

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗΣ ΑΠΟΘΕΙΩΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Κ. Τσορτανίδου*, Κ. Φωτιάδης, Γ. Παντολέοντος, Π. Μπαλτζοπούλου, Γ. Καραγιαννάκης

Εργαστήριο Καινοτόμων Τεχνολογιών και Προηγμένων Υλικών για τη Βιωσιμότητα στην Ενέργεια και το Περιβάλλον (ARTEMIS), Ινστιτούτο Χημικών Διεργασιών & Ενεργειακών Πόρων (ΙΔΕΠ), Εθνικό Κέντρο Έρευνας & Τεχνολογικής Ανάπτυξης (ΕΚΕΤΑ), Θέρμη, Ελλάδα

(*kyritsor@certh.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε πειραματική αξιολόγηση της διεργασίας προσροφητικής βαθιάς αποθείωσης πετρελαίου κίνησης (diesel) με χρήση ενεργού άνθρακα ως προσροφητικό υλικό, σε συνδυασμό με την ανάπτυξη δυναμικού μοντέλου προσομοίωσης. Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε διατάξεις διαλείπουσας και ημι-συνεχούς λειτουργίας σε αντιδραστήρα σταθερής κλίνης, υπό ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν έναν ενεργό άνθρακα αναφοράς και το παράγωγο της τροποποίησης αυτού έπειτα από ανάμιξη με οξειδωτικό διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2 30 % κ.β.). Με σκοπό την αξιολόγηση, την ερμηνεία και ως επόμενο βήμα την επέκταση-κλιμάκωση μεγέθους των πειραματικών αποτελεσμάτων αναπτύχθηκε μαθηματικό μοντέλο που περιλαμβάνει αδιάστατες εξισώσεις μεταφοράς μάζας στην σταθερή κλίνη και στο προσροφητικό σωματίδιο. Η προσρόφηση σε ισορροπία για τον άνθρακα αναφοράς περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Freundlich, ενώ για τον τροποποιημένο άνθρακα περιγράφεται από την ισόθερμη Langmuir. Για την προσομοίωση της διεργασίας εφαρμόστηκε το μοντέλο διάχυσης παράλληλων και διακλαδισμένων πόρων (Parallel and Branched Pore Diffusion Model, PBPDMD) στην υπολογιστική πλατφόρμα gPROMS, όπου μέσω επαναληπτικής επίλυσης σε σύγκριση με τις πειραματικές καμπύλες διέλευσης του καυσίμου (δηλαδή τα διαγράμματα της συγκέντρωσης θείου στην έξοδο της κλίνης συναρτήσει του χρόνου αποθείωσης) υπολογίστηκαν άγνωστες παράμετροι του μοντέλου. Οι προβλεπόμενες καμπύλες διέλευσης εμφανίζουν επαρκή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Προσρόφηση, Βαθιά Αποθείωση, Δυναμική Προσομοίωση, Πετρέλαιο Κίνησης, Ενεργός Άνθρακας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Συμβατικά, η αποθείωση του πετρελαίου σε επίπεδο διυλιστηρίου γίνεται με την υδρογονοαποθείωση (HDS), μια καταλυτική διεργασία υψηλών θερμοκρασιών (300-400 °C) και πιέσεων (100 bar) με μεγάλες απαιτήσεις σε αέριο υδρογόνο. Όσο οι απαιτήσεις για χαμηλότερα περιεχόμενα θείου στα καύσιμα κίνησης αυξάνονται, τόσο αυξάνονται και οι ενεργειακές απαιτήσεις της συγκεκριμένης διεργασίας^[1]. Η προσροφητική αποθείωση μπορεί να αποτελέσει λύση στο συγκεκριμένο πρόβλημα, εφαρμοσμένη σε συνδυασμό με την HDS έτσι ώστε να μειωθούν τα φορτία της καταλυτικής διεργασίας.

Ως μία από τις πιο διαδεδομένες διεργασίες διαχωρισμού και εξευγενισμού υγρών και αερίων, η προσρόφηση έχει προσομοιωθεί μέσω επίλυσης πλήθους μαθηματικών μοντέλων όπου βασική παραδοχή αποτελεί η ύπαρξη μονοδισπαρμένης πορώδους δομής^[2,3]. Ωστόσο, η πορώδης δομή του κονιορτοποιημένου ενεργού άνθρακα ακολουθεί μη κανονική πολυδισπαρμένη γεωμετρία με πόρους διαφορετικών μεγεθών και διευθετήσεων^[4]. Το πρώτο μοντέλο που αναπτύχθηκε ώστε να ληφθεί υπόψιν η ύπαρξη διακλαδισμένων πόρων προτάθηκε από τους Peel et al. (1981) και

ονομάστηκε Branched Pore Diffusion Model (BPDM) [5]. Με βάση αυτό και για λόγους απλοποίησης, το πορώδες του σωματιδίου μπορεί να χωριστεί στη ζώνη των μακροπόρων και τη ζώνη των μικροπόρων, οι οποίοι αποτελούν διακλαδώσεις των πρώτων [6]. Ως επέκταση του BPDM, οι Sharma et al. (2016) ανέπτυξαν το Parallel and Branched Pore Diffusion Model (PBPDM) καλύπτοντας την περίπτωση ύπαρξης μικροπόρων τόσο ως διακλαδώσεις των μακροπόρων αλλά και σε παράλληλη διάταξη με αυτούς (σε επαφή με την επιφάνεια του σωματιδίου) με σκοπό την πιο ρεαλιστική απεικόνιση της πορώδους δομής και την εξαγωγή αντιπροσωπευτικών και αξιόπιστων αποτελεσμάτων [4].

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην πειραματική μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο εμπορικός ενεργός άνθρακας αναφοράς (RAC) καθώς και το προϊόν της χημικής τροποποίησής του με H_2O_2 (MAC). Ο πρώτος φέρει την εμπορική ονομασία Nuchar SA-1500 (της εταιρίας Ingevity Corp.) και αποτελεί υψηλής ειδικής επιφάνειας κονιορτοποιημένο άνθρακα σε μορφή λεπτόκοκκης κόνεως. Ο MAC παρασκευάστηκε έπειτα από ανάμιξη του RAC με διάλυμα H_2O_2 30 % κ.β. σε αναλογία μαζών προσροφητικού υλικού/οξειδωτικού μέσου ίση με 1:5 υπό συνεχή ανάδευση (500 rpm) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος για 24 h. Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των υλικών όπως προέκυψαν από εργαστηριακές αναλύσεις δίνονται στον Πίνακα 1. Αξίζει να σημειωθεί ότι έπειτα από φασματοσκοπική ανάλυση FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) εμφανίζεται αυξημένη ένταση των κορυφών που αντιστοιχούν στους δεσμούς C-OH και C=O και μειωμένη ένταση αυτής που αντιστοιχεί στον δεσμό C=C, υποδηλώνοντας την εισαγωγή δραστικών πολικών ομάδων που, με βάση τη σχετική βιβλιογραφία, ευνοούν εν γένει την ικανότητα αποθείωσης.

Πίνακας 1. Πορώδες σωματιδίων, μέγεθος πόρων και ειδική επιφάνεια BET των ενεργών ανθράκων.

Ενεργός άνθρακας	Όγκος πόρων (cm^3/g)			Μέσο μέγεθος μέσο- και μακρο- πόρων, BVH (Å)	Ειδική επιφάνεια (m^2/g)			Διάμετρος σωματιδίου (μm)
	Συνολικός	Μικρο- πόρων (< 20 Å)	Μέσο- μακρο- πόρων	Ρόφηση	Συνολική BET	Μικρο-πόρων (μέθοδος V-t plot)	Μέσο- μακρο- πόρων	
RAC	1.55	0.35	1.21	25.6	1747	779	969	42
MAC	1.45	0.32	1.13	74.7	1216	715	501	37

Το πετρέλαιο κίνησης που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της αποθειωτικής ικανότητας των υλικών έχει αρχική συγκέντρωση σε ολικό στοιχειακό θείο ίση με 5.7 ppmw (mg/kg) και πυκνότητα $830 kg/m^3$. Διατέθηκε από την HELLENIQ ENERGY (πρώην ΕΛ.ΠΕ.) και αποτελεί προϊόν της Βιομηχανικής Εγκατάστασης Θεσσαλονίκης (ΒΕΘ).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΥΣΑΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Με σκοπό την εξαγωγή των καμπυλών ισόθερμης ρόφησης των θειούχων συστατικών του πετρελαίου κίνησης, πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε διάταξη διαλείπουσας λειτουργίας. Συγκεκριμένα, ποσότητα ενεργού άνθρακα ξηράθηκε, ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε κωνική φιάλη όπου προστέθηκε ποσότητα πετρελαίου κίνησης. Η ανάμιξη του υλικού με το υγρό έγινε με τη βοήθεια μαγνητικής πλάκας ανάδευσης για 48 h ώστε να επέλθει ισορροπία. Οι ποσότητες πετρελαίου κίνησης και ενεργού άνθρακα, δηλαδή ο λόγος V_{diesel}/m_{AC} , είναι διαφορετικός για κάθε πείραμα προκειμένου να μελετηθεί παραμετρικά η προσροφητική ικανότητα των υλικών για ικανό εύρος τιμών.

ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΡΟΦΗΣΗΣ

Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης επιτυγχάνεται δυναμική ισορροπία φάσεων στην κατανομή των προσροφούμενων μορίων στο ρευστό και στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Η ισορροπία αυτή εκφράζεται συναρτήσει της χωρητικότητας του υλικού (Q_e , mg/kg) σε μονάδες μάζας προσροφημένων θειούχων ενώσεων ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού, η οποία υπολογίζεται από τη διαφορά της τελικής (C_e , mg/L) από την αρχική συγκέντρωση (C_0 , mg/L) του καυσίμου σε θείο για κάθε αναλογία καυσίμου-υλικού (V_{diesel}/m_{AC}) από τη σχέση (1) [2].

$$Q_e = \frac{V_{diesel} \cdot (C_0 - C_e)}{m_{AC}} \quad (1)$$

Οι άγνωστες παράμετροι των μοντέλων ισόθερμης ρόφησης τύπου Freundlich και τύπου Langmuir στην γραμμικοποιημένη τους μορφή (βλ. εξισώσεις (2) και (3)) υπολογίστηκαν μετά από σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης για τα δύο υλικά.

$$\text{Ισόθερμη Freundlich: } \ln Q_e = K_{Fr} + n \cdot \ln C_e \quad (2)$$

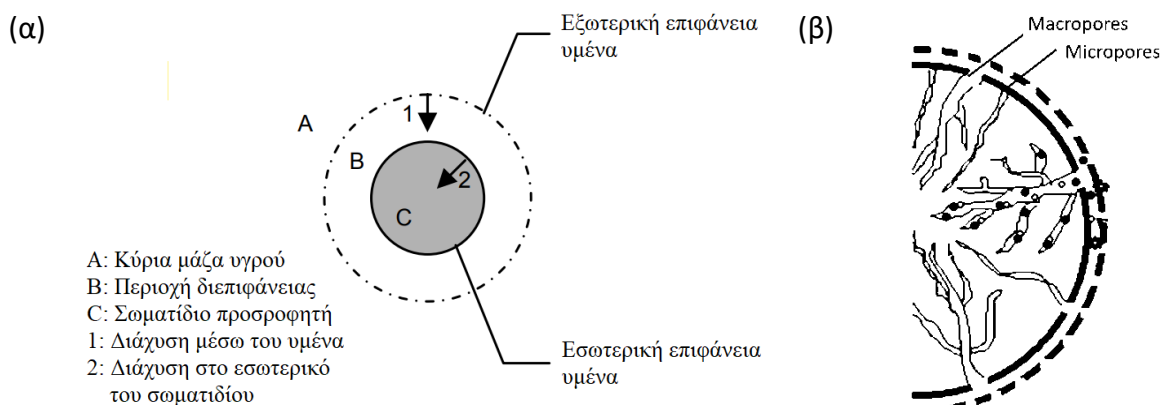
$$\text{Ισόθερμη Langmuir: } \frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΗΜΙ-ΣΥΝΕΧΟΥΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Τα πειράματα προσρόφησης ημι-συνεχούς λειτουργίας εργαστηριακής κλίμακας έλαβαν χώρα σε κατακόρυφο αντιδραστήρα σταθερής κλίνης κατασκευασμένο από quartz που διαθέτει στο κάτω μέρος υποστηρικτικό γυάλινο φίλτρο (glass porous filter) με οπές διαμέτρου 1-4 μm για τη συγκράτηση της κόνεως ενεργού άνθρακα (ποσότητα 0.8 g σε κάθε πείραμα). Η κλίνη έχει διάμετρο 9 mm και ύψος 35 και 32 mm με λόγο ύψους προς διάμετρο (L/D) ίσο με 3.9 και 3.6 για τα πειράματα των RAC και MAC αντίστοιχα. Οι συνθήκες λειτουργίας του αντιδραστήρα προσδιορίστηκαν σε προηγούμενη εργαστηριακή μελέτη της διεργασίας [7, 8].

ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Το μαθηματικό μοντέλο αποτελείται από τις εξισώσεις (4)-(16) [4] που περιγράφουν τα στάδια μεταφοράς μάζας των προσροφούμενων μορίων από την κύρια μάζα του υγρού στην επιφάνεια του σωματιδίου μέσω του εξωτερικού υγρού υμένα και έπειτα την διάχυση τους στο ενδοπορώδες μέσω των μακροπόρων και των μικροπόρων (βλ. Σχήμα 1.α.).



Σχήμα 1. (α) Μακροσκοπική διεργασία προσρόφησης σε ένα σωματίδιο προσροφητικού υλικού [3], (β) Υποθετική ενδοπορώδης διάταξη των ενεργών ανθράκων [4].

Στις παρακάτω εξισώσεις η συγκέντρωση C_b αφορά τη συγκέντρωση της κύριας μάζας του καυσίμου σε θείο. Οι βασικές παραδοχές του μοντέλου είναι οι εξής: (1) το σύστημα λειτουργεί υπό ισοθερμοκρασιακές συνθήκες, (2) η αξονική ταχύτητα του υγρού παραμένει σταθερή κατά μήκος της κλίνης, (3) τα προσροφητικά σωματίδια είναι πορώδη, σφαιρικά και ομοιόμορφα σε μέγεθος και πυκνότητα, (4) η ροή εντός της κλίνης περιγράφεται λαμβάνοντας υπόψιν την αξονική

διασπορά του υγρού και (5) θεωρείται πως όλα τα προσροφούμενα μόρια αντιπροσωπεύονται από ένα ψευδο-συστατικό και δεν εφαρμόζεται μοντελοποίηση πολύ-συστατικού μείγματος [4]. Συνολικά, το μοντέλο λαμβάνει υπόψιν του τέσσερις αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας οι οποίες περιγράφονται από τους συντελεστές D_p , $D_{p,Mac}$, $D_{p,Mic}$, K_b και k_f . Οι εξισώσεις επιλύθηκαν σε αδιάστατη μορφή χρησιμοποιώντας τους παρακάτω μετασχηματισμούς των μεταβλητών:

$$\tau = \frac{V \cdot t}{L}, \quad \dot{z} = \frac{z}{L}, \quad \dot{C}_b = \frac{C_b}{C_0}, \quad q_{Mac} = \frac{q_{Mac}}{q_0}, \quad q_{Mic} = \frac{q_{Mic}}{q_0} \quad (4)$$

1. Ισοζύγιο μάζας στην κλίση λαμβάνοντας υπόψιν τον συντελεστή αξονικής διασποράς, D_L (m^2/s):

$$V_i \frac{\partial C_b}{\partial z} - D_L \frac{\partial^2 C_b}{\partial z^2} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \rho_p \frac{\partial q_p}{\partial t} + \frac{\partial C_b}{\partial t} = 0 \quad (5)$$

Ο συντελεστής αξονικής διασποράς υπολογίζεται από τις εξής σχέσεις:

$$Pe_z = \frac{V_i L}{D_L} = \frac{L}{2R_p \varepsilon_b} (0.2 + 0.011 Re^{0.49}) \quad (6)$$

$$Re = \frac{d_p \varepsilon_b V_i \rho_L}{\mu_L}$$

2. Ρυθμός προσρόφησης στο ενδοπορώδες με βάση το μοντέλο γραμμικής κινούσας δύναμης (Linear Driving Force, LDF model) στην επιφάνεια του σωματιδίου χρησιμοποιώντας τον συντελεστή μεταφοράς μάζας διαμέσου του εξωτερικού υγρού υμένα, k_f (m/s):

$$\rho_p \frac{\partial q_p}{\partial \tau} = \frac{3K_f}{R_p} \left[f (C_b - C_{Mac}|_{r=R_p}) + (1 - f) (C_b - C_{Mic}|_{r=R_p}) \right] \quad (7)$$

Ο συντελεστής k_f υπολογίζεται από τον αριθμό Sherwood με βάση την εξίσωση Ohashi [3]:

$$Sh = \frac{2 K_f}{D_m} = 2 + 1.58 Re^{0.4} Sc^{1/3} \quad (8)$$

$$Sc = \frac{d_p \varepsilon_b V_i \rho_L}{\mu_L}$$

3. Ισοζύγιο μάζας στους μακροπόρους του σωματιδίου χρησιμοποιώντας τον συντελεστή ενδοπορώδους μοριακής διάχυσης στους μακροπόρους, $D_{p,Mac}$ (m^2/s):

$$f \frac{\partial q_{Mac}}{\partial t} = \frac{f D_{p,Mac}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_{Mac}}{\partial r} \right) - R_b \quad (9)$$

4. Ισοζύγιο μάζας στους μικροπόρους του σωματιδίου χρησιμοποιώντας τον συντελεστή ενδοπορώδους μοριακής διάχυσης στους μικροπόρους, $D_{p,Mic}$ (m^2/s):

$$(1 - f) \frac{\partial q_{Mic}}{\partial t} = \frac{(1 - f) D_{p,Mic}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q_{Mic}}{\partial r} \right) + R_b \quad (10)$$

5. Ρυθμός μεταφοράς μάζας από τους μακροπόρους στους μικροπόρους λαμβάνοντας υπόψιν τον συντελεστή μεταφοράς μάζας από τους μακροπόρους στους μικροπόρους, K_b (s^{-1}):

$$R_b = K_b (q_{Mac} - q_{Mic}) \quad (11)$$

Οι αρχικές και οριακές συνθήκες του μαθηματικού μοντέλου είναι οι εξής:

$$t = 0, \text{ για } z = 0: C_b = C_{b,0} \text{ και για } 0 < z \leq L: C_b = 0 \quad C_b \quad (12)$$

$$t = 0, \text{ για } r = R_p: C_b = C_{b,0} \text{ και για } 0 < r \leq R_p: q_{Mac}, q_{Mic} = 0 \quad (13)$$

$$t > 0, \text{ για } z = 0: D_L \frac{\partial C_b}{\partial z} = -V_i (C_{b,0} - C_b) \text{ και για } z = L: \frac{\partial C_b}{\partial z} = 0 \text{ (Οριακές συνθήκες Danckwerts)} \quad (14)$$

$$t > 0, \text{ για } r = 0: \frac{\partial q_{Mac}}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial q_{Mic}}{\partial r} = 0 \quad (15)$$

$$t > 0, \text{ για } r = R_p: f D_{p,Mac} \rho_s \frac{\partial q_{Mac}}{\partial r} = k_f (C_b - C_{s,Mac}), \quad (1 - f) D_{p,Mic} \rho_s \frac{\partial q_{Mic}}{\partial r} = k_f (C_b - C_{s,Mic}) \quad (16)$$

Στην παρούσα μελέτη, για λόγους απλοποίησης και ακολουθώντας την μεθοδολογία των Sharma et al. [4], θεωρούμε ότι η πορώδης δομή μπορεί να διαχωριστεί σε μικροπόρους ($\leq 20 \text{ \AA}$) και μακροπόρους ($\geq 20 \text{ \AA}$), δηλαδή ότι οι μεσοπόροι συμπεριλαμβάνονται στους τελευταίους. Η παράμετρος f σχετίζεται με τον καταμερισμό της συνολικής μάζας ή του συνολικού όγκου του προσροφητικού υλικού σε δύο ομοιόμορφα κατανομημένες περιοχές μεγέθους πόρων και λειτουργεί ως μία παραμετρική προσέγγιση του κλάσματος της προσροφητικής ικανότητας του

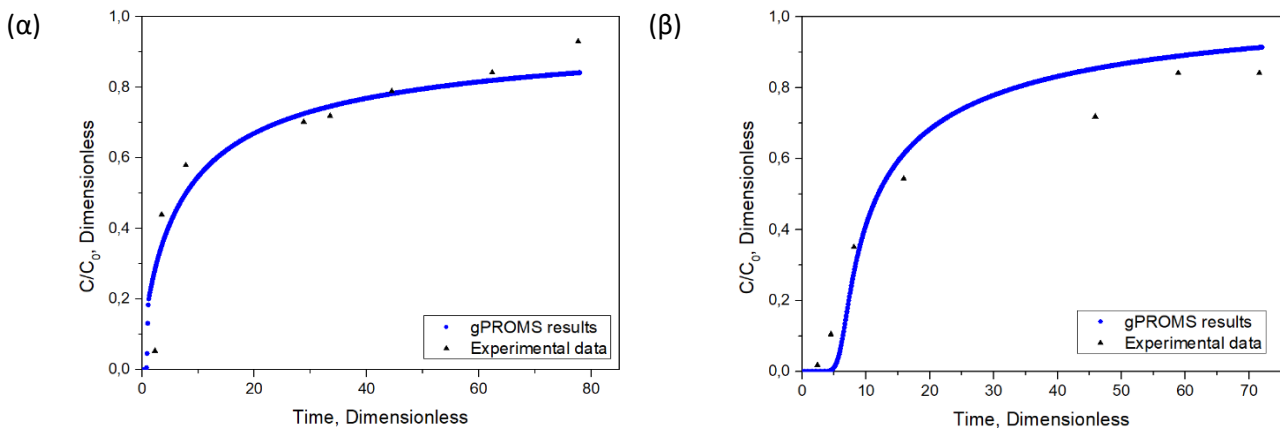
υλικού που οφείλεται στους μακροπόρους. Συνεπώς, το εναπομείναν κλάσμα $(1-f)$ αφορά στην προσροφητική ικανότητα των μικροπόρων (βλ. Σχήμα 1.β.) [4]. Ο υπολογισμός του εμφανίζει παραλλαγές στη βιβλιογραφία, ωστόσο στην παρούσα μελέτη η εκτίμηση του έγινε με βάση το κλάσμα όγκου των μέσο- και μακροπόρων όπως δίνεται στον Πίνακα 1. Έτσι, υπολογίστηκε ότι $f=0.781$ για τον RAC και $f=0.779$ για τον MAC.

ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΟΜΙΩΣΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

Η δυναμική προσομοίωση της διεργασίας πραγματοποιήθηκε στο πρόγραμμα προσομοίωσης gPROMS της εταιρίας Siemens and Process Systems Enterprise (PSE) που προσφέρει τη δυνατότητα υπολογισμού επιλεγμένων παραμέτρων μέσω του ενσωματωμένου υπολογιστικού εργαλείου «Parameter estimation» (επαναληπτική επίλυση του μοντέλου με στόχο την ελαχιστοποίηση του τετραγώνου του σφάλματος μεταξύ πειραματικών δεδομένων και αποτελεσμάτων προσομοίωσης για τιμές παραμέτρων εντός συγκεκριμένων ορίων έως ότου επέλθει σύγκλιση [9]). Κατά την εφαρμογή του επιλέχθηκαν 3 παράμετροι για κάθε υλικό ($D_{P,MAC}$, $D_{P,MIC}$ και K_b).

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από τη διαδικασία σύγκλισης των δεδομένων από τα πειράματα διαλείπουσας λειτουργίας με τα γραμμικοποιημένα μοντέλα Freundlich και Langmuir προέκυψε ότι το πρώτο περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση στον RAC, ενώ το δεύτερο την προσρόφηση στον MAC. Για τον RAC παίρνουμε σταθερές $K_{Fr}=0.0775 \frac{mg^{1-n} \cdot L^n}{g}$ και $n=1.57$ με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0.97$, ενώ για τον MAC παίρνουμε $K_L=0.318 \frac{L}{mg}$ και $q_{max}=0.609 \frac{mg}{g}$ με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0.99$. Οι εξαγόμενες από το gPROMS καμπύλες διέλευσης αποτυπώνονται μαζί με τα πραγματικά πειραματικά σημεία στο Σχήμα 2.



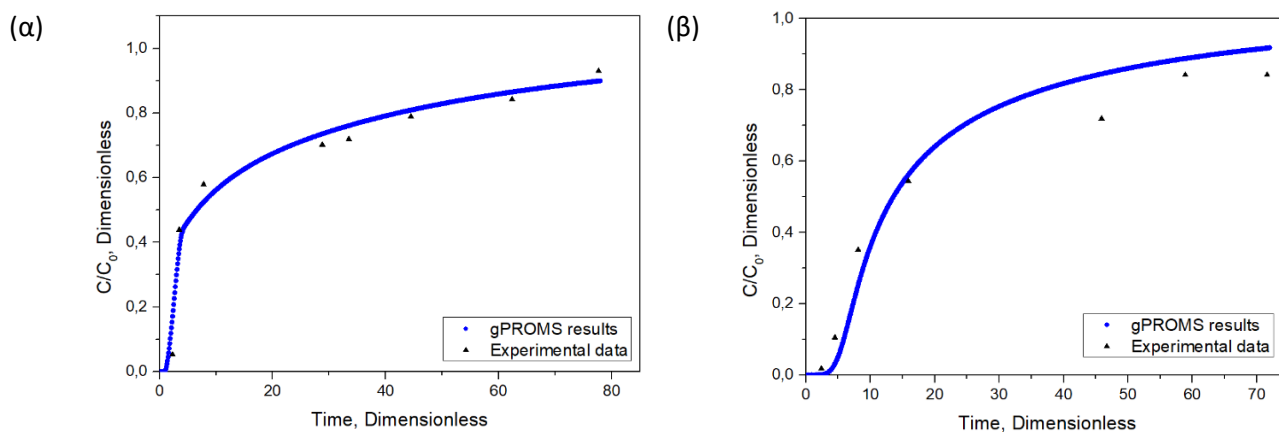
Σχήμα 2. Πειραματικά σημεία και προσομοιωμένες καμπύλες διέλευσης για f εκτιμώμενο από τον όγκο των πόρων για (α) RAC και (β) MAC.

Για την αξιολόγηση της συμφωνίας μεταξύ πειραματικών και εξαγόμενων από το μοντέλο αποτελεσμάτων υπολογίστηκε ο συντελεστής συσχέτισης R^2 και η μέση απόκλιση (DEV %) από τη σχέση (17).

$$DEV\% = 100 \cdot \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\hat{c}_{b,experimental} - \hat{c}_{b,simulation})^2}}{\sqrt{n-k}}, \quad \text{όπου } k: \text{ πλήθος άγνωστων παραμέτρων} \quad (17)$$

και n : πλήθος πειραματικών σημείων

Η αξιοπιστία των προβλέψεων του μοντέλου κρίνεται ικανοποιητική παρόλο που χρήζει βελτίωσης. Για τον σκοπό αυτό εισάχθηκε στις προς εκτίμηση παραμέτρους το κλάσμα f με τα αποτελέσματα να φαίνονται στο Σχήμα 3. Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 2, οι τιμές των κριτηρίων αξιολόγησης R^2 και DEV% βελτιώθηκαν για την περίπτωση του RAC. Προς την ίδια κατεύθυνση θα μπορούσε να συμβάλλει και η διερεύνηση εναλλακτικών τρόπων υπολογισμού του f .



Σχήμα 3. Πειραματικά σημεία και προσομοιωμένες καμπύλες διέλευσης για f εκτιμώμενο από το «Parameter estimation» για (α) RAC και (β) MAC.

Πίνακας 2. Σχεδιαστικές παράμετροι της πειραματικής διάταξης που προσομοιώθηκε και παράμετροι που εκτιμήθηκαν μέσω «Parameter Estimation».

Ενεργός άνθρακας	Q_{diesel}	ϵ_b	V_i	f	$D_{P, \text{Mac}}$	$D_{P, \text{Mic}}$	K_b	k_F	D_L	R^2	%DEV
	mL/min	-	m/s	-	m ² /s	m ² /s	s ⁻¹	m/s	m ² /s	-	-
RAC	0.063	0.518	$3.20 \cdot 10^{-5}$	0.78	$5.43 \cdot 10^{-17}$	$5.99 \cdot 10^{-16}$	$6.10 \cdot 10^{-6}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$	$3.48 \cdot 10^{-9}$	0.89	12 %
	0.063	0.518	$3.20 \cdot 10^{-5}$	0.13	$1.74 \cdot 10^{-10}$	$1.32 \cdot 10^{-17}$	$1.84 \cdot 10^{-5}$	$1.61 \cdot 10^{-5}$	$3.48 \cdot 10^{-9}$	0.96	7 %
MAC	0.093	0.473	$5.14 \cdot 10^{-5}$	0.78	$1.35 \cdot 10^{-15}$	$1.53 \cdot 10^{-15}$	$1.68 \cdot 10^{-6}$	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$4.49 \cdot 10^{-9}$	0.98	10 %
	0.093	0.473	$5.14 \cdot 10^{-5}$	0.20	$1.20 \cdot 10^{-10}$	$9.44 \cdot 10^{-16}$	$1.12 \cdot 10^{-5}$	$1.89 \cdot 10^{-5}$	$4.49 \cdot 10^{-9}$	0.98	10 %

Με βάση τον δομικό χαρακτηρισμό του υλικού (βλ. Πίνακα 1) παρατηρείται πως η τροποποίηση δεν βελτιώνει τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του RAC καθώς προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειας και του συνολικού όγκου των πόρων. Ωστόσο, στον MAC εμφανίζεται αύξηση του μεγέθους των μέσο- και μακροπόρων (κατά 190 %) ευνοώντας τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας σε αυτούς λόγω μείωσης των αντιστάσεων κατά την διάχυση των μορίων. Το γεγονός αυτό δικαιολογεί και τις μεγαλύτερες τιμές στους συντελεστές διάχυσης $D_{P, \text{Mac}}$ και $D_{P, \text{Mic}}$ του μοντέλου για την περίπτωση του MAC με τις λοιπές παραμέτρους να παραμένουν στην ίδια ή κοντινή τάξη μεγέθους. Η σύγκλιση μεταξύ πειραματικών-προσομοιωμένων αποτελεσμάτων θα μπορούσε να βελτιωθεί με χρήση αυτοματοποιημένης δειγματοληπτικής διάταξης για την εξάλειψη τυχαιών ή συστηματικών πειραματικών σφαλμάτων και την εξαγωγή ομαλότερων πειραματικών σημείων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ren M, Fan F, Zhou B, Liang X, Yang Z. (2022). *Chem. Eng. Res. Des.*, 183, 274–284.
- [2] Muzik M, Gomzi Z, Sertic-Bionda K. (2010). *Chem. Eng. Tech.*, 33, 1137–1145.
- [3] Xu Z, Cai J, Pan B. (2013). *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, 14, 155-176.
- [4] Sharma M, Vyas RK, Singh K. (2016). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 5945–5954.
- [5] Peel RG, Benedek A, Crowe CM. (1981). *AIChE J.*, 27, 26–32.
- [6] Yang XY, Al-Duri B. (2000). *Chem. Eng. J.*, 83, 15–23.
- [7] Baltzopoulou P, Kallis KX, Karagiannakis G, Konstandopoulos AG. (2015). *Energ. Fuel.*, 29, 5640–5648.
- [8] Fotiadis K, Kostoglou M, Baltzopoulou P, Zaspalis V, Karagiannakis G. (2024). *Chem. Eng. Comm.*, 1-17.
- [9] Siemens gPROMS 7.1
<https://www.siemens.com/global/en/products/automation/industry-software/gproms-digital-process-design-and-operations.html>.