

THESIS ABSTRACT

The Thesis presents the results of experimental and theoretical research performed in the field of **Modelling and simulation of continuous catalytic distillation processes**, being focused on the synthesis of tert-amyl-methyl-ether (TAME), ecological fuel additive. The original contributions of the present thesis are:

- Detailed literature survey in the field of ethers synthesis by the addition of alcohols to tertiary olefins and critical analysis of kinetic models proposed in literature and information related to chemical equilibrium in liquid phase, specific to TAME synthesis.
- Extensive experimental program to study the influence of various parameters on reaction system kinetics: temperature, catalyst particles dimension and isoamylene concentration in initial C₅ fraction (adding 2M2B).
- Original experimental arrangement for accomplishing the experimental program for kinetic studies. The study of the limitative effect of internal diffusion on TAME synthesis process kinetics with Amberlyst35 catalyst. Adapting the kinetic model proposed by Rihko et al (1995, 1997) to the TAME synthesis with Amberlyst35 catalyst. The parameters of the model were estimated based on experimental data obtained in this thesis. For this purpose, an original application was developed in MATLAB for kinetic model parameter estimation using MATLAB toolboxes.
- Extensive experimental program for vapour-liquid equilibrium measurement for binary systems of compounds presents in the reaction system specific to TAME synthesis. The quality of experimental results was confirmed by comparison with data available in literature and by comparison with predictions of various thermodynamic models adequate for hydrocarbons – ethers mixtures.
- A methodology and a computer tool were proposed to evaluate the feasibility of reactive distillation process, considering technical, economical and environmental impact aspects. The tools used with this purpose are: reactive residue curve maps, infinite / infinite analysis, process simulators, cost evaluation using simplified models and the evaluation of environmental impact with WAR algorithm based on Environmental Performance Index (EPI).
- An algorithm and a program to build residual curves were developed implemented in MATLAB with an interactive interface to explore the diagram topology and to calculate the desired residual curves. The number of transfer units (NTU) calculation was also implemented. A simplified cost function was proposed to compare and optimize feasible topologies.

The original results obtained in this Thesis are supported by 17 publications and scientific communications, out of which 8 in peer-reviewed journals (two in journals with impact factor greater than 2.2).

REZUMATUL TEZEI

Teza prezintă rezultatele unor cercetări experimentale și teoretice efectuate în domeniul **Modelării și simulării proceselor de distilare catalitică continuă**, concentrate pe studiul de caz referitor la sinteza tert-amil-metil-eterului (TAME), aditiv de benzină ecologică.

Contribuțiile originale ale prezentei teze sunt:

- Realizarea unei sistematizări a literaturii în domeniul sintezei eterilor prin adiția alcoolilor la olefine terțiare, analiza critică a modelelor cinetice propuse în literatură și informațiile referitoare la termodinamica sintezei TAME.
- Realizarea unui program experimental extensiv pentru studiul cineticii procesului de eterificare a izoamilenelor cu metanol pe catalizator Amberlyst 35. S-a urmărit influența diferiților parametri asupra cineticii sistemului de reacție: temperatura, dimensiunea particulelor de catalizator și concentrația de izoamylene din fracția C₅ inițială (adăugând 2M2B). Adaptarea modelului cinetic propus de Rihko et al (1995, 1997), pentru sinteza TAME pe catalizator Amberlyst 35. Parametrii modelului au fost estimați pe baza datelor experimentale obținute în cadrul tezei.
- S-au studiat experimental echilibre lichid-vapori pentru 4 sisteme binare formate din componenți prezenți în sistemul de reacție specific sintezei TAME, obținându-se date care vin să completeze literatura existentă în acest domeniu. Calitatea rezultatelor experimentale obținute a fost confirmată prin raportarea la date din literatură și prin compararea cu predicțiile diverselor modele termodinamice adecvate amestecurilor hidrocarburi-eteri.
- S-au realizat o metodologie și un instrument informatic pentru evaluarea fezabilității procesului de distilare reactivă, luând în considerare aspecte tehnice, economice și impactul asupra mediului. Instrumentele utilizate în acest scop sunt: diagrama curbilor reziduale reactive, analiza infinit/infini, simulatoare de proces, evaluarea costului utilizând modele simplificate și evaluarea impactului asupra mediului cu algoritmul WAR bazat pe indicele de performanță de mediu EPI (Environmental Performance Index).
- S-au dezvoltat un algoritm și un program de construcție a curbilor reziduale ce poate fi utilizat atât pentru sisteme de distilare reactivă, cât și pentru sisteme de distilare clasice. Aplicația originală implementată în MATLAB, oferă o interfață interactivă ce permite explorarea topologiei diagramei și calculul curbilor reziduale dorite. În cadrul aceleiași aplicații s-a implementat și calculul numărului de unități de transfer (NUT). S-a propus o funcție simplificată de cost, utilă pentru compararea și optimizarea topologiilor fezabile.

Rezultatele obținute în cadrul tezei fac obiectul a 17 publicații și comunicări științifice dintre care 8 în reviste cu referenți (două în reviste cu factor de impact peste 2,2).