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.04333059	0.00511383	5.62E-06	1.31E-05	0.04332497	0.0053864	0.01%
hydrogen	0.42978722	0.0507231	0.42958613	0.99949439	0.00020108	2.50E-05	99.95%
dodecane	8.00008668	0.94416306	0.00021169	0.00049253	7.99987498	0.9945886	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.0348054	0.00411183	7.89E-06	1.84E-05	0.03479751	0.00433081	0.02%
hydrogen	0.42978722	0.05077418	0.42958486	0.99948845	0.00020235	2.52E-05	99.95%
dodecane	8.00008668	0.94511397	0.00021197	0.00049319	7.99987469	0.99564401	0.00%

#3

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00061698	0.00011362	1.02E-05	3.80E-05	0.00060678	0.00011755	1.65%
hydrogen	0.2681111	0.04937692	0.2679822	0.9994663	0.0001289	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.16115824	0.95050945	0.0001329	0.00049566	5.16102532	0.99985747	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.01239915	0.00227855	1.56E-06	5.81E-06	0.01239759	0.00239634	0.01%
hydrogen	0.2681111	0.04927001	0.2679817	0.9995004	0.0001294	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.16115824	0.94845143	0.00013239	0.00049378	5.16102585	0.99757865	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.03678403	0.00672954	7.96E-06	2.97E-05	0.03677607	0.00707513	0.02%
hydrogen	0.2681111	0.04905021	0.26797892	0.99948079	0.00013218	2.54E-05	99.95%
dodecane	5.16115824	0.94422024	0.00013124	0.00048951	5.16102699	0.99289944	0.00%

#4

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.0005157	6.13E-05	8.85E-06	2.06E-05	0.00050685	6.35E-05	1.72%
hydrogen	0.43045638	0.05117692	0.43025719	0.99948344	0.00019918	2.50E-05	99.95%
dodecane	7.98016915	0.94876176	0.00021351	0.00049599	7.97995563	0.99991153	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.01256104	0.00149124	1.64E-06	3.82E-06	0.0125594	0.00157135	0.01%
hydrogen	0.43045638	0.05110374	0.43025668	0.99950144	0.00019969	2.50E-05	99.95%
dodecane	7.98016915	0.94740501	0.00021297	0.00049474	7.97995618	0.99840366	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.06563545	0.00774344	1.47E-05	3.41E-05	0.06562075	0.00815591	0.02%
hydrogen	0.43045638	0.05078375	0.43025132	0.99947702	0.00020505	2.55E-05	99.95%
dodecane	7.98016915	0.9414728	0.00021043	0.00048883	7.97995872	0.9918186	0.00%

#5

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.01046876	0.00353449	0.00017802	0.00118007	0.01029074	0.00366084	1.70%
hydrogen	0.15067556	0.05087147	0.15060512	0.99832846	7.04E-05	2.51E-05	99.95%
dodecane	2.80074299	0.94559404	7.41E-05	0.00049145	2.80066885	0.9963141	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.01029207	0.00347504	1.34E-06	8.87E-06	0.01029074	0.00366084	0.01%
hydrogen	0.15067556	0.0508745	0.15060517	0.99949853	7.04E-05	2.50E-05	99.95%
dodecane	2.80074299	0.94565045	7.42E-05	0.0004926	2.80066876	0.99631412	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.0166926	0.00562398	3.76E-06	2.49E-05	0.01668884	0.00592343	0.02%
hydrogen	0.15067556	0.05076479	0.15060411	0.99948466	7.15E-05	2.54E-05	99.95%
dodecane	2.80074299	0.94361122	7.39E-05	0.00049041	2.80066909	0.99405121	0.00%

#6

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00694345	0.00082756	0.0001203	0.00027794	0.00682314	0.00085745	1.73%
hydrogen	0.43271027	0.05157299	0.43251193	0.99922599	0.00019834	2.49E-05	99.95%
dodecane	7.95059612	0.94759945	0.00021472	0.00049606	7.9503814	0.99911761	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.05363726	0.00635742	7.03E-06	1.62E-05	0.05363023	0.00670025	0.01%
hydrogen	0.43271027	0.05128756	0.43250998	0.99949233	0.00020029	2.50E-05	99.95%
dodecane	7.95059612	0.94235501	0.00021265	0.00049142	7.95038347	0.99327473	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00016698	1.99E-05	2.96E-06	6.84E-06	0.00016402	2.06E-05	1.77%
hydrogen	0.43271027	0.05161467	0.43251224	0.99949612	0.00019803	2.49E-05	99.95%
dodecane	7.95059612	0.9483654	0.00021508	0.00049704	7.95038104	0.99995446	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.01997235	0.00237673	4.62E-06	1.07E-05	0.01996774	0.00250518	0.02%
hydrogen	0.43271027	0.05149302	0.43251048	0.99949452	0.00019979	2.51E-05	99.95%
dodecane	7.95059612	0.94613024	0.00021412	0.00049481	7.95038198	0.99746974	0.00%

#7

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00627568	0.00115999	0.00010424	0.00038866	0.00617143	0.00120023	1.66%
hydrogen	0.2681111	0.04955753	0.26798281	0.999116	0.00012829	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.13571034	0.94928247	0.00013286	0.00049534	5.13557748	0.99877482	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.04188312	0.00769103	5.25E-06	1.96E-05	0.04187787	0.0080883	0.01%
hydrogen	0.2681111	0.0492335	0.26798133	0.99949048	0.00012977	2.51E-05	99.95%
dodecane	5.13571034	0.94307546	0.00013135	0.00048993	5.13557898	0.99188663	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.0001215	2.25E-05	2.07E-06	7.71E-06	0.00011944	2.33E-05	1.70%
hydrogen	0.2681111	0.04961397	0.2679831	0.99949559	0.000128	2.49E-05	99.95%
dodecane	5.13571034	0.95036354	0.00013317	0.0004967	5.13557716	0.99995182	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)

phenol	0.00558967	0.00103332	1.24E-06	4.64E-06	0.00558843	0.00108697	0.02%
hydrogen	0.2681111	0.04956382	0.2679826	0.9994996	0.0001285	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.13571034	0.94940285	0.00013292	0.00049575	5.13557742	0.99888804	0.00%

#8

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00528216	0.00061479	6.76E-05	0.00015607	0.00521454	0.00063914	1.28%
hydrogen	0.43328589	0.05043007	0.43301587	0.99947014	0.00027002	3.31E-05	99.94%
dodecane	8.15324691	0.94895513	0.00016194	0.00037378	8.15308497	0.99932775	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.05055283	0.00585299	4.88E-06	1.13E-05	0.05054796	0.00616145	0.01%
hydrogen	0.43328589	0.05016575	0.43301335	0.99961833	0.00027253	3.32E-05	99.94%
dodecane	8.15324691	0.94398125	0.00016045	0.00037041	8.15308645	0.99380533	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00029994	3.49E-05	3.93E-06	9.06E-06	0.00029601	3.63E-05	1.31%
hydrogen	0.43328589	0.05045933	0.43301618	0.99961664	0.00026971	3.31E-05	99.94%
dodecane	8.15324691	0.94950573	0.00016213	0.00037429	8.15308477	0.99993062	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.02720923	0.00315881	4.61E-06	1.06E-05	0.02720462	0.00332552	0.02%
hydrogen	0.43328589	0.0503017	0.43301298	0.99961729	0.0002729	3.34E-05	99.94%
dodecane	8.15324691	0.94653948	0.00016117	0.00037208	8.15308572	0.99664112	0.00%

#9

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00471934	0.00089172	6.09E-05	0.00022627	0.00465843	0.00092739	1.29%
hydrogen	0.26921736	0.05086889	0.26905099	0.99940037	0.00016637	3.31E-05	99.94%
dodecane	5.01844025	0.94823938	0.00010051	0.00037335	5.01833974	0.99903949	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.03940912	0.0073979	3.82E-06	1.42E-05	0.0394053	0.00779082	0.01%
hydrogen	0.26921736	0.05053763	0.26904906	0.99961659	0.0001683	3.33E-05	99.94%
dodecane	5.01844025	0.94206446	9.94E-05	0.0003692	5.01834088	0.9921759	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00024737	4.68E-05	3.27E-06	1.21E-05	0.00024411	4.86E-05	1.32%
hydrogen	0.26921736	0.05091191	0.26905126	0.99961377	0.0001661	3.31E-05	99.94%
dodecane	5.01844025	0.9490413	0.00010068	0.00037409	5.01833956	0.99991826	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.00830556	0.00156828	1.43E-06	5.30E-06	0.00830414	0.00165197	0.02%
hydrogen	0.26921736	0.05083444	0.26905029	0.99962168	0.00016707	3.32E-05	99.94%
dodecane	5.01844025	0.94759727	0.00010039	0.00037301	5.01833985	0.99831479	0.00%

#10

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00586864	0.00106213	0.00014243	0.00053163	0.00572621	0.00108917	2.43%
hydrogen	0.2676614	0.04844263	0.26757442	0.99872156	8.70E-05	1.65E-05	99.97%
dodecane	5.25179658	0.95049523	0.00020007	0.00074679	5.2515965	0.99889428	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.031924	0.00575064	5.91E-06	2.21E-05	0.03191809	0.00604097	0.02%
hydrogen	0.2676614	0.04821527	0.2675737	0.99923676	8.77E-05	1.66E-05	99.97%
dodecane	5.25179658	0.94603408	0.00019846	0.00074116	5.25159811	0.99394243	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00032185	5.83E-05	7.99E-06	2.98E-05	0.00031385	5.98E-05	2.48%
hydrogen	0.2676614	0.04849131	0.26757459	0.99922144	8.68E-05	1.65E-05	99.97%
dodecane	5.25179658	0.95145037	0.00020049	0.00074871	5.25159608	0.99992371	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.01641963	0.00296604	5.35E-06	2.00E-05	0.01641429	0.00311579	0.03%
hydrogen	0.2676614	0.04835031	0.26757362	0.99923542	8.78E-05	1.67E-05	99.97%
dodecane	5.25179658	0.94868365	0.00019939	0.00074462	5.25159719	0.99686755	0.00%

#11

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00573198	0.00191794	0.00014592	0.00095988	0.00558606	0.00196929	2.55%
hydrogen	1.52E-01	5.08E-02	0.15176272	9.98E-01	4.70E-05	1.66E-05	99.97%
dodecane	2.83106755	0.94728595	0.00011323	0.00074486	2.83095431	0.99801414	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	2.26E-02	0.00753161	4.40E-06	2.89E-05	0.02263197	0.00793093	0.02%
hydrogen	0.1518097	0.0505104	0.15176226	0.99923258	4.74E-05	1.66E-05	99.97%
dodecane	2.83106755	0.94195798	0.00011216	0.00073848	2.83095539	0.99205244	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00024773	8.30E-05	6.46E-06	4.25E-05	0.00024127	8.52E-05	2.61%
hydrogen	0.1518097	0.05088948	0.15176288	0.99920908	4.68E-05	1.65E-05	99.97%
dodecane	2.83106755	0.94902747	0.00011366	0.00074837	2.83095388	0.99989824	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.00141168	0.00047303	4.88E-07	3.21E-06	0.00141119	0.00049823	0.03%
hydrogen	0.1518097	0.05086964	0.15176281	0.99924892	4.69E-05	1.66E-05	99.97%
dodecane	2.83106755	0.94865732	0.00011358	0.00074786	2.83095397	0.99948521	0.00%

#12

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00563678	0.00065639	0.00014207	0.00032927	0.00549471	0.00067369	2.52%
hydrogen	0.43114172	0.05020569	0.43100694	0.99892251	0.00013477	1.65E-05	99.97%
dodecane	8.15072755	0.94913791	0.00032283	0.0007482	8.15040472	0.99930978	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.03460543	0.00401619	6.68E-06	1.55E-05	0.03459875	0.00422702	0.02%
hydrogen	0.43114172	0.0500369	0.43100614	0.99924042	0.00013557	1.66E-05	99.97%
dodecane	8.15072755	0.9459469	0.00032095	0.00074409	8.15040659	0.99575642	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.0003626	4.23E-05	9.34E-06	2.17E-05	0.00035325	4.33E-05	2.58%

hydrogen	0.43114172	0.05023655	0.4310071	0.99922895	0.00013461	1.65E-05	99.97%
dodecane	8.15072755	0.9497212	0.00032324	0.00074938	8.15040431	0.99994014	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.04154449	0.00481763	1.40E-05	3.23E-05	0.04153054	0.0050696	0.03%
hydrogen	0.43114172	0.04999664	0.43100465	0.99922502	0.00013706	1.67E-05	99.97%
dodecane	8.15072755	0.94518572	0.00032032	0.00074263	8.15040722	0.99491367	0.00%

#13

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.01117731	0.00206057	0.00018582	0.00068969	0.01099148	0.00213223	1.66%
hydrogen	0.26924435	0.04963615	0.2691156	0.99881613	0.00012874	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.1439379	0.94830327	0.00013314	0.00049417	5.14380475	0.99784279	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.03906605	0.00716512	4.91E-06	1.83E-05	0.03906113	0.0075364	0.01%
hydrogen	0.26924435	0.04938226	0.26911446	0.99949145	0.00012988	2.51E-05	99.95%
dodecane	5.1439379	0.94345261	0.00013201	0.0004903	5.14380589	0.99243854	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00055005	0.0001016	9.37E-06	3.48E-05	0.00054068	0.0001051	1.70%
hydrogen	0.26924435	0.04973359	0.26911609	0.99946867	0.00012825	2.49E-05	99.95%
dodecane	5.1439379	0.95016481	0.00013369	0.00049651	5.14380421	0.99986997	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.00332169	0.00061325	7.42E-07	2.76E-06	0.00332095	0.00064519	0.02%
hydrogen	0.26924435	0.04970814	0.26911582	0.99950118	0.00012852	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.1439379	0.9496786	0.00013356	0.00049606	5.14380434	0.99932984	0.00%

#14

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.01064732	0.00126408	0.00018322	0.00042412	0.0104641	0.00130949	1.72%
hydrogen	0.43181087	0.05126612	0.43161153	0.99908052	0.00019933	2.49E-05	99.95%
dodecane	7.98046976	0.94746979	0.00021399	0.00049535	7.98025576	0.99866555	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.0462904	0.0054726	6.04E-06	1.40E-05	0.04628436	0.00576627	0.01%
hydrogen	0.43181087	0.05105009	0.43161007	0.99949399	0.0002008	2.50E-05	99.95%
dodecane	7.98046976	0.9434773	0.00021246	0.00049202	7.98025729	0.99420871	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00065879	7.83E-05	1.16E-05	2.69E-05	0.00064718	8.11E-05	1.76%
hydrogen	0.43181087	0.05132699	0.431612	0.99947635	0.00019887	2.49E-05	99.95%
dodecane	7.98046976	0.9485947	0.00021452	0.00049678	7.98025523	0.99989399	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.02222798	0.00263536	5.10E-06	1.18E-05	0.02222288	0.00277693	0.02%
hydrogen	0.43181087	0.05119573	0.43161006	0.9994938	0.00020081	2.51E-05	99.95%
dodecane	7.98046976	0.9461689	0.00021349	0.00049438	7.98025625	0.99719798	0.00%

#15

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00923693	0.0016755	0.00022262	0.00083785	0.00901431	0.00171792	2.41%
hydrogen	0.26537693	0.04813713	0.26529006	0.99841659	8.69E-05	1.66E-05	99.97%
dodecane	5.23832146	0.95018736	0.0001981	0.00074555	5.23812336	0.99826552	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.02774377	0.00501564	5.11E-06	1.93E-05	0.02773865	0.00526755	0.02%
hydrogen	0.26537693	0.04797608	0.26528956	0.99923867	8.74E-05	1.66E-05	99.97%
dodecane	5.23832146	0.94700827	1.97E-04	0.00074207	5.23812445	0.99471586	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.0007006	0.00012728	1.73E-05	6.51E-05	0.0006833	0.00013043	2.47%
hydrogen	0.26537693	0.04821179	0.26529031	0.99918636	8.66E-05	1.65E-05	99.97%
dodecane	5.23832146	0.95166093	0.00019873	0.00074851	5.23812272	0.99985304	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.01309506	0.00237367	4.25E-06	1.60E-05	0.01309081	0.00249287	0.03%
hydrogen	0.26537693	0.04810347	0.26528956	0.99923861	8.74E-05	1.66E-05	99.97%
dodecane	5.23832146	0.94952285	0.00019789	0.00074539	5.23812356	0.99749049	0.00%

#16

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00879637	0.00102926	0.00021884	0.00051578	0.00857753	0.00105609	2.49%
hydrogen	0.42389346	0.04959985	0.42375915	0.99873696	0.0001343	1.65E-05	99.97%
dodecane	8.11357445	0.94937088	0.00031705	0.00074725	8.11325739	0.99892737	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.03147645	0.00367331	6.00E-06	1.42E-05	0.03147045	0.00386384	0.02%
hydrogen	0.42389346	0.04946857	0.42375854	0.99924153	0.00013491	1.66E-05	99.97%
dodecane	8.11357445	0.94685811	0.00031564	0.00074431	8.11325879	0.9961196	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00077049	9.02E-05	1.96E-05	4.62E-05	0.00075088	9.25E-05	2.55%
hydrogen	0.42389346	0.04964647	0.4237594	0.99920471	0.00013405	1.65E-05	99.97%
dodecane	8.11357445	0.95026328	0.00031767	0.00074905	8.11325678	0.99989094	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.03824251	0.00445939	1.27E-05	2.99E-05	0.03822982	0.00468984	0.03%
hydrogen	0.42389346	0.04942954	0.42375716	0.99922715	0.00013629	1.67E-05	99.97%
dodecane	8.11357445	0.94611106	0.00031505	0.0007429	8.11325939	0.99529344	0.00%

#17

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00842756	0.00157219	0.00010775	0.00039909	0.0083198	0.00163442	1.28%
hydrogen	0.26995487	0.05036124	0.2697864	0.99922763	0.00016847	3.31E-05	99.94%
dodecane	5.08198668	0.94806656	0.00010078	0.00037327	5.0818859	0.99833248	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.03721658	0.00690582	3.58E-06	1.33E-05	0.03721299	0.0072692	0.01%
hydrogen	0.26995487	0.05009221	0.26978483	0.99961667	0.00017004	3.32E-05	99.94%
dodecane	5.08198668	0.94300196	9.99E-05	0.00037004	5.08188681	0.99269758	0.00%

cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00055517	0.00010372	7.27E-06	2.69E-05	0.0005479	0.0001078	1.31%
hydrogen	0.26995487	0.05043531	0.26978688	0.9995985	0.00016799	3.31E-05	99.94%
dodecane	5.08198668	0.94946096	0.00010109	0.00037456	5.08188559	0.99985915	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.00476563	0.00088965	8.14E-07	3.02E-06	0.00476482	0.0009367	0.02%
hydrogen	0.26995487	0.05039567	0.26978635	0.99962296	0.00016851	3.31E-05	99.94%
dodecane	5.08198668	0.94871467	0.00010094	0.00037402	5.08188574	0.99903017	0.00%

#18

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00808284	0.0009793	0.00010806	0.0002492	0.00797477	0.00101978	1.34%
hydrogen	0.43364565	0.05253967	0.43338703	0.99937692	0.00025862	3.31E-05	99.94%
dodecane	7.81195115	0.94648102	0.00016213	0.00037387	7.81178901	0.99894714	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.04502635	0.00543099	4.55E-06	1.05E-05	0.04502181	0.0057301	0.01%
hydrogen	0.43364565	0.05230555	0.433385	0.99961842	0.00026065	3.32E-05	99.94%
dodecane	7.81195115	0.94226345	0.00016088	0.00037109	7.81179026	0.99423673	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00066533	8.07E-05	9.10E-06	2.10E-05	0.00065623	8.40E-05	1.37%
hydrogen	0.43364565	0.05258693	0.43338748	0.99960434	0.00025816	3.30E-05	99.94%
dodecane	7.81195115	0.94733238	0.00016243	0.00037466	7.81178871	0.99988296	0.00%
phenol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
phenol	0.02417833	0.00292369	4.28E-06	9.88E-06	0.02417404	0.00308491	0.02%
hydrogen	0.43364565	0.05243741	0.43338468	0.99961747	0.00026096	3.33E-05	99.94%
dodecane	7.81195115	0.94463888	0.00016156	0.00037265	7.81178957	0.99688179	0.00%

Πειράματα κυκλοεξανόλης

#1

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00191804	0.00036016	3.25E-05	0.00012072	0.00188559	0.00037289	1.69%
hydrogen	0.26881533	0.05047734	0.26868913	0.99938351	0.0001262	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.05473194	0.94916249	0.00013329	0.00049577	5.05459865	0.99960215	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.05186634	0.00964881	6.59E-06	2.45E-05	0.05185975	0.01015545	0.01%
hydrogen	0.26881533	0.0500083	0.26868702	0.99948779	0.00012831	2.51E-05	99.95%
dodecane	5.05473194	0.94034288	0.0001311	0.00048768	5.05460083	0.98981941	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.0001017	1.91E-05	1.76E-06	6.54E-06	9.99E-05	1.98E-05	1.73%
hydrogen	0.26881533	0.05049456	0.26868921	0.99949728	0.00012612	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.05473194	0.94948633	0.00013338	0.00049618	5.05459855	0.99995528	0.00%

#2

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00185111	0.00063256	3.22E-05	0.00021208	0.00181888	0.00065559	1.74%
hydrogen	0.15189515	0.05190586	0.15182585	0.99929271	6.93E-05	2.50E-05	99.95%
dodecane	2.77261165	0.94746157	7.52E-05	0.0004952	2.77253641	0.99931943	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.02736957	0.00927192	3.58E-06	2.36E-05	0.02736599	0.00977366	0.01%
hydrogen	0.15189515	0.05145715	0.15182478	0.99948863	7.04E-05	2.51E-05	99.95%
dodecane	2.77261165	0.93927092	7.41E-05	0.00048777	2.77253756	0.99020121	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00014581	4.99E-05	2.60E-06	1.71E-05	0.00014322	5.17E-05	1.78%
hydrogen	0.15189515	0.05193613	0.15182593	0.99948701	6.92E-05	2.50E-05	99.95%
dodecane	2.77261165	0.94801401	7.53E-05	0.0004959	2.77253632	0.99992338	0.00%

#3

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00154821	0.94759808	2.72E-05	0.00049631	0.00152105	0.99978091	1.75%
hydrogen	0.43159592	0.0001873	0.43140055	6.29E-05	0.00019536	0.00019415	99.95%
dodecane	7.83266187	0.05221462	0.00021422	0.99944078	7.83244764	2.49E-05	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.08180324	0.00980141	1.08E-05	2.50E-05	0.08179246	0.01033458	0.01%
hydrogen	0.43159592	0.05171252	0.43139715	0.99948716	0.00019876	2.51E-05	99.95%
dodecane	7.83266187	0.93848605	0.00021057	0.00048786	7.8324513	0.9896403	0.00%

#4

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00368568	0.00069495	6.26E-05	0.00023279	0.00362305	0.00071964	1.70%
hydrogen	0.26896193	0.05071398	0.26883619	0.99927205	0.00012574	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.03085822	0.94859106	0.00013321	0.00049514	5.03072501	0.99925537	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.04852446	0.0090728	6.20E-06	2.31E-05	0.04851826	0.00955201	0.01%
hydrogen	0.26896193	0.05028881	0.2688343	0.99948896	0.00012763	2.51E-05	99.95%
dodecane	5.03085822	0.94063838	0.00013125	0.00048797	5.03072697	0.99042285	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00018337	3.46E-05	3.19E-06	1.18E-05	0.00018018	3.58E-05	1.74%
hydrogen	0.26896193	0.0507475	0.26883635	0.99949221	0.00012558	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.03085822	0.9492179	0.00013339	0.00049594	5.03072482	0.99993922	0.00%

#5

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00345729	0.00120177	6.08E-05	0.00040273	0.00339647	0.00124604	1.76%
hydrogen	0.15094358	0.05246884	0.1508754	0.99910289	6.81E-05	2.50E-05	99.95%
dodecane	2.72242205	0.94632938	7.47E-05	0.00049437	2.7223474	0.99872896	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.02491123	0.00859518	3.31E-06	2.19E-05	0.02490792	0.00906624	0.01%
hydrogen	0.15094358	0.05208045	0.1508746	0.99948989	6.90E-05	2.51E-05	99.95%
dodecane	2.72242205	0.93932436	7.37E-05	0.00048821	2.72234835	0.99090863	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00014765	5.14E-05	2.66E-06	1.76E-05	0.00014499	5.33E-05	1.80%
hydrogen	0.15094358	0.05252927	0.1508756	0.99948664	6.80E-05	2.50E-05	99.95%
dodecane	2.72242205	0.94741934	7.48E-05	0.00049575	2.72234721	0.99992177	0.00%

#6

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00339039	0.00040316	5.83E-05	0.00013521	0.0033321	0.00041763	1.72%
hydrogen	0.43106527	0.051259	0.4308662	0.99936904	0.00019912	2.50E-05	99.95%
dodecane	7.9750971	0.94833784	0.0002137	0.00049575	7.97488336	0.9995574	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.08060415	0.00949762	1.04E-05	2.42E-05	0.08059373	0.01000458	0.01%
hydrogen	0.43106527	0.05079263	0.4308629	0.99948799	0.00020238	2.51E-05	99.95%
dodecane	7.9750971	0.93970973	0.0002103	0.00048784	7.9748868	0.9899703	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00020235	2.41E-05	3.56E-06	8.25E-06	0.00019879	2.49E-05	1.76%
hydrogen	0.43106527	0.05127844	0.4308663	0.99949554	0.00019897	2.49E-05	99.95%
dodecane	7.9750971	0.94869749	0.0002139	0.0004962	7.97488319	0.99995012	0.00%

#7

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00120747	0.00022216	2.00E-05	7.44E-05	0.00118744	0.00022986	1.66%
hydrogen	0.26908515	0.04950972	0.26895621	0.99942975	0.00012894	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.16470357	0.95026811	0.00013343	0.00049583	5.16457013	0.99974518	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.05339845	0.00973147	6.65E-06	2.47E-05	0.0533918	0.01023204	0.01%
hydrogen	0.26908515	0.04903881	0.268954	0.99948777	0.00013115	2.51E-05	99.95%
dodecane	5.16470357	0.94122971	0.00013118	0.00048752	5.16457237	0.98974282	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	7.98E-05	1.47E-05	1.35E-06	5.02E-06	7.84E-05	1.52E-05	1.69%
hydrogen	0.26908515	0.04951999	0.26895626	0.99949889	0.00012888	2.50E-05	99.95%
dodecane	5.16470357	0.95046533	0.00013349	0.00049608	5.16457008	0.99995986	0.00%

#8

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00110422	0.00020563	1.41E-05	5.23E-05	0.00109014	0.00021374	1.28%
hydrogen	0.26949798	0.05018832	0.26932941	0.99957321	0.00016856	3.31E-05	99.94%
dodecane	5.09913244	0.94960604	0.00010091	0.00037452	5.09903153	0.99975321	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.05370574	0.00990454	5.12E-06	1.90E-05	0.05370062	0.01042142	0.01%
hydrogen	0.26949798	0.04970145	0.26932646	0.99961289	0.00017151	3.33E-05	99.94%
dodecane	5.09913244	0.94039401	9.92E-05	0.0003681	5.09903326	0.98954529	0.00%

#9

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00107154	0.00036906	1.42E-05	9.36E-05	0.00105739	0.00038421	1.32%
hydrogen	0.15126827	0.05210102	0.15117693	0.99953356	9.13E-05	3.32E-05	99.94%
dodecane	2.75102462	0.94752991	5.64E-05	0.00037288	2.75096822	0.9995826	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.02816341	0.00961059	2.78E-06	1.84E-05	0.02816063	0.01013255	0.01%
hydrogen	0.15126827	0.05161935	0.15117541	0.99961478	9.29E-05	3.34E-05	99.94%
dodecane	2.75102462	0.93877005	5.55E-05	0.00036681	2.75096914	0.98983403	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	5.71E-05	1.97E-05	7.70E-07	5.09E-06	5.63E-05	2.05E-05	1.35%
hydrogen	0.15126827	0.05211923	0.15117699	0.99962172	9.13E-05	3.32E-05	99.94%
dodecane	2.75102462	0.9478611	5.64E-05	0.00037318	2.75096818	0.99994636	0.00%

#10

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00275052	0.00051118	3.50E-05	0.00012982	0.00271553	0.00053129	1.27%
hydrogen	0.26955734	0.05009748	0.2693883	0.99949607	0.00016904	3.31E-05	99.94%
dodecane	5.10834856	0.94939133	0.00010082	0.0003741	5.10824773	0.99943563	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.05256654	0.00967992	5.00E-06	1.86E-05	0.05256154	0.0101844	0.01%
hydrogen	0.26955734	0.04963791	0.26938551	0.99961333	0.00017182	3.33E-05	99.94%
dodecane	5.10834856	0.94068216	9.92E-05	0.0003681	5.10824935	0.9897823	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00015682	2.92E-05	2.04E-06	7.57E-06	0.00015478	3.03E-05	1.30%
hydrogen	0.26955734	0.05012164	0.26938846	0.9996179	0.00016888	3.31E-05	99.94%
dodecane	5.10834856	0.9498492	0.00010093	0.00037452	5.10824763	0.99993664	0.00%

#11

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.00261599	0.00089609	3.48E-05	0.00022787	0.00258121	0.00093296	1.33%
hydrogen	0.15264075	0.05228648	0.1525492	0.9993984	9.15E-05	3.31E-05	99.94%
dodecane	2.76405903	0.94681742	5.70E-05	0.00037372	2.76400198	0.99903395	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.02698924	0.00916851	2.69E-06	1.76E-05	0.02698655	0.00966884	0.01%

hydrogen	0.15264075	0.05185355	0.15254785	0.99961397	9.29E-05	3.33E-05	99.94%
dodecane	2.76405903	0.93897793	5.62E-05	0.00036839	2.76400281	0.99029787	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	0.00012693	4.35E-05	1.73E-06	1.13E-05	0.00012521	4.53E-05	1.36%
hydrogen	0.15264075	0.0523311	0.15254936	0.99961421	9.14E-05	3.31E-05	99.94%
dodecane	2.76405903	0.94762538	5.71E-05	0.00037447	2.76400188	0.99992164	0.00%

#12

cyclohexane	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexane	0.001119	0.00037947	1.95E-05	0.00012724	0.00109953	0.00039327	1.74%
hydrogen	0.15297892	0.05187795	0.1529091	0.99937731	6.98E-05	2.50E-05	99.95%
dodecane	2.79472572	0.94774258	7.58E-05	0.00049545	2.79464992	0.99958175	0.00%
cyclohexanol	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexanol	0.0290922	0.00977298	3.80E-06	2.49E-05	0.02908839	0.01030111	0.01%
hydrogen	0.15297892	0.05139044	0.15290792	0.99948787	7.10E-05	2.51E-05	99.95%
dodecane	2.79472572	0.93883656	7.45E-05	0.00048727	2.79465117	0.98967374	0.00%
cyclohexene	inlet(gr/h)	inlet(gr/gr)	gas(gr/h)	gas(gr/gr)	liquid(gr/h)	liquid(gr/gr)	gas(gr/h)/inlet(gr/h)
cyclohexene	6.84E-05	2.32E-05	1.22E-06	7.96E-06	6.72E-05	2.41E-05	1.78%
hydrogen	0.15297892	0.05189643	0.15290915	0.99949617	6.98E-05	2.50E-05	99.95%
dodecane	2.79472572	0.94808034	7.59E-05	0.00049587	2.79464986	0.99995098	0.00%

!(4)m1:taxi antidrasis ws pros to ydrogono

a=1.0

b=0.5

c=2.0

e10=0.01

e11=(e10/m·sqrt(2.))·(sqrt(float(m+1))-1)

e12=(e10/m·sqrt(2.))·(sqrt(float(m+1))+(m-1))

!!!!!! arxiko dianysma parametrwn

xx(1,:)=(/2.299091E+11,87563.28436,3.1808E+15,124547.5364/)

do ef1=1,m

do ef2=1,m

if (ef1==ef2) then

wmega(ef1,ef2)=e11

else

wmega(ef1,ef2)=e12

endif

enddo

enddo

do ef3=1,m

xx(ef3+1,1:m)=xx(1,1:m)+wmega(ef3,1:m)·xx(1,1:m)

enddo

mo=0

mk=0.25

h=(mk-mo)/n

50 max0=max

do ef3=1,m+1

xxn(1)=xx(ef3,1)

xxn(2)=xx(ef3,2)

xxn(3)=xx(ef3,3)

xxn(4)=xx(ef3,4)

do i=1,pl

cfain(i)=co(i)

clx(i)=0

do j=1,n

do while(mo<=mk)

k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k1x2=h·f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k2x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k2x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),clx+k1x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k3x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k3x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),clx+k2x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k4x1=h·f1(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k4x2=h·f2(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,clx+k3x2,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

cfain(i)=cfain(i)+(1/6.0)·(k1x1+2·k2x1+2·k3x1+k4x1)

clx(i)=clx(i)+(1/6.0)·(k1x2+2·k2x2+2·k3x2+k4x2)

```

mo=mo+h
enddo
enddo
fnew(i)=abs(cfain(i)-cph(i))/cph(i)+abs(clx(i)-chx(i))/chx(i)
sum=sum+fnew(i)
mo=0
enddo
athr(ef3)=sum
sum=0
enddo

max=athr(1)
min=athr(1)

do i=2,m+1
if(athr(i)>max)max=athr(i)
if(athr(i)<min)min=athr(i)
enddo

do i=1,m+1
if(max==athr(i))then
k=i
endif
if(min==athr(i))then
l=i
endif

```

enddo

do i=1,m

xxl(i)=xx(l,i)

xxh(i)=xx(k,i)

enddo

do j=1,m

do i=1,m+1

sum=sum+xx(i,j)

enddo

xx0(j)=(sum-xx(k,j))/m

sum=0

enddo

do i=1,m

xxr(i)=(1+a)·xx0(i)-a·xxh(i)

enddo

do i=1,pl

cfain(i)=co(i)

clx(i)=0

do j=1,n

do while(mo<=mk)

k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)

```

k1x2=h*f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
k2x1=h*f1(mo+h/2,cfain+k1x1*(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
k2x2=h*f2(mo+h/2,cfain+k1x1*(1/2.0),clx+k1x2*(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
k3x1=h*f1(mo+h/2,cfain+k2x1*(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
k3x2=h*f2(mo+h/2,cfain+k2x1*(1/2.0),clx+k2x2*(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
k4x1=h*f1(mo+(j+1)*h,cfain+k3x1,e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
k4x2=h*f2(mo+(j+1)*h,cfain+k3x1,clx+k3x2,e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)

cfain(i)=cfain(i)+(1/6.0)*(k1x1+2*k2x1+2*k3x1+k4x1)
clx(i)=clx(i)+(1/6.0)*(k1x2+2*k2x2+2*k3x2+k4x2)

mo=mo+h
enddo
enddo
fnew(i)=abs(cfain(i)-cph(i))/cph(i)+abs(clx(i)-chx(i))/chx(i)
mo=0

enddo

rmsr=0

do i=1,pl
rmsr=rmsr+fnew(i)
enddo

do i=1,m
do j=i+1,m+1

```

```
if(athr(i)>athr(j))then
```

```
tt=athr(i)
```

```
athr(i)=athr(j)
```

```
athr(j)=tt
```

```
endif
```

```
enddo
```

```
enddo
```

```
iter=iter+1
```

```
write(·,·)iter,max
```

```
do while(abs(max-max0)>=1e-8)
```

```
    if(rmsr<min)then
```

```
        do i=1,m
```

```
            xxe(i)=c·xxr(i)+(1-c)·xx0(i)
```

```
        enddo
```

```
        do i=1,pl
```

```
            cfain(i)=co(i)
```

```
            clx(i)=0
```

```
            do j=1,n
```

```
                do while(mo<=mk)
```

```
                    k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)
```

```
                k1x2=h·f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)
```

```
                k2x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)
```


$k_{2x2} = h \cdot f_2(\text{mo} + h/2, \text{cfain} + k_{1x1} \cdot (1/2.0), \text{clx} + k_{1x2} \cdot (1/2.0), e1, q, t, p, i, \text{pl}, \text{xxe}, m)$

$k_{3x1} = h \cdot f_1(\text{mo} + h/2, \text{cfain} + k_{2x1} \cdot (1/2.0), e1, q, t, p, i, \text{pl}, \text{xxe}, m)$

$k_{3x2} = h \cdot f_2(\text{mo} + h/2, \text{cfain} + k_{2x1} \cdot (1/2.0), \text{clx} + k_{2x2} \cdot (1/2.0), e1, q, t, p, i, \text{pl}, \text{xxe}, m)$

$k_{4x1} = h \cdot f_1(\text{mo} + (j+1) \cdot h, \text{cfain} + k_{3x1}, e1, q, t, p, i, \text{pl}, \text{xxe}, m)$

$k_{4x2} = h \cdot f_2(\text{mo} + (j+1) \cdot h, \text{cfain} + k_{3x1}, \text{clx} + k_{3x2}, e1, q, t, p, i, \text{pl}, \text{xxe}, m)$

$\text{cfain}(i) = \text{cfain}(i) + (1/6.0) \cdot (k_{1x1} + 2 \cdot k_{2x1} + 2 \cdot k_{3x1} + k_{4x1})$

$\text{clx}(i) = \text{clx}(i) + (1/6.0) \cdot (k_{1x2} + 2 \cdot k_{2x2} + 2 \cdot k_{3x2} + k_{4x2})$

$\text{mo} = \text{mo} + h$

enddo

enddo

$\text{fnew}(i) = \text{abs}(\text{cfain}(i) - \text{cph}(i)) / \text{cph}(i) + \text{abs}(\text{clx}(i) - \text{chx}(i)) / \text{chx}(i)$

$\text{mo} = 0$

enddo

$\text{rmse} = 0$

do $i = 1, \text{pl}$

$\text{rmse} = \text{rmse} + \text{fnew}(i)$

enddo

if ($\text{rmse} < \text{min}$) then

do $i = 1, m$

$\text{xxh}(i) = \text{xxe}(i)$

$\text{xx}(k, i) = \text{xxh}(i)$

enddo

```

        goto 50
    else
        do i=1,m
            xxh(i)=xxr(i)
        xx(k,i)=xxh(i)
        enddo

        goto 50
    endif
else
    if(rmsr>athr(m))then
        if(rmsr>=max)then
            do i=1,m
                xxc(i)=b·xxh(i)+(1-b)·xx0(i)
            enddo
        else

            do i=1,m
                xxh(i)=xxr(i)
                xxc(i)=b·xxh(i)+(1-b)·xx0(i)
            enddo
        endif

        do i=1,pl
            cfain(i)=co(i)
            clx(i)=0
            do j=1,n

```

do while($mo \leq mk$)

$k_{1x1} = h \cdot f_1(mo, cfain, e_1, q, t, p, i, pl, xxc, m)$

$k_{1x2} = h \cdot f_2(mo, cfain, clx, e_1, q, t, p, i, pl, xxc, m)$

$k_{2x1} = h \cdot f_1(mo + h/2, cfain + k_{1x1} \cdot (1/2.0), e_1, q, t, p, i, pl, xxc, m)$

$k_{2x2} = h \cdot f_2(mo + h/2, cfain + k_{1x1} \cdot (1/2.0), clx + k_{1x2} \cdot (1/2.0), e_1, q, t, p, i, pl, xxc, m)$

$k_{3x1} = h \cdot f_1(mo + h/2, cfain + k_{2x1} \cdot (1/2.0), e_1, q, t, p, i, pl, xxc, m)$

$k_{3x2} = h \cdot f_2(mo + h/2, cfain + k_{2x1} \cdot (1/2.0), clx + k_{2x2} \cdot (1/2.0), e_1, q, t, p, i, pl, xxc, m)$

$k_{4x1} = h \cdot f_1(mo + (j+1) \cdot h, cfain + k_{3x1}, e_1, q, t, p, i, pl, xxc, m)$

$k_{4x2} = h \cdot f_2(mo + (j+1) \cdot h, cfain + k_{3x1}, clx + k_{3x2}, e_1, q, t, p, i, pl, xxc, m)$

$cfain(i) = cfain(i) + (1/6.0) \cdot (k_{1x1} + 2 \cdot k_{2x1} + 2 \cdot k_{3x1} + k_{4x1})$

$clx(i) = clx(i) + (1/6.0) \cdot (k_{1x2} + 2 \cdot k_{2x2} + 2 \cdot k_{3x2} + k_{4x2})$

$mo = mo + h$

enddo

enddo

$fnew(i) = \frac{\text{abs}(cfain(i) - cph(i))}{cph(i)} + \frac{\text{abs}(clx(i) - chx(i))}{chx(i)}$

$mo = 0$

enddo

$rmsc = 0$

do $i = 1, pl$

$rmsc = rmsc + fnew(i)$

enddo

if($rmsc > \max$) then

```

do i=1,m+1
    do j=1,m
        xx(i,j)=(xx(i,j)+xxl(j))/2
    enddo
enddo
else
do i=1,m
    xxh(i)=xxc(i)
    xx(k,i)=xxh(i)
enddo
endif
goto 50
else
do i=1,m
    xxh(i)=xxr(i)
    xx(k,i)=xxh(i)
enddo
goto 50
endif
endif
enddo

write(·,·)
write(·,·)"telikes apokliseis"
write(·,·)

do i=1,pl

```

cfain(i)=co(i)

clx(i)=0

do j=1,n

do while(mo<=mk)

k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

k1x2=h·f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

k2x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

k2x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),clx+k1x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

k3x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

k3x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),clx+k2x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

k4x1=h·f1(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

k4x2=h·f2(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,clx+k3x2,e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

cfain(i)=cfain(i)+(1/6.0)·(k1x1+2·k2x1+2·k3x1+k4x1)

clx(i)=clx(i)+(1/6.0)·(k1x2+2·k2x2+2·k3x2+k4x2)

mo=mo+h

enddo

```

enddo
write(·,·)i,abs(cfain(i)-cph(i))·100/cph(i),abs(clx(i)-chx(i))·100/chx(i)
write(1,·)i,clx(i),chx(i),cfain(i),cph(i)
mo=0

enddo
write(·,·)
write(·,·)(xxh(i),i=1,m)

end

```

!!!!!! isozygio mazas fainolis

```

real function f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)
implicit none
integer,intent(in)::i,pl,m
real,intent(in)::mo
real,dimension(pl),intent(in)::cfain,e1,q,t,p
real,dimension(m),intent(in)::xxn

f1=-e1(i)·xxn(1)·exp(-xxn(2)/(8.314·t(i))·(cfain(i))·(p(i))/q(i)

endfunction f1

```

!!!!!! isozygio mazas kykloexalolis

```

real function f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

```

implicit none

integer,intent(in)::i,pl,m

real,intent(in)::mo

real,dimension(pl),intent(in)::cfain,q,t,p,e1,clx

real,dimension(m),intent(in)::xxn

f2=e1(i)*xxn(1)*exp(-xxn(2)/(8.314*t(i)))*(cfain(i))*(p(i))/q(i)&
&-e1(i)*xxn(3)*exp(-xxn(4)/(8.314*t(i)))*(clx(i))*(p(i))/q(i)

endfunction f2

!!!!!! apodrastikopoihsi katalyti gia ti fainoli

subroutine deactivation1(e1,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::e1

e1(1)=0.967775381

e1(2)=0.897618128

e1(3)=0.162487205

e1(4)=0.156647005

e1(5)=0.150623959

e1(6)=0.680372581

e1(7)=0.618678861

e1(8)=0.442784917

e1(9)=0.389024525

e1(10)=0.524853684

e1(11)=0.500313403

e1(12)=0.480892666

e1(13)=0.355439536

e1(14)=0.324309852

e1(15)=0.296874411

e1(16)=0.2714511

e1(17)=0.240949801

e1(18)=0.21975593

endsubroutine

!!!!!! ygri paroxi trofodosias

subroutine paroxes(q,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::q

q(1)=5.221852614

q(2)=8.080731675

q(3)=5.2104395

q(4)=8.058362491

q(5)=2.82792612

q(6)=8.029146719

q(7)=5.187876973

q(8)=8.234530807

q(9)=5.06946418

q(10)=5.305264371

q(11)=2.860386074

q(12)=8.231763602

q(13)=5.197109931

q(14)=8.059062864

q(15)=5.28863055

q(16)=8.192279771

q(17)=5.131857576

q(18)=7.888512524

endsubroutine

!!!!!! thermokrasia antidrastira

subroutine thermokrasies(t,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::t

t(1)=403.9815789

t(2)=404.0214286

t(3)=404.5045455

t(4)=404.3666667

t(5)=404.3833333

t(6)=418.94

t(7)=418.9583333

t(8)=418.95

t(9)=418.9875

t(10)=418.95
t(11)=418.9214286
t(12)=418.9416667
t(13)=429.0807692
t(14)=429
t(15)=428.9857143
t(16)=428.9785714
t(17)=428.7916667
t(18)=428.875

endsubroutine

!!!!!! piesi antidrastra

subroutine pieseis(p,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::p

p(1)=30.3

p(2)=30.29595238

p(3)=30.37363636

p(4)=30.35708333

p(5)=30.38083333

p(6)=30.2965

p(7)=30.31666667

p(8)=40.20772727

p(9)=40.228125
p(10)=20.11958333
p(11)=20.1275
p(12)=20.1025
p(13)=30.32230769
p(14)=30.30791667
p(15)=20.12142857
p(16)=20.10892857
p(17)=40.17208333
p(18)=40.16375

endsubroutine

!!!!!! sygkentrosi fainolis stin eisodo

subroutine cinitial(co,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::co

co(1)=0.000105932

co(2)=0.000106045

co(3)=0.000100501

co(4)=0.000103107

co(5)=0.00010214

co(6)=0.000103955

co(7)=0.000106848

```
co(8)=0.000104889
co(9)=0.000106949
co(10)=0.00010709
co(11)=0.000108914
co(12)=0.000104604
co(13)=0.000108714
co(14)=0.000103625
co(15)=0.000101081
co(16)=0.000102085
co(17)=0.000103261
co(18)=0.000103129
endsubroutine
```

!!!!!! sygkentrosi fainolis stin exodo

```
subroutine cphenolis(cph,pl)
implicit none
integer,intent(in)::pl
real,dimension(pl),intent(inout)::cph
```

```
cph(1)=2.48345E-05
cph(2)=4.60186E-05
cph(3)=7.51794E-05
cph(4)=8.66637E-05
cph(5)=6.29416E-05
cph(6)=2.66198E-05
cph(7)=1.155E-05
```

cph(8)=3.53365E-05
cph(9)=1.75536E-05
cph(10)=3.31079E-05
cph(11)=5.29408E-06
cph(12)=5.3869E-05
cph(13)=6.85569E-06
cph(14)=2.95072E-05
cph(15)=2.64888E-05
cph(16)=4.98336E-05
cph(17)=9.95323E-06
cph(18)=3.27799E-05

endsubroutine

!!!!!! sygkentrosi kykloexanolis stin exodo

subroutine ccyclohexanolis(chx,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::chx

chx(1)=6.76917E-05

chx(2)=5.37777E-05

chx(3)=2.39251E-05

chx(4)=1.56885E-05

chx(5)=3.655E-05

chx(6)=6.68954E-05

chx(7)=8.07538E-05

chx(8)=6.1516E-05
chx(9)=7.77838E-05
chx(10)=6.03132E-05
chx(11)=7.91827E-05
chx(12)=4.22027E-05
chx(13)=7.52436E-05
chx(14)=5.75706E-05
chx(15)=5.25914E-05
chx(16)=3.85767E-05
chx(17)=7.25758E-05
chx(18)=5.7209E-05

endsubroutine

Κώδικας fortran για την ανάλυση II

program demo

implicit none

real::mk,f1,h,mo,k1x1,k2x1,k3x1,k4x1,el0,el1,el2,max,a,b,c,min,rmsr,rmse,rmsc,sum,
f2,k1x2,k2x2,k3x2,k4x2,max0,tt

integer::n,i,pl,j,m,ef1,ef2,ef3,k,l,iter

real,dimension(:),allocatable::e1,q,t,p,co,cph,cfain,athr,xxh,xx0,xxr,xxl,xxn,fnew,xxe,
xxc,clx,chx

real,dimension(:,:),allocatable::womega,xx

pl=18

n=10000

m=8


```
e12=(e10/m*sqrt(2.))*sqrt(float(m+1))+(m-1))
```

```
!!!!!! arxiko dianysma parametrwn
```

```
xx(1,:)=(/38242166.15,73411.09119,0.65,1.3,1.19139E+19,130711.592,1.5,0.5/)
```

```
do ef1=1,m
```

```
do ef2=1,m
```

```
if (ef1==ef2) then
```

```
wmega(ef1,ef2)=e11
```

```
else
```

```
wmega(ef1,ef2)=e12
```

```
endif
```

```
enddo
```

```
enddo
```

```
do ef3=1,m
```

```
xx(ef3+1,1:m)=xx(1,1:m)+wmega(ef3,1:m)*xx(1,1:m)
```

```
enddo
```

```
mo=0
```

```
mk=0.25
```

```
h=(mk-mo)/n
```



```

50 max0=max
do ef3=1,m+1
xxn(1)=xx(ef3,1)
xxn(2)=xx(ef3,2)
xxn(3)=xx(ef3,3)
xxn(4)=xx(ef3,4)

xxn(5)=xx(ef3,5)
xxn(6)=xx(ef3,6)
xxn(7)=xx(ef3,7)
xxn(8)=xx(ef3,8)

do i=1,pl

cfain(i)=co(i)
clx(i)=0

do j=1,n
do while(mo<=mk)

k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)
k1x2=h·f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k2x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)
k2x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),clx+k1x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

k3x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

```

$k_{3x2}=h \cdot f_2(mo+h/2, cfain+k_{2x1} \cdot (1/2.0), clx+k_{2x2} \cdot (1/2.0), e1, q, t, p, i, pl, xxn, m)$

$k_{4x1}=h \cdot f_1(mo+(j+1) \cdot h, cfain+k_{3x1}, e1, q, t, p, i, pl, xxn, m)$

$k_{4x2}=h \cdot f_2(mo+(j+1) \cdot h, cfain+k_{3x1}, clx+k_{3x2}, e1, q, t, p, i, pl, xxn, m)$

$cfain(i)=cfain(i)+(1/6.0) \cdot (k_{1x1}+2 \cdot k_{2x1}+2 \cdot k_{3x1}+k_{4x1})$

$clx(i)=clx(i)+(1/6.0) \cdot (k_{1x2}+2 \cdot k_{2x2}+2 \cdot k_{3x2}+k_{4x2})$

$mo=mo+h$

enddo

enddo

$fnew(i)=abs(cfain(i)-cph(i))/cph(i)+abs(clx(i)-chx(i))/chx(i)$

$sum=sum+fnew(i)$

$mo=0$

enddo

$athr(ef3)=sum$

$sum=0$

enddo

$max=athr(1)$

$min=athr(1)$

do $i=2, m+1$

```
if(athr(i)>max)max=athr(i)
```

```
if(athr(i)<min)min=athr(i)
```

```
enddo
```

```
do i=1,m+1
```

```
if(max==athr(i))then
```

```
k=i
```

```
endif
```

```
if(min==athr(i))then
```

```
l=i
```

```
endif
```

```
enddo
```

```
do i=1,m
```

```
xxl(i)=xx(l,i)
```

```
xxh(i)=xx(k,i)
```

```
enddo
```

```
do j=1,m
```

```
do i=1,m+1
```

```
sum=sum+xx(i,j)
```

```
enddo
```

```
xx0(j)=(sum-xx(k,j))/m
```

```
sum=0
```

```
enddo
```

```
do i=1,m
```

```

        xxx(i)=(1+a)·xx0(i)-a·xxh(i)

    enddo

do i=1,pl

    cfain(i)=co(i)

    clx(i)=0

do j=1,n
do while(mo<=mk)

    k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
    k1x2=h·f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)

    k2x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
    k2x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),clx+k1x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)

    k3x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
    k3x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),clx+k2x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)

    k4x1=h·f1(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)
    k4x2=h·f2(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,clx+k3x2,e1,q,t,p,i,pl,xxr,m)

    cfain(i)=cfain(i)+(1/6.0)·(k1x1+2·k2x1+2·k3x1+k4x1)
    clx(i)=clx(i)+(1/6.0)·(k1x2+2·k2x2+2·k3x2+k4x2)

    mo=mo+h

```

```
enddo
```

```
enddo
```

```
fnew(i)=abs(cfain(i)-cph(i))/cph(i)+abs(clx(i)-chx(i))/chx(i)
```

```
mo=0
```

```
enddo
```

```
rmsr=0
```

```
do i=1,pl
```

```
rmsr=rmsr+fnew(i)
```

```
enddo
```

```
do i=1,m
```

```
do j=i+1,m+1
```

```
if(athr(i)>athr(j))then
```

```
tt=athr(i)
```

```
athr(i)=athr(j)
```

```
athr(j)=tt
```

```
endif
```

```
enddo
```

```
enddo
```

```
iter=iter+1
```

```
write(·,·)iter,max
```

```

do while(abs(max-max0)>=1e-8)
    if(rmsr<min)then
        do i=1,m
            xxe(i)=c·xxr(i)+(1-c)·xx0(i)
        enddo

        do i=1,pl
            cfain(i)=co(i)
            clx(i)=0
            do j=1,n
                do while(mo<=mk)
                    k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)

                    k1x2=h·f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)

                    k2x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)

                    k2x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),clx+k1x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)

                    k3x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)

                    k3x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),clx+k2x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)

                    k4x1=h·f1(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)

                    k4x2=h·f2(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,clx+k3x2,e1,q,t,p,i,pl,xxe,m)

                    cfain(i)=cfain(i)+(1/6.0)·(k1x1+2·k2x1+2·k3x1+k4x1)
                    clx(i)=clx(i)+(1/6.0)·(k1x2+2·k2x2+2·k3x2+k4x2)

                    mo=mo+h

```

```

                                enddo
                                enddo
                                fnew(i)=abs(cfain(i)-cph(i))/cph(i)+abs(clx(i)-chx(i))/chx(i)
                                mo=0
                                enddo
                                rmse=0
                                do i=1,pl
                                    rmse=rmse+fnew(i)
                                enddo
                                if(rmse<min)then
                                    do i=1,m
                                        xxh(i)=xxe(i)
                                        xx(k,i)=xxh(i)
                                    enddo
                                    goto 50
                                else
                                    do i=1,m
                                        xxh(i)=xxr(i)
                                    enddo
                                    xx(k,i)=xxh(i)
                                    enddo
                                    goto 50
                                endif
                                else
                                    if(rmsr>athr(m))then
                                        if(rmsr>=max)then

```

```

do i=1,m
    xxc(i)=b·xxh(i)+(1-b)·xx0(i)
enddo
else
do i=1,m
    xxh(i)=xxr(i)
    xxc(i)=b·xxh(i)+(1-b)·xx0(i)
enddo
endif
do i=1,pl
    cfain(i)=co(i)
    clx(i)=0
do j=1,n
do while(mo<=mk)
k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxc,m)
k1x2=h·f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxc,m)
k2x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxc,m)
k2x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),clx+k1x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxc,m)
k3x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxc,m)
k3x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),clx+k2x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxc,m)
k4x1=h·f1(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,e1,q,t,p,i,pl,xxc,m)
k4x2=h·f2(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,clx+k3x2,e1,q,t,p,i,pl,xxc,m)
cfain(i)=cfain(i)+(1/6.0)·(k1x1+2·k2x1+2·k3x1+k4x1)

```


$clx(i)=clx(i)+(1/6.0)\cdot(k1x2+2\cdot k2x2+2\cdot k3x2+k4x2)$

mo=mo+h

enddo

enddo

$fnew(i)=abs(cfain(i)-cph(i))/cph(i)+abs(clx(i)-chx(i))/chx(i)$

mo=0

enddo

rmsc=0

do i=1,pl

rmsc=rmsc+fnew(i)

enddo

if(rmsc>max)then

do i=1,m+1

do j=1,m

$xx(i,j)=(xx(i,j)+xxl(j))/2$

enddo

enddo

else

do i=1,m

$xxh(i)=xxc(i)$

$xx(k,i)=xxh(i)$

enddo

endif

goto 50

else

do i=1,m

```

                                xxh(i)=xxr(i)
                                xx(k,i)=xxh(i)
                                enddo
                                goto 50
                                endif
                                endif
                                enddo

                                write(·,·)
                                write(·,·)"telikes apokliseis"
                                write(·,·)

                                do i=1,pl
                                cfain(i)=co(i)
                                clx(i)=0

                                do j=1,n
                                do while(mo<=mk)
                                k1x1=h·f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)
                                k1x2=h·f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)
                                k2x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)
                                k2x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k1x1·(1/2.0),clx+k1x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)
                                k3x1=h·f1(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)
                                k3x2=h·f2(mo+h/2,cfain+k2x1·(1/2.0),clx+k2x2·(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)
                                k4x1=h·f1(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)
                                k4x2=h·f2(mo+(j+1)·h,cfain+k3x1,clx+k3x2,e1,q,t,p,i,pl,xxh,m)

```

```

cfain(i)=cfain(i)+(1/6.0)·(k1x1+2·k2x1+2·k3x1+k4x1)
clx(i)=clx(i)+(1/6.0)·(k1x2+2·k2x2+2·k3x2+k4x2)
mo=mo+h
enddo

enddo

write(·,·)i,abs(cfain(i)-cph(i))·100/cph(i),abs(clx(i)-chx(i))·100/chx(i)
write(1,·)i,clx(i),chx(i),cfain(i),cph(i)
mo=0

enddo

write(·,·)
write(·,·)(xxh(i),i=1,m)
end

!!!!!! isozygio mazas fainolis

real function f1(mo,cfain,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)
implicit none
integer,intent(in)::i,pl,m
real,intent(in)::mo
real,dimension(pl),intent(in)::cfain,e1,q,t,p
real,dimension(m),intent(in)::xxn

f1=-e1(i)·xxn(1)·exp(-xxn(2)/(8.314·t(i)))·(cfain(i)·xxn(3))·(p(i)·xxn(4))/q(i)
endfunction f1

```

!!!!!! isozygio mazas kykloexalolis

real function f2(mo,cfain,clx,e1,q,t,p,i,pl,xxn,m)

implicit none

integer,intent(in)::i,pl,m

real,intent(in)::mo

real,dimension(pl),intent(in)::cfain,q,t,p,e1,clx

real,dimension(m),intent(in)::xxn

f2=e1(i)·xxn(1)·exp(-xxn(2)/(8.314·t(i))·(cfain(i)·xxn(3))·(p(i)·xxn(4))/q(i)&

&-e1(i)·xxn(5)·exp(-xxn(6)/(8.314·t(i))·(clx(i)·xxn(7))·(p(i)·xxn(8))/q(i)

endfunction f2

!!!!!! apodrastikopoihsi katalyti gia ti fainoli

subroutine deactivation1(e1,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::e1

e1(1)=0.97029734

e1(2)=0.905354544

e1(3)=0.187725359

e1(4)=0.181505153

e1(5)=0.175070863

e1(6)=0.701513093

e1(7)=0.642738401

e1(8)=0.472393925

```
e1(9)=0.419329151
e1(10)=0.552436547
e1(11)=0.528613961
e1(12)=0.528613961
e1(13)=0.385886252
e1(14)=0.385886252
e1(15)=0.326948314
e1(16)=0.301083681
e1(17)=0.269795769
e1(18)=0.247871287
endsubroutine
```

!!!!!! ygri paroxi trofodosias

```
subroutine paroxes(q,pl)
implicit none
integer,intent(in)::pl
real,dimension(pl),intent(inout)::q
```

```
q(1)=5.221852614
q(2)=8.080731675
q(3)=5.2104395
q(4)=8.058362491
q(5)=2.82792612
q(6)=8.029146719
q(7)=5.187876973
```

q(8)=8.234530807
q(9)=5.06946418
q(10)=5.305264371
q(11)=2.860386074
q(12)=8.231763602
q(13)=5.197109931
q(14)=8.059062864
q(15)=5.28863055
q(16)=8.192279771
q(17)=5.131857576
q(18)=7.888512524
endsubroutine

!!!! thermokrasia antidrastira
subroutine thermokrasies(t,pl)
implicit none
integer,intent(in)::pl
real,dimension(pl),intent(inout)::t

t(1)=403.9815789
t(2)=404.0214286
t(3)=404.5045455
t(4)=404.3666667
t(5)=404.3833333
t(6)=418.94
t(7)=418.9583333
t(8)=418.95

```
t(9)=418.9875
t(10)=418.95
t(11)=418.9214286
t(12)=418.9416667
t(13)=429.0807692
t(14)=429
t(15)=428.9857143
t(16)=428.9785714
t(17)=428.7916667
t(18)=428.875
endsubroutine
```

```
!!!!!! piesi antidrastra
subroutine pieseis(p,pl)
implicit none
integer,intent(in)::pl
real,dimension(pl),intent(inout)::p
```

```
p(1)=30.3
p(2)=30.29595238
p(3)=30.37363636
p(4)=30.35708333
p(5)=30.38083333
p(6)=30.2965
p(7)=30.31666667
p(8)=40.20772727
p(9)=40.228125
```

p(10)=20.11958333

p(11)=20.1275

p(12)=20.1025

p(13)=30.32230769

p(14)=30.30791667

p(15)=20.12142857

p(16)=20.10892857

p(17)=40.17208333

p(18)=40.16375

endsubroutine

!!!!!! sygkentrosi fainolis stin eisodo

subroutine cinitial(co,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::co

co(1)=0.000105932

co(2)=0.000106045

co(3)=0.000100501

co(4)=0.000103107

co(5)=0.00010214

co(6)=0.000103955

co(7)=0.000106848

co(8)=0.000104889


```
co(9)=0.000106949
co(10)=0.00010709
co(11)=0.000108914
co(12)=0.000104604
co(13)=0.000108714
co(14)=0.000103625
co(15)=0.000101081
co(16)=0.000102085
co(17)=0.000103261
co(18)=0.000103129
```

```
endsubroutine
```

```
!!!!!! sygkentrosi fainolis stin exodo
```

```
subroutine cphenolis(cph,pl)
```

```
implicit none
```

```
integer,intent(in)::pl
```

```
real,dimension(pl),intent(inout)::cph
```

```
cph(1)=2.48345E-05
```

```
cph(2)=4.60186E-05
```

```
cph(3)=7.51794E-05
```

```
cph(4)=8.66637E-05
```

```
cph(5)=6.29416E-05
```

```
cph(6)=2.66198E-05
```

```
cph(7)=1.155E-05
```

```
cph(8)=3.53365E-05
```

cph(9)=1.75536E-05
cph(10)=3.31079E-05
cph(11)=5.29408E-06
cph(12)=5.3869E-05
cph(13)=6.85569E-06
cph(14)=2.95072E-05
cph(15)=2.64888E-05
cph(16)=4.98336E-05
cph(17)=9.95323E-06
cph(18)=3.27799E-05

endsubroutine

!!!!!! sygkentrosi kykloexanolis stin exodo

subroutine ccyclohexanolis(chx,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::chx

chx(1)=6.76917E-05

chx(2)=5.37777E-05

chx(3)=2.39251E-05

chx(4)=1.56885E-05

chx(5)=3.655E-05

chx(6)=6.68954E-05

chx(7)=8.07538E-05

chx(8)=6.1516E-05

```
chx(9)=7.77838E-05
chx(10)=6.03132E-05
chx(11)=7.91827E-05
chx(12)=4.22027E-05
chx(13)=7.52436E-05
chx(14)=5.75706E-05
chx(15)=5.25914E-05
chx(16)=3.85767E-05
chx(17)=7.25758E-05
chx(18)=5.7209E-05
```

```
endsubroutine
```

Κώδικας fortran για τα πειράματα κυκλοεξανόλης με τις παραμέτρους της ανάλυσης I

```
program demo
implicit none
real::mk,f1,h,mo,k1x,k2x,k3x,k4x
integer::n,i,pl,j,m

real,dimension(:),allocatable::e1,q,t,p,co,clx,chg

pl=12
n=10000
allocate(e1(pl),q(pl),t(pl),p(pl),co(pl),clx(pl),chg(pl))
open(1,file='data.txt')

call deactivation1(e1,pl)
```

```

call paroxes(q,pl)
call thermokrasies(t,pl)
call pieseis(p,pl)
call cinitial(co,pl)
call ccyclohexanolis(chx,pl)

mk=0.25
mo=0
h=(mk-mo)/n

do i=1,pl
  clx(i)=co(i)

  do j=1,n
    do while(mo<=mk)

      k1x=h*f1(mo,clx,e1,q,t,p,i,pl,m)
      k2x=h*f1(mo+h/2,clx+k1x*(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,m)
      k3x=h*f1(mo+h/2,clx+k2x*(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,m)
      k4x=h*f1(mo+(j+1)*h,clx+k3x,e1,q,t,p,i,pl,m)
      clx(i)=clx(i)+(1/6.0)*(k1x+2*k2x+2*k3x+k4x)

    mo=mo+h
  enddo
enddo

write(·,·)i,abs(clx(i)-chx(i))*100/chx(i)
write(1,·)i,clx(i),chx(i)

```

mo=0

enddo

end

!!!!!! isozygio mazas kykloexalolis

real function f1(mo,clx,e1,q,t,p,i,pl,m)

implicit none

integer,intent(in)::i,pl,m

real,intent(in)::mo

real,dimension(pl),intent(in)::q,t,p,e1,clx

f1=-e1(i)*(3.1896698e+15)*exp(-126162.9/(8.314*t(i)))*(clx(i))*(p(i))/q(i)

endfunction f1

!!!!!! apodrastikopoihsi katalyti gia ti fainoli

subroutine deactivation1(e1,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::e1

e1(1)=0.139739982

e1(2)=0.124850626

e1(3)=0.118059683

e1(4)=0.110683291

e1(5)=0.102162973

e1(6)=0.094600611

e1(7)=0.087314559

```
e1(8)=0.084274524
e1(9)=0.080880533
e1(10)=0.077389551
e1(11)=0.075184573
e1(12)=0.071141761
endsubroutine
```

```
!!!!!! ygri paroxi trofodosias
```

```
subroutine paroxes(q,pl)
```

```
implicit none
```

```
integer,intent(in)::pl
```

```
real,dimension(pl),intent(inout)::q
```

```
q(1)=5.109006739
```

```
q(2)=2.802363968
```

```
q(3)=7.916302765
```

```
q(4)=5.083996908
```

```
q(5)=2.751628134
```

```
q(6)=8.059984957
```

```
q(7)=5.219635628
```

```
q(8)=5.154157215
```

```
q(9)=2.780539367
```

```
q(10)=5.164401189
```

```
q(11)=2.794333994
```

```
q(12)=2.825233975
```

```
endsubroutine
```

!!!!!! thermokrasia antidrastira

subroutine thermokrasies(t,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::t

t(1)=419.09

t(2)=419.03

t(3)=419

t(4)=429.15

t(5)=429.13

t(6)=429.25

t(7)=419.25

t(8)=419.1583333

t(9)=419.125

t(10)=429.1807692

t(11)=429.1785714

t(12)=418.9576923

endsubroutine

!!!!!! piesi antidrastira

subroutine pieseis(p,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::p

p(1)=30.349

p(2)=30.3635

p(3)=30.32875

p(4)=30.3625

p(5)=30.37266667

p(6)=30.34692308

p(7)=30.36

p(8)=40.1675

p(9)=40.32791667

p(10)=40.18346154

p(11)=40.18714286

p(12)=30.36714286

endsubroutine

!!!!!! sygkentrosi kykloexanolis stin eisodo

subroutine cinitial(co,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::co

co(1)=0.000106064

co(2)=0.000105999

co(3)=0.000105488

co(4)=0.000104355
co(5)=0.000105972
co(6)=0.000105152
co(7)=0.000105073
co(8)=0.000106588
co(9)=0.000105978
co(10)=0.000108363
co(11)=0.000108171
co(12)=0.000107812

endsubroutine

!!!!!! syk Kentrosi kykloexanolis stin exodo

subroutine ccyclohexanolis(chx,pl)
implicit none
integer,intent(in)::pl
real,dimension(pl),intent(inout)::chx

chx(1)=0.000101392
chx(2)=9.75805E-05
chx(3)=0.000103181
chx(4)=9.53676E-05
chx(5)=9.05176E-05
chx(6)=9.9886E-05
chx(7)=0.000102157
chx(8)=0.000104048

chx(9)=0.000101164

chx(10)=0.000101681

chx(11)=9.6534E-05

chx(12)=0.000102847

endsubroutine

Κώδικας fortran για τα πειράματα κυκλοεξανόλης με τις παραμέτρους της ανάλυσης
II

program demo

implicit none

real::mk,f1,h,mo,k1x,k2x,k3x,k4x

integer::n,i,pl,j,m

real,dimension(:),allocatable::e1,q,t,p,co,clx,chx

pl=12

n=10000

allocate(e1(pl),q(pl),t(pl),p(pl),co(pl),clx(pl),chx(pl))

open(1,file='data.txt')

call deactivation1(e1,pl)

call paroxes(q,pl)

call thermokrasies(t,pl)

call pieseis(p,pl)

call cinitial(co,pl)

call ccyclohexanolis(chx,pl)

mk=0.25

```

mo=0
h=(mk-mo)/n

do i=1,pl
  clx(i)=co(i)

  do j=1,n
    do while(mo<=mk)

      k1x=h*f1(mo,clx,e1,q,t,p,i,pl,m)
      k2x=h*f1(mo+h/2,clx+k1x*(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,m)
      k3x=h*f1(mo+h/2,clx+k2x*(1/2.0),e1,q,t,p,i,pl,m)
      k4x=h*f1(mo+(j+1)*h,clx+k3x,e1,q,t,p,i,pl,m)
      clx(i)=clx(i)+(1/6.0)*(k1x+2*k2x+2*k3x+k4x)

    mo=mo+h
  enddo
enddo

write(·,·)i,abs(clx(i)-chx(i))*100/chx(i)
write(1,·)i,clx(i),chx(i)

mo=0
enddo
end

```

```

!!!!!! isozygio mazas kykloexalolis
real function f1(mo,clx,e1,q,t,p,i,pl,m)
implicit none

```

```
integer,intent(in)::i,pl,m
```

```
real,intent(in)::mo
```

```
real,dimension(pl),intent(in)::q,t,p,e1,clx
```

```
f1=-e1(i)*(1.495002e+19)*exp(&
```

```
&-126539.5/(8.314*t(i)))*(clx(i)**1.593542)*(p(i)**0.2654274)/q(i)
```

```
endfunction f1
```

!!!!!! apodrastikopoihsi katalyti gia ti fainoli

```
subroutine deactivation1(e1,pl)
```

```
implicit none
```

```
integer,intent(in)::pl
```

```
real,dimension(pl),intent(inout)::e1
```

```
e1(1)=0.163391173
```

```
e1(2)=0.145936869
```

```
e1(3)=0.137995767
```

```
e1(4)=0.129370059
```

```
e1(5)=0.119406683
```

```
e1(6)=0.110563508
```

```
e1(7)=0.102092672
```

```
e1(8)=0.098309009
```

```
e1(9)=0.094331338
```

```
e1(10)=0.090239996
```

```
e1(11)=0.087655818
```

```
e1(12)=0.083157019
```

endsubroutine

!!!!!! ygri paroxi trofodosias

subroutine paroxes(q,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::q

q(1)=5.109006739

q(2)=2.802363968

q(3)=7.916302765

q(4)=5.083996908

q(5)=2.751628134

q(6)=8.059984957

q(7)=5.219635628

q(8)=5.154157215

q(9)=2.780539367

q(10)=5.164401189

q(11)=2.794333994

q(12)=2.825233975

endsubroutine

!!!!!! thermokrasia antidrastira

subroutine thermokrasies(t,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

```
real,dimension(pl),intent(inout)::t
```

```
t(1)=419.09
```

```
t(2)=419.03
```

```
t(3)=419
```

```
t(4)=429.15
```

```
t(5)=429.13
```

```
t(6)=429.25
```

```
t(7)=419.25
```

```
t(8)=419.1583333
```

```
t(9)=419.125
```

```
t(10)=429.1807692
```

```
t(11)=429.1785714
```

```
t(12)=418.9576923
```

```
endsubroutine
```

```
!!!!!! piesi antidrastira
```

```
subroutine pieseis(p,pl)
```

```
implicit none
```

```
integer,intent(in)::pl
```

```
real,dimension(pl),intent(inout)::p
```

```
p(1)=30.349
```

```
p(2)=30.3635
```

```
p(3)=30.32875
```

```
p(4)=30.3625
```

p(5)=30.37266667

p(6)=30.34692308

p(7)=30.36

p(8)=40.1675

p(9)=40.32791667

p(10)=40.18346154

p(11)=40.18714286

p(12)=30.36714286

endsubroutine

!!!!!! sygkentrosi kykloexanolis stin eisodo

subroutine cinitial(co,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::co

co(1)=0.000106064

co(2)=0.000105999

co(3)=0.000105488

co(4)=0.000104355

co(5)=0.000105972

co(6)=0.000105152

co(7)=0.000105073

co(8)=0.000106588

co(9)=0.000105978

co(10)=0.000108363

co(11)=0.000108171

co(12)=0.000107812

endsubroutine

!!!!!! sygkentrosi kykloexanolis stin exodo

subroutine ccyclohexanolis(chx,pl)

implicit none

integer,intent(in)::pl

real,dimension(pl),intent(inout)::chx

chx(1)=0.000101392

chx(2)=9.75805E-05

chx(3)=0.000103181

chx(4)=9.53676E-05

chx(5)=9.05176E-05

chx(6)=9.9886E-05

chx(7)=0.000102157

chx(8)=0.000104048

chx(9)=0.000101164

chx(10)=0.000101681

chx(11)=9.6534E-05

chx(12)=0.000102847

endsubroutine

Κώδικας fortran για την επαλήθευση του κώδικα αριστοποίησης

```
program demo
```

```
implicit none
```

```
real::el0,el1,el2,max,a,b,c,min,sum1,sum2,tt,fn,fave,f1,f2,f3,rms,rms0
```

```
integer::n,i,pl,j,m,ef1,ef2,ef3,k,l,iter
```

```
real,dimension(:),allocatable::athr,xxh,xx0,xxr,xxl,xxn,xxe,xxc,f
```

```
real,dimension(:,:),allocatable::wmega,xx
```

```
m=3
```

```
allocate(wmega(m,m),athr(m+1),xxh(m),xx0(m),xxr(m),xxl(m),xx(m+1,m),xxn(m),x  
xe(m),xxc(m),f(m+1))
```

```
open(1,file='data.txt')
```

```
a=1.0
```

```
b=0.5
```

```
c=2.0
```

```
el0=0.01
```

```
el1=(el0/m·sqrt(2.))·(sqrt(float(m+1))-1)
```

```
el2=(el0/m·sqrt(2.))·(sqrt(float(m+1))+(m-1))
```

```
!!!!!! arxiko dianysma parametrwn
```

```
xx(1,:)=(/1.0,2.0,3.0/)
```

```

do ef1=1,m
do ef2=1,m
if (ef1==ef2) then
wmega(ef1,ef2)=e1
else
wmega(ef1,ef2)=e2
endif
enddo
enddo

do ef3=1,m
xx(ef3+1,1:m)=xx(1,1:m)+wmega(ef3,1:m)·xx(1,1:m)
enddo

50 write(·,·)iter,rms
rms0=rms

do ef3=1,m+1

xxn(1)=xx(ef3,1)
xxn(2)=xx(ef3,2)
xxn(3)=xx(ef3,3)

f(ef3)=(xxn(1)-5)··2+(xxn(2)-10)··2+(xxn(3)-20)··2
athr(ef3)=f(ef3)
sum1=sum1+f(ef3)

```

```

enddo

fave=sum1/real(m+1)

do i=1,m+1
rms=rms+((f(i)-fave)**2)/real(m+1)
enddo

rms=sqrt(rms)

max=athr(1)
min=athr(1)
do i=2,m+1
if(athr(i)>max)max=athr(i)
if(athr(i)<min)min=athr(i)
enddo

do i=1,m+1
if(max==athr(i))then
k=i
endif
if(min==athr(i))then
l=i
endif
enddo

do i=1,m
xxl(i)=xx(l,i)

```

```
xxh(i)=xx(k,i)
```

```
enddo
```

```
do j=1,m
```

```
do i=1,m+1
```

```
sum2=sum2+xx(i,j)
```

```
enddo
```

```
xx0(j)=(sum2-xx(k,j))/m
```

```
sum2=0
```

```
enddo
```

```
do i=1,m
```

```
xxr(i)=(1+a)·xx0(i)-a·xxh(i)
```

```
enddo
```

```
f1=(xxr(1)-5)·2+(xxr(2)-10)·2+(xxr(3)-20)·2
```

```
do i=1,m
```

```
do j=i+1,m+1
```

```
if(athr(i)>athr(j))then
```

```
tt=athr(i)
```

```
athr(i)=athr(j)
```

```
athr(j)=tt
```

```
endif
```

```
enddo
```

```
enddo
```

```
iter=iter+1
```

```

do while(abs(rms-rms0)>=1e-8)
  if(f1<min)then
    do i=1,m
      xxe(i)=(1+c)·xxr(i)-c·xx0(i)
    enddo
    f2=(xxe(1)-5)·2+(xxe(2)-10)·2+(xxn(3)-20)·2
    if(f2<min)then
      do i=1,m
        xxh(i)=xxe(i)
        xx(k,i)=xxh(i)
      enddo

      goto 50
    else
      do i=1,m
        xxh(i)=xxr(i)
      enddo
      xx(k,i)=xxh(i)
      enddo

      goto 50
    endif
  else
    if(f1>athr(m))then
      if(f1>=max)then
        do i=1,m
          xxc(i)=b·xxh(i)+(1-b)·xx0(i)

```

```

        enddo
    else
        do i=1,m
            xxh(i)=xxr(i)
            xxc(i)=b·xxh(i)+(1-b)·xx0(i)
        enddo
    endif
    f3=(xxc(1)- 5)·2+(xxc(2)-10)·2+(xxc(3)-20)·2
    if(f3>max)then
        do i=1,m+1
            do j=1,m
                xx(i,j)=(xx(i,j)+xxl(j))/2
            enddo
        enddo
    else
        do i=1,m
            xxh(i)=xxc(i)
            xx(k,i)=xxh(i)
        enddo
    endif
    goto 50
else
    do i=1,m
        xxh(i)=xxr(i)
        xx(k,i)=xxh(i)
    enddo
goto 50

```

```
    endif
  endif
enddo
write(·,·)
write(·,·)(xxh(i),i=1,m)
end
```