



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

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

**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ
ΤΗΣ ΚΑΜΠΥΛΗΣ ΣΗΜΕΙΩΝ ΔΡΟΣΟΥ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
ΕΙΡΗΝΗΣ ΣΚΥΛΟΓΙΑΝΝΗ

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας, Επίκουρος Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2013

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος ανταλλαγής φοιτητών Erasmus σε συνεργασία της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) με το Τμήμα του Energy and Process Engineering του Πανεπιστημίου Επιστήμης και Τεχνολογίας της Νορβηγίας (NTNU) και τη νορβηγική εταιρεία πετρελαίου και φυσικού αερίου Statoil ASA.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα αυτής της εργασίας, Επίκουρο Καθηγητή κ. Βουτσά Επαμεινώνδα, για το θέμα που μου εμπιστεύθηκε, καθώς και την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα εργαστήρια της Statoil ASA στη Νορβηγία, την οποία και ευχαριστώ πολύ για αυτή τη συνεργασία καθώς και το φιλικό περιβάλλον που παρείχε. Θερμές ευχαριστίες στους εκεί επιβλέποντές μου, Even Solbraa από το NTNU και, κυρίως, Ευστάθιο Σκούρα-Ηλιόπουλο από τη Statoil ASA για τη συνεχή καθοδήγηση και συμπαράστασή του κατά την πειραματική εργασία.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω την Kaja Klæbo Hjelseth και την Toril Haugum για τη βοήθειά τους κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων, καθώς και την Ελένη Παντελή για την αμέριστη υποστήριξη και βοήθεια που μου προσέφερε κατά την εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας στη Νορβηγία.

Τέλος, ευχαριστώ πολύ τα μέλη του Εργαστηρίου της Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς για την υποστήριξη και το ενδιαφέρον τους και, ιδιαίτερα, τις Β. Λούλη και Γ. Παππά για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσαν όποτε και αν χρειάστηκα τη βοήθειά τους.

Περίληψη

Η γνώση των σημείων δρόσου των υδρογονανθράκων είναι ιδιαίτερης σημασίας στη βιομηχανία του φυσικού αερίου καθώς αποτελεί μία από τις προδιαγραφές διασφάλισης της ποιότητας κατά τη μεταφορά του φυσικού αερίου. Η αποφυγή συμπύκνωσης των υδρογονανθράκων είναι ζωτικής σημασίας καθώς η παρουσία υγρής φάσης στους αγωγούς μεταφοράς αυξάνει την πτώση πίεσης και προκαλεί λειτουργικά προβλήματα στους αγωγούς που είναι σχεδιασμένοι για μονοφασική μεταφορά. Επομένως, η ακριβής μέτρηση και πρόβλεψη των σημείων δρόσου υδρογονανθράκων είναι απαραίτητα στοιχεία για την ασφαλή και αποτελεσματική λειτουργία των αγωγών φυσικού αερίου, οι οποίες αποτελούν και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Οι πειραματικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις εργαστηριακές εγκαταστάσεις της Statoil ASA στο Trondheim, Norway, με χρήση μιας συσκευής μέτρησης σημείων δρόσου υδρογονανθράκων. Οι μετρήσεις των σημείων δρόσου υδρογονανθράκων πραγματοποιήθηκαν με σκοπό τη μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την ακρίβεια των μετρήσεων, και στη συνέχεια, την αξιολόγηση της χρησιμοποιηθείσας συσκευής.

Για την πρόβλεψη των σημείων δρόσου φυσικού αερίου στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται συνήθως θερμοδυναμικά μοντέλα, όπως οι κλασικές κυβικές καταστατικές εξισώσεις σαν την εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK). Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις αποτυγχάνουν να προβλέψουν με ακρίβεια όλη την καμπύλη σημείων δρόσου του φυσικού αερίου, ενώ πιο εξελιγμένα μοντέλα όπως το UMR-PRU, παρουσιάζουν σημαντικά βελτιωμένες προβλέψεις.

Οι μετρήσεις σημείου δρόσου πραγματοποιήθηκαν για δύο συνθετικά αέρια (SNG 2, SNG 3) και ένα πραγματικό. Πειράματα διεξήχθησαν προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της ποσότητας του μετρούμενου αερίου, η θερμοκρασία του θαλάμου μέτρησης και η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το αέριο στο δοχείο αποθήκευσής του. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η ποσότητα του μετρούμενου αερίου και η θερμοκρασία του στο δοχείο αποθήκευσής του στις συνθήκες κάτω από τις οποίες μελετήθηκε δεν επηρεάζουν την αξιοπιστία των μετρήσεων. Αντίθετα, διαφορά 10°C στη θερμοκρασία του θαλάμου από τους 35°C στους 45°C έχει ως αποτέλεσμα μέση διαφορά 0.9°C στις μετρήσεις σημείου δρόσου υδρογονανθράκων. Δεδομένης της ύπαρξης φαινομένων προσρόφησης μέσα στη συσκευή, που είναι ένα γνωστό πρόβλημα στις μετρήσεις σημείων δρόσου, η επίδραση της θερμοκρασίας του θαλάμου είναι πιο έντονη στα αέρια που περιέχουν βαρύτερα συστατικά, όπως είναι το πραγματικό αέριο που μελετήθηκε.

Τα πειραματικά δεδομένα σημείου δρόσου χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση της αξιοπιστίας τριών θερμοδυναμικών μοντέλων: SRK, PC-SAFT και UMR-PRU. Και τα τρία μοντέλα που μελετήθηκαν παρουσιάζονται αξιόπιστα. Οι προβλέψεις των SRK και PC-SAFT είναι παρόμοιες σε χαμηλές πιέσεις μέχρι τη θερμοκρασία cricondentherm, ενώ

η SRK είναι καλύτερη από τη PC-SAFT σε υψηλότερες πιέσεις. Και τα δύο αυτά μοντέλα περιγράφουν καλύτερα από το UMR-PRU τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν από τα συνθετικά αέρια σε μεσαίες πιέσεις, καθώς οι απόλυτες αποκλίσεις των SRK και PC-SAFT είναι 0.1 °C και 0.4 °C αντίστοιχα για το SNG 2 και 1.1°C και 1.3°C για το SNG 3, έναντι των αποκλίσεων του UMR-PRU 0.5°C και 2.1°C για τα SNG 2 και 3 αντίστοιχως. Στις υψηλές πιέσεις, και κυρίως κοντά στην πίεση cricondenbar, το UMR-PRU παρουσιάζει τις καλύτερες προβλέψεις για όλα τα αέρια με μεγαλύτερη απόκλιση τα 3.4 bar στο SNG 3 έναντι των 6.1 bar και 8.3 bar για τις SRK και PC-SAFT αντίστοιχως. Επιπλέον, το UMR-PRU είναι σε καλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα του πραγματικού αερίου και κοντά στο cricondentherm με σφάλμα μόλις 0.5°C σε αντιδιαστολή με τους 2.5 και 2.8°C που προβλέπει η SRK και η PC-SAFT αντίστοιχα.

Τέλος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση αβεβαιότητας της σύστασης των αερίων στην πρόβλεψη των σημείων δρόσου με το μοντέλο UMR-PRU. Μέσα από την ανάλυση αβεβαιότητας προκύπτει ότι οι προβλέψεις του μοντέλου βρίσκονται μέσα στα όρια της αβεβαιότητας της σύστασης των αερίων.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: φυσικό αέριο, καμπύλη σημείων δρόσου, πειραματική μέτρηση, θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Abstract

The knowledge of the hydrocarbon dew point (HCDP) is of great importance for the oil and gas industry as it is one of the gas quality specifications used for ensuring safe transport of natural gas. Avoiding hydrocarbon condensation is crucial as the presence of liquids in the pipelines increases the pressure drop and introduces operational problems in pipelines designed for single phase transportation. Thus, accurate measurement and prediction of hydrocarbon dew points, which is the objective of this diploma thesis, are of great importance to obtain a safe and effective utilization of the natural gas pipelines.

The experimental measurements were conducted at the laboratory facilities of Statoil in Trondheim, Norway, using a rig for measuring hydrocarbon dew points. Hydrocarbon dew points were measured in order to study the effect of various factors on the accuracy of the HCDP measurement and, therefore, perform the qualification of the rig used.

In the natural gas industry, hydrocarbon dew points are usually predicted using thermodynamic models, such as traditional cubic equations of state (EoS), like Soave-Redlich-Kwong (SRK). Previous studies have pointed out that classic EoS are not able to correctly represent the dew point line for natural gases, while more advanced models, such as the UMR-PRU, give significantly improved predictions.

Hydrocarbon dew point measurements were performed for two synthetic gases (SNG 2, SNG 3) and one real gas. Several experiments were conducted in order to study the effect of the volume of the sample gas, the temperature of the chamber where the measurements are held and the temperature of the gas inside the cylinder. The results show that there is no volume effect or effect of the temperature of the gas inside the cylinder under the conditions studied on the accuracy of the measurements. On the other hand, difference of a 10°C at the chamber's temperature from 35 °C to 45 °C has an impact on the measured dew points giving an average deviation of 0.9 °C. Given the fact that adsorption phenomena exist inside the rig, which is a known challenge in HCDP measurements, the effect of the chamber's temperature is more pronounced in gases consisting of heavier compounds, as in the case of the real gas.

The dew point experimental data were used to evaluate the reliability of three thermodynamic models: SRK, PC-SAFT and UMR-PRU. All three models studied are considered reliable. SRK and PC-SAFT's predictions are very similar at low pressures up to the cricondenthem temperature, while SRK is better than PC-SAFT at higher pressures. Both these models describe better the experimental data of SNGs obtained at medium pressures than UMR-PRU, as the absolute deviations of SRK and PC-SAFT are 0.1 °C and 0.4 °C respectively for SNG 2 and 1.1°C and 1.3°C for SNG 3, in contrast to UMR-PRU's predictions of 0.5°C and 2.1°C for SNG 2 and 3 respectively. At high pressures, and especially near the cricondenbar, UMR-PRU gives the best results for all gases. The maximum deviation for UMR-PRU noticed is 3.4 bar for SNG 3 over 6.1 bar and 8.3 bar for SRK and PC-SAFT respectively. Furthermore, UMR-PRU appears to yield

satisfactory results even near cricondentherm for the real gas with a deviation of only 0.5 °C as opposed to the predictions of 2.5 and 2.8°C for SRK and PC-SAFT respectively.

Finally, an uncertainty analysis of the gases' composition is performed using UMR-PRU model. The analysis reveals that the model's predictions are within the uncertainty of the composition.

KEY WORDS: natural gas, dew point line, experimental measurement, thermodynamic modelling

Πίνακας περιεχομένων

Πρόλογος	3
Περίληψη	4
Abstract	6
Ευρετήριο Εικόνων	10
Ευρετήριο Πινάκων.....	11
Συμβολισμοί.....	13
1. Εισαγωγή.....	15
2. Θεωρητικό υπόβαθρο.....	17
2.1 Διάγραμμα φάσεων – Σημείο Δρόσου Υδρογονανθράκων.....	17
2.2. Άμεσες μέθοδοι μέτρησης σημείων δρόσου υδρογονανθράκων.....	22
2.2.1. Μη αυτόματη οπτική μέθοδος μέτρησης σημείων δρόσου.....	23
2.2.2. Αυτόματη οπτική μέθοδο συμπύκνωσης.....	23
2.3. Έμμεσες μέθοδοι προσδιορισμού σημείων δρόσου υδρογονανθράκων	24
2.3.1. Αέρια χρωματογραφική ανάλυση.....	24
2.3.2. Θερμοδυναμικά μοντέλα	26
3. Πειραματικό Μέρος.....	30
3.1 Μετρήσεις σημείου δρόσου υδρογονανθράκων	30
3.1.1. Αρχές μέτρησης σημείων δρόσου.....	30
3.1.2. Πειραματικός Εξοπλισμός	31
3.1.3. Πειραματική Διαδικασία	34
3.1.4. Προβλήματα στην πειραματική εργασία.....	35
3.1.5. Τροποποιήσεις / Βελτιώσεις / Συντήρηση διάταξης	37
3.2 Βαθμονόμηση οργάνων	38
3.3 Μέτρηση καθαρής ουσίας	41
3.4 Μέτρηση της σύστασης του φυσικού αερίου	42
3.5 Επαναληψιμότητα.....	46
3.6 Επίδραση του όγκου	48
3.7 Επίδραση της θερμοκρασίας	52
3.8 Επίδραση προθέρμανσης του δείγματος	56
4. Μοντελοποίηση	60
4.1. Μοντελοποίηση των αερίων.....	60

4.1.1. Μοντελοποίηση του SNG 2	60
4.1.2. Μοντελοποίηση του SNG 3	63
4.1.3 Μοντελοποίηση του RG 1	65
4.2 Ανάλυση αβεβαιότητας της σύστασης του αερίου στη θερμοδυναμική μοντελοποίηση.....	67
4.2.1. Ανάλυση αβεβαιότητας της σύστασης του αερίου	67
5. Συμπεράσματα.....	75
6. Μελλοντική Εργασία.....	77
Βιβλιογραφία	78
Παραρτήματα	79
Παράρτημα Α: Σύσταση φυσικού αερίου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης μη-υδρογονανθράκων	80
Παράρτημα Β: Λεπτομερής Πειραματική Διαδικασία.....	81
Παράρτημα Γ: Βαθμονόμηση πίεσης και θερμοκρασίας	87
Παράρτημα Δ: Δεδομένα αιθανίου	88
Παράρτημα Ε: Πειραματικά δεδομένα σημείων δρόσου	90
Παράρτημα ΣΤ: Πρόρρηση σημείων δρόσου με θερμοδυναμική μοντελοποίηση	93
Παράρτημα Ζ: Προσομοίωση τύπου Monte Carlo	99

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 2.1: Διάγραμμα φάσεων P-T για ένα τυπικό φυσικό αέριο	17
Εικόνα 2.2: Διάγραμμα πίεσης ατμών-υγρού στην παλινδρομική περιοχή.....	18
Εικόνα 2.3: Επίδραση του C7+ κλάσματος στο διάγραμμα φάσεων	20
Εικόνα 2.4: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων κ-επτανίου στο διάγραμμα φάσεων	20
Εικόνα 2.5: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων N ₂ στο διάγραμμα φάσεων	21
Εικόνα 2.6: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων CO ₂ στο διάγραμμα φάσεων...	22
Εικόνα 3.1: Ισοβαρής ψύξη	31
Εικόνα 3.2: Μπροστινή (αριστερά) και πίσω όψη (δεξιά) της πειραματικής συσκευής	32
Εικόνα 3.3: Διάγραμμα Ροής πειραματικής συσκευής.....	33
Εικόνα 3.4: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος ψύξης	33
Εικόνα 3.5: Μεταγωγέας πίεσης υψηλής ακρίβειας	38
Εικόνα 3.6: Διάταξη βαθμονόμησης μανομέτρων.....	38
Εικόνα 3.7: Διάταξη βαθμονόμησης της θερμοκρασίας σε λουτρό γλυκόλης.....	40
Εικόνα 3.8: Πειραματικά και βιβλιογραφικά δεδομένα για το αιθάνιο	41
Εικόνα 3.9: Επίδραση της διαφορετικής σύστασης του SNG 2 στο διάγραμμα φάσεων	43
Εικόνα 3.10: Επίδραση της διαφορετικής σύστασης του SNG 3 στο διάγραμμα φάσεων	44
Εικόνα 3.11: Έλεγχος επαναληψιμότητας στο SNG 3	46
Εικόνα 3.12: Έλεγχος επαναληψιμότητας για το RG 1	47
Εικόνα 3.13: Επίδραση του όγκου για το SNG 2	49
Εικόνα 3.14: Επίδραση του όγκου για το SNG 3	50
Εικόνα 3.15: Επίδραση του όγκου για το RG 1	51
Εικόνα 3.16: Επίδραση της θερμοκρασίας για το SNG 2	53
Εικόνα 3.17: Επίδραση της θερμοκρασίας για το SNG 3	54
Εικόνα 3.18: Επίδραση της θερμοκρασίας για το RG 1	55
Εικόνα 3.19: Επίδραση προθέρμανσης του δείγματος για το SNG 2	57
Εικόνα 3.20: Επίδραση προθέρμανσης του δείγματος για το SNG 3	58
Εικόνα 4.1: Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το SNG 2.....	61
Εικόνα 4.2: Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το SNG 3.....	63
Εικόνα 4.3: Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το RG 1	65
Εικόνα 4.4: Επίδραση της αβεβαιότητας από τη GC ανάλυση στην υπολογισμένη από το μοντέλο καμπύλη σημείων δρόσου για το SNG 2	69
Εικόνα 4.5: Επίδραση της αβεβαιότητας από τη GC ανάλυση στην υπολογισμένη από το μοντέλο καμπύλη σημείων δρόσου για το SNG 3	70
Εικόνα 4.6: Επίδραση της αβεβαιότητας από τη GC ανάλυση στην υπολογισμένη από το μοντέλο καμπύλη σημείων δρόσου για το RG 1	71
Εικόνα 4.7: Επίδραση της διαφορετικής σύστασης του SNG 3 στην πρόρρηση σημείων δρόσου με τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU	74

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2.1: Σύσταση του φυσικού αερίου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης του C7+ κλάσματος.....	19
Πίνακας 3.1: Ενδείξεις μανομέτρων υπό την εφαρμογή κενού	38
Πίνακας 3.2: Πιέσεις βαθμονόμησης και αντίστοιχες ενδείξεις μανομέτρων σε bar..	39
Πίνακας 3.3: Ενδείξεις θερμοκρασίας του λουτρού, του πρότυπου θερμομέτρου και τους προς βαθμονόμηση θερμομέτρου σε °C	40
Πίνακας 3.4: Αποκλίσεις μεταξύ βιβλιογραφικών και πειραματικών δεδομένων για το αιθάνιο.....	42
Πίνακας 3.5: Αποκλίσεις των πειραματικών και των βιβλιογραφικών τάσεων ατμών του αιθανίου	42
Πίνακας 3.6: Σύσταση του SNG 2.....	43
Πίνακας 3.7: Σύσταση του SNG 3.....	44
Πίνακας 3.8: Σύσταση του RG 1	45
Πίνακας 3.9: Αποκλίσεις των μετρούμενων σημείων δρόσου για το SNG 3.....	47
Πίνακας 3.10: Αποκλίσεις των μετρούμενων σημείων δρόσου για το RG 1.....	48
Πίνακας 3.11: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικούς όγκους για το SNG 2.....	50
Πίνακας 3.12: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικούς όγκους για το SNG 3.....	51
Πίνακας 3.13: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικούς όγκους για το RG 1	52
Πίνακας 3.14: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες θαλάμου για το SNG 2.....	53
Πίνακας 3.15: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες θαλάμου για το SNG 3.....	54
Πίνακας 3.16: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες θαλάμου για το RG 1	55
Πίνακας 3.17: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων με και χωρίς προθέρμανση για το SNG 2.....	57
Πίνακας 3.18: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων με και χωρίς προθέρμανση για το SNG 3.....	58
Πίνακας 4.1: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης των σημείων δρόσου από τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το SNG 2.....	61
Πίνακας 4.2: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCB από την πειραματική μέτρηση για το SNG 2 σε bar.....	62
Πίνακας 4.3: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCT από την πειραματική μέτρηση για το SNG 2 σε °C.....	63
Πίνακας 4.4: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης των σημείων δρόσου από τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το SNG 3.....	64
Πίνακας 4.5: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCB από την πειραματική μέτρηση για το SNG 3 σε bar.....	64
Πίνακας 4.6: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCT από την πειραματική μέτρηση για το SNG 3 σε °C.....	64

Πίνακας 4.7: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης των σημείων δρόσου από τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το RG 1	66
Πίνακας 4.8: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCB από την πειραματική μέτρηση για το RG 1 σε bar	66
Πίνακας 4.9: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCT από την πειραματική μέτρηση για το RG 1 σε °C	66
Πίνακας 4.10: Αβεβαιότητα στις επαναλαμβανόμενες ενέσεις στην ανάλυση με αέρια χρωματογραφία.....	68
Πίνακας 4.11: Σύσταση με αβεβαιότητα για το SNG 2.....	68
Πίνακας 4.12: Σύσταση με αβεβαιότητα για το SNG 3.....	70
Πίνακας 4.13: Σύσταση με αβεβαιότητα για το RG 1	71

Συμβολισμοί

Λατινικά γράμματα

A_{nm}, B_{nm}, C_{nm}	Συντελεστές αλληλεπίδρασης της UNIFAC μεταξύ των ομάδων n, m
α	Ελκτικός όρος κυβικής καταστατικής εξίσωσης
b	παράμετρος απωστικού όρου κυβικής καταστατικής εξίσωσης
G	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs
K	Σταθερά ισορροπίας
k	Συντελεστής αλληλεπίδρασης
m	Παράμετρος του α
P	Πίεση (η μονάδα έκφρασης <i>bar</i> αναφέρεται σε απόλυτη πίεση <i>bara</i>)
Q_k	Επιφάνεια van der Waals της ομάδας k
q_i	Επιφάνεια van der Waals του συστατικού i
R	Σταθερά των αερίων
R_k	Όγκος van der Waals της ομάδας k
r_i	Όγκος van der Waals του συστατικού i
T	Θερμοκρασία
V	Όγκος
v	Γραμμομοριακός όγκος
x	Γραμμομοριακό κλάσμα
Z	Παράγοντας συμπιεστότητας

Ελληνικά γράμματα

Γ_k	Συντελεστής ενεργότητας του υπολειμματικού όρου της ομάδας k
θ_i	Κλάσμα επιφανείας του συστατικού i
θ	επικάλυψη επιφάνειας
φ_i	Κλάσμα όγκου του συστατικού i
Ψ_{mn}	Παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων m και n
ω	Ακεντρικός παράγοντας

Δείκτες

c	Κρίσιμη ιδιότητα
exper	Πειραματική τιμή
model	Τιμή υπολογισμένη από θερμοδυναμικό μοντέλο
r	Ανοιγμένο μέγεθος

Εκθέτες

E	Excess property, ιδιότητα περίσσειας
res	Residual, υπολειμματικό
SG	Συνεισφορά Staverman–Guggenheim

Ακρωνύμια

CCB	Cricondenbar pressure
CCT	Cricodentherm temperature
EoS	Equation of State
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Chromatography
GERG	European Gas Research Group
HCDP	Hydrocarbon dew Point
PC-SAFT	Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory EoS
PFD	Process Flow Diagram
PR	Peng-Robinson
RG	Real gas
SNG	Synthetic natural gas
SRK	Soave-Redlich-Kwong
TCD	Thermal Conductivity Detector
UMR	Universal Mixing Rule
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium
VPL	Vapor Pressure Liquid

1. Εισαγωγή

Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα υδρογονανθράκων που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο CH_4 (70-90% v/v) και άλλους υδρογονάνθρακες όπως αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο. Συχνά εμπεριέχονται προσμίξεις μη-υδρογονανθράκων όπως H_2O , CO_2 , N_2 , H_2S σε μικρές ποσότητες. Το φυσικό αέριο είναι το καθαρότερο ορυκτό καύσιμο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί παντού, για οικιακή χρήση έως και σε βιομηχανίες υψηλών ενεργειακών απαιτήσεων. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο δίκτυα αγωγών φυσικού αερίου έχουν αναπτυχθεί για τη μεταφορά του αερίου σε ολόκληρο τον κόσμο [1].

Η γνώση του σημείου δρόσου υδρογονανθράκων (HydroCarbon Dew Point, HCDP) έχει μεγάλη σημασία για τη βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου. Οι αγωγοί φυσικού αερίου έχουν σχεδιαστεί για μονοφασική μεταφοράς και, ως εκ τούτου, η συμπύκνωση υδρογονανθράκων μέσα σε αυτούς μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές συνέπειες για την ασφαλή μεταφορά του φυσικού αερίου. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η αποτελεσματική αξιοποίηση των αγωγών φυσικού αερίου, η ακριβής μέτρηση και πρόβλεψη των σημείων δρόσου υδρογονανθράκων είναι αναγκαία [2].

Στις εργαστηριακές εγκαταστάσεις της Statoil στο Trondheim, Norway μια συσκευή για τη μέτρηση σημείων δρόσου υδρογονανθράκων, που ονομάζεται GERG rig, είναι διαθέσιμη. Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη των διαφόρων παραγόντων που επηρεάζουν την ακρίβεια των μετρήσεων σημείων δρόσου υδρογονανθράκων και, ως εκ τούτου, η αξιολόγηση του GERG rig για μελλοντικές μετρήσεις και η πρόταση της πειραματικής διαδικασίας που πρέπει να ακολουθείται.

Τα φαινόμενα προσρόφησης είναι ένα γνωστό πρόβλημα των μετρήσεων σημείων δρόσου και έχουν μελετηθεί προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδρασή τους επί των πειραματικών μετρήσεων [3]. Αυτή η μελέτη, η οποία πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μία άλλη συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου υδρογονανθράκων, στο πλαίσιο επίσης μίας διπλωματικής εργασίας, έδειξε την παρουσία φαινομένων προσρόφησης και προτάθηκε η κατασκευή νέας διάταξης από λιγότερο προσροφητικά υλικά (GERG rig). Η προσρόφηση των βαρέων συστατικών ενός μίγματος οδηγεί σε αλλαγή της σύστασής του και, κατά συνέπεια, σε ανακριβείς μετρήσεις. Η παρουσία του φαινομένου της προσρόφησης μέσα στο GERG rig διερευνάται μέσω της μελέτης των παραμέτρων που επηρεάζουν την ακρίβεια των μετρούμενων σημείων δρόσου.

Οι μετρήσεις σημείου δρόσου υδρογονανθράκων πραγματοποιήθηκαν για δύο συνθετικά φυσικά αέρια και ένα πραγματικό. Το πρώτο συνθετικό αέριο είναι ένα δυαδικό μίγμα μεθανίου και κ-επτανίου, ενώ το δεύτερο αποτελείται από άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρογονάνθρακες από μεθάνιο μέχρι κ-οκτάνιο. Το πραγματικό αέριο περιέχει 79% μεθάνιο καθώς και ένα σημαντικό ποσοστό άλλων συστατικών και χαρακτηρίζεται ως rich gas. Συγκεκριμένα, περιέχει άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα, καθώς και υδρογονάνθρακες μέχρι και κ-δεκάνιο.

Στη βιομηχανία φυσικού αερίου, για την κατασκευή των διαγραμμάτων φάσεων χρησιμοποιούνται θερμοδυναμικά μοντέλα. Τέτοια μοντέλα είναι οι κλασικές κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις (Equation of State, EoS) σαν την εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK) [4] αλλά και πιο εξελιγμένα μοντέλα. Για την αξιολόγηση της ακρίβειας των μοντέλων αυτών, απαιτούνται πειραματικά δεδομένα. Στην εργασία αυτή, τα μετρούμενα σημεία δρόσου υδρογονανθράκων χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της αξιοπιστίας τριών μοντέλων: των καταστατικών εξισώσεων SRK και PC-SAFT [5], καθώς και του UMR-PRU [6] μοντέλου που ανήκει στην κατηγορία των λεγόμενων EoS / G^E μοντέλων.

Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση των φαινομένων προσρόφησης για τις μετρήσεις σημείου δρόσου, οι παράμετροι που επιλέχθηκε να εξεταστούν σχετίζονται άμεσα με την προσρόφηση. Οι παράμετροι αυτές είναι:

- η ποσότητα του μετρηθέντος αερίου, η οποία θα αναφέρεται στη συνέχεια ως **επίδραση του όγκου**,
- η θερμοκρασία μέσα στο θάλαμο όπου διεξάγονται οι πειραματικές μετρήσεις, η οποία θα αναφέρεται στη συνέχεια ως **επίδραση της θερμοκρασίας**,
- η προθέρμανση της φιάλης ή του κυλίνδρου που περιείχε το αέριο, που θα αναφέρεται στη συνέχεια ως **επίδραση της προθέρμανσης του δείγματος**.

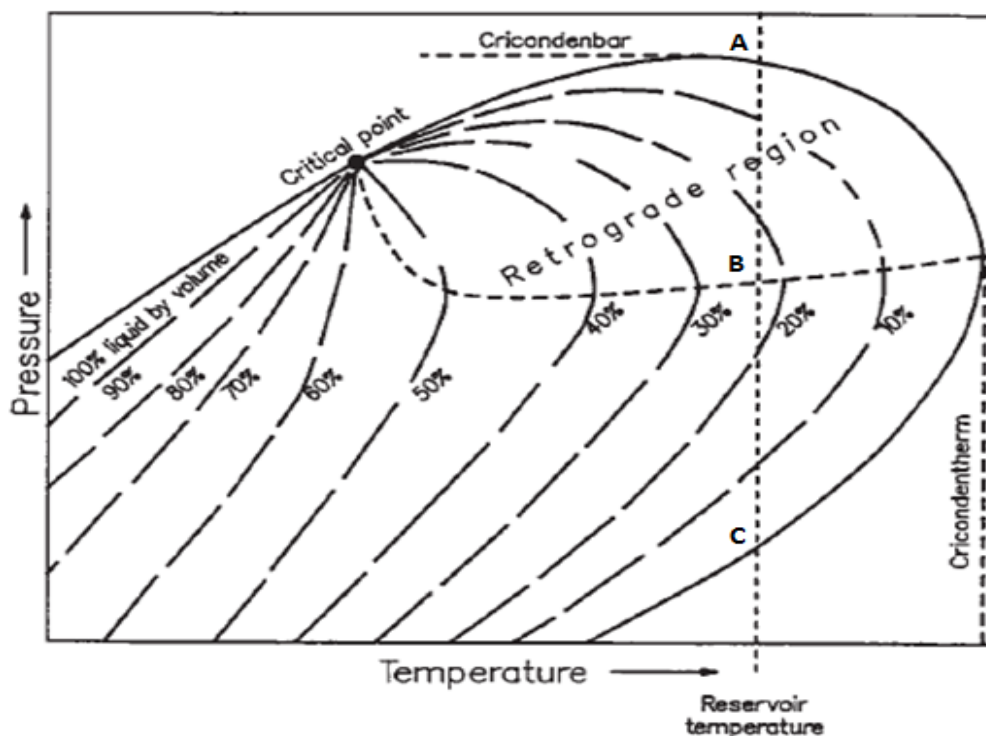
Αρχικά παρουσιάζεται το θεωρητικό υπόβαθρο όσον αφορά τα διαγράμματα φάσεων καθώς και τις μεθόδους μέτρησης και προσδιορισμού των HCDP. Το Κεφάλαιο 3 αποτελείται από το πειραματικό μέρος στο οποίο οι μετρήσεις σημείων δρόσου παρουσιάζονται και συζητούνται. Τα αποτελέσματα από τη μοντελοποίηση συνοδευόμενα από ανάλυση αβεβαιότητας παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4. Τέλος, παρατίθενται τα τελικά συμπεράσματα και γίνονται προτάσεις για μελλοντική μελέτη.

2. Θεωρητικό υπόβαθρο

Το παρόν κεφάλαιο παρουσιάζει το θεωρητικό υπόβαθρο που απαιτείται για τη μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του φυσικού αερίου και την απεικόνισή του σε διαγράμματα φάσεων. Επιπλέον, παρουσιάζονται εν συντομία οι μέθοδοι εύρεσης σημείων δρόσου των πολυσυστατικών μιγμάτων, όπως το φυσικό αέριο, δίνοντας έμφαση στις μεθόδους που χρησιμοποιούνται σε αυτή την εργασία. Τα φαινόμενα προσρόφησης είναι ένα γνωστό πρόβλημα στις πειραματικές μετρήσεις σημείου δρόσου και, ως εκ τούτου, παρουσιάζεται επίσης η θεωρία προσρόφησης.

2.1 Διάγραμμα φάσεων - Σημείο Δρόσου Υδρογονανθράκων

Η θερμοδυναμική συμπεριφορά πολυσυστατικών μιγμάτων, και κατ' επέκταση και του φυσικού αερίου, περιγράφεται στα διαγράμματα φάσεων. Το διάγραμμα φάσεων υποδεικνύει τη θερμοδυναμική συμπεριφορά ενός πολυσυστατικού συστήματος, δηλαδή τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας υπό τις οποίες εμφανίζεται η κάθε φάση του μίγματος [7]. Ένα τυπικό διάγραμμα φάσεων για φυσικό αέριο παρουσιάζεται στην Εικόνα 2.1.



Εικόνα 2.1: Διάγραμμα φάσεων P-T για ένα τυπικό φυσικό αέριο

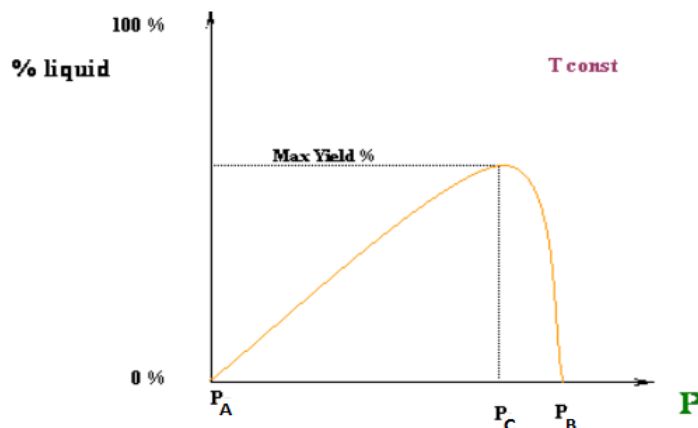
Το κρίσιμο σημείο (Critical point) ενός πολυσυστατικού μίγματος είναι το κοινό σημείο της καμπύλης σημείων φυσαλίδας (καμπύλη κορεσμένου υγρού-100% υγρό με ίχνη ατμού, αριστερά του κρίσιμου σημείου) και της καμπύλης σημείων δρόσου (καμπύλη κορεσμένου ατμού-100% ατμός με ίχνη υγρού, δεξιά του κρίσιμου σημείου). Εκτός των καμπυλών, επικρατεί μία φάση: υγρή φάση πάνω από την καμπύλη σημείων

φυσαλίδας, ατμώδη φάση πάνω από την καμπύλη σημείων δρόσου και μία πυκνή φάση (dense phase) πάνω από το κρίσιμο σημείο. Σε αυτό, οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των δύο φάσεων ταυτίζονται [7].

Εντός των καμπυλών, συνυπάρχει η υγρή με την αέρια φάση. Η μέγιστη θερμοκρασία και πίεση, στις οποίες μπορούν να συνυπάρξουν υγρό και ατμός, ονομάζονται *cricondenbar (CCB)* και *cricondentherm (CCT)* αντίστοιχα [7]. Η γνώση των CCB και CCT καθώς και της καμπύλης σημείων δρόσου είναι καίρια για την ασφαλή μεταφορά του φυσικού αερίου. Το σημείο δρόσου υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται παγκοσμίως στη βιομηχανία φυσικού αερίου ως μια σημαντική παράμετρος της ποιότητας του αερίου, η οποία μάλιστα ορίζεται ως προδιαγραφή στα συμβόλαια μεταξύ του παραγωγού και των εταιρειών επεξεργασίας, μεταφοράς και διανομής φυσικού αερίου στους τελικούς χρήστες [8].

Η διφασική περιοχή δεξιά του κρίσιμου σημείου ονομάζεται *παλινδρομική περιοχή* (retrograde region) και μια διαφορετική συμπεριφορά του μίγματος συναντάται. Στο εσωτερικό της καμπύλης, κάθε μία από τις διακεκομμένες γραμμές παριστάνει ένα σταθερό ποσοστό της υγρής φάσης κατ' όγκο (quality lines). Θεωρώντας ότι βρισκόμαστε στην ατμώδη περιοχή σε θερμοκρασία μεγαλύτερη της κρίσιμης και μικρότερη της *cricondentherm*, ισόθερμη ψύξη οδηγεί στη δημιουργία υγρής φάσης (σημείο A). Όμως, καθώς μειώνεται η πίεση και το μίγμα γίνεται πλουσιότερο σε υγρή φάση, υπάρχει ένα σημείο μέγιστου ποσοστού υγρής φάσης (σημείο B), όπου το υγρό θα αρχίσει να εξατμίζεται. Με άλλα λόγια, ακόμα κι αν το μίγμα συμπιέζεται, το υγρό θα εξατμίζεται αντί να συμπυκνώνεται, μέχρις ότου γίνει και πάλι εξ' ολοκλήρου αέριο. Η ενδιαφέρουσα αυτή συμπεριφορά ονομάζεται *παλινδρομική συμπύκνωση*. Η οριζόντια διακεκομμένη γραμμή που τέμνει το AC στο B παρουσιάζει τη μέγιστη αναλογία όγκου υγρού / ατμού στο εσωτερικό της παλινδρομικής περιοχής για κάθε θερμοκρασία [7].

Η Εικόνα 2.2 απεικονίζει ένα τυπικό διάγραμμα πίεσης ατμών-υγρού (Vapor-Pressure-Liquid, VPL) για πολυσυστατικά συστήματα στην παλινδρομική περιοχή. Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, για μια ισοθερμική αύξηση της πίεσης, το ποσοστό της υγρής φάσης αυξάνεται μέχρι μία μέγιστη τιμή. Μόλις φτάσει αυτή την τιμή, το υγρό που έχει σχηματισθεί ως τότε αρχίζει να εξατμίζεται, με αποτέλεσμα την πτώση της καμπύλης.



Εικόνα 2.2: Διάγραμμα πίεσης ατμών-υγρού στην παλινδρομική περιοχή

Το σχήμα του διαγράμματος φάσεων εξαρτάται από τη σύσταση του μίγματος καθώς είναι αυτή που καθορίζει τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της σύστασης στα διαγράμματα φάσεων, η σύσταση του φυσικού αερίου διακρίνεται σε δύο κύριες κατηγορίες: το ελαφρύ κλάσμα (μεθάνιο έως κ-εξάνιο) και το βαρύ κλάσμα C7+ (συστατικά βαρύτερα του κ-εξανίου). Βεβαίως, μη-υδρογονάνθρακες, όπως διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, νερό κ.ά. αποτελούν ένα άλλο σύνηθες κλάσμα των φυσικών αερίων [9]. Το κλάσμα C7+ είναι πολύ σημαντικό για τις μετρήσεις σημείου δρόσου δεδομένου ότι είναι οι βαρείς υδρογονάνθρακες που προσροφώνται στο εσωτερικό της συσκευής μέτρησης σημείων δρόσου.

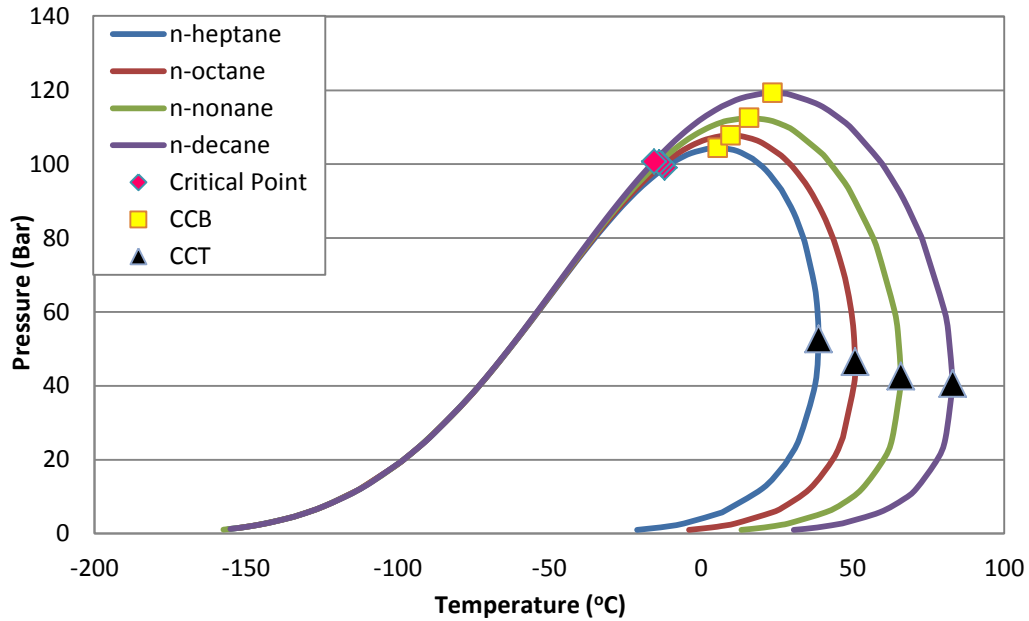
Το C7+ κλάσμα χρησιμοποιείται για την απλοποίηση της σύστασης του φυσικού αερίου σε περίπτωση που υπάρχει σημαντικός αριθμός βαρέων συστατικών. Ο χαρακτηρισμός του C7+ κλάσματος είναι απαραίτητος όταν χρησιμοποιούνται καταστατικές εξισώσεις. Σύμφωνα με τις ιδιότητες του βαρέως κλάσματος, ένα ή περισσότερα συστατικά βαρύτερα του n-C₆ επιλέγονται για να περιγράψουν καλύτερα την συμπεριφορά του C7+ κλάσματος (ψευδο-συστατικά) [10].

Η ποσότητα και οι ιδιότητες του C7+ κλάσματος επιδρούν στο διάγραμμα φάσεων του φυσικού αερίου και ιδιαίτερα στην καμπύλη σημείου δρόσου. Αυτό συμβαίνει διότι η καμπύλη σημείων δρόσου εξαρτάται περισσότερο από τα βαρύτερα συστατικά του μίγματος, τα οποία εμφανίζουν υψηλότερες τάσεις ατμών. Χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση Peng Robinson (PR) [11], μελετήθηκε η επίδραση του C7+ κλάσματος στο διάγραμμα φάσεων ενός φυσικού αερίου. Η σύστασή του παρουσιάζεται στον Πίνακα 2.1 [12].

Πίνακας 2.1: Σύσταση του φυσικού αερίου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης του C7+ κλάσματος

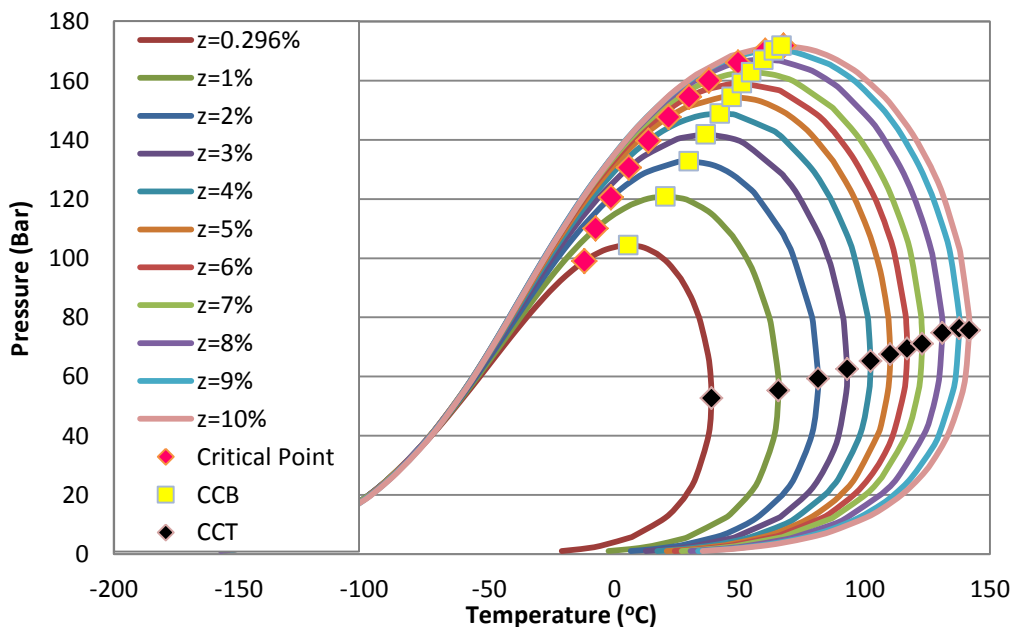
Συστατικό	Σύσταση % mol
Methane	72.523
Ethane	15.835
Propane	7.509
i-Butane	0.939
n-Butane	2.020
i-Pentane	0.337
n-Pentane	0.265
n-Hexane	0.275
C7+ fraction	0.296

Η Εικόνα 2.3 δείχνει το υπολογιζόμενη με την εξίσωση PR διάγραμμα φάσεων για διαφορετικούς χαρακτηρισμούς του κλάσματος C7+. Παρατηρείται ότι καθώς το μοριακό βάρος του κλάσματος αυξάνεται, το σχήμα του διαγράμματος φάσεων επεκτείνεται. Συγκεκριμένα, το κρίσιμο σημείο κινείται ελαφρά προς τα αριστερά ενώ αυξάνονται τα CCB και CCT.



Εικόνα 2.3: Επίδραση του C7+ κλάσματος στο διάγραμμα φάσεων

Στη συνέχεια, έχοντας θεωρήσει ως κ-επτάνιο το βαρύ κλάσμα, μελετάται η επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων (Εικόνα 2.4). Αύξηση της συγκέντρωσης του επτανίου στο μίγμα, οδηγεί στην μετακίνηση του κρίσιμου σημείου προς τα δεξιά και την αύξηση των CCB και CCT.

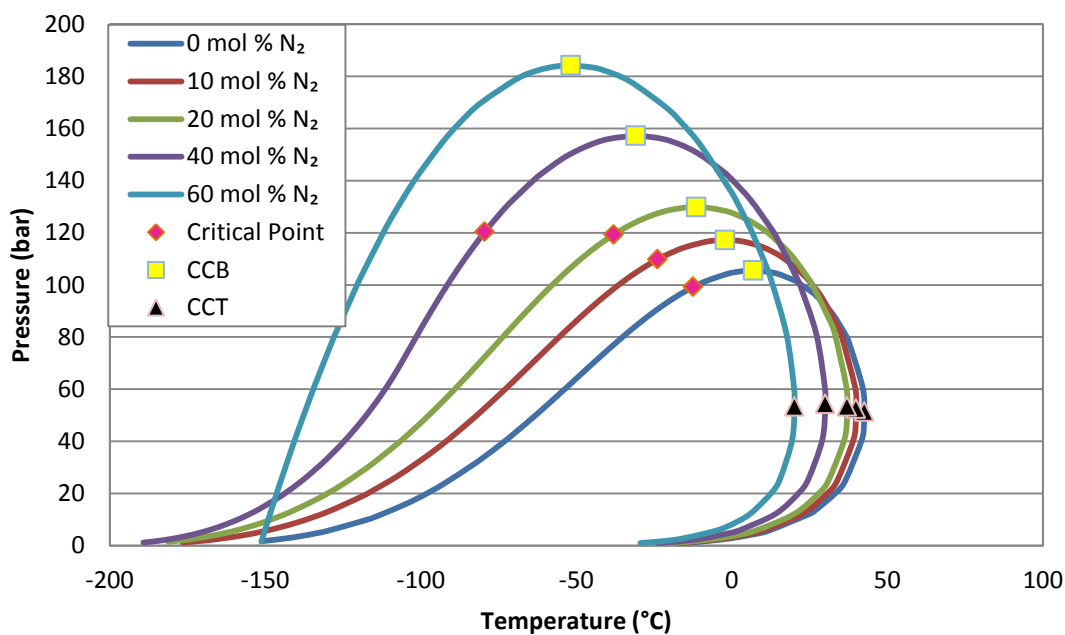


Εικόνα 2.4: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων κ-επτανίου στο διάγραμμα φάσεων

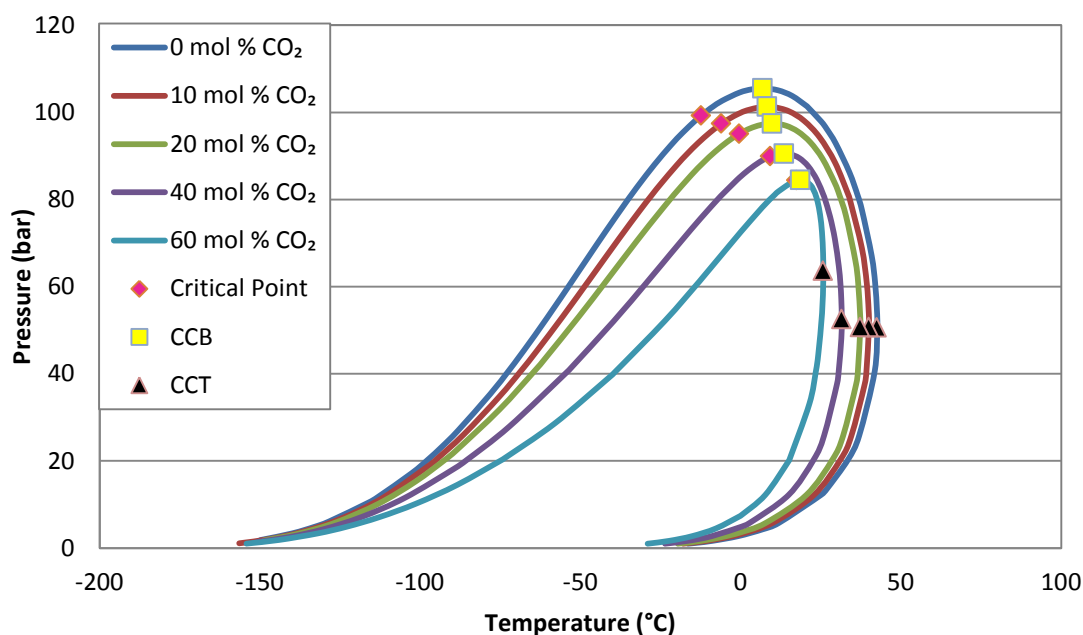
Αξίζει να σημειωθεί ότι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, αύξηση 1% στη συγκέντρωση του επτανίου, π.χ. από 9% σε 10%, έχει ως αποτέλεσμα μικρότερη αύξηση των CCB και CCT απ' ό τι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, π.χ. από 1% έως 2%.

Δεν είναι όμως μόνο ο τύπος και η συγκέντρωση των βαριών συστατικών ενός αερίου που επηρεάζουν το διάγραμμα φάσεων του, αλλά και οι μη-υδρογονάνθρακες που τυχόν περιέχει. Αυτός είναι ο λόγος που στη συνέχεια μελετάται η επίδραση του αζώτου και του διοξειδίου του άνθρακα στη θερμοδυναμική συμπεριφορά ενός αερίου για συγκεντρώσεις 10, 20, 40 και 60 % mol των μη-υδρογονανθράκων. Τα δύο αυτά συστατικά επιλέχθησαν καθώς εμφανίζονται συνήθως στη σύσταση ενός τυπικού φυσικού αερίου. Τα αποτελέσματα της μελέτης παρουσιάζονται στις Εικόνες 2.5 και 2.6.

Η σύσταση του αερίου που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη της επίδρασης διαφορετικών συγκεντρώσεων των μη-υδρογονανθράκων στο διάγραμμα φάσεων παρατίθενται στο Παράρτημα Α.



Εικόνα 2.5: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων N₂ στο διάγραμμα φάσεων



Εικόνα 2.6: Επίδραση διαφορετικών συγκεντρώσεων CO₂ στο διάγραμμα φάσεων

Παρατηρείται ότι η συμπεριφορά του διαγράμματος φάσεων για κάθε έναν μη-υδρογονάνθρακα είναι διαφορετική καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή του. Όσον αφορά το άζωτο, αύξηση της συγκέντρωσής του σημαίνει αύξηση του CCB, γεγονός που φανερώνει ότι το άζωτο είναι κακός διαλύτης και, επομένως, το διάγραμμα φάσεων επεκτείνεται. Αντίθετα, αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα προκαλεί την ελάττωση του CCB καθώς το διοξείδιο του άνθρακα είναι καλός διαλύτης. Και στις δύο περιπτώσεις, με αύξηση της συγκέντρωσης του N₂ και CO₂, παρατηρείται μετακίνηση του κρίσιμου σημείου και του CCT προς τα αριστερά. Αυτή η τάση είναι αναμενόμενη καθώς αύξηση της συγκέντρωσης του μη-υδρογονάνθρακα ισοδυναμεί με μείωση της συγκέντρωσης των βαριών συστατικών, και επομένως συρρίκνωση του διαγράμματος φάσεων από τα δεξιά.

Συζήτηση

Εν κατακλείδι, όσο βαρύτερο είναι το συστατικό και όσο υψηλότερη η συγκέντρωση του βαρέως συστατικού, τόσο αυξάνεται το ύψος και το πλάτος του διαγράμματος φάσεων. Συνεπώς, στην περίπτωση κατά την οποία λαμβάνουν χώρα φαινόμενα προσρόφησης, η συγκέντρωση των βαρύτερων συστατικών θα είναι χαμηλότερη, άρα, τα μετρούμενα σημεία δρόσου θα είναι χαμηλότερα από τα πραγματικά. Τέλος, η επίδραση των μη-υδρογονανθράκων στο διάγραμμα φάσεων εξαρτάται από το είδος τους.

2.2. Άμεσες μέθοδοι μέτρησης σημείων δρόσου υδρογονανθράκων

Οι άμεσες μέθοδοι μέτρησης σημείων δρόσου υδρογονανθράκων (Hydrocarbon Dew Points, HCDP) είναι ουσιαστικά πειραματικές μέθοδοι. Υπάρχουν δύο διαφορετικές κατηγορίες για την άμεση μέτρηση των σημείων δρόσου υδρογονανθράκων: οι αυτόματες οπτικές μέθοδοι και οι μη αυτόματες [12]. Στην εργασία αυτή, τα σημεία

δρόσου υδρογονανθράκων φυσικού αερίου μετρήθηκαν με τη μη αυτόματη οπτική μέθοδο μέτρησης HCDP.

2.2.1. Μη αυτόματη οπτική μέθοδος μέτρησης σημείων δρόσου

Η μη αυτόματη οπτική μέθοδος μέτρησης σημείων δρόσου είναι η απλούστερη και πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος για τη μέτρηση HCDP. Πρόκειται για μία μέθοδο του Bureau of Mines των Ηνωμένων Πολιτειών η οποία χρησιμοποιείται από το 1930 [8]. Ως σημείο δρόσου υδρογονανθράκων ορίζεται η θερμοκρασία στην οποία τα συμπυκνώματα υδρογονανθράκων αρχίζουν να σχηματίζουν μια ορατή ποσότητα σε μια επιφάνεια, όταν το αέριο ψύχεται υπό σταθερή πίεση [14]. Η συσκευή που χρησιμοποιείται σε αυτή τη μέθοδο αποτελείται από έναν καθρέφτη που χωρίζει δύο θαλάμους: το θάλαμο του δείγματος, όπου το αέριο δείγμα ρέει και το θάλαμο όπου ένα ψυκτικό μέσο ρέει μειώνοντας τη θερμοκρασία του καθρέφτη. Ένας χειριστής ψύχει χειροκίνητα τον καθρέφτη μέχρις ότου ο σχηματισμός των συμπυκνωμάτων να μπορεί να ανιχνευθεί οπτικά. Ο σχηματισμός της σταγόνας παρατηρείται ως ένα πολύ μικρό σταγονίδιο ή ακόμα και ως ένα θόλωμα στο κέντρο του καθρέφτη [8].

Ανάλογα με την εμπειρία του χειριστή, είναι δυνατό να ανιχνευθούν, εκτός από σημεία δρόσου υδρογονανθράκων, σημεία δρόσου νερού και σημεία δρόσου με προσμίξεις. Η μέθοδος απαιτεί εκπαίδευση και υπομονή για τον χειριστή ώστε να μπορεί να ανιχνεύσει τη σχηματιζόμενη σταγόνα και να ελέγξει το ρυθμό ψύξης του καθρέφτη. Δεδομένου ότι η ανίχνευση των συμπυκνωμάτων απαιτεί κάποιο χρόνο ώστε να είναι ορατή στον καθρέφτη, είναι απαραίτητος ο αργός ρυθμός ψύξης. Επειδή το σημείο δρόσου παρατηρείται από το ανθρώπινο μάτι, η μέθοδος είναι υποκειμενική [8].

2.2.2. Αυτόματη οπτική μέθοδο συμπύκνωσης

Η μέθοδος της αυτόματης οπτικής συμπύκνωσης είναι μια πλήρως αυτοματοποιημένη διαδικασία που δεν απαιτεί χειριστή για την ανίχνευση της σταγόνας. Στηρίζεται στην ίδια αρχή με τη μη αυτόματη οπτική μέθοδο (ισοβαρής ψύξη), αλλά διαφέρει από αυτό σε πολλές πτυχές. Πρώτον, διεξάγονται επαναλαμβανόμενες μετρήσεις διεξάγονται παρέχοντας στον χρήστη έναν έως και έξι κύκλους μέτρησης ανά ώρα. Αποτελείται από μια πηγή φωτός, έναν ανιχνευτή και μία οπτική επιφάνεια επί της οποίας πραγματοποιείται η ανίχνευση της σταγόνας. Καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία της επιφάνειας, σχηματίζεται ένα στρώμα συμπυκνωμάτων. Το φως προσπίπτει στην οπτική επιφάνεια, διαχέεται και, ανάλογα με την ένταση του σκεδαζόμενου φωτός, ο ανιχνευτής καταγράφει το σημείο δρόσου υδρογονάνθρακα. Επιπλέον, προκειμένου να αποφευχθεί η συσσώρευση των βαρέων υδρογονανθράκων στην επιφάνεια λόγω συνεχούς ροής αερίου, η ποσότητα του αερίου που μετράται παγιδεύεται στο θάλαμο μέτρησης [8].

Το κύριο πλεονέκτημα της αυτόματης μέτρησης HCDP, έναντι της μη αυτόματης, είναι ότι πρόκειται για μια αντικειμενική μέθοδο. Δεν απαιτείται εκπαίδευση και ειδικές δεξιότητες από το χρήστη. Επιπρόσθετα, δεν υπάρχει το σφάλμα του παρατηρητή ενώ

οι επαναλαμβανόμενες μετρήσεις οδηγούν σε πιο ακριβείς μετρήσεις σημείων δρόσου. Η αδυναμία της μεθόδου αυτής είναι η μη ακριβής μέτρηση σημείων δρόσου δειγμάτων τα οποία περιέχουν προσμίξεις όπως νερό ή γλυκόλες ακόμα και σε ίχνη [8].

2.3. Έμμεσες μέθοδοι προσδιορισμού σημείων δρόσου υδρογονανθράκων

Η πιο κοινή έμμεση μέθοδος χρησιμοποιεί το συνδυασμό αέριας χρωματογραφίας (Gas Chromatography, GC) για τον προσδιορισμό της σύστασης του μίγματος αερίου με ένα θερμοδυναμικό μοντέλο για τον υπολογισμό της καμπύλης σημείων δρόσου του αερίου. Η ακρίβεια της μεθόδου, εξαρτάται τόσο από την ακρίβεια της GC ανάλυσης όσο και από την επιτυχή πρόβλεψη του διαγράμματος φάσεων από το επιλεγμένο μοντέλο. Οι έμμεσες μέθοδοι πλεονεκτούν έναντι των άμεσων μεθόδων καθώς ο προσδιορισμός των σημείων δρόσου υδρογονανθράκων είναι δυνατός σε οποιαδήποτε πίεση.

2.3.1. Αέρια χρωματογραφική ανάλυση

Η αέρια χρωματογραφική ανάλυση είναι το πρώτο μέρος της έμμεσης μεθόδου προσδιορισμού HCDP. Η σύσταση που προκύπτει από αυτή, η οποία δίνεται ως είσοδος στο δεύτερο μέρος της μεθόδου αυτής, δηλαδή στα θερμοδυναμικά μοντέλα, απαιτεί συνήθως την εφαρμογή μιας μεθόδου χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος του φυσικού αερίου. Έτσι, η μέθοδος χαρακτηρισμού που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία παρουσιάζεται επίσης στη συνέχεια.

2.3.1.1. Αρχές της αέριας χρωματογραφίας

Ο όρος χρωματογραφία αναφέρεται σε ένα πλήθος μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών διαχωρισμού, που βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης, υγρής ή αέριας, και μιας στατικής φάσης που μπορεί να είναι στερεή ή υγρή. Με βάση τη φυσική κατάσταση της κινητής φάσης διακρίνεται η υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography, LC) και η αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC).

Στην αέρια χρωματογραφία, επειδή ο διαχωρισμός συμβαίνει στην αέρια φάση, τα στερεά και υγρά δείγματα πρέπει πρώτα να αεριοποιηθούν. Αρχικά, το μίγμα διαλύεται σε ένα διαλύτη και αεριοποιείται προκειμένου να διαχωριστούν τα συστατικά του αναλυόμενου δείγματος κατανεμόντας το μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης. Η στατική φάση τοποθετείται μέσα σε έναν περιτυλιγμένο σωλήνα, τη στήλη, η οποία βρίσκεται μέσα σε ένα φούρνο. Η στατική φάση είναι είτε ένα ροφητικό στερεό (gas-solid chromatography, GSC) είτε ένα λεπτό φιλμ υγρού που αποτίθεται πάνω σε αδρανές στερεό υπόστρωμα (gas-liquid chromatography, GLC), αναλόγως με το είδος της στήλης που χρησιμοποιείται. Η κινητή φάση (φέρον αέριο)

είναι ένα αδρανές αέριο (ήλιο, άζωτο, υδρογόνο) που χρησιμεύει για να μεταφέρει τα μόρια του αναλυόμενου δείγματος διαμέσου της θερμαινόμενης στήλης [15].

Το όργανο που χρησιμοποιείται για την πραγματοποίηση της αέριας χρωματογραφίας ονομάζεται αέριος χρωματογράφος. Η ανάλυση αρχίζει με την εισαγωγή μικρής ποσότητας δείγματος (ένεση) στην κορυφή της στήλης με τη βοήθεια του εισαγωγέα. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός των ενέσεων, τόσο μεγαλύτερη είναι η ακρίβεια της ανάλυσης. Συνήθως, πραγματοποιούνται τρεις επαναλαμβανόμενες ενέσεις. Υπάρχουν δύο βασικοί τύποι GC στήλων: οι πληρωμένες και οι τριχοειδείς. Οι πληρωμένες στήλες κατασκευάζονται από ανοξειδωτο χάλυβα ή γυαλί ενώ οι τριχοειδείς από τηγμένο σίλικα υψηλής καθαρότητας που προέρχεται από καύση SiH_4 ή SiCl_4 . Οι πληρωμένες στήλες βρίσκουν σήμερα περιορισμένη εφαρμογή καθώς οι τριχοειδείς στήλες παρέχουν υψηλότερη απόδοση διαχωρισμού από τις πληρωμένες [15].

Η συσκευή που πραγματοποιεί τον προσδιορισμό των συστατικών του μίγματος καθώς εκλούονται σε συνδυασμό με το φέρον αέριο ονομάζεται ανιχνευτής. Οι πιο συνήθεις ανιχνευτές είναι ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal conductivity detector, TCD) και ο ανιχνευτής φλόγας ιονισμού (Flame Ionization Detector, FID), οι οποίοι ανήκουν στον τυπικό εξοπλισμό ενός αέριου χρωματογράφου. Ο FID μετρά τα οργανικά συστατικά του προς ανάλυση δείγματος με υψηλή ακρίβεια και ο TCD, όντας σε θέση να ανιχνεύσει τις αλλαγές στην θερμική αγωγιμότητα, διακρίνει όλα τα συστατικά, αλλά με χαμηλή ακρίβεια. Ο συνδυασμός των δύο ανιχνευτών είναι απαραίτητος προκειμένου να επιτευχθεί υψηλή ακρίβεια στις μετρήσεις [15].

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της ευαισθησίας, της ταχύτητας, του μεγάλου αριθμού πληρωτικών υλικών, της ευελιξίας και της δυνατότητας αυτοματισμού της μεθόδου. Η αεριοποίηση του μίγματος είναι ο μόνος περιορισμός αυτής της τεχνικής, η οποία δεν είναι ένα πραγματικό πρόβλημα στη βιομηχανία φυσικού αερίου, όπου τα προς ανάλυση δείγματα βρίσκονται ήδη στην αέρια κατάσταση [15].

2.3.1.2. Χαρακτηρισμός του C7+ κλάσματος

Η σύσταση που προκύπτει από την GC ανάλυση στη συνέχεια χρησιμοποιείται ως είσοδος για τα θερμοδυναμικά μοντέλα ώστε να προβλέψουν την καμπύλη σημείων δρόσου του προς μελέτη μίγματος. Τα μοντέλα αυτά απαιτούν πληροφορίες όπως τις κρίσιμες ιδιότητες, τον ακεντρικό παράγοντα, το μοριακό βάρος, τους συντελεστές αλληλεπίδρασης των συστατικών. Σήμερα, οι υπάρχουσες χημικές τεχνικές διαχωρισμού δεν είναι κατάλληλες για τον εντοπισμό των εκατοντάδων συστατικά που βρίσκονται στα κοιτάσματα φυσικού αερίου. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο έχει καθιερωθεί ο χαρακτηρισμός των βαρέων υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας πειραματικές και μαθηματικές μεθόδους [10].

Η μέθοδος χαρακτηρισμού του C7+ κλάσματος που χρησιμοποιείται σε αυτή την εργασία είναι μία κατανομή PNA, η οποία χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία. Η PNA κατανομή χωρίζει τα C7+ συστατικά σε υποκλάσματα βάσει του σημείου βρασμού τους. Αυτά χωρίζονται σε υποενώσεις παραφινικού (P), ναφθενικού (N) και

αρωματικού χαρακτήρα (A). Για παράδειγμα, το C7 υποκλάσμα διακρίνεται σε κ-επτάνιο (P), κυκλοεξάνιο (N) και βενζόλιο (A).

Η διαφοροποίηση της PNA κατανομής που χρησιμοποιείται σε αυτή τη διπλωματική εργασία είναι ότι, το μέθυλο-κυκλοεξάνιο χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του ναφθενικού τμήματος του υποκλάσματος C8 αντί του κυκλοεπτανίου, και το αίθυλο-κυκλοεξάνιο αντί του κυκλοοκτανίου για το C9 [9].

2.3.2 Θερμοδυναμικά μοντέλα

Η χρησιμοποίηση μοντέλων για την πρόβλεψη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς είναι το δεύτερο μέρος του έμμεσου προσδιορισμού των σημείων δρόσου. Τρία μοντέλα μελετώνται σε αυτή τη εργασία: οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PC-SAFT, και το μοντέλο UMR-PRU.

2.3.2.1. SRK

Η εξίσωση SRK [3], αποτελεί μία από τις πρώτες και πιο σημαντικές τροποποιήσεις της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals [16], και εκφράζεται από την κυβική εξίσωση:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V - b)} \quad (2.1)$$

όπου P είναι η πίεση, T είναι η θερμοκρασία, V είναι ο όγκος, R είναι η σταθερά των τελείων αερίων, a και b είναι παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης.

Οι παράμετροι του ελκτικού και του απωστικού όρου, a και b , για καθαρά συστατικά δίνονται από τις εξισώσεις:

$$a = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c} a(T) \quad (2.2)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.3)$$

$$a(T) = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (2.4)$$

$$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2 \quad (2.5)$$

Οι αριθμητικές τιμές στις Εξ. (2.2), (2.3) και (2.5) προτάθηκαν από τους Grabowski και Daubert [17].

Στην SRK χρησιμοποιούνται οι κανόνες ανάμειξης του van der Waals του ενός ρευστού (van der Waals one fluid mixing rules):

$$\alpha = \sum \sum x_i x_j a_{ij}, \quad b = \sum \sum x_i x_j b_{ij} \quad (2.6)$$

Για τις παραμέτρους α_{ij} και b_{ij} ισχύουν οι σχέσεις:

$$\alpha_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2}, \quad b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \quad (2.7)$$

Η ανοιγμένη θερμοκρασία T_r εκφράζεται με:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.8)$$

2.3.2.2. PC-SAFT

Η καταστατική εξίσωση (EoS) PC-SAFT [4] είναι μία μη κυβική καταστατική εξίσωση η οποία βασίζεται στη SAFT εξίσωση [18-19], αλλά εμπεριέχεται ένας νέος όρος για τις δυνάμεις διασποράς. Έτσι, για τα συστατικά που δε δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου, ο συντελεστής συμπίεσότητας υπολογίζεται ως το άθροισμα της συνεισφοράς του ιδανικού αερίου ($Z^{id} = 1$), της συνεισφοράς από τις δυνάμεις των σκληρών σφαιρών και του σχηματισμού αλυσίδων μεταξύ των σφαιρών (hard-chain contribution, hc), και της συνεισφοράς των διαταραχών, η οποία αντιπροσωπεύει τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις (disp):

$$Z = Z^{id} + Z^{hc} + Z^{disp} \quad (2.9)$$

όπου Z είναι ο παράγοντας συμπίεσότητας με $Z = Pv/(RT)$, P είναι η πίεση, v είναι ο μοριακός όγκος και R είναι η σταθερά των τελείων αερίων. Η συνεισφορά από τις δυνάμεις των σκληρών σφαιρών και του σχηματισμού αλυσίδων μεταξύ των σφαιρών (hc), δίνεται από τις εξισώσεις:

$$Z^{hc} = \bar{m}Z^{hs} - \sum_i x_i (m_i - 1) \rho \frac{\partial \ln g_{ii}^{hs}}{\partial \rho} \quad (2.10)$$

και

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (2.11)$$

όπου x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα των αλυσίδων του συστατικού i , m_i είναι ο αριθμός των τεμαχίων (segments) σε μία αλυσίδα του συστατικού i , ρ είναι η

πυκνότητα, g_{ii}^{hs} είναι η συνάρτηση ακτινική κατανομής (radial distribution function), και ο εκθέτης hs υποδεικνύει τις «σκληρές» σφαίρες (hard sphere).

Οι κανόνες συνδυασμού δίνονται από τους συμβατικούς κανόνες ανάμειξης των Berthelot και Lorentz:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (2.12)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}(1 - k_{ij}) \quad (2.13)$$

όπου εισάγεται ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης, k_{ij} , ώστε να διορθώσει τις αλληλεπιδράσεις τεμαχίου-τεμαχίου από ανόμοιες αλυσίδες.

2.3.2.3. UMR-PRU

Το μοντέλο UMR-PRU είναι μια καταστατική εξίσωση πρόβλεψης η οποία ανήκει στην κατηγορία των λεγόμενων EoS / G^E μοντέλων. Συνδυάζει την κυβική καταστατική εξίσωση Peng Robinson (PR) με ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας και, συγκεκριμένα, το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων UNIFAC [20].

Η καταστατική εξίσωση PR, η οποία προτάθηκε το 1976 από τους Peng και Robinson [11], με σκοπό τη βελτίωση της πρόρρησης της πυκνότητας των υγρών, αποτελεί, όπως και η SRK, παραλλαγή της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V - b) + b(V - b)} \quad (2.14)$$

όπου το a εκφράζεται από την Εξ. (2.4) με

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (2.15)$$

και

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad (2.16)$$

Το μοντέλο UNIFAC χρησιμοποιεί θερμοκρασιακά εξαρτημένους συντελεστές αλληλεπίδρασης. Από το συνδυασμό της UNIFAC με την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson προκύπτουν οι κανόνες ανάμειξης του UMR-PRU (Universal Mixing Rule) όπως αναπτύχθηκε από τους Voutsas et al. [21]:

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (2.17)$$

και

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad (2.18)$$

Η παράμετρος A (Εξ. 2.17) είναι ίση με -0.53 για την PR, ενώ τα $G_{AC}^{E,SG}$ και $G_{AC}^{E,res}$ είναι ο όρος Staverman-Guggenheim και ο υπολειμματικός όρος της περίσσειας ενέργειας Gibbs (G^E) αντιστοίχως, τα οποία υπολογίζονται από το μοντέλο UNIFAC μέσω των ακόλουθων εξισώσεων:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i}, \quad \frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (2.19)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (2.20)$$

Για το συστατικό i:

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j}, \quad \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.21)$$

Για την ομάδα m:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}, \quad X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (2.22)$$

Η παράμετρος Ψ_{nm} στον υπολειμματικό όρο είναι συνάρτηση των συντελεστών αλληλεπίδρασης μεταξύ των ομάδων, οι οποίοι λαμβάνονται από τη UNIFAC όπως προτάθηκε από τους Hansen et al. [20], εκτός από τα ζεύγη που περιέχουν αέρια, τα οποία προσδιορίζονται από δυαδικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού (Vapor-Liquid Equilibrium, VLE). Εφόσον τα δεδομένα VLE δυαδικών συστημάτων που περιέχουν αέρια καλύπτουν ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, η συνάρτηση Ψ που χρησιμοποιείται είναι:

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 289.15) + C_{nm}(T - 289.15)^2}{T} \right] \quad (2.23)$$

3. Πειραματικό Μέρος

Σκοπός του κεφαλαίου είναι η παρουσίαση του πειραματικού μέρους αυτής της εργασίας. Περιλαμβάνει την περιγραφή της πειραματικής διάταξης και διαδικασίας, τη βαθμονόμησης των οργάνων και τις πειραματικές μετρήσεις των σημείων δρόσου υδρογονανθράκων.

Πιο συγκεκριμένα, μετρήθηκαν δύο συνθετικά αέρια (Synthetic Natural Gases, SNG) και ένα πραγματικό αέριο (Real Gas, RG) με στόχο τη μελέτη:

- της επίδρασης του όγκου,
- της επίδρασης της θερμοκρασίας,
- της επίδρασης της προθέρμανσης του δείγματος.

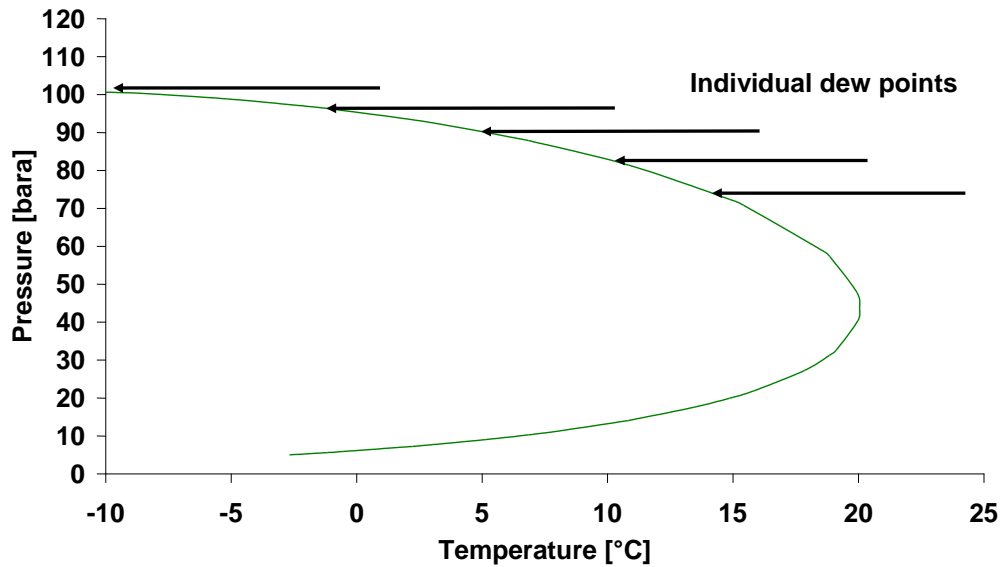
Επιπλέον, μελετήθηκε η επίδραση της επαναληψιμότητας των μετρήσεων σημείου δρόσου. Η επίδραση των παραπάνω παραμέτρων σχολιάζεται και, τελικά, εξάγονται συμπεράσματα βάσει των επιδράσεων που παρατηρούνται.

3.1 Μετρήσεις σημείου δρόσου υδρογονανθράκων

Για την καλύτερη κατανόηση των πειραματικών μετρήσεων απαιτείται η γνώση των αρχών που τις διέπουν. Στη συνέχεια, παρουσιάζονται η πειραματική διάταξη και διαδικασία. Επιπλέον, γίνεται λόγος για τα προβλήματα που αντιμετωπίστηκαν και τις εργαστηριακές τροποποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

3.1.1. Αρχές μέτρησης σημείων δρόσου

Η ισοβαρής ψύξη είναι η αρχή στην οποία βασίζονται οι πειραματικές μετρήσεις. Προαπαιτούμενο για μία ακριβή μέτρηση σημείου δρόσου είναι η διατήρηση του προς μέτρηση αερίου στη μονοφασική περιοχή. Η ανίχνευση του σημείου δρόσου είναι το αποτέλεσμα της σταδιακής ελάττωσης της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση. Με άλλα λόγια, για κάθε πίεση στην οποία επιθυμείται να προσδιοριστεί το σημείο δρόσου, η θερμοκρασία μειώνεται αργά μέχρι το σχηματισμό της πρώτης σταγόνας. Η Εικόνα 3.1 είναι αντιπροσωπευτική της αρχής μέτρησης των σημείων δρόσου.



Εικόνα 3.1: Ισοβαρής ψύξη

Το προς μέτρηση αέριο βρίσκεται στη μονοφασική περιοχή, δεξιά της καμπύλης σημείων δρόσου. Ο χειριστής της συσκευής μέτρησης σημείων δρόσου ελαττώνει αργά τη θερμοκρασία έως ότου η πρώτη σταγόνα σχηματιστεί. Η σταγόνα αρχίζει να σχηματίζεται όταν η θερμοκρασία φτάσει τη θερμοκρασία σημείου δρόσου για τη δεδομένη πίεση (στην άκρη των βελών). Η θερμοκρασία στη συνέχεια αυξάνεται έτσι ώστε το μίγμα να επιστρέψει στη μονοφασική περιοχή του αερίου.

3.1.2. Πειραματικός Εξοπλισμός

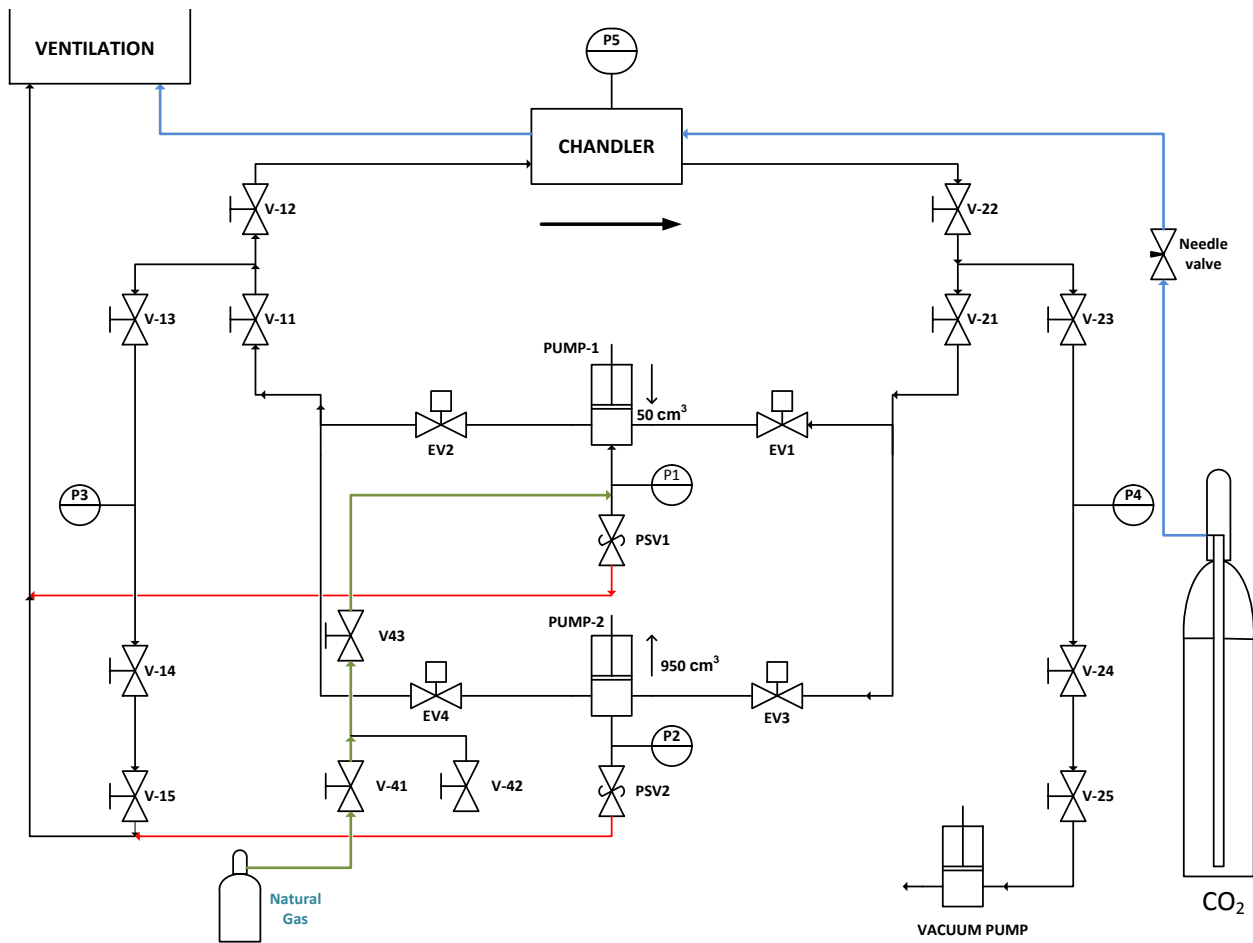
Συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου

Η χρησιμοποιηθείσα συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου αποτελεί τροποποίηση μίας συσκευής που χρησιμοποιήθηκε σε παλαιότερη εργασία από την οποία πήρε και το όνομά της, GERG rig. Η διάταξη κατασκευάστηκε στα εργαστήρια του τμήματος Έρευνας και Ανάπτυξης της εταιρείας Statoil (Εικόνα 3.2).



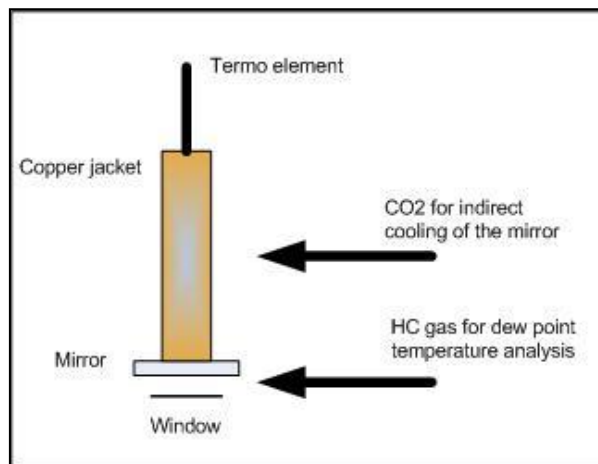
Εικόνα 3.2: Μπροστινή (αριστερά) και πίσω όψη (δεξιά) της πειραματικής διάταξης

Η διάταξη απαρτίζεται από ένα θερμοστατούμενο χώρο μέσα στον οποίο υπάρχει ένας βρόγχος κυκλοφορίας του αερίου καθώς και δύο έμβολα τα οποία εξασφαλίζουν τη συνεχή κυκλοφορία του. Τα έμβολα, με όγκο 1 lt το καθένα, χρησιμοποιούνται τόσο για την κυκλοφορία του αερίου υπό σταθερή πίεση όσο και για τη ρύθμιση της πίεσης μέσα στο θάλαμο μέτρησης. Το αέριο κυκλοφορεί δεξιόστροφα μέσω ειδικής διάταξης βαλβίδων (τα ζεύγη EV-1, EV-4 και EV-2, EV-3 ανοίγουν και κλείνουν εναλλάξ, βλ. Εικόνα 3.3). Το αέριο εισάγεται μέσα στον βρόχο μέσω μιας ρυθμιστικής βαλβίδας και κυκλοφορεί σύμφωνα με το διάγραμμα ροής (Εικόνα 3.3) Τα διαγράμματα ροής σε συνθήκες πλήρωσης και κυκλοφορίας του αερίου παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β. Η πίεση πλήρωσης του κάθε πειράματος ποικίλλει, ανάλογα με την επικρατούσα πίεση του φυσικού αερίου στη φιάλη αποθήκευσής του. Όλες οι σωληνώσεις έχουν υποστεί μικροεπεξεργασία προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν τα φαινόμενα προσρόφησης.



Εικόνα 3.3:: Διάγραμμα Ροής πειραματικής συσκευής

Καθώς το αέριο κυκλοφορεί στον κλειστό βρόγχο, περνά μπροστά από έναν καθρέφτη του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται μέσω μιας χάλκινης ράβδου που είναι τοποθετημένη στο πίσω μέρος του. Η χάλκινη ράβδος και, έμμεσα, ο καθρέφτης, ψύχεται εκτονώνοντας υγρό CO₂ σε ατμοσφαιρική πίεση μέσω βελονοειδούς βαλβίδας. Αυτό το σύστημα ψύξης επιτρέπει την ανίχνευση σημείου δρόσου σε θερμοκρασία έως και -40 °C. Το ειδικό αυτό κελί που αποτελείται από τον καθρέφτη και το σύστημα ψύξης κατασκευάστηκε από τη Chandler Engineering (Εικόνα 3.4)



Εικόνα 3.4: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος ψύξης

Η θερμοκρασία του καθρέφτη μετράται με τη βοήθεια ενός θερμοστοιχείου Pt-100 το οποίο βρίσκεται σε άμεση επαφή με το πίσω μέρος του καθρέφτη. Το θερμοστοιχείο συνδέεται με ένα ενδεικτικό θερμοκρασίας Dostmann P655-EX στο οποίο διαβάζεται η ένδειξη θερμοκρασίας. Η ακρίβεια του θερμομέτρου είναι $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ στην περιοχή -100°C έως 150°C .

Όλες οι εξωτερικές σωληνώσεις περικλείονται από θερμαντικούς μανδύες στους οποίους εφαρμόζεται θερμοκρασία 60°C ώστε να αποφευχθούν / ελαχιστοποιηθούν φαινόμενα συμπύκνωσης ή προσρόφησης κατά την πλήρωση της συσκευής με αέριο. Η θερμοκρασία όλων των τμημάτων της πειραματικής συσκευής ελέγχεται μέσω συστήματος ελέγχου θέρμανσης, West P600 Process Controller, το οποίο παρουσιάζει ακρίβεια της τάξης του 0.1% του εύρους εισόδου. Ασφαλιστικά θερμοκρασίας συνοδεύουν όλα τα στοιχεία θέρμανσης.

Η μέγιστη πίεση στην οποία μπορούν να διεξαχθούν οι μετρήσεις είναι τα 200 bar. Τέσσερις μετρητές πίεσης, Keller 33X-Ei, ακρίβειας 0.1%, χρησιμοποιούνται όπως φαίνεται στο Διάγραμμα Ροής της συσκευής (Εικόνα 3.3). Δύο βαλβίδες ασφαλείας πίεσης (Pressure Safety Valve, PSV) διασφαλίζουν τη μέγιστη πίεση των 200 bar. Η πίεση στη διάταξη ρυθμίζεται μέσω ειδικού λογισμικού υπολογιστή σύμφωνα με τις τιμές των μανομέτρων P1 και P2. Εκτός από την πίεση, η κυκλοφορία και η ροή του αερίου ρυθμίζονται επίσης μέσω του ίδιου λογισμικού.

Αέριος χρωματογράφος

Όσον αφορά την ανάλυση GC, χρησιμοποιείται ένας αέριος χρωματογράφος της σειράς HP 6890 από την Agilent Technology. Υδρογονάνθρακες από C1 έως C15 μπορούν να διαχωριστούν σε τριχοειδή στήλη της HP-Pona (50m x 200 micron, πάχος φιλμ 0.5 micron), με FID ανιχνευτή. Ο διαχωρισμός μη υδρογονανθράκων (οξυγόνο / αργό, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα) και των υδρογονανθράκων μεθανίου, αιθανίου και προπανίου επιτυγχάνεται σε τριχοειδή στήλη της Poraplot Q-HT (25 x 320 micron, πάχους φιλμ 20 micron) και σε τριχοειδή στήλη Molsieve 5Å (10m x 320 micron, πάχους φιλμ 20 micron) με TCD ανιχνευτή.

3.1.3. Πειραματική Διαδικασία

Μία ημέρα πριν τη διεξαγωγή του πειράματος, η συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου και όλες οι εξωτερικές σωληνώσεις τίθενται υπό κενό σε ελεγχόμενη θερμοκρασία 60°C για τουλάχιστον 12 ώρες κατά τη διάρκεια της νύχτας. Κατά την προετοιμασία της συσκευής και πριν από την εφαρμογή κενού, κρέμα θερμικής αγωγιμότητας τοποθετείται στο θερμοστοιχείο που βρίσκεται σε επαφή με το πίσω μέρος του καθρέφτη ώστε να ενισχύσει τη ροή της θερμότητας ενώ ο καθρέφτης καθαρίζεται σχολαστικά. Στη συνέχεια, η συσκευή πληρώνεται αργά με τον επιθυμητό όγκο του αερίου δείγματος μέχρι την πίεση της φιάλης. Η πίεση ελέγχεται συνεχώς με σκοπό τον εντοπισμό τυχόν διαρροών έγκαιρα. Η θερμοκρασία του θαλάμου ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή.

Μετά την πλήρωση της συσκευής, το αέριο τίθεται σε κυκλοφορία για 20 min σε ταχύτητα 2000cc/h για την εξάτμιση αερίου που μπορεί να έχει συμπυκνωθεί κατά τη διάρκεια της πλήρωσης. Η πίεση ρυθμίζεται στο επιθυμητό επίπεδο για την πρώτη μέτρηση και το αέριο κυκλοφορεί επί 10 min προκειμένου το σύστημα να σταθεροποιηθεί. Τέτοια κυκλοφορία του αερίου πραγματοποιείται κάθε φορά που η πίεση μέτρησης του σημείου δρόσου αλλάζει.

Ο καθρέφτης ψύχεται αργά με ένα τυπικό ρυθμό 1.5 °C/min, ενώ το αέριο κυκλοφορεί με ταχύτητα 400cc/h μέχρι την ανίχνευση της σταγόνας (T_{cool}). Η σταγόνα εμφανίζεται ως ένας γκρι κύκλος στο κέντρο του καθρέφτη και αυξάνει σε μέγεθος όσο μειώνεται η θερμοκρασία. Η ελάχιστη θερμοκρασία που επιτυγχάνεται (T_{min}) δεν πρέπει να διαφέρει περισσότερο από 1 °C από τη θερμοκρασία στην οποία έχει ανιχνευθεί το σημείο δρόσου. Μόλις ανιχνευθεί η σταγόνα, η ψύξη σταματά και η θερμοκρασία του καθρέφτη αφήνεται να αυξηθεί ώστε το συμπύκνωμα να αεριοποιηθεί (T_{heat}). Ο σχηματισμός της σταγόνας απαιτεί συγκεκριμένη ποσότητα συμπυκνώματος φυσικού αερίου και συγκεκριμένο χρόνο ώσπου να γίνει ορατή. Έτσι, η θερμοκρασία του σημείου δρόσου υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των θερμοκρασιών της πρώτης ανίχνευσης της σταγόνας και της εξ' ολοκλήρου εξάτμισής της. Η θερμοκρασιακή διαφορά του σχηματισμού και της εξάτμισης της σταγόνας πρέπει να είναι μικρότερη από 0.5 °C. Απαιτούνται τρεις συνεχόμενες μετρήσεις. Ο μέσος όρος των τριών μετρήσεων θεωρείται το σημείο δρόσου.

Η λεπτομερής πειραματική διαδικασία παρατίθενται στο Παράρτημα Β.

3.1.4. Προβλήματα στην πειραματική εργασία

Προσρόφηση

Βασικό πρόβλημα στις μετρήσεις σημείου δρόσου υδρογονανθράκων είναι η παρουσία φαινομένων προσρόφησης. Ως προσρόφηση, ή απλά ρόφηση, ορίζεται το φαινόμενο κατά το οποίο, όταν τα μόρια μιας ρευστής φάσης (υγρής ή αέριας) έρθουν σε επαφή με στερεή επιφάνεια υφίστανται αλληλεπίδραση με αυτή με αποτέλεσμα την συγκράτηση μορίων (ή ιόντων) της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του στερεού. Η αντίθετη διαδικασία ονομάζεται εκρόφηση.

Η εξίσωση που χρησιμοποιείται συνήθως για την προσρόφηση αερίου από στερεή επιφάνεια, λόγω της απλότητάς της και της καλής προσαρμογής της σε πληθώρα πειραματικών δεδομένων, είναι η ισόθερμος Langmuir:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (3.1)$$

όπου θ είναι το ποσοστό καλύψεως της επιφάνειας, K είναι η σταθερά ισορροπίας και P είναι η πίεση.

Η σταθερά K εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία, επομένως, είναι φανερό ότι η προσρόφηση εξαρτάται μόνο από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν.

Από την Εξ. (3.1) προκύπτει ότι όσο υψηλότερη είναι η πίεση, τόσο περισσότερο το θ προσεγγίζει τη μονάδα, δηλαδή την πλήρη κάλυψη της επιφάνειας. Επιπλέον, η προσρόφηση είναι μια εξώθερμη αντίδραση, ενώ η εκρόφηση είναι μια ενδόθερμη. Έτσι, υπό σταθερή πίεση, υψηλή θερμοκρασία ευνοεί την εκρόφηση.

Μέσα στη συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου, τα σωματίδια των αερίων προσροφώνται στα τοιχώματα της συσκευής με αποτέλεσμα την αλλαγή της σύστασης του αερίου. Τα συστατικά που προσροφώνται είναι οι βαρύτερες ενώσεις του μίγματος οι οποίες είναι κυρίως υπεύθυνες για το σχήμα του διαγράμματος φάσεων. Όταν τα βαρύτερα συστατικά προσροφώνται, το αέριο δείγμα γίνεται «ελαφρύτερο» και, επομένως, η καμπύλη σημείων δρόσου μετακινείται προς τα αριστερά. Ως αποτέλεσμα, τα σημεία δρόσου μετρώνται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Οι μετρήσεις είναι, ως εκ τούτου, ανακριβείς και τα πειραματικά σημεία δρόσου δεν είναι αντιπροσωπευτικά του αερίου δείγματος.

Η μελέτη της επίδρασης του όγκου, της θερμοκρασίας του θαλάμου καθώς και της προθέρμανσης του δείγματος επιλέχθηκαν με στόχο την εξακρίβωση ύπαρξης ή μη φαινομένων προσρόφησης μέσα στη συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου.

Διατήρηση του αερίου δείγματος στη μονοφασική περιοχή

Απαραίτητη για τη μέτρηση HCDP είναι, επίσης, η διατήρηση του αερίου δείγματος στη μονοφασική περιοχή κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας και την πλήρωση της συσκευής. Σε αντίθετη περίπτωση, η συμπύκνωση βαρέων συστατικών θα οδηγήσει σε αλλαγή της σύστασης. Η αέρια κατάσταση του δείγματος πρέπει να διασφαλιστεί, αρχικά, όταν το αέριο βρίσκεται ακόμη μέσα στη φιάλη αποθήκευσης. Εάν υπάρχει αμφιβολία ως προς την ατμώδη φάση του δείγματος, η φιάλη θερμαίνεται έτσι ώστε να εξατμιστεί τυχόν υγρό και, στη συνέχεια, συμπιέζεται με αργό ώστε να παραμείνει αέριο το δείγμα με διακοπή της θέρμανσης. Το αργό εισάγεται σε ειδικό χώρο της φιάλης χωρίς να έρχεται σε επαφή με το προς μέτρηση αέριο.

Επιπλέον της διασφάλισης της αέριας κατάστασης μέσα στη φιάλη, η μονοφασική περιοχή πρέπει να διασφαλιστεί και κατά την πλήρωση της συσκευής. Λόγω της διαφοράς πίεσης που μπορεί να δημιουργηθεί καθώς το αέριο εισέρχεται στη συσκευή μέτρησης, ελλοχεύει ο κίνδυνος του σχηματισμού συμπυκνωμάτων ως αποτέλεσμα της μείωσης της θερμοκρασίας (φαινόμενο Joule-Thomson). Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο η αργή πλήρωση της συσκευής και η θέρμανση όλων των εξωτερικών σωληνώσεων είναι απαραίτητες.

Ανίχνευση του Σημείου Δρόσου

Η ανίχνευση της σχηματιζόμενης σταγόνας καθώς ελαττώνεται η θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση αποτελεί μία ακόμη δύσκολη πτυχή του πειράματος. Κατά την διεξαγωγή των μετρήσεων σημείου δρόσου, παρατηρήθηκε ότι, κυρίως σε υψηλές πιέσεις, ο σχηματισμός της σταγόνας δεν φαίνεται ξεκάθαρα και, επομένως, η ανίχνευση του σημείου δρόσου είναι δύσκολη.

Ψύξη του καθρέφτη με εκτόνωση CO₂

Η ψύξη του καθρέφτη επιτυγχάνεται μέσω της εκτόνωσης υγρού διοξειδίου του άνθρακα σε ατμοσφαιρική πίεση μέσω βελονοειδούς βαλβίδας. Η εκτόνωση αυτή έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ξηρού πάγου στο εσωτερικό του σωληνώσεων ροής CO₂. Συχνά, και ιδιαίτερα σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, ο ξηρός πάγος φράσσει τις σωληνώσεις καθιστώντας δύσκολη την πραγματοποίηση μιας μέτρησης.

Η αδυναμία έγκυρης μέτρησης έγκειται σε δύο λόγους. Πρώτον, αν γίνει απόφραξη των σωληνώσεων πριν ακόμα σχηματιστεί η σταγόνα, η θερμοκρασία σημείου δρόσου δεν μπορεί να επιτευχθεί. Δεύτερον, αν η απόφραξη συμβεί μετά την ανίχνευση της σταγόνας και όταν η θερμοκρασία του καθρέφτη αφήνεται να αυξηθεί, η ξαφνική μεγάλη ροή του παγιδευμένου CO₂ όταν οι σωληνώσεις ξεμπλοκάρουν θα ελαττώσει σημαντικά τη θερμοκρασία του καθρέφτη οπότε δε θα ισχύει η διαφορά του 1 °C της ελάχιστης θερμοκρασίας του καθρέφτη από τη θερμοκρασία στην οποία έχει ανιχνευθεί το σημείο δρόσου.

3.1.5. Τροποποιήσεις / Βελτιώσεις / Συντήρηση διάταξης

Πριν τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, πραγματοποιήθηκαν ποικίλλες τροποποιήσεις στο GERG rig. Μερικές από αυτές αφορούσαν θέματα συντήρησης, όπως ο έλεγχος των βαλβίδων ασφαλείας πίεσης και η ανανέωση του ελαίου λιπάνσεως στις αντλίες, ενώ άλλες ήταν απαραίτητες για την καλή απόδοση της συσκευής. Για παράδειγμα, ήταν απαραίτητη η εγκατάσταση συστήματος ελέγχου θέρμανσης και ο έλεγχος της σωστής λειτουργίας των θερμαντικών μανδυών. Επιπλέον, τοποθετήθηκε και ελέγχθηκε η σωστή λειτουργία ενός heat trace στη γραμμή του αερίου προκειμένου να αποφευχθεί η συμπύκνωση των βαρέων υδρογονανθράκων κατά την πλήρωση της συσκευής.

Επιπροσθέτως, κατά την πραγματοποίηση των πειραμάτων, προέκυψαν νέες ανάγκες τροποποίησης της διάταξης ώστε να βελτιωθεί η λειτουργικότητά της ή να αντιμετωπιστούν προβλήματα που εμφανίστηκαν. Στα πλαίσια των παραπάνω, η αντικατάσταση των σωληνώσεων μεταξύ των φιαλών του φυσικού αερίου και του CO₂ και τη συσκευή με πιο εύκαμπτες, η αντικατάσταση της βελονοειδούς βαλβίδας του CO₂ λόγω διαρροής καθώς και της σωλήνωση που την ακολουθεί με μία μικρότερης διαμέτρου, προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός ξηρού πάγου, η εγκατάσταση συστήματος μείωσης θορύβου και η επισκευή του σωλήνα εξαερισμού λόγω διαρροής ήταν μερικές από τις απαιτούμενες ενέργειες.

3.2 Βαθμονόμηση οργάνων

Η ακρίβεια των οργάνων της χρησιμοποιηθείσας συσκευής είναι αποφασιστικής σημασίας στις μετρήσεις σημείου δρόσου. Επομένως, κρίθηκε απαραίτητο, πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων, να πραγματοποιηθεί βαθμονόμηση τόσο των μανομέτρων όσο και των θερμομέτρων της διάταξης.

Βαθμονόμηση μανομέτρων

Λόγω του πολύπλοκου λογισμικού που χρησιμοποιεί το GERG rig, αποφασίστηκε η βαθμονόμηση των μανομέτρων μέσα στη συσκευή ως σύνολο και όχι κάθε ενός ξεχωριστά. Ο υψηλής ακρίβειας μετρητής πίεσης και η ειδικά κατασκευασμένη διάταξη για βαθμονομήσεις πίεσης που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στις Εικόνες 3.5 και 3.6 αντιστοίχως. Ως αέριο βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε άζωτο.



Εικόνα 3.5:

Μεταγωγέας πίεσης υψηλής ακρίβειας



Εικόνα 3.6:

Διάταξη βαθμονόμησης μανομέτρων

Προκειμένου να γίνει κατανοητή η ανάγκης βαθμονόμησης των μανομέτρων, στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι ενδείξεις των μανομέτρων υπό κενό.

Πίνακας 3.1: Ενδείξεις μανομέτρων υπό την εφαρμογή κενού

Μανόμετρο	Πίεση (bar)
P1	0.30
P2	-0.06
P3	0.00
P4	0.17

Οι πιέσεις βαθμονόμησης (P_{cal}) και οι ενδείξεις των μανομέτρων (P_{read}) παρατίθενται στον Πίνακα 3.2. Το εύρος των πιέσεων στο οποίο πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση είναι αυτό των μετρήσεων, δηλαδή 5 – 120 bar περίπου.

Πίνακας 3.2: Πιέσεις βαθμονόμησης και αντίστοιχες ενδείξεις μανομέτρων σε bar

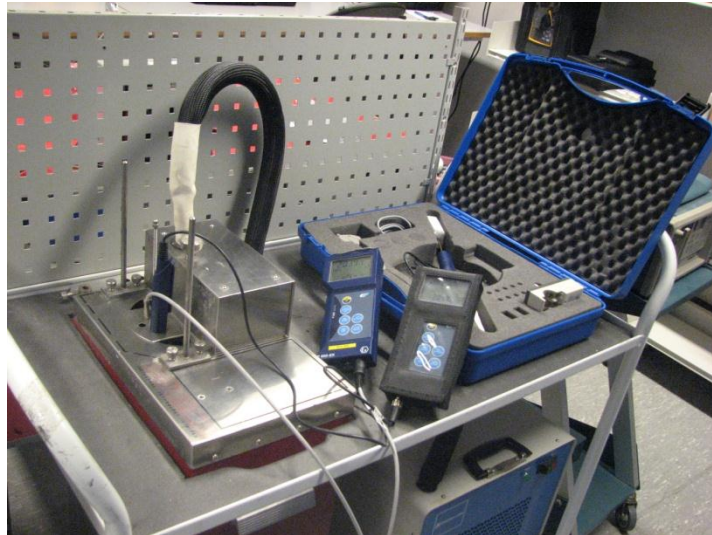
P_{cal}	$P1_{read}$	$P2_{read}$	$P3_{read}$	$P4_{read}$
6.54	6.61	6.54	6.36	6.47
22.62	22.72	22.62	22.48	22.58
52.22	52.25	52.19	52.10	52.17
81.10	81.19	81.13	81.08	81.13
101.69	101.76	101.71	101.69	101.72
127.27	127.35	127.30	127.32	127.34

Τα μανόμετρα παρουσιάζουν ακρίβεια της τάξης του 0.1 bar με εξαίρεση το P3 που παρουσιάζει μια απόκλιση 0.2 bar (Οι αποκλίσεις παρατίθενται στους Πίνακες Γ.1 έως Γ.4, Παράρτημα Γ). Οι μετρήσεις βρίσκονται σε αντίθεση με τα τεχνικά χαρακτηριστικά των οργάνων, σύμφωνα με τα οποία τα μανόμετρα έχουν ακρίβεια 0.05 bar. Ωστόσο, οι αποκλίσεις έως 0.2 bar θεωρούνται αποδεκτές και καμία περαιτέρω ενέργεια δε διενεργήθηκε στα μανόμετρα. Ως εκ τούτου, η ακρίβεια των μανομέτρων στη συνέχεια αυτής της εργασίας θα θεωρείται ίση με 0.2 bar. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι το λογισμικό της συσκευής χρησιμοποιεί τις ενδείξεις των μανομέτρων P1 και P2 για τη ρύθμιση της πίεσης διεξαγωγής των μετρήσεων.

Βαθμονόμηση θερμομέτρων

Έχει ήδη αναφερθεί ότι η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει συνολικά πέντε θερμόμετρα. Η βαθμονόμηση όμως μονάχα του θερμοστοιχείου Pt-100, μαζί με το ενδεικτικό θερμοκρασίας Dostmann P655-EX, κρίθηκε απαραίτητη εφόσον αυτό είναι το όργανο μέτρησης της θερμοκρασίας του σημείου δρόσου.

Το εύρος των θερμοκρασιών μέτρησης είναι κατά προσέγγιση από -40 έως 20 °C. Η βαθμονόμηση ήταν δυνατή σε θερμοκρασία έως και -20°C και πραγματοποιήθηκε με τη χρήση λουτρού γλυκόλης. Λόγω του ότι η ένδειξη της θερμοκρασίας του λουτρού δεν είναι αξιόπιστη, χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο θερμόμετρο, παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιείται στις πειραματικές μετρήσεις για τη μέτρηση της πραγματικής θερμοκρασίας του λουτρού (Εικόνα 3.7).



Εικόνα 3.7: Διάταξη βαθμονόμησης της θερμοκρασίας σε λουτρό γλυκόλης

Οι ενδείξεις της θερμοκρασίας του θερμομέτρου της πειραματικής συσκευής και της θερμοκρασίας βαθμονόμησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Ενδείξεις θερμοκρασίας του λουτρού, του πρότυπου θερμομέτρου και τους προς βαθμονόμηση θερμομέτρου σε °C

T_{bath}	T_{cal}	T_{read}
-10	-8.38	-8.57
-5	-4.41	-4.58
0	0.12	0.02
5	5.05	4.93
10	9.92	9.86

Είναι προφανές ότι οι ενδείξεις του θερμομέτρου του GERG rig δεν αποκλίνουν σημαντικά από την πραγματική θερμοκρασία με μέγιστη απόκλιση στη χαμηλότερη τιμή βαθμονόμησης ίση με 0.2 °C. Όπως και στην περίπτωση των μανομέτρων, οι μετρήσεις δεν είναι σύμφωνες με τα τεχνικά δεδομένα που δείχνουν ακρίβεια της τάξης του ± 0.1 °C στην περιοχή από -100 °C έως +150 °C. Ωστόσο, το θερμομέτρο θεωρείται ακριβές και η βαθμονόμηση δεν κρίνεται απαραίτητη.

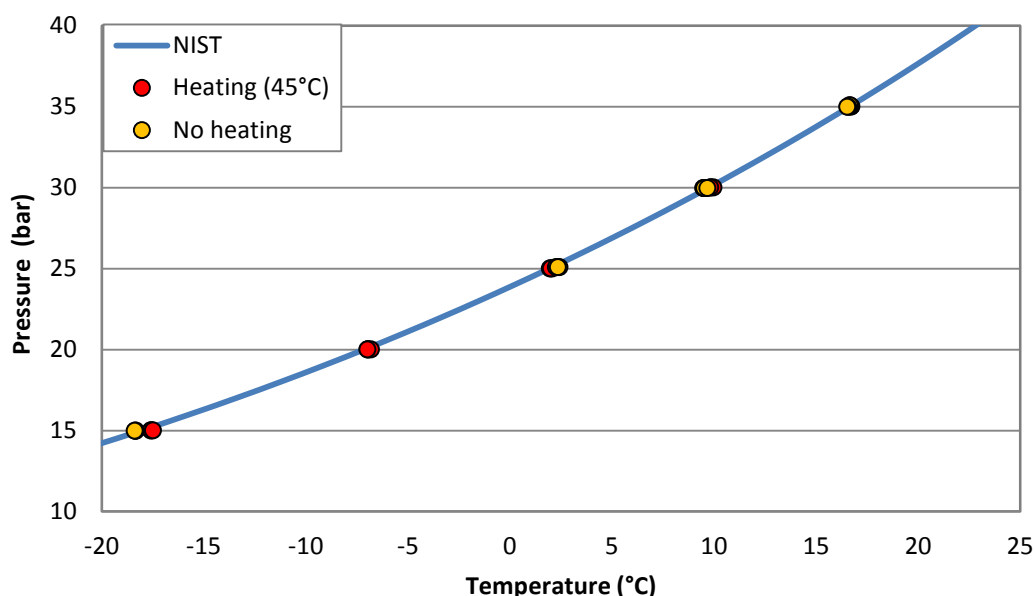
Παρά το γεγονός ότι οι αποκλίσεις είναι μικρές, παρατηρείται μια τάση αύξησής τους καθώς μειώνεται η θερμοκρασία (βλ. Παράρτημα Γ, Πίνακας Γ.5). Επομένως, σε μετρήσεις σημείου δρόσου υδρογονανθράκων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, κάτω των 10 °C, πρέπει να αναμένεται σφάλμα μεγαλύτερο από 0.2 °C.

Επιπροσθέτως, τυχόν αμφιβολίες όσον αφορά τη θεώρηση των αποκλίσεων που παρατηρήθηκαν στη βαθμονόμηση τόσο των μανομέτρων όσο και των θερμομέτρων ως αμελητέες, εξανεμίζονται εάν ληφθεί υπ' όψιν το σφάλμα του παρατηρητή κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.

3.3 Μέτρηση καθαρής ουσίας

Προκειμένου να ελεγχθεί η ικανότητα της συσκευής για ακριβείς μετρήσεις σημείων δρόσου, μετρήθηκε αρχικά ένα καθαρό συστατικό. Συγκεκριμένα, μετρήθηκε αιθάνιο με και χωρίς θέρμανση στο εσωτερικό του θαλάμου, έτσι ώστε να προσδιοριστεί και η επίδραση της θερμοκρασίας σε ένα καθαρό συστατικό. Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με βιβλιογραφικά δεδομένα που λαμβάνονται από τη βάση δεδομένων του NIST [22]. Τα παραπάνω δεδομένα παρατίθενται στο Παράρτημα Δ.

Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στην Εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8: Πειραματικά και βιβλιογραφικά δεδομένα για το αιθάνιο

Οι διαφορές μεταξύ των μετρούμενων σημείων δρόσου με θέρμανση και χωρίς θέρμανση είναι αμελητέες (Παράρτημα Δ). Τα βιβλιογραφικά δεδομένα συγκρίνονται με τα πειραματικά δεδομένα που πραγματοποιήθηκαν σε θερμό θάλαμο, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4. Σημειώνεται ότι, για την εκτίμηση των αποκλίσεων, χρησιμοποιείται η μέση θερμοκρασία των τριών μετρήσεων σημείου δρόσου, όπως περιγράφηκε προηγουμένως στην πειραματική διαδικασία (βλ. υποκεφάλαιο 3.1.3).

Πίνακας 3.4: Αποκλίσεις μεταξύ βιβλιογραφικών και πειραματικών δεδομένων για το αιθάνιο

	T _{literature}	T _{exper}	
P (bar)	T (°C)	T (°C)	ΔT*
35	16.6	16.7	-0.1
30	9.7	9.9	-0.2
25	1.9	2.0	-0.1
20	-7.2	-6.9	-0.3
15	-18.1	-17.6	-0.5

$$*\Delta T = T_{\text{literature}} - T_{\text{exper.}}$$

Με βάση την ακρίβεια της θερμοκρασίας όπως αυτή προσδιορίστηκε στο υποκεφάλαιο 3.2, οι αποκλίσεις μπορούν να θεωρηθούν αμελητέες, εκτός από την απόκλιση 0.5 °C στα 15 bar. Προκειμένου να αξιολογηθεί η σημασία αυτής της απόκλισης, η απόκλιση πίεσης μελετήθηκε όπως δείχνεται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακας 3.5: Αποκλίσεις των πειραματικών και των βιβλιογραφικών τάσεων ατμών του αιθανίου

	P _{exper.}	P _{literature}	
T (°C)	P (bar)	P (bar)	ΔP*
16.71	35	35.1	0.1
9.89	30	30.1	0.1
2.02	25	25.1	0.1
-6.92	20	20.1	0.1
-17.55	15	15.2	0.2

$$*\Delta P = P_{\text{literature}} - P_{\text{exper.}}$$

Το μέγιστο σφάλμα πίεσης, 0.2 bar, παρατηρείται αντιστοίχως στην πίεση των 15 bar. Δεδομένου ότι η ακρίβεια των μανομέτρων είναι επίσης 0.2 bar, η απόκλιση που παρατηρείται θεωρείται ότι βρίσκεται μέσα στο πειραματικό σφάλμα.

3.4 Μέτρηση της σύστασης του φυσικού αερίου

Τρία αέρια χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία: δύο συνθετικά αέρια, το SNG 2 και το SNG 3, και ένα πραγματικό φυσικό αέριο, το RG 1. Το SNG 2 είναι ένα δυαδικό αέριο μεθανίου/κ-επτανίου, ενώ η σύσταση του SNG 3 είναι παρόμοια με αυτή ενός πραγματικού αερίου περιέχοντας μη υδρογονάνθρακες, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα, και υδρογονάνθρακες από μεθάνιο μέχρι κ-οκτάνιο. Τα δύο αυτά συνθετικά αέρια έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν σε εργασίες σχετικές με τη προσρόφηση σε μία άλλη συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου της Statoil [3]. Η σύνθεση του RG 1 είναι πιο περίπλοκη συμπεριλαμβανομένων τόσο μη υδρογονανθράκων όσο και παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων έως και κ-δεκάνιο.

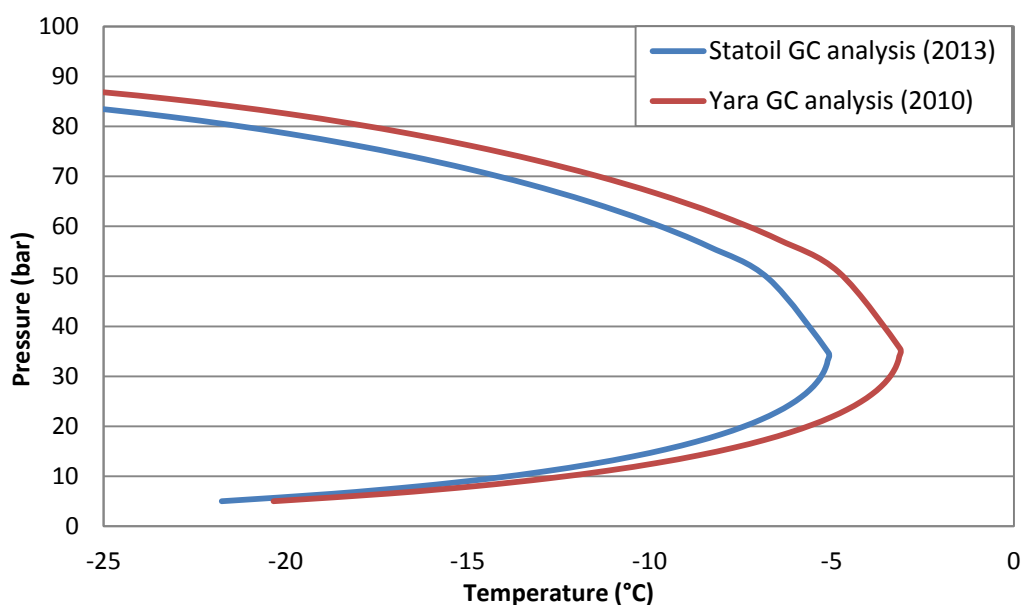
Η σύσταση των αερίων προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (GC analysis). Όσον αφορά τα συνθετικά αέρια, η σύστασή τους είναι γνωστή σύμφωνα με τον κατασκευαστή (Yara). Επειδή η παρασκευή τους πραγματοποιήθηκε το 2010 και επειδή η εμπειρία έχει δείξει ότι η σύσταση μπορεί να μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου, ανέκυψε η ανάγκη για μια νέα ανάλυση σύστασης. Και στα δύο αέρια παρατηρήθηκε μεταβολή της σύστασης τους σε σχέση με εκείνη που πιστοποιούνταν από τη Yara. Το μοντέλο UMR-PRU χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της σημασίας της παρατηρούμενης διαφοροποίησης της σύστασης.

– SNG 2

Οι συστάσεις του SNG 2 και η επίδρασή τους στο διάγραμμα φάσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.6 και την Εικόνα 3.9 αντιστοίχως.

Πίνακας 3.6: Σύσταση του SNG 2

<i>Yara GC ανάλυση (2010)</i>		<i>Statoil GC ανάλυση (2013)</i>	
Συστατικό	Σύσταση % mol	Συστατικό	Σύσταση % mol
Methane	99.9	Methane	99.90955
n-Heptane	0.1	n-Heptane	0.09045



Εικόνα 3.9: Επίδραση της διαφορετικής σύστασης του SNG 2 στο διάγραμμα φάσεων

Η εικόνα 3.9 μαρτυρά τη σημαντική επίδραση της, φαινομενικά, μικρής διαφοράς της σύστασης στο διάγραμμα φάσεων. Παρόλο που το κ-επτάνιο βρίσκεται σε ίχνη, ακόμη και πολύ μικρή μεταβολή της συγκέντρωσής του έχει σημαντικό αντίκτυπο στο διάγραμμα φάσεων. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί εύκολα να εξηγηθεί καθώς το SNG 2 είναι ένα δυαδικό μίγμα μεθανίου με το κατά πολύ βαρύτερό του κ-επτάνιο και το σχήμα του διαγράμματος φάσεων καθορίζεται κατά το μεγαλύτερο μέρος του κυρίως από τα βαρύτερα συστατικά του μίγματος. Παρατηρείται, λοιπόν, ότι η

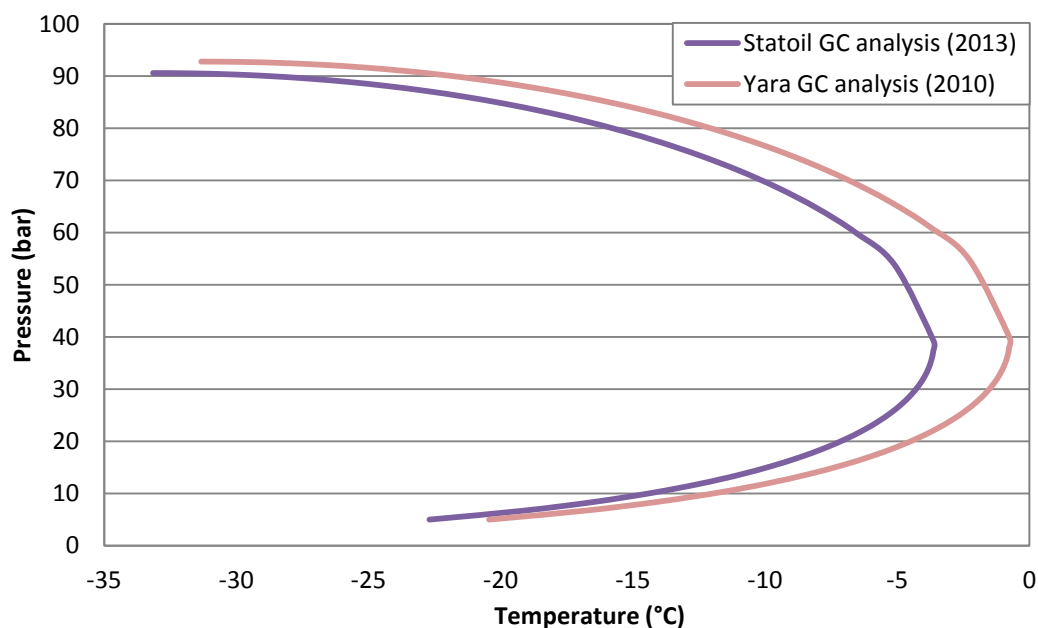
καμπύλη σημείου δρόσου μετακινείται προς τα αριστερά, όπως αναμενόταν με μείωση της συγκέντρωσης του βαρύτερου συστατικού. Ως εκ τούτου, αποφασίστηκε ότι στην εργασία θα θεωρείται ότι η σύσταση του SNG 2 είναι αυτή όπως προσδιορίστηκε στην ανάλυση με αέρια χρωματογραφία που πραγματοποιήθηκε στη Statoil.

– SNG 3

Οι διαφορές στη σύσταση του SNG 3 και η επίδρασή τους στο διάγραμμα φάσεων φαίνονται στον Πίνακα 3.7 και την Εικόνα 3.10 αντιστοίχως.

Πίνακας 3.7: Σύσταση του SNG 3

<i>Yara GC ανάλυση (2010)</i>		<i>Statoil GC ανάλυση (2013)</i>	
Συστατικό	Σύσταση % mol	Συστατικό	Σύσταση % mol
Carbon dioxide	0.2870	Carbon dioxide	0.27901
Nitrogen	5.6700	Nitrogen	5.77660
Methane	83.3000	Methane	83.29466
Ethane	7.5600	Ethane	7.58345
Propane	2.0200	Propane	2.00043
i-Butane	0.3100	i-Butane	0.25648
n-Butane	0.5260	n-Butane	0.49794
i-Pentane	0.1190	i-Pentane	0.10525
n-Pentane	0.1440	n-Pentane	0.12592
n-Hexane	0.0680	n-Hexane	0.05933
n-Heptane	0.0137	n-Heptane	0.01186
n-Octane	0.0110	n-Octane	0.00905



Εικόνα 3.10: Επίδραση της διαφορετικής σύστασης του SNG 3 στο διάγραμμα φάσεων

Ομοίως με το SNG 2, παρατηρείται σημαντική επίδραση στο διάγραμμα φάσεων η οποία οφείλεται στην ελάττωση της συγκέντρωσης των βαριών συστατικών του φυσικού αερίου. Η σύσταση του SNG 3 όπως προσδιορίστηκε από την ανάλυση αέριας χρωματογραφίας στη Statoil θα χρησιμοποιείται στη συνέχεια.

Συμπερασματικά, και για τα δύο αέρια το % κλάσμα των βαρέων υδρογονανθράκων ελαττώθηκε. Η μεταβολή αυτή των συστάσεων μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη θεωρία της προσρόφησης. Τα βαρύτερα συστατικά είναι πιθανό να έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια των φιαλών αποθήκευσης με αποτέλεσμα το αέριο να γίνει πιο «ελαφρύ».

– **RG 1**

Η σύσταση του πραγματικού αερίου RG 1 παρατίθεται στον Πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8: Σύσταση του RG 1

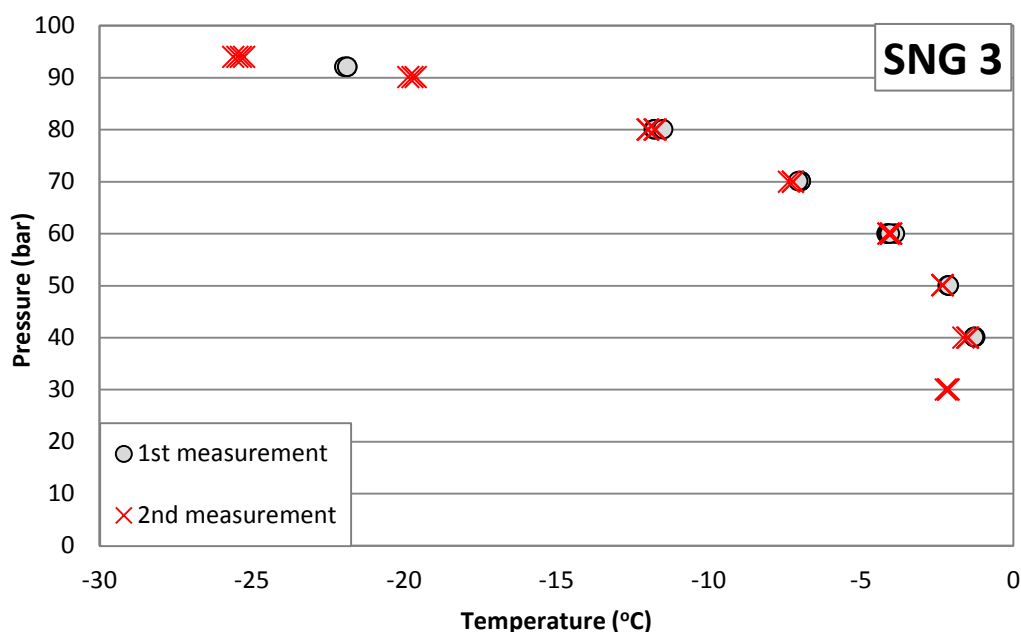
Statoil GC ανάλυση 2013	
Συστατικό	Σύσταση % mol
Nitrogen	0.55084
Carbon dioxide	3.57606
Methane	78.98930
Ethane	9.04769
Propane	4.96121
i-Butane	0.68357
n-Butane	1.27920
2,2-dimethyl-propane	0.01680
i-Pentane	0.26699
n-Pentane	0.28318
cyclo-pentane	0.01514
2,2-dimethyl-butane	0.00307
2,3-dimethyl-butane	0.00719
2-methyl-pentane	0.05169
3-methyl-pentane	0.02696
n-Hexane	0.06810
Benzene	0.01764
cyclo-hexane	0.06446
n-Heptane	0.04032
Toluene	0.01037
cyclo-heptane	0.02507
n-Octane	0.00794
m-Xylene	0.00232
cyclo-octane	0.00195
n-Nonane	0.00203
n-Decane	0.00090

Επισημαίνεται ότι πραγματοποιήθηκε ανάλυση ευαισθησίας στα αποτελέσματα της GC ανάλυσης, ώστε να προσδιοριστεί ο αριθμός των δεκαδικών ψηφίων των συγκεντρώσεων των συστατικών ο οποίος είναι σημαντικός.

3.5 Επαναληψιμότητα

Κατά τη μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στην ακρίβεια της μέτρησης των σημείων δρόσου ενός μίγματος, είναι απαραίτητη η γνώση του σφάλματος επαναληψιμότητας. Ως επαναληψιμότητα αναφέρεται η επανάληψη ενός πειράματος υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Επομένως, το προς μέτρηση αέριο, η συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου και ο χειριστής είναι ακριβώς τα ίδια. Η γνώση του σφάλματος επαναληψιμότητας επιβάλλεται προκειμένου να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση των υπό μελέτη παραμέτρων που παρατηρείται.

Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το SNG 3 και το RG 1. Τα πειραματικά δεδομένα παρατίθενται στους Πίνακες E.2 και E.3 του Παραρτήματος E για τα SNG 3 και RG 1 αντιστοίχως. Τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας 600cc φυσικού αερίου και εφαρμόζοντας θερμοκρασία 45 °C στο θάλαμο μέτρησης. Δεν πραγματοποιήθηκε προθέρμανση του δείγματος. Τα αποτελέσματα φαίνονται στις Εικόνες 3.11 και 3.12. Οι αποκλίσεις υπολογίστηκαν όπου ήταν δυνατό και παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.9 και 3.10 για το SNG 3 και το RG 1 αντιστοίχως.



Εικόνα 3.11: Έλεγχος επαναληψιμότητας στο SNG 3

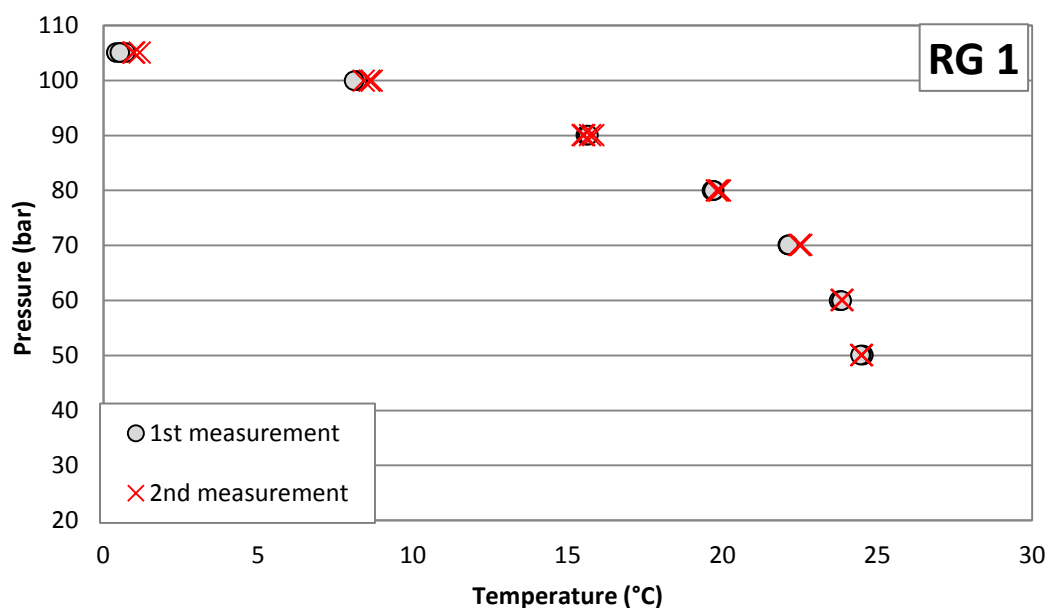
Πίνακας 3.9: Αποκλίσεις των μετρούμενων σημείων δρόσου για το SNG 3

	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	Αποκλίσεις
P (bar)	T (°C)	T (°C)	ΔT*
94	-	-25.4	-
92	-21.9	-	-
90	-	-19.7	-
80	-11.7	-11.9	0.2
70	-7.0	-7.3	0.3
60	-4.0	-4.1	0.1
50	-2.1	-2.3	0.2
40	-1.3	-1.6	0.3
30	-	-2.2	-

$$*\Delta T = T_{1\eta_μέτρηση} - T_{2\eta_μέτρηση}$$

Αποκλίσεις μπορούν να υπολογιστούν μόνο σε μεσαίες πιέσεις, 40 έως 80 bar. Σε αυτό το εύρος πίεσης, οι αποκλίσεις κυμαίνονται από 0.1 °C έως 0.3 °C. Δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη τάση.

Όμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και από τη σύγκριση των δύο σειρών πειραμάτων υπό τις ίδιες συνθήκες για το RG 1 όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 3.12: Έλεγχος επαναληψιμότητας για το RG 1

Πίνακας 3.10: Αποκλίσεις των μετρούμενων σημείων δρόσου για το RG 1

	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	Αποκλίσεις
P (bar)	T (°C)	T (°C)	ΔT*
105	0.6	1.1	0.5
100	8.2	8.6	0.4
90	15.6	15.6	0.0
80	19.7	19.9	0.2
70	22.1	22.5	0.4
60	23.8	23.9	0.1
50	24.5	24.5	0.0

$$*\Delta T = T_{1\eta_μέτρηση} - T_{2\eta_μέτρηση}$$

Οι αποκλίσεις των επαναλαμβανόμενων μετρήσεων σημείων δρόσου κυμαίνονται από 0.0°C έως 0.5°C. Δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη τάση.

Συζήτηση

Το εύρος των αποκλίσεων ποικίλλει από 0.1 °C έως 0.3 °C για το SNG 3 και από 0.0 °C έως 0.5 °C για το πραγματικό αέριο. Ο υπολογισμός των αποκλίσεων ήταν δυνατός μόνο σε μεσαίες πιέσεις για το SNG 3 και σε όλες τις πιέσεις των μετρήσεων για το RG 1. Δεν παρατηρείται κάποιο μοτίβο αύξησης ή μείωσης των αποκλίσεων. Ωστόσο, η εμπειρία έχει δείξει ότι, σε υψηλές πιέσεις κοντά στο CCB, η ανίχνευση του σημείου δρόσου είναι πολύ δύσκολη και, ως εκ τούτου, αναμένονται υψηλότερες αποκλίσεις. Η μέγιστη απόκλιση που παρατηρείται κατά τον έλεγχο επαναληψιμότητας θεωρείται μια καλή ένδειξη του πειραματικού σφάλματος για όλα τα αέρια. Επομένως, στη συνέχεια της εργασίας, ως σφάλμα επαναληψιμότητας θα θεωρείται η μέγιστη απόκλιση που υπολογίστηκε παραπάνω, δηλαδή οι 0.5°C.

3.6 Επίδραση του όγκου

Η πρώτη παράμετρος η οποία μελετήθηκε, όσον αφορά την επίδρασή της στην ακρίβεια της μέτρησης του σημείου δρόσου, είναι η επίδραση του όγκου του αερίου. Τα αέρια μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας 300cc και 600cc αντίστοιχα. Η επιλογή των ποσοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν και για τα τρία αέρια οφείλονται σε πρακτικούς λόγους καθώς ο διαθέσιμος όγκος των κυλίνδρων αποθήκευσης των πραγματικών αερίων είναι 600cc έως 800cc. Η θερμοκρασία του θαλάμου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν σταθερή και ίση με $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$. Δε χρησιμοποιήθηκε θερμαντικός μανδύας στα δοχεία αποθήκευσης των δειγμάτων. Τα πειραματικά δεδομένα παρατίθενται στους Πίνακες E.1, E.2 και E.3 του Παραρτήματος E για τα SNG 2, SNG 3 και RG 1 αντιστοίχως.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η επίδραση του όγκου αφορά το διαθέσιμο όγκο των εμβόλων κατά την εισαγωγή του αερίου στο GERG rig. Ο όγκος των σωληνώσεων της διάταξης, εκτός από τα έμβολα, θεωρείται αμελητέος. Παρόλο που ο όγκος του αερίου που έχει εισαχθεί στη συσκευή μέτρησης σημείων δρόσου είναι σταθερός, η

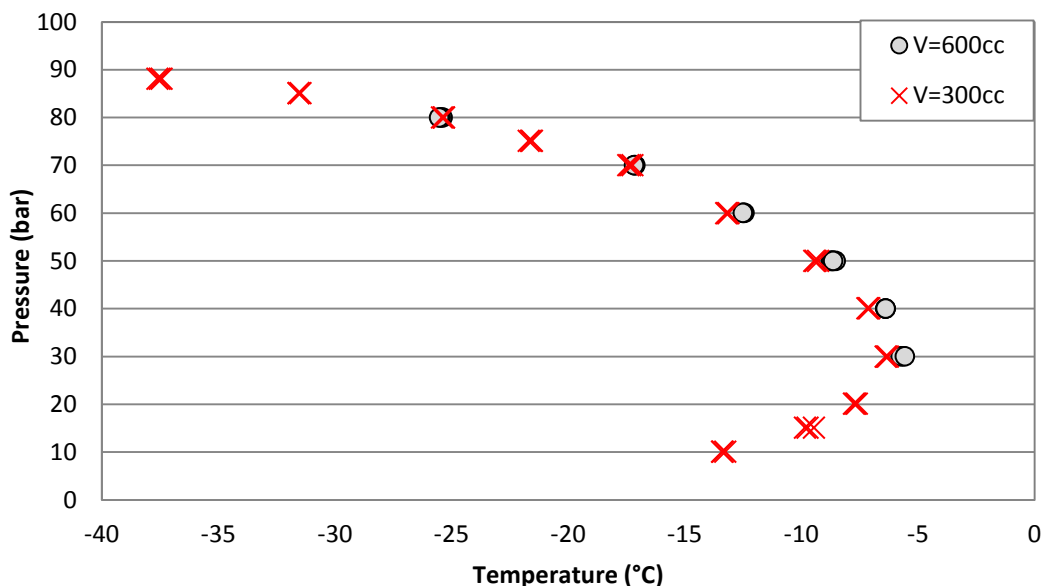
μάζα του αερίου είναι διαφορετική, διότι η πίεση της κάθε φιάλης αερίου είναι διαφορετική. Συνεπώς, για δεδομένο όγκο αερίου, τα moles είναι λιγότερα όσο η πίεση ελαττώνεται.

Η ρύθμιση της πίεσης επιτυγχάνεται μέσω μεταβολής του όγκου του αερίου, όπως αυτός καθορίζεται από την κίνηση των εμβόλων. Για παράδειγμα, ελάττωση της πίεσης στη συσκευή επιτυγχάνεται μέσω κίνησης των εμβόλων προς μεγαλύτερο όγκο που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της πίεσης του αερίου. Στην πραγματικότητα, λοιπόν, ο όγκος του αερίου κατά τη διάρκεια των πειραμάτων μεταβάλλεται και η μάζα του παραμένει σταθερή. Επειδή, όμως, βάσει του αρχικού όγκου που εισάγεται μέσα στη συσκευή καθορίζεται η ποσότητα του αερίου που μετράται, η παράμετρος αυτή αναφέρεται ως «επίδραση του όγκου» του προς μέτρηση αερίου.

Η επίδραση του όγκου απεικονίζεται για τα τρία αέρια στις κατωτέρω εικόνες. Οι εικόνες συνοδεύονται από πίνακες που περιέχουν τις αποκλίσεις μεταξύ των σημείων δρόσου υδρογονανθράκων που μετρήθηκαν σε κάθε σειρά πειραμάτων.

– SNG 2

Η επίδραση του όγκου για το SNG 2 παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.13. Ακολουθεί ο υπολογισμός των αποκλίσεων των θερμοκρασιών των σημείων δρόσου (Πίνακας 3.11).



Εικόνα 3.13: Επίδραση του όγκου για το SNG 2

Πίνακας 3.11: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικούς όγκους για το SNG 2

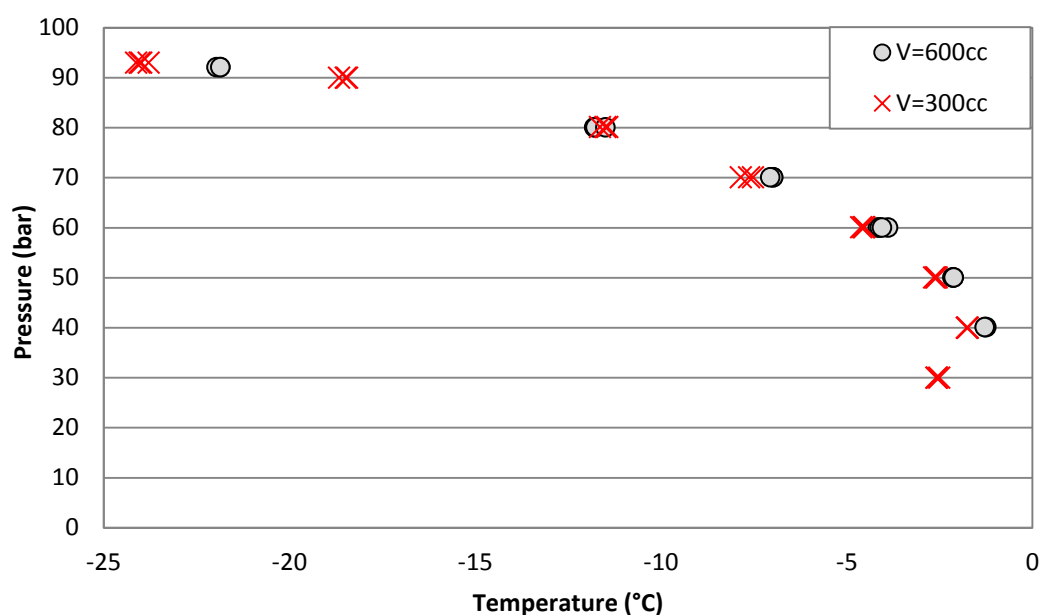
	V ₁ =600 cc	V ₂ =300 cc	Αποκλίσεις
P (bar)	T (°C)	T (°C)	ΔT*
88	-	-37.5	-
85	-	-31.5	-
80	-25.5	-25.3	-0.1
75	-	-21.6	-
70	-17.1	-17.3	0.2
60	-12.5	-13.2	0.7
50	-8.6	-9.4	0.7
40	-6.4	-7.1	0.7
30	-5.6	-6.3	0.7
20	-	-7.7	-
15	-	-9.7	-
10	-	-13.3	-

$$*\Delta T = T_{V1} - T_{V2}$$

Όσον αφορά τις αποκλίσεις μεταξύ των μετρήσεων που διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας 600cc και 300cc, η μέγιστη απόκλιση είναι αυτή των 0.7°C η οποία και εμφανίζεται και πιο συχνά. Στο εύρος 30 – 60 bar η απόκλιση είναι σταθερή και μέγιστη.

– SNG 3

Η Εικόνα 3.14 δείχνει την επίδραση του όγκου για το SNG 3. Οι αποκλίσεις των σημείων δρόσου μεταξύ των δύο σειρών πειραμάτων παρατίθενται στον Πίνακα 3.12.



Εικόνα 3.14: Επίδραση του όγκου για το SNG 3

Πίνακας 3.12: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικούς όγκους για το SNG 3

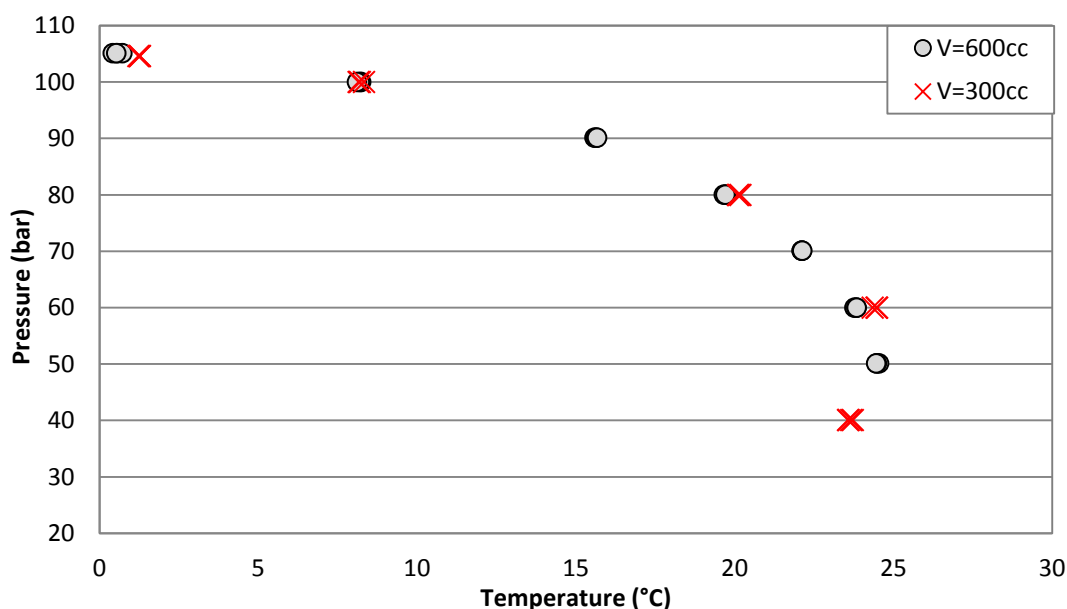
	V ₁ =600 cc	V ₂ =300 cc	Αποκλίσεις
P (bar)	T (°C)	T (°C)	ΔT*
93	-	-24.0	-
92	-21.9	-	-
90	-	-18.5	-
80	-11.7	-11.5	-0.2
70	-7.0	-7.7	0.7
60	-4.0	-4.6	0.5
50	-2.1	-2.6	0.5
40	-1.3	-1.8	0.5
30	-	-2.6	-

$$*\Delta T = T_{V1} - T_{V2}$$

Οι αποκλίσεις μπορούν να υπολογιστούν μόνο σε μεσαίες πιέσεις. Το εύρος των πιέσεων είναι από 0.2°C έως 0.7°C. Από τα 40 έως τα 60 bar, η απόκλιση είναι ίδια ΔT=0.5°C.

– **RG 1**

Η Εικόνα 3.15 και ο Πίνακας 3.13 παρουσιάζουν, αντιστοίχως, την επίδραση του όγκου και τις αποκλίσεις της θερμοκρασίας των σημείων δρόσου μετρούμενων σε 600cc και 300cc για το RG 1.



Εικόνα 3.15: Επίδραση του όγκου για το RG 1

Πίνακας 3.13: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικούς όγκους για το RG 1

	V ₁ =600 cc	V ₂ =300 cc	Αποκλίσεις
P (bar)	T (°C)	T (°C)	ΔT*
105	0.6	1.3	-0.7
100	8.2	8.2	0.0
90	15.6	-	-
80	19.7	20.1	-0.4
70	22.1	-	-
60	23.8	24.4	-0.6
50	24.5	-	-
40	-	23.6	-

$$*\Delta T = T_{V1} - T_{V2}$$

Τα σημεία δρόσου που μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας όγκο 600cc και 300cc ποικίλλουν από 0.0°C έως 0.7°C. Δεν παρατηρείται κάποια ιδιαίτερη τάση.

Συζήτηση

Συνοψίζοντας, οι αποκλίσεις που παρατηρήθηκαν κυμαίνονται από 0.1 °C, 0.2 °C και 0.0 °C, για τα SNG 2, SNG 3 και RG 1 αντιστοίχως, έως 0.7 °C για όλα αέρια. Για τα SNG 2 και 3 οι μετρήσεις που διεξήχθησαν με τη χρήση 600cc του φυσικού αερίου παρουσιάζουν την τάση να εμφανίζουν σημεία δρόσου σε υψηλότερες θερμοκρασίες από εκείνες που μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας 300cc. Αυτή η συμπεριφορά είναι σύμφωνη με τη θεωρία προσρόφησης καθώς αύξηση του όγκου σημαίνει μείωση του ποσοστού των βαριών συστατικών που προσροφώνται και, επομένως, ελαχιστοποιεί τα φαινόμενα προσρόφησης. Ωστόσο, τα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται για το RG 1 φαίνεται να δείχνουν την αντίθετη τάση. Σε κάθε περίπτωση, μια τέτοια συμπεριφορά δεν παρατηρείται κοντά στην πίεση CCB.

Οι αποκλίσεις είναι πολύ κοντά στο σφάλμα επαναληψιμότητας ($\Delta T = 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$). Μάλιστα, εφόσον η ακρίβεια του θερμομέτρου έχει προσδιοριστεί ίση με 0.2 °C (βλέπε υποκεφάλαιο 3.2), η απόκλιση της τάξεως του 0.7 °C θεωρείται μέσα στην πειραματική αβεβαιότητα. Ως εκ τούτου, η επίδραση του όγκου μεταξύ των 600cc και 300cc δεν φαίνεται να υπάρχει.

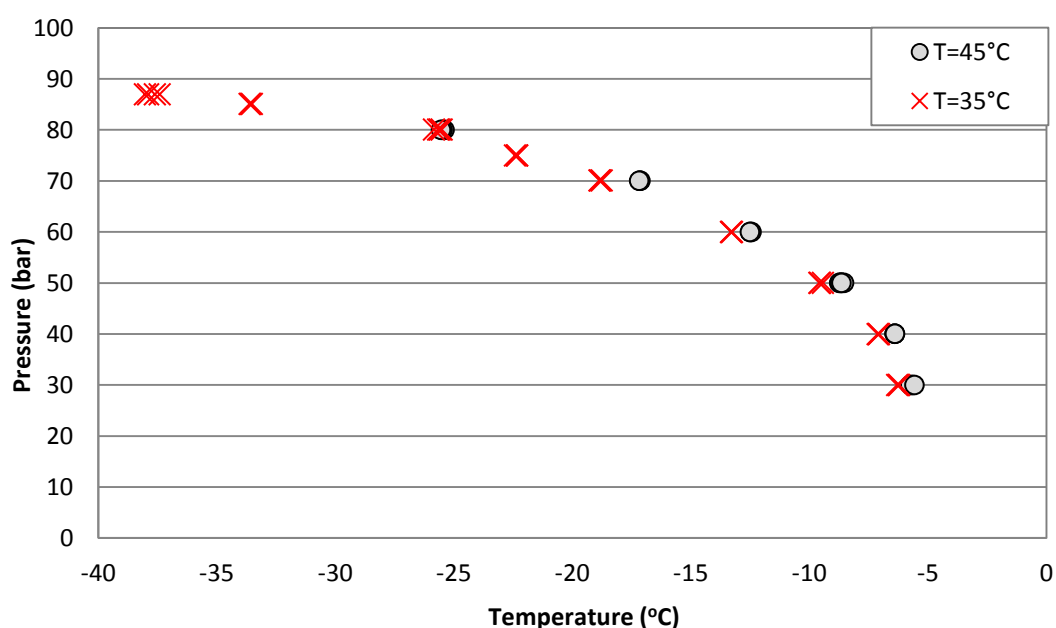
3.7 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η δεύτερη παράμετρος που μελετήθηκε προκειμένου να εκτιμηθεί η επίδρασή της στην ακρίβεια της μέτρησης του σημείου δρόσου είναι η θερμοκρασία που εφαρμόζεται στο εσωτερικό του θαλάμου της διάταξης. Σύμφωνα με τη θεωρία της προσρόφησης, η εφαρμογή διαφορετικών θερμοκρασιών στο εσωτερικό του αναμένεται να παρουσιάσει διαφοροποιήσεις στις μετρήσεις σημείου δρόσου.

Η επίδραση της θερμοκρασίας μελετήθηκε και στα τρία αέρια. Η θερμοδυναμική συμπεριφορά των αερίων μελετήθηκε σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες: 35 °C και 45 °C. Τα πειράματα διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας σταθερό όγκο 600cc και χωρίς τη χρήση θερμαντικού μανδύα στις φιάλες αερίου. Τα πειραματικά δεδομένα παρατίθενται στους Πίνακες E.1, E.2 και E.3 του Παραρτήματος E για τα SNG 2, SNG 3 και RG 1 αντιστοίχως. Οι Εικόνες 3.16 έως 3.18 καθώς και οι Πίνακες 3.14 έως 3.16 περιέχουν τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης.

– SNG 2

Η επίδραση της θερμοκρασίας για το SNG 2 καθώς και οι αποκλίσεις όπως προκύπτουν από τις δύο σειρές μετρήσεων σε θερμοκρασία 35 °C και 45 °C παρουσιάζονται παρακάτω (Εικόνα 3.16 και Πίνακας 3.14).



Εικόνα 3.16: Επίδραση της θερμοκρασίας για το SNG 2

Πίνακας 3.14: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες θαλάμου για το SNG 2

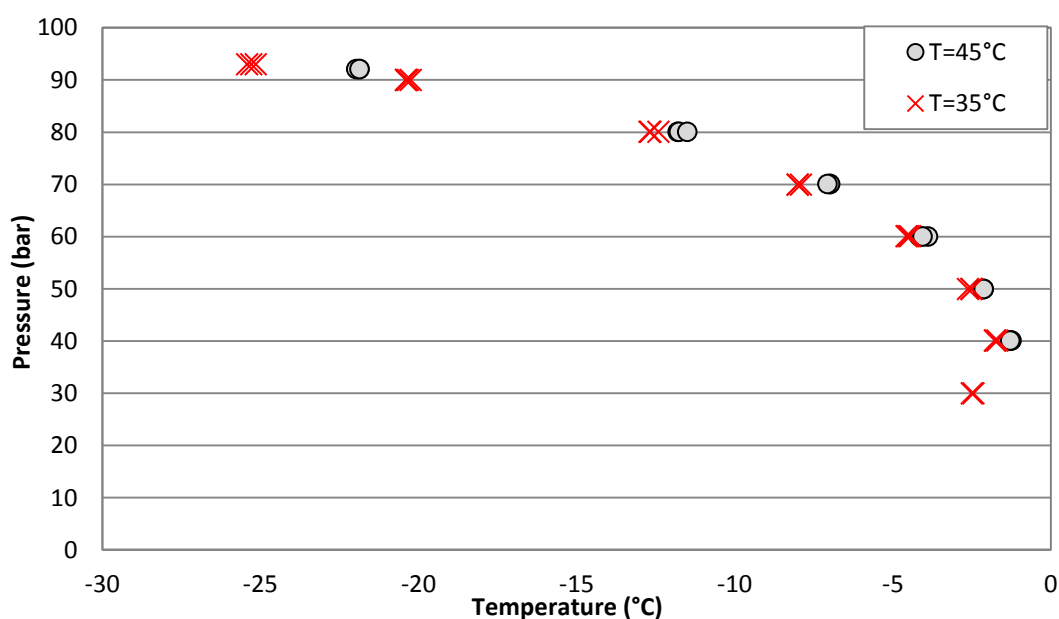
	T ₁ =45°C	T ₂ =35°C	Αποκλίσεις
P (bar)	T (°C)	T (°C)	ΔT*
87	-	-37.7	-
85	-	-33.6	-
80	-25.5	-25.7	0.2
75	-	-22.3	-
70	-17.1	-18.8	1.7
60	-12.5	-13.3	0.8
50	-8.6	-9.5	0.9
40	-6.4	-7.1	0.7
30	-5.6	-6.2	0.6

*ΔT= T_{T1} – T_{T2}

Η Εικόνα 3.16 δείχνει την τάση των σημείων δρόσου να κινούνται προς τα αριστερά όταν εφαρμόζεται χαμηλότερη θερμοκρασία μέσα στο θάλαμο. Αυτή η τάση εξηγείται από τη θεωρία της προσρόφησης διότι η προσρόφηση των βαριών συστατικών οδηγεί στη μετακίνηση της καμπύλης σημείων δρόσου προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η επίδραση είναι πιο εμφανής στις μεσαίες πιέσεις όπου οι αποκλίσεις κυμαίνονται από 0.6°C μέχρι 1.7°C. Αναφορικά με τις υψηλές πιέσεις, μόνο στα 80 bar υπάρχουν διαθέσιμες μετρήσεις και για τις δύο θερμοκρασίες θαλάμου παρουσιάζοντας απόκλιση 0.2 °C.

– SNG 3

Η Εικόνα 3.17 και ο Πίνακας 3.15 παρουσιάζουν, αντιστοίχως, την επίδραση της θερμοκρασίας και τις αποκλίσεις μεταξύ των θερμοκρασιών των σημείων δρόσου που μετρήθηκαν σε κάθε πείραμα για το SNG 3.



Εικόνα 3.17: Επίδραση της θερμοκρασίας για το SNG 3

Πίνακας 3.15: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες θαλάμου για το SNG 3

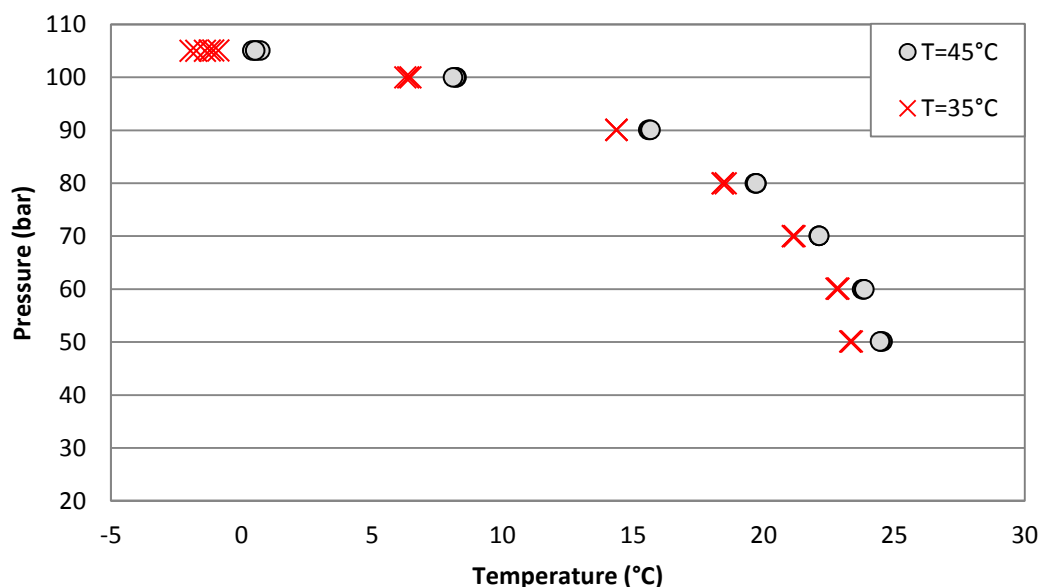
	T ₁ =45°C	T ₂ =35°C	Αποκλίσεις
P (bar)	T (°C)	T (°C)	ΔT*
93	-	-25.3	-
92	-21.9	-	-
90	-	-20.3	-
80	-11.7	-12.6	0.9
70	-7.0	-8.0	1.0
60	-4.0	-4.5	0.5
50	-2.1	-2.5	0.4
40	-1.3	-1.8	0.5
30	-	-2.5	-

*ΔT= T_{T1} – T_{T2}

Η τάση που περιγράφηκε νωρίτερα για το SNG 2, επαναλαμβάνεται και στο SNG 3. Σε μεσαίες πιέσεις έως τα 80 bar, οι αποκλίσεις κυμαίνονται από 0.4°C έως 1.0°C ενώ σε υψηλές πιέσεις, η σύγκριση μεταξύ των δύο σειρών πειραμάτων δεν είναι δυνατή καθώς η πίεση μέτρησης δεν είναι κοινή. Κοντά στο CCB, η κλίση της πίεσης με τη θερμοκρασία είναι πολύ μικρή οδηγώντας σε μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές ακόμη και για πολύ μικρές μεταβολές της πίεσης. Γίνεται έτσι κατανοητό ότι δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση της θερμοκρασίας κοντά στο cricondenbar.

– RG 1

Η Εικόνα 3.18 δείχνει την επίδραση της θερμοκρασίας του θαλάμου της συσκευής μέτρησης σημείων δρόσου για το RG 1. Οι αποκλίσεις μεταξύ των σημείων δρόσου που μετρήθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες παρατίθενται στον Πίνακα 3.16.



Εικόνα 3.18: Επίδραση της θερμοκρασίας για το RG 1

Πίνακας 3.16: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων σε διαφορετικές θερμοκρασίες θαλάμου για το RG 1

	$T_1=45^\circ\text{C}$	$T_2=35^\circ\text{C}$	Αποκλίσεις
P (bar)	T ($^\circ\text{C}$)	T ($^\circ\text{C}$)	ΔT^*
105	0.6	-1.4	1.9
100	8.2	6.4	1.8
90	15.6	14.4	1.3
80	19.7	18.5	1.2
70	22.1	21.1	1.0
60	23.8	22.8	1.0
50	24.5	23.3	1.2

* $\Delta T = T_{T1} - T_{T2}$

Όπως ήταν αναμενόμενο, δεδομένου ότι RG 1 περιέχει βαρύτερους υδρογονάνθρακες από τα συνθετικά αέρια που χρησιμοποιούνται σε αυτή την εργασία, η επίδραση της θερμοκρασίας του θαλάμου είναι πιο εμφανής. Οι αποκλίσεις είναι σαφώς μεγαλύτερες στο πραγματικό αέριο με ένα εύρος από 1.0 °C έως 1.9 °C και φαίνεται να αυξάνουν καθώς αυξάνεται η πίεση. Αυτή η τάση μπορεί να είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι κοντά στο CCB η ανίχνευση της σχηματιζόμενης σταγόνας επί του κατόπτρου είναι πολύ πιο δύσκολη από ό, τι σε χαμηλότερες πιέσεις και, κατά συνέπεια, το σφάλμα του παρατηρητή είναι μεγαλύτερο.

Συζήτηση

Με βάση τα παραπάνω, και τα τρία αέρια παρουσιάζουν την ίδια τάση: όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του θαλάμου τόσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία δρόσου υδρογονανθράκων που μετρείται. Οι αποκλίσεις είναι υψηλότερες για το RG 1 με μέσο όρο 1.3 °C ενώ ο μέσος όρος των αποκλίσεων για τα SNG 2 και 3 είναι 0.8 °C και 0.6 °C, αντιστοίχως. Είναι σαφές ότι υπάρχει επίδραση της θερμοκρασίας του θαλάμου μεταξύ 35 °C και 45 °C.

Η παρατηρούμενη τάση επιβεβαιώνει την ύπαρξη των φαινομένων προσρόφησης στο εσωτερικό της συσκευής μέτρησης σημείων δρόσου. Η προσρόφηση είναι εντονότερη σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Έτσι, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του θαλάμου τόσο μικρότερη είναι η προσρόφηση των βαρέων υδρογονανθράκων. Η επίδραση στο διάγραμμα φάσεων είναι τότε μικρότερη οδηγώντας σε πιο ακριβείς μετρήσεις σημείων δρόσου υδρογονανθράκων.

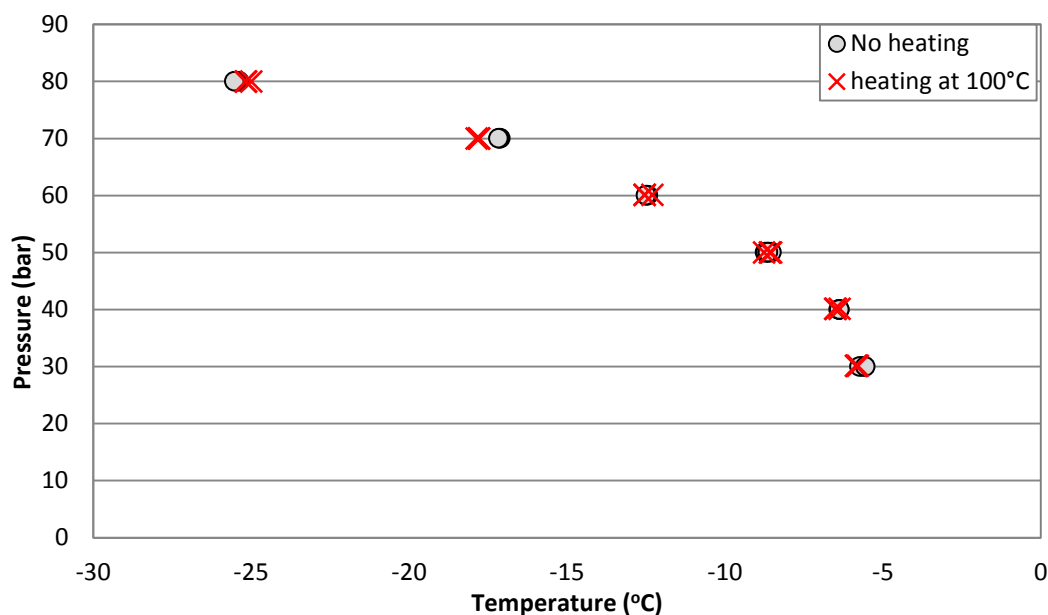
3.8 Επίδραση προθέρμανσης του δείγματος

Η επίδραση της προθέρμανσης του δείγματος μελετήθηκε με τη χρήση των δύο από τα τρία αέρια που διατίθενται σε αυτή την εργασία, το SNG 2 και το SNG 3. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η ύπαρξη φαινομένων προσρόφησης στο εσωτερικό των φιαλών αποθήκευσης. Αναμένεται ότι, εάν πράγματι τα τοιχώματα των φιαλών προσροφούν τα βαριά συστατικά του φυσικού αερίου, τότε, μετά την προθέρμανση τους δείγματος, αυτά θα ελευθερωθούν κάνοντας βαρύτερο το μίγμα με αποτέλεσμα τα σημεία δρόσου να μετρηθούν σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Ένας θερμαντικός μανδύας χρησιμοποιήθηκε για τη θέρμανση των αέριων δειγμάτων στους 100 °C για 12 ώρες πριν την πλήρωση της συσκευής. Η θερμοκρασία στο εσωτερικό του θαλάμου ήταν 45 °C και ο όγκος 600cc. Οι μετρήσεις παρουσιάζονται στους Πίνακες E.1 και E.2 του Παραρτήματος E για τα SNG 2 και SNG 3 αντιστοίχως. Τα πειραματικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις μετρήσεις που έχουν παρουσιαστεί σε προηγούμενα υπό τις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας θαλάμου και χρησιμοποιηθέντος όγκου, χωρίς όμως προθέρμανση του δείγματος και παρουσιάζονται στις Εικόνες 3.19 και 3.20 για τα SNG 2 και 3 αντιστοίχως. Οι αποκλίσεις των σημείων δρόσου υπολογίστηκαν και περιέχονται στους Πίνακες 3.17 και 3.18 που ακολουθούν τις Εικόνες.

– SNG 2

Η Εικόνα 3.19 παρουσιάζει την επίδραση προθέρμανσης του δείγματος για το SNG 2.



Εικόνα 3.19: Επίδραση προθέρμανσης του δείγματος για το SNG 2

Πίνακας 3.17: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων με και χωρίς προθέρμανση για το SNG 2

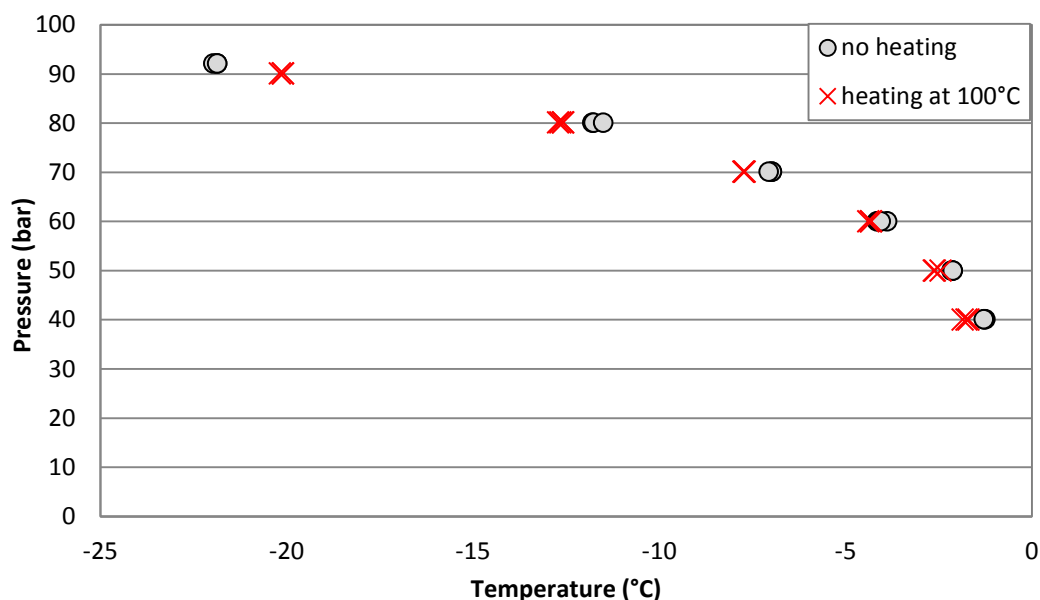
	Χωρίς προθέρμανση	Με προθέρμανση	Αποκλίσεις
P (bar)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ΔT*
80	-25.5	-25.1	-0.3
70	-17.1	-17.8	0.7
60	-12.5	-12.5	0.0
50	-8.6	-8.6	0.0
40	-6.4	-6.5	0.1
30	-5.6	-5.8	0.2

$$*\Delta T = T_{T2} - T_{T1}$$

Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.17, η επίδραση της προθέρμανσης του δείγματος για το SNG 2 δεν είναι πολύ σαφής. Φαίνεται ότι, για το προθερμασμένο αέριο, τα σημεία δρόσου κινούνται ελαφρώς προς τα αριστερά σε όλες τις πιέσεις, εκτός από τα 80 bar. Το εύρος των αποκλίσεων είναι 0.0 °C έως 0.7 °C με μέση απόκλιση 0.2 °C.

– SNG 3

Η Εικόνα 3.20 και ο Πίνακας 3.19 παρουσιάζουν την επίδραση της προθέρμανσης του αερίου και τις αποκλίσεις των σημείων δρόσου μεταξύ των δύο σειρών πειραμάτων με και χωρίς προθέρμανση, αντιστοίχως.



Εικόνα 3.20: Επίδραση προθέρμανσης του δείγματος για το SNG 3

Πίνακας 3.18: Αποκλίσεις των σημείων δρόσου μετρημένων με και χωρίς προθέρμανση για το SNG 3

	Χωρίς προθέρμανση	Με προθέρμανση	Αποκλίσεις
P (bar)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	ΔT*
95	-	-27.9	-
92	-21.9	-	-
90	-	-20.1	-
80	-11.7	-12.6	0.9
70	-7.0	-7.7	0.7
60	-4.0	-4.3	0.3
50	-2.1	-2.6	0.4
40	-1.3	-1.8	0.5

$$*\Delta T = T_{T2} - T_{T1}$$

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το SNG 3 υποδεικνύουν μια τάση κατά την οποία οι θερμοκρασίες δρόσου είναι μικρότερες όταν το αέριο δείγμα έχει προθερμανθεί. Ωστόσο, η τάση είναι αντίθετη προς την αναμενόμενη συμπεριφορά. Σε περίπτωση που τα τοιχώματα των φιαλών αποθήκευσης είχαν προσροφήσει βαριά συστατικά του αερίου, η συγκέντρωση του βαρέως κλάσματος στο εσωτερικό της συσκευής θα είναι υψηλότερο από εκείνο κατά τη διάρκεια των μετρήσεων χωρίς προθέρμανση του δείγματος. Το εύρος των αποκλίσεων κυμαίνεται από 0.3 °C έως 0.9 °C με μέση απόκλιση 0.6 °C.

Συζήτηση

Η επίδραση της προθέρμανσης του δείγματος δεν είναι σαφής. Και για τα δύο αέρια, οι θερμοκρασίες δρόσου ελαττώνονται ελαφρώς όταν το δείγμα έχει προθερμανθεί σε όλες τις πιέσεις, εκτός από το σημείο δρόσου που μετρήθηκε κοντά στο CCB. Οι αποκλίσεις για το SNG 3 είναι από 0.3 °C έως 0.9 °C και είναι υψηλότερες από εκείνες που παρατηρούνται για το SNG 2. Ακόμα, η μέση απόκλιση στο SNG 3 είναι 0.6 °C η οποία είναι περίπου ίση με το σφάλμα επαναληψιμότητας.

Συμπερασματικά, η παρουσία φαινομένων προσρόφησης δε φαίνεται να επιβεβαιώνεται στο εσωτερικών των δοχείων αποθήκευσης των συνθετικών αερίων από τα πειράματα. Η μέση απόκλιση για το SNG 2 και το SNG 3 είναι 0.2 °C και 0.6 °C αντίστοιχα. Παρά το γεγονός ότι οι αποκλίσεις είναι κοντά στην πειραματική αβεβαιότητα, η απροσδόκητη τάση του SNG 3 υποδεικνύει την ανάγκη περαιτέρω μελέτης της επίδρασης αυτής της παραμέτρου στην ακρίβεια των μετρήσεων σημείων δρόσου ώστε να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα.

4. Μοντελοποίηση

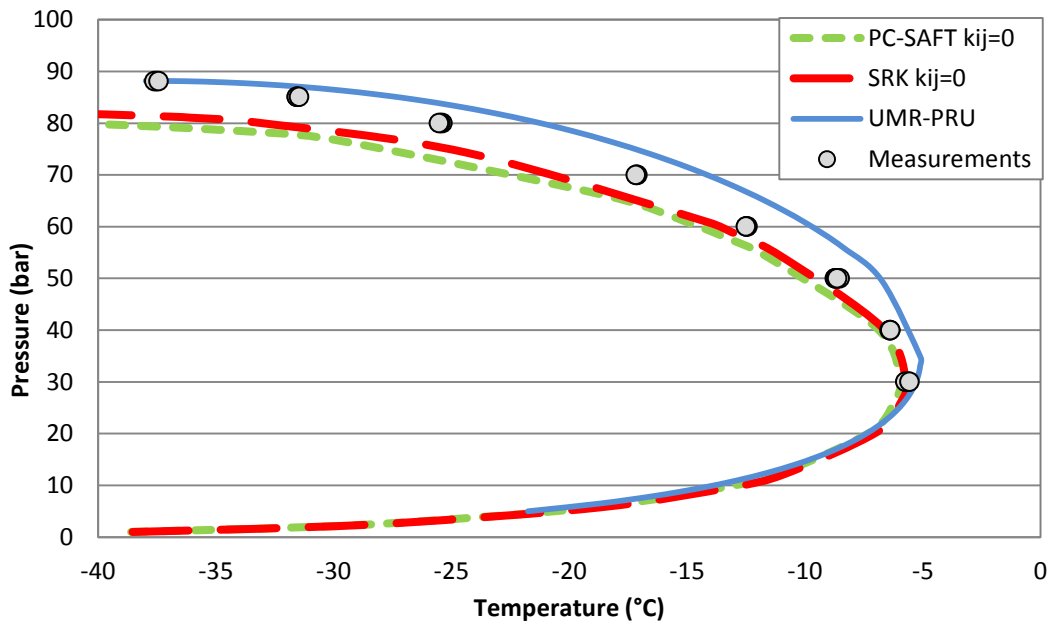
Η σύσταση των αερίων όπως προέκυψε από την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ως μοναδική πληροφορία εισόδου για τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα που αξιολογούνται στην παρούσα εργασία: SRK, PC-SAFT και UMR-PRU. Η αξιοπιστία των μοντέλων αξιολογείται σύμφωνα με την ικανότητά τους στην πρόβλεψη των πειραματικών σημείων δρόσου. Επιπλέον, πραγματοποιείται ανάλυση αβεβαιότητας της σύστασης που προκύπτει από την ανάλυση GC μέσω μιας προσομοίωσης τύπου Monte Carlo.

4.1. Μοντελοποίηση των αερίων

Σε αυτήν την ενότητα η εξίσωση SRK, η εξίσωση PC-SAFT και το μοντέλο UMR-PRU αξιολογούνται μέσω του υπολογισμού των αποκλίσεων των υπολογιζόμενων σημείων δρόσου από τα πειραματικά δεδομένα και, ιδιαίτερα, στα σημεία δρόσου μεγαλύτερου ενδιαφέροντος *cricondenbar* και *cricondentherm*. Με στόχο την αξιολόγηση της ικανότητας των μοντέλων να προβλέψουν την καμπύλη δρόσου, οι αλληλεπιδράσεις των παραμέτρων k_{ij} στις εξισώσεις SRK και PC-SAFT θεωρούνται ίσες με μηδέν. Τα πειραματικά δεδομένα που επιλέγονται για να αξιολογηθεί η αξιοπιστία των μοντέλων είναι εκείνα που φαίνεται να επηρεάζονται λιγότερο από τα φαινόμενα προσρόφησης. Αυτές είναι οι μετρήσεις σημείου δρόσου υδρογονανθράκων που πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία θαλάμου 45 °C και χρησιμοποιώντας 600cc του αερίου δείγματος χωρίς προθέρμανση δείγματος. Τα αποτελέσματα της μοντελοποίησης των σημείων δρόσου παρατίθενται αναλυτικά στο Παράρτημα ΣΤ.

4.1.1. Μοντελοποίηση του SNG 2

Το SNG 2 είναι ένα δυαδικό μίγμα που αποτελείται κυρίως από το ελαφρύ συστατικό μεθάνιο και κάποια ίχνη του αρκετά βαρύτερου κ-επτανίου (βλέπε Πίνακα 3.5). Οι προβλέψεις της καμπύλης σημείων δρόσου, καθώς και τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.1, ενώ στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι αποκλίσεις των αποτελεσμάτων πρόβλεψης των θερμοκρασιών σημείου δρόσου από τις μετρούμενες.



Εικόνα 4.1: Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το SNG 2

Οι εξισώσεις SRK και PC-SAFT προβλέπουν παρόμοια σημεία δρόσου, εκτός από τις υψηλότερες πιέσεις στις οποίες η SRK προβλέπει υψηλότερα σημεία δρόσου από την PC-SAFT. Τα τρία μοντέλα προβλέπουν σχεδόν πανομοιότυπα την καμπύλη σημείων δρόσου στις χαμηλές πιέσεις έως τα 20 bar. Πάνω από αυτή την πίεση, το UMR-PRU προβλέπει υψηλότερα σημεία δρόσου από τα άλλα δύο μοντέλα.

Δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την αξιοπιστία των μοντέλων σε χαμηλές πιέσεις διότι δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Η SRK και η PC-SAFT προσεγγίζουν καλύτερα την πειραματική καμπύλη σημείων δρόσου σε μεσαίες πιέσεις υποεκτιμώντας την ελαφρώς. Το UMR-PRU υπερεκτιμά τα σημεία δρόσου αλλά είναι καλύτερο στις υψηλές πιέσεις από τα άλλα δύο μοντέλα προσεγγίζοντας με μεγάλη ακρίβεια το CCB.

Πίνακας 4.1: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης των σημείων δρόσου από τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το SNG 2

	SRK	PC-SAFT	UMR-PRU
P (bar)	ΔT^* (°C)	ΔT^* (°C)	ΔT^* (°C)
88	-	-	3.1
85	-	-	-4.3
80	7.6	14.3	-4.2
70	3.1	4.6	-3.0
60	1.2	2.0	-2.8
50	0.7	1.3	-1.8
40	0.4	0.7	-1.1
30	0.1	0.4	-0.4
Μέσο απόλυτο σφάλμα	2.2	3.9	2.2

* $\Delta T = T_{\text{exper}} - T_{\text{model}}$

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της θερμοκρασίας δρόσου των μοντέλων με τις πειραματικές τιμές, προκύπτει ίδιο μέσο σφάλμα 2.2 °C για την SRK και το UMR-PRU και σφάλμα 3.9 °C για την PC-SAFT. Οι τιμές των σημείων δρόσου των μοντέλων από τις οποίες προκύπτουν οι παρακάτω αποκλίσεις δίνονται στο Παράρτημα Ε (Πίνακας Ε.4)

Ο μέσος όρος είναι υπολογισμένος έως και την πίεση των 80 bar όπου υπάρχει πρόβλεψη σημείου δρόσου και για τα τρία μοντέλα. Σε υψηλότερες πιέσεις, μόνο το UMR-PRU είναι ικανό να προβλέψει διφασική περιοχή. Επισημαίνεται ότι στην περιοχή κοντά στο CCB, η καμπύλη έχει πάρα πολύ μικρή κλίση με αποτέλεσμα πολύ μικρή διαφορά στην πρόβλεψη της πίεσης να συνεπάγεται σημαντική διαφορά στη θερμοκρασία. Παρατηρείται, λοιπόν, μεγάλη θερμοκρασιακή διαφορά στα 80 bar με αποκλίσεις 7.6 °C και 14.3 °C για τη SRK και την PC-SAFT αντιστοίχως.

Πρέπει ακόμη να αναφερθεί ότι, οι μετρήσεις στις πιέσεις 88 bar και 85 bar που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των αποκλίσεων των αποτελεσμάτων πρόρρησης των μοντέλων και των πειραματικών μετρήσεων, πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας όγκο 300cc λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων με 600cc. Η σύγκρισή τους είναι επιτρεπτή δεδομένης της προηγηθείσας διαπίστωσης ότι ο όγκος του μετρούμενου αερίου μεταξύ 300 και 600cc δεν έχει επίδραση στην ακρίβεια των μετρήσεων σημείου δρόσου υδρογονανθράκων (βλ. υποκεφάλαιο 3.6).

Οι αποκλίσεις στην πρόρρηση της πίεσης CCB παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCB από την πειραματική μέτρηση για το SNG 2 σε bar

Μέτρηση	SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
	Πρόβλεψη	ΔP^*	Πρόβλεψη	ΔP^*	Πρόβλεψη	ΔP^*
88.00	81.8	6.2	80.2	7.8	88.2	-0.2

$$*\Delta P = P_{\text{exper}} - P_{\text{model}}$$

Η ανωτερότητα του UMR-PRU στην πρόβλεψη του CCB έναντι των άλλων δύο μοντέλων είναι προφανής καθώς προσεγγίζει με μεγάλη ακρίβεια το μετρημένο cricondenbar. Η απόκλιση μάλιστα είναι ίση με την ακρίβεια των μανομέτρων και μικρότερη του σφάλματος επαναληψιμότητας. Η αμέσως καλύτερη πρόβλεψη είναι αυτή της SRK με απόκλιση 6.2 bar. Η PC-SAFT παρουσιάζει σημαντικό σφάλμα στο CCB ίσο με 7.8 °C.

Ο Πίνακας 4.3 παρουσιάζει τις αποκλίσεις στην πρόβλεψη της θερμοκρασίας CCT. Είναι φανερό ότι και τα τρία μοντέλα δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα για το cricondentherm με αποκλίσεις μέσα στα όρια ανασφάλειας των πειραματικών μετρήσεων.

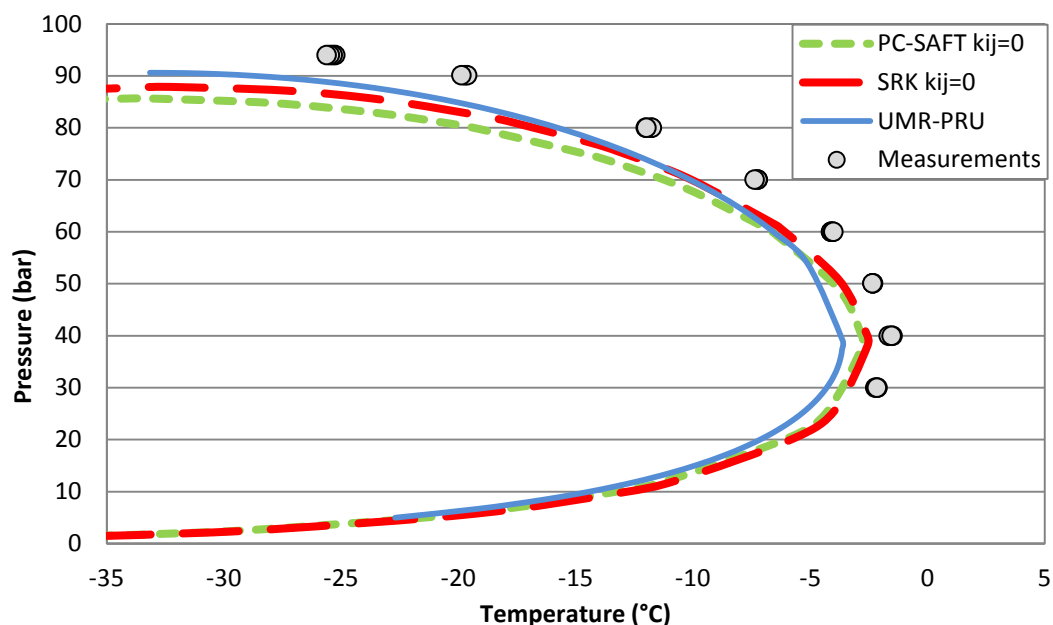
Πίνακας 4.3: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCT από την πειραματική μέτρηση για το SNG 2 σε °C

Μέτρηση	SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
	Πρόβλεψη	ΔT^*	Πρόβλεψη	ΔT^*	Πρόβλεψη	ΔT^*
-5.6	-5.7	0.1	-6.0	0.4	-5.1	-0.5

$$*\Delta T = T_{\text{exper}} - T_{\text{model}}$$

4.1.2. Μοντελοποίηση του SNG 3

Το SNG 3 είναι ένα φυσικό αέριο με σύσταση που είναι κοντά σε αυτή ενός πραγματικού αερίου. Αποτελείται δηλαδή τόσο από υδρογονάνθρακες (μεθάνιο έως κ-οκτάνιο) όσο και από μη-υδρογονάνθρακες (άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα). Η Εικόνα 4.2 απεικονίζει τις προβλεπόμενες από τα θερμοδυναμικά μοντέλα καμπύλες σημείων δρόσου και τα πειραματικά δεδομένα.



Εικόνα 4.2: Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το SNG 3

Τα τρία μοντέλα υποεκτιμούν τα μετρούμενα σημεία δρόσου για το SNG 3. Σε χαμηλές πιέσεις, κάτω των 20 bar και τα τρία μοντέλα προβλέπουν παρόμοια τις καμπύλες σημείων δρόσου. Σε μεσαίες πιέσεις και κοντά στο CCT, SRK και PC-SAFT υποεκτιμούν ελαφρώς τα πειραματικά δεδομένα ενώ το UMR-PRU τα υποεκτιμά σημαντικά. Σε υψηλές πιέσεις, το UMR-PRU δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα ιδιαίτερα κοντά στο CCT. Η SRK είναι ελαφρώς χειρότερη από το UMR-PRU και καλύτερη από την PC-SAFT η οποία υποεκτιμά σημαντικά τα πειραματικά δεδομένα.

Πιο συγκεκριμένα, τα τρία μοντέλα παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα με ελαφρώς καλύτερη την SRK, σύμφωνα με τις μέσες αποκλίσεις όπως παρατίθενται

στον Πίνακα 4.4. Επισημαίνεται ότι ο μέσος όρος είναι υπολογισμένος χωρίς την πίεση των 90 bar.

Πίνακας 4.4: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης των σημείων δρόσου από τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το SNG 3

	SRK	PC-SAFT	UMR-PRU
P (bar)	ΔT^* (°C)	ΔT^* (°C)	ΔT^* (°C)
94	-	-	-
90	-	-	9.3
80	4.8	7.5	3.9
70	2.8	3.9	2.8
60	2.0	2.6	2.5
50	1.3	1.7	2.1
40	1.1	1.3	2.1
30	1.0	1.2	2.1
Μέσο απόλυτο σφάλμα	2.2	3.0	2.6

$$*\Delta T = T_{\text{exper}} - T_{\text{model}}$$

Οι τιμές των σημείων δρόσου των μοντέλων από τις οποίες προκύπτουν οι παρακάτω αποκλίσεις για το SNG 3 δίνονται στο Παράρτημα Ε (Πίνακας Ε.5)

Οι αποκλίσεις στην πρόβλεψη του CCB και του CCT παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.5 και 4.6 αντίστοιχα.

Πίνακας 4.5: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCB από την πειραματική μέτρηση για το SNG 3 σε bar

Μέτρηση	SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
	Πρόβλεψη	ΔP^*	Πρόβλεψη	ΔP^*	Πρόβλεψη	ΔP^*
94.0	87.9	6.1	85.7	8.3	90.6	3.4

$$*\Delta P = P_{\text{exper}} - P_{\text{model}}$$

Πίνακας 4.6: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCT από την πειραματική μέτρηση για το SNG 3 σε °C

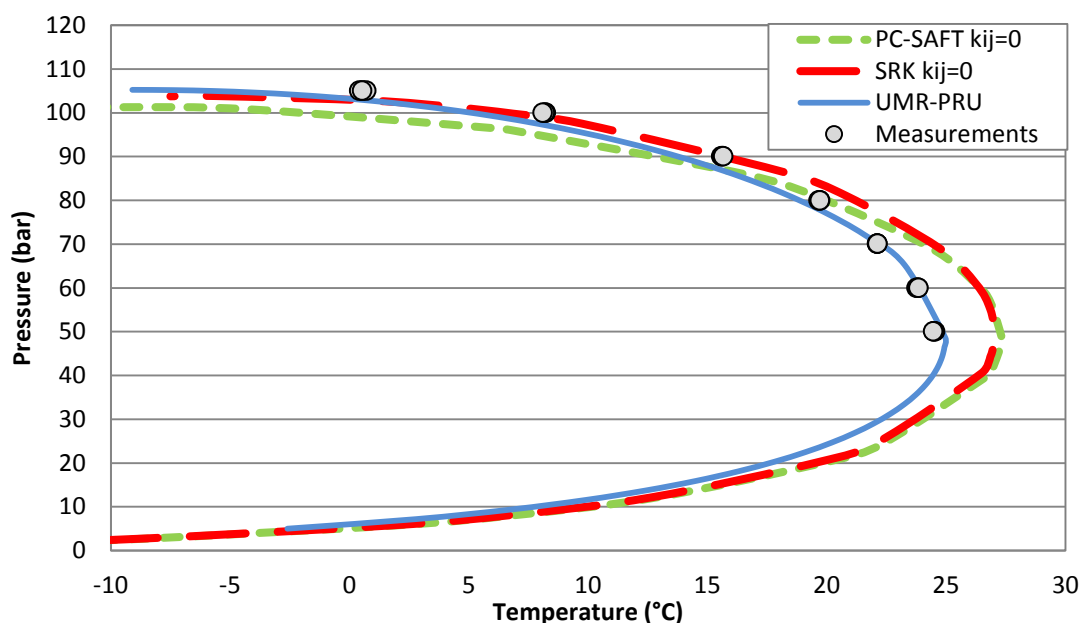
Μέτρηση	SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
	Πρόβλεψη	ΔT^*	Πρόβλεψη	ΔT^*	Πρόβλεψη	ΔT^*
-1.5	-2.6	1.1	-2.8	1.3	-3.6	2.1

$$*\Delta T = T_{\text{exper}} - T_{\text{model}}$$

Η σειρά καλύτερης πρόβλεψης του CCB είναι UMR-PRU > SRK > PC-SAFT, όμοια με το SNG 2, με το UMR-PRU να προσεγγίζει ικανοποιητικά την πίεση cricondenbar. Όσον αφορά το CCT, η SRK και η PC-SAFT είναι ανταγωνιστικές προσεγγίζοντας το σημείο με απόκλιση 1.1 °C και 1.3°C αντίστοιχως και καλύτερες από το UMR-PRU.

4.1.3 Μοντελοποίηση του RG 1

Οι προβλέψεις της καμπύλης σημείων δρόσου για το πραγματικό αέριο RG 1, καθώς και τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.3.



Εικόνα 4.3: Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το RG 1

Στην Εικόνα 4.3 επιβεβαιώνεται για ακόμη μία φορά ότι οι εξισώσεις SRK και PC-SAFT προβλέπουν παρόμοιες καμπύλες σημείων δρόσου σε μεσαίες πιέσεις ενώ η SRK είναι ελαφρώς καλύτερη σε υψηλότερες πιέσεις. Σε χαμηλές πιέσεις, κάτω από 20 bar, και τα τρία μοντέλα είναι παρόμοια. Σε μεσαίες πιέσεις, το UMR-PRU προσεγγίζει πολύ καλά τα μετρούμενα σημεία δρόσου ενώ οι SRK και PC-SAFT τα υπερεκτιμούν. Σε υψηλές πιέσεις και κοντά στην CCB τα μοντέλα SRK και UMR-PRU είναι ανταγωνιστικά ενώ η PC-SAFT υποεκτιμά τις προβλέψεις τους.

Στον Πίνακα 4.7 παρατίθενται οι αποκλίσεις της θερμοκρασίας των πειραματικών σημείων δρόσου από αυτές που προκύπτουν από τη μοντελοποίηση. Το UMR-PRU προσεγγίζει με ακρίβεια τα πειραματικά σημεία δρόσου σε όλο το εύρος των πιέσεων παρουσιάζοντας τη μικρότερη απόκλιση, 1.1 °C, ενώ ακολουθούν οι SRK και PC-SAFT με 1.9 °C και 3.2 °C αντιστοίχως. Επισημαίνεται ότι ο μέσος όρος υπολογίζεται για τις πιέσεις 50 έως 100 bar.

Πίνακας 4.7: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης των σημείων δρόσου από τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU για το RG 1

	SRK	PC-SAFT	UMR-PRU
P (bar)	ΔT^* (°C)	ΔT^* (°C)	ΔT^* (°C)
105	-	-	12.3
100	1.6	9.3	3.0
90	-0.4	2.3	1.9
80	-1.5	-0.4	0.8
70	-2.3	-1.9	0.0
60	-2.6	-2.6	-0.3
50	-2.5	-2.8	-0.4
Μέσο απόλυτο σφάλμα	1.9	3.2	1.1

$$*\Delta T = T_{\text{exper}} - T_{\text{model}}$$

Οι τιμές των σημείων δρόσου των μοντέλων από τις οποίες προκύπτουν οι παρακάτω αποκλίσεις για το RG 1 δίνονται στο Παράρτημα Ε (Πίνακας Ε.6)

Όσον αφορά την πρόβλεψη του cricondenbar, οι αποκλίσεις των υπολογισμένων από τα μοντέλα σημείων και των πειραματικών δεδομένων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCB από την πειραματική μέτρηση για το RG 1 σε bar

Μέτρηση	SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
	Πρόβλεψη	ΔP^*	Πρόβλεψη	ΔP^*	Πρόβλεψη	ΔP^*
105.1	103.8	1.3	101.3	3.8	105.2	-0.1

$$*\Delta P = P_{\text{exper}} - P_{\text{model}}$$

Τόσο το UMR-PRU όσο και η SRK προσεγγίζουν ικανοποιητικά το cricondenbar με το UMR-PRU να είναι καλύτερο. Η PC-SAFT παρουσιάζει σημαντική απόκλιση από το πειραματικό σημείο δρόσου.

Το UMR-PRU προσεγγίζει με μεγάλη ακρίβεια το CCT ενώ η SRK και η PC-SAFT παρουσιάζουν παρόμοιες αποκλίσεις (Πίνακας 4.9).

Πίνακας 4.9: Απόκλιση των αποτελεσμάτων πρόρρησης του CCT από την πειραματική μέτρηση για το RG 1 σε °C

Μέτρηση	SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
	Πρόβλεψη	ΔT^*	Πρόβλεψη	ΔT^*	Πρόβλεψη	ΔT^*
24.5	27.0	-2.5	27.3	-2.8	25.0	-0.5

$$*\Delta T = T_{\text{exper}} - T_{\text{model}}$$

4.2 Ανάλυση αβεβαιότητας της σύστασης του αερίου στη θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Κατά την αξιολόγηση της αξιοπιστίας ενός θερμοδυναμικού μοντέλου μέσω πειραματικών δεδομένων, πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν και η αβεβαιότητα που συνοδεύει τις μετρήσεις. Σε αυτό το υποκεφάλαιο, προσδιορίζεται η αβεβαιότητα της σύστασης του προς μέτρηση αερίου στην πρόβλεψη των σημείων δρόσου με χρήση του μοντέλου UMR-PRU. Τα άλλα δύο μοντέλα, SRK και PC-SAFT, δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Στη συνέχεια, καταδεικνύεται η σπουδαιότητα της επιλογής της σύστασης που χρησιμοποιείται στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού της καμπύλης σημείων δρόσου υδρογονανθράκων.

4.2.1. Ανάλυση αβεβαιότητας της σύστασης του αερίου

Ο προσδιορισμός της αβεβαιότητας της σύστασης από την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία του φυσικού αερίου πραγματοποιείται μέσω μίας τύπου Monte Carlo προσομοίωσης του Microsoft Office Excel με χρήση της συνάρτησης NORMINV (Normalized Inverse).

Αυτή η προσομοίωση επιλέγει τυχαίες κανονικά κατανεμημένες τιμές, προκειμένου να δημιουργήσει μια νέα σύσταση. Το εύρος στο οποίο κυμαίνεται η αναπαραγόμενη σύσταση καθορίζεται από το τυπικό σφάλμα (Standard Deviation, SD). Οι ακραίες τιμές, δηλαδή, της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού είναι η αρχική τιμή προσαυξημένη ή μειωμένη κατά το δοθέν σφάλμα. Επομένως, προϋπόθεση για την πραγματοποίηση μιας τέτοιας ανάλυσης αβεβαιότητας είναι η γνώση της συνολικής αναλυτικής αβεβαιότητας του κάθε συστατικού στο GC ($U_{X(ANA)}$). Τότε το SD υπολογίζεται από την τυπική απόκλιση της μικρότερης [$A - U_{X(ANA)}(A) / 100$], της μέσης [A] και της μεγαλύτερης τιμής [$A + U_{X(ANA)}(A) / 100$] της συγκέντρωσης του κάθε συστατικού A.

Το $U_{X(ANA)}$ δίνεται από τη σχέση (4.1) και είναι συνάρτηση της αβεβαιότητας στις επαναλαμβανόμενες ενέσεις του άγνωστου δείγματος (U_X), της αβεβαιότητας στις επαναλαμβανόμενες ενέσεις του αερίου αναφοράς (U_R) και της αβεβαιότητας του κάθε συστατικού στο αέριο αναφοράς όπως αυτή πιστοποιείται από τον κατασκευαστή (U_C).

$$U_X(ANA) = \sqrt{U_X^2 + U_R^2 + U_C^2} \quad (4.1)$$

Οι τιμές των U_X και U_R είναι ίσες μεταξύ τους και προσδιορίζονται σύμφωνα με τον Πίνακα 4.10 βάσει της βιβλιογραφίας [1].

Πίνακας 4.10: Αβεβαιότητα στις επαναλαμβανόμενες ενέσεις στην ανάλυση με αέρια χρωματογραφία [1]

Εύρος συγκεντρώσεων (mole)		Μέγιστη επιτρεπόμενη απόκλιση
MIN	MAX	σχετικό σφάλμα %
1 ppm	5 ppm	20
5 ppm	10 ppm	10
10 ppm	0.01%	5
0.01%	0.10%	4
0.10%	1%	3
1%	10%	2
10%	50 %	1
50%	100 %	0.5

Η αβεβαιότητα U_C για κάθε συστατικό μπορεί να βρεθεί στο Παράρτημα Z (Πίνακες Z.1 και Z.2) όπου παρατίθενται τα στοιχεία των αερίων SNG 2 και SNG 3 βάσει της πιστοποίησης του κατασκευαστή Yara.

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στις Εικόνες 4.7 έως 4.9. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά είκοσι τυχαίες δειγματοληψίες σε κάθε επίπεδο πίεσης.

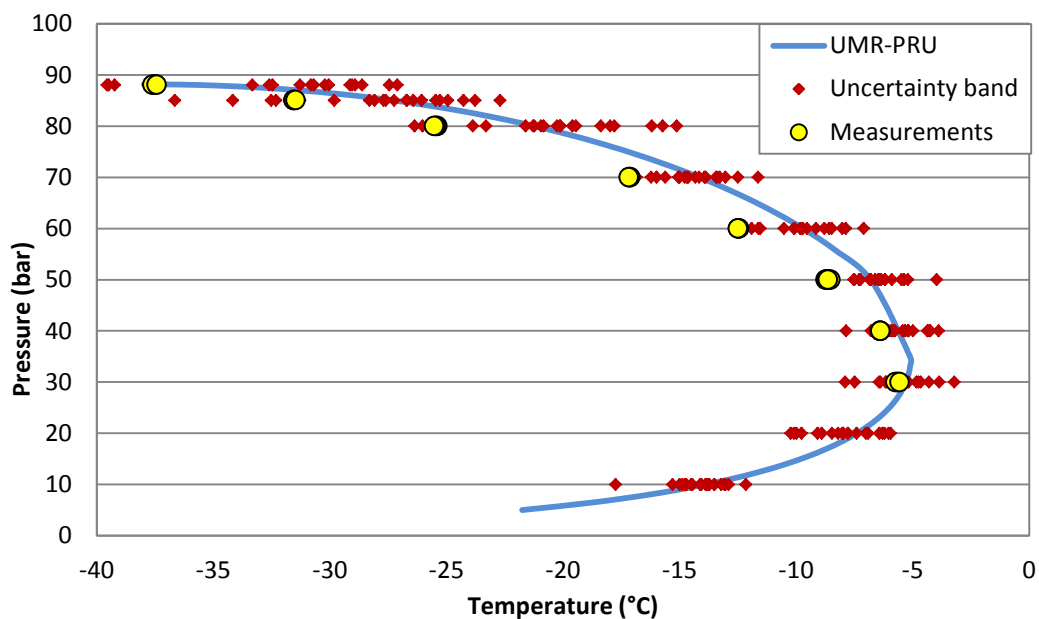
– SNG 2

Η αβεβαιότητα κάθε συστατικού του SNG 2 καθώς και το τυπικό σφάλμα παρατίθενται στον Πίνακα 4.11.

Πίνακας 4.11: Σύσταση με αβεβαιότητα για το SNG 2

Συστατικά	Σύσταση % mol	U_X	U_R	U_C	$U_{X(ANA)}$	Τυπικό σφάλμα
Methane	99.90955	0.5	0.5	1	1.22474	1.22364
n-Heptane	0.09045	4	4	3	6.40312	0.00579

Το εύρος της αβεβαιότητας της GC ανάλυσης στην πρόβλεψη των σημείων δρόσου με το μοντέλο UMR-PRU απεικονίζεται στην Εικόνα 4.4. Τα αποτελέσματα των τυχαίων δειγματοληψιών για το SNG 2 παρατίθενται στο Παράρτημα Z (Πίνακας Z.3).



Εικόνα 4.4: Επίδραση της αβεβαιότητας από τη GC ανάλυση στην υπολογισμένη από το μοντέλο καμπύλη σημείων δρόσου για το SNG 2

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, καθώς αυξάνεται η πίεση, το εύρος αβεβαιότητας αυξάνεται, γεγονός που οφείλεται στη μικρή κλίση της καμπύλης σημείων δρόσου όσο πλησιάζουμε στο CCB. Το μέγιστο εύρος αβεβαιότητας που υπολογίστηκε, παρατηρείται στην υψηλότερη πίεση (88 bar) και ισούται με 14.8 °C. Το εύρος είναι μεγάλο λόγω της πολύ χαμηλής συγκέντρωσης του κ-επτανίου. Όπως μαρτυρά ο Πίνακας 4.10, όσο χαμηλότερη είναι η συγκέντρωση του συστατικού είναι, τόσο υψηλότερη είναι η σχετική απόκλιση.

Όλα τα πειραματικά δεδομένα είναι εντός του εύρους αβεβαιότητας στη χρωματογραφική ανάλυση εκτός από το σημείο δρόσου στα 70 bar το οποίο παρουσιάζει απόκλιση 0.3 °C από την ακραία τιμή του εύρους αβεβαιότητας. Η απόκλιση είναι μικρότερη από το σφάλμα επαναληψιμότητας, επομένως οι προβλέψεις του μοντέλου βρίσκονται στα όρια της αβεβαιότητας της σύστασης του αερίου.

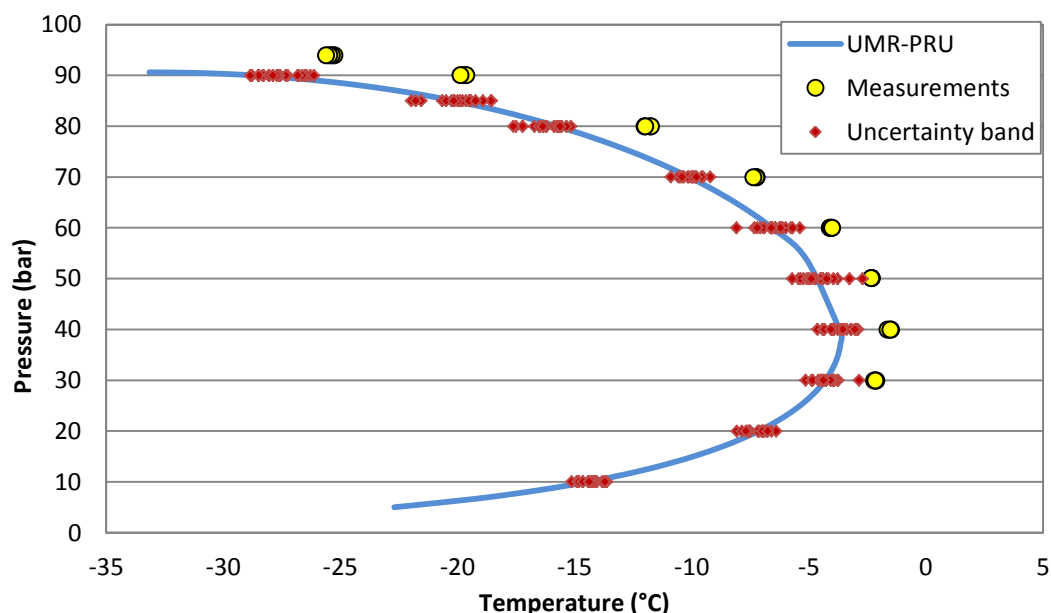
– SNG 3

Ο Πίνακας 4.12 που ακολουθεί παρουσιάζει την αβεβαιότητα και το τυπικό σφάλμα για κάθε συστατικό του SNG 3.

Πίνακας 4.12: Σύσταση με αβεβαιότητα για το SNG 3

Συστατικά	Σύσταση % mol	U_X	U_R	U_C	$U_{X(ANA)}$	Τυπικό σφάλμα
Carbon dioxide	0.27901	3	3	1	4.35890	0.01216
Nitrogen	5.77660	2	2	1	3.00000	0.17330
Methane	83.29466	0.5	0.5	0.5	0.86603	0.72135
Ethane	7.58345	2	2	1	3.00000	0.22750
Propane	2.00043	2	2	1	3.00000	0.06001
i-Butane	0.25648	3	3	1	4.35890	0.01118
n-Butane	0.49794	3	3	1	4.35890	0.02170
i-Pentane	0.10525	3	3	1	4.35890	0.00459
n-Pentane	0.12592	3	3	1	4.35890	0.00549
n-Hexane	0.05933	4	4	2	6.00000	0.00356
n-Heptane	0.01186	4	4	2	6.00000	0.00071
n-Octane	0.00905	5	5	2	7.34847	0.00067

Η επίδραση της αβεβαιότητας της σύστασης για το SNG 3 παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.5. Τα αποτελέσματα των τυχαίων δειγματοληψιών για το SNG 3 παρατίθενται στο Παράρτημα Ζ, Πίνακας Ζ.4.



Εικόνα 4.5: Επίδραση της αβεβαιότητας από τη GC ανάλυση στην υπολογισμένη από το μοντέλο καμπύλη σημείων δρόσου για το SNG 3

Φαίνεται ότι το εύρος της αβεβαιότητας στη χρωματογραφική ανάλυση δεν επαρκεί για να εξηγήσει τη διαφορά μεταξύ των αποτελεσμάτων πρόρρησης του UMR-PRU

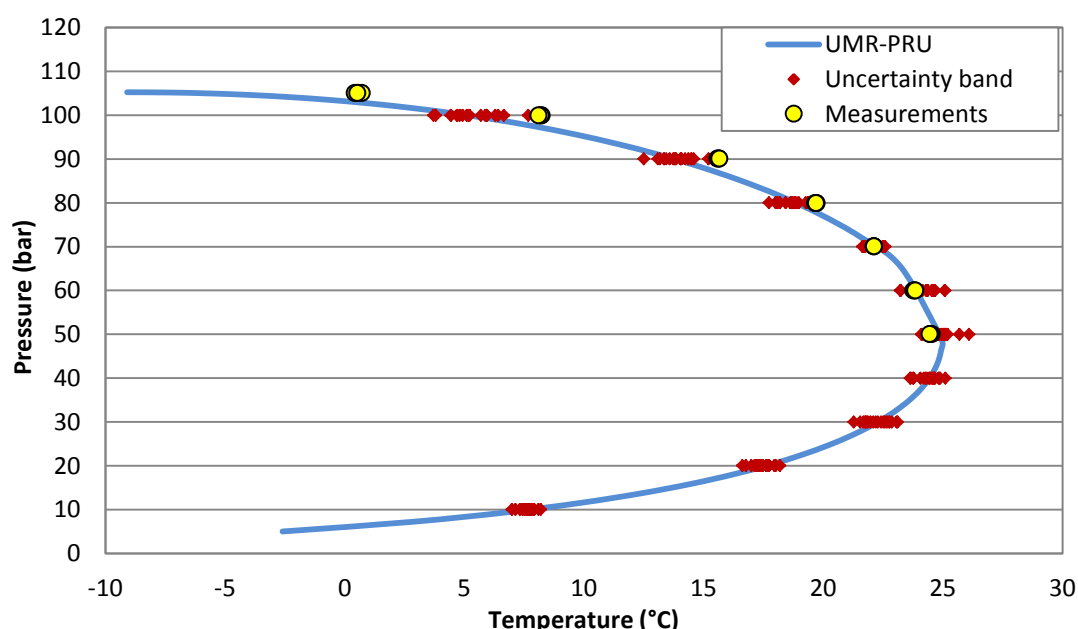
και των μετρούμενων σημείων δρόσου. Σε μεσαίες πιέσεις και κυρίως στην περιοχή κοντά στο CCT, οι μετρήσεις πλησιάζουν το ανώτερο άκρο του θερμοκρασιακού εύρους χωρίς όμως να εμπεριέχονται σε αυτό ενώ απομακρύνονται από αυτό όσο αυξάνεται η πίεση. Ακόμα και αν λάβουμε υπόψιν την πειραματική ανασφάλεια, η μέτρηση των πειραματικών σημείων δρόσου με απόκλιση έως και 6.4 °C στην υψηλότερη πίεση μέτρησης, στα 90 bar, δεν μπορεί να δικαιολογηθεί από την αβεβαιότητα στη σύσταση.

Το εύρος της αβεβαιότητας στην GC ανάλυση είναι εμφανώς μικρότερο σε σύγκριση με το SNG 2. Το εύρος αβεβαιότητας για όλες τις πιέσεις κυμαίνεται από 1.5 °C στη χαμηλότερη πίεση έως 3.4 °C η οποία συναντάται στη μεγαλύτερη πίεση. Ωστόσο, δεν ακολουθείται το μοτίβο αύξησης τους εύρους αβεβαιότητας με αύξηση της πίεσης. Για παράδειγμα, το αμέσως μεγαλύτερο εύρος είναι ίσο με 3.0 °C και εμφανίζεται στα 50 bar.

Κατά την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων πρέπει φυσικά να λαμβάνεται υπόψιν ο περιορισμένος αριθμός τυχαίων δειγματοληψιών που πραγματοποιήθηκαν σε αυτή την ανάλυση.

– RG 1

Η επίδρασή της αβεβαιότητας της σύστασης στην υπολογισμένη από το μοντέλο καμπύλη σημείων δρόσου φαίνεται στην Εικόνα 4.6, ενώ η αβεβαιότητα της σύστασης παρατίθεται στον Πίνακα 4.13. Τα αποτελέσματα των τυχαίων δειγματοληψιών παρατίθενται στο Παράρτημα Z, Πίνακας Z.5.



Εικόνα 4.6: Επίδραση της αβεβαιότητας από τη GC ανάλυση στην υπολογισμένη από το μοντέλο καμπύλη σημείων δρόσου για το RG 1

Πίνακας 4.13: Σύσταση με αβεβαιότητα για το RG 1

Συστατικά	Σύσταση % mol	U_X	U_R	U_C	$U_{X(ANA)}$	Τυπικό σφάλμα
Nitrogen	0.55084	3	3	3	5.19615	0.02862
Carbon dioxide	3.57606	2	2	2	3.46410	0.12388
Methane	78.98930	0.5	0.5	0.5	0.86603	0.68407
Ethane	9.04769	2	2	2	3.46410	0.31342
Propane	4.96121	2	2	2	3.46410	0.17186
i-Butane	0.68357	3	3	3	5.19615	0.03552
n-Butane	1.27920	2	2	2	3.46410	0.04431
2,2-dimethyl-propane	0.01680	4	4	4	6.92820	0.00116
i-Pentane	0.26699	3	3	3	5.19615	0.01387
n-Pentane	0.28318	3	3	3	5.19615	0.01471
cyclo-pentane	0.01514	4	4	4	6.92820	0.00105
2,2-dimethyl-butane	0.00307	5	5	5	8.66025	0.00027
2,3-dimethyl-butane	0.00719	5	5	5	8.66025	0.00062
2-methyl-pentane	0.05169	4	4	4	6.92820	0.00358
3-methyl-pentane	0.02696	4	4	4	6.92820	0.00187
n-Hexane	0.06810	4	4	4	6.92820	0.00472
Benzene	0.01764	4	4	4	6.92820	0.00122
cyclo-hexane	0.06446	4	4	4	6.92820	0.00447
n-Heptane	0.04032	4	4	4	6.92820	0.00279
Toluene	0.01037	4	4	4	6.92820	0.00072
cyclo-heptane	0.02507	4	4	4	6.92820	0.00174
n-Octane	0.00794	5	5	5	8.66025	0.00069
m-Xylene	0.00232	5	5	5	8.66025	0.00020
cyclo-octane	0.00195	5	5	5	8.66025	0.00017
n-Nonane	0.00203	5	5	5	8.66025	0.00018
n-Decane	0.00090	5	5	5	8.66025	0.00008

Οι προβλέψεις του μοντέλου είναι εντός της αβεβαιότητας στη σύσταση. Η αύξηση του εύρους αβεβαιότητας σε υψηλές πιέσεις, μαρτυρά την ευαισθησία που περιγράφηκε σε προηγούμενα. Λαμβάνοντας υπόψιν και το πειραματικό σφάλμα, μπορούμε να θεωρήσουμε με ασφάλεια ότι όλα τα μετρούμενα σημεία δρόσου βρίσκονται στα όρια της αβεβαιότητας. Η μέγιστη απόκλιση που παρατηρείται είναι 2.6 °C και συναντάται στα 100 bar. Επισημαίνεται ότι υπολογισμοί αβεβαιότητας στα 105 bar δεν ήταν εφικτοί καθώς οι παρόμοιες με την αρχική σύσταση που αναγεννιούνταν προέβλεπαν μονοφασική περιοχή στη συγκεκριμένη πίεση.

Είναι προφανές ότι, για το πραγματικό αέριο, δεν υπάρχει διαθέσιμη πιστοποιημένη αβεβαιότητα (U_C). Η τιμή U_C θεωρήθηκε ίση με U_X και U_R (Πίνακας 4.10).

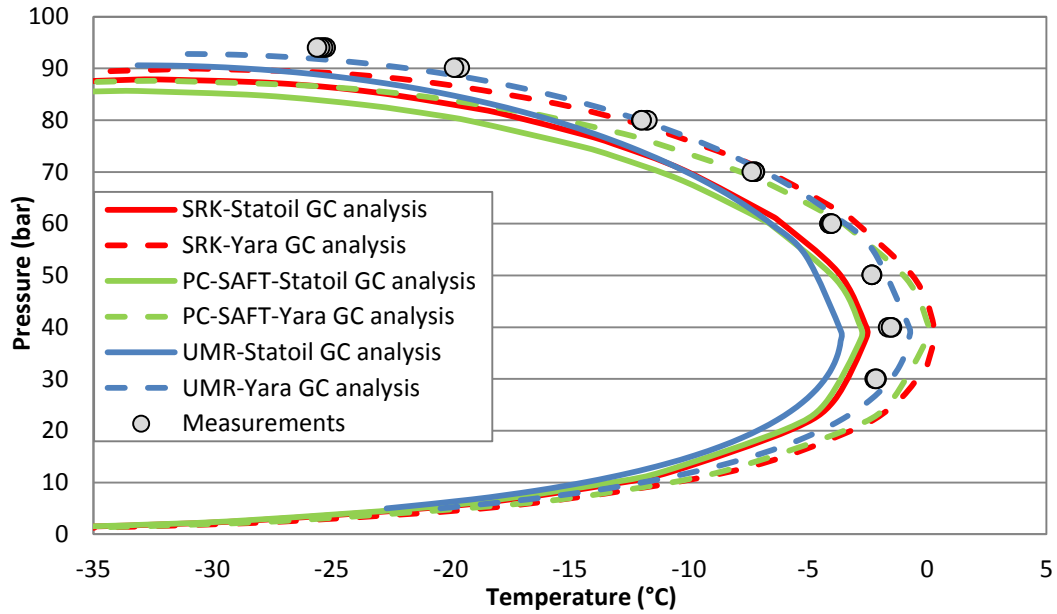
Συζήτηση

Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι προβλέψεις του μοντέλου για τα SNG 2 και RG 1 βρίσκονται μέσα στα όρια της αβεβαιότητας της σύστασης όπως προέκυψε από την ανάλυση των αερίων με τη αέρια χρωματογραφία δεδομένης και της πειραματικής ανασφάλειας. Τα πειραματικά σημεία δρόσου για το SNG 3 δεν μπορούν να προβλεφθούν ικανοποιητικά, ακόμη και αν η αβεβαιότητα GC λαμβάνεται υπόψιν, εκτός από την περιοχή κοντά στο CCT. Και στις τρεις περιπτώσεις, μικρότερο εύρος αβεβαιότητας παρατηρείται σε χαμηλές πιέσεις και μέγιστο στην υψηλότερη πίεση.

Η διαφορετική σύσταση, η οποία προκύπτει σε κάθε τυχαία δειγματοληψία, έχει ως αποτέλεσμα την πρόβλεψη διαφορετικού σημείου δρόσου υπό σταθερή πίεση. Κρίθηκε, λοιπόν, απαραίτητο να μελετηθεί το πού οφείλεται αυτή η διαφοροποίηση του σημείου δρόσου.

Η μετακίνηση του προβλεπόμενου σημείου δρόσου είναι αποτέλεσμα της αλλαγής της σύστασης. Σύμφωνα με το θεωρητικό υπόβαθρο, όσο αυξάνεται η ποσότητα των βαριών συστατικών, τόσο η καμπύλη σημείων δρόσου μετακινείται προς τα δεξιά. Προς επιβεβαίωση των παραπάνω, αποφασίστηκε η μελέτη των νέων συστάσεων της προσομοίωσης. Από τα τρία αέρια, επιλέχθηκε η μελέτη του RG 1 καθώς τα πραγματικά αέρια παρουσιάζουν το μεγαλύτερο ενδιαφέρον για τη βιομηχανία. Οι νέες συστάσεις της προσομοίωσης, μελετήθηκαν σε τρεις πιέσεις, κάθε μία αντιπροσωπευτική των τριών κατηγοριών πίεσης, χαμηλής, μεσαίας και υψηλής. Αυτές είναι οι 10, 50 και 100 bar. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στο Παράρτημα Z, Πίνακες Z.6 έως Z.8. Παρατηρήθηκε ότι η αλλαγή της καμπύλης σημείων δρόσου οφείλεται κυρίως στην αλλαγή του βαρύτερου κλάσματος (C7+ κλάσμα). Επιβεβαιώνεται για μία ακόμη φορά η σπουδαιότητα της επιλογής της σύστασης στις έμμεσες μεθόδους προσδιορισμού σημείων δρόσου υδρογονανθράκων.

Λόγω των μη αναμενόμενων αποκλίσεων που παρατηρούνται στο SNG 3 και δεδομένης της ικανότητας του UMR-PRU να προβλέπει με καλή ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα για φυσικά αέρια με σύσταση κοντά σε αυτή των πραγματικών αερίων, αποφασίστηκε η χρήση της σύστασης του αερίου όπως είχε πιστοποιηθεί από τον παρασκευαστή Yara για την πρόρρηση της καμπύλης σημείων δρόσου. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4.7.



Εικόνα 4.7: Επίδραση της διαφορετικής σύστασης του SNG 3 στην πρόρρηση σημείων δρόσου με τα μοντέλα SRK, PC-SAFT και UMR-PRU

Από την Εικόνα 4.7 είναι φανερό ότι, χρησιμοποιώντας τη σύσταση από την GC ανάλυση του κατασκευαστή, τα μοντέλα προσεγγίζουν πολύ καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Η SRK και η PC-SAFT δίνουν παρόμοια αποτελέσματα σε όλο το εύρος πιέσεων εκτός από υψηλές πιέσεις κοντά στο CCB όπου η PC-SAFT υποεκτιμά περισσότερο τις μετρήσεις από την SRK. Το UMR-PRU καταφέρνει να προβλέψει με πολύ καλή ακρίβεια την πειραματική καμπύλη σημείων δρόσου τόσο σε μεσαίες πιέσεις κοντά στο CCT όσο και σε υψηλές πιέσεις κοντά στο CCB.

5. Συμπεράσματα

Η γνώση των σημείων δρόσου των υδρογονανθράκων είναι υψίστης σημασίας στη βιομηχανία του φυσικού αερίου καθώς αποτελεί μία από τις προδιαγραφές διασφάλισης της ποιότητας κατά τη μεταφορά του φυσικού αερίου. Η ακριβής μέτρηση και πρόβλεψη των σημείων δρόσου υδρογονανθράκων είναι απαραίτητα στοιχεία για την ασφαλή και αποτελεσματική λειτουργία των αγωγών φυσικού αερίου. Ο συνδυασμός του άμεσου προσδιορισμού των σημείων δρόσου, με πειραματικές μετρήσεις, και του έμμεσου, με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων, είναι υψίστης σημασίας προκειμένου να προσδιορίζονται τα σημεία δρόσου με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια.

Με βάση τα πειραματικά δεδομένα που προέκυψαν στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, μπορούν να εξαχθούν διάφορα συμπεράσματα σχετικά με τις παραμέτρους που επηρεάζουν την ακρίβεια των μετρήσεων σημείου δρόσου, καθώς και με την αξιοπιστία των θερμοδυναμικών μοντέλων που αξιολογήθηκαν.

- Παρόλο που το GERG rig έχει κατασκευαστεί από υλικά που έχουν σχεδιαστεί προκειμένου να αποφευχθούν / ελαχιστοποιηθούν τα φαινόμενα προσρόφησης, τέτοια φαινόμενα φαίνεται να υπάρχουν, όπως μαρτυρούν οι μετρήσεις σημείου δρόσου κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας. Η επίδραση της θερμοκρασίας του θαλάμου είναι σαφής και σε συμφωνία με τη θεωρία προσρόφησης. Σε χαμηλότερη θερμοκρασία του θαλάμου, όπου η προσρόφηση είναι πιο έντονη, η θερμοκρασία των σημείων δρόσου που καταγράφεται είναι χαμηλότερη. Αυτό σημαίνει ότι μεταξύ 35 °C και 45 °C, οι μετρήσεις είναι πιο ακριβείς όταν διεξάγονται σε θερμοκρασία 45 °C.
- Δεν υπάρχει επίδραση του όγκου του προς μέτρηση αερίου μεταξύ των μετρήσεων όπου χρησιμοποιήθηκαν 300cc και 600cc. Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται είναι εντός της πειραματικής ανασφάλειας. Επομένως, μεταξύ 300 cc και 600 cc, προτείνεται για λόγους κόστους και εξοικονόμησης αερίου, η πραγματοποίηση των μετρήσεων με χρήση 300 cc.
- Η προθέρμανση του δείγματος δεν φαίνεται να επηρεάζει την ακρίβεια των μετρήσεων σημείου δρόσου. Η παρατηρούμενη επίδραση βρίσκεται εντός της πειραματικής αβεβαιότητας και φανερώνει ότι προσρόφηση δεν λαμβάνει χώρα στο εσωτερικό των δοχείων αποθήκευσης των αερίων. Ωστόσο, η απροσδόκητη συμπεριφορά του SNG 3 απαιτεί περαιτέρω μελέτη προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα συμπεράσματα.

Με βάση τα παραπάνω, προτείνεται οι μετρήσεις σημείου δρόσου υδρογονανθράκων στο GERG rig να πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας 300cc αερίου όταν η θερμοκρασία του θαλάμου είναι 45 °C. Προθέρμανση του δείγματος, πριν την πλήρωση της συσκευής, δεν απαιτείται.

Και τα τρία μοντέλα που αξιολογήθηκαν σε αυτή τη διπλωματική εργασία, SRK, PC-SAFT και UMR-PRU, φαίνεται να προβλέπουν με ικανοποιητικό τρόπο τα πειραματικά δεδομένα και, ως εκ τούτου, κρίνονται αξιόπιστα.

Η SRK και η PC-SAFT προβλέπουν παρόμοια τα σημεία δρόσου για όλα τα αέρια μέχρι μεσαίες πιέσεις και κοντά στο CCT. Σε υψηλές πιέσεις, και τα δύο μοντέλα υποεκτιμούν τη θερμοκρασία των σημείων δρόσου και, κατά συνέπεια, το CCB, όπου η PC-SAFT είναι χειρότερη από την SRK. Το UMR-PRU προβλέπει υψηλότερο CCB και χαμηλότερο ή παρόμοιο CCT από τα άλλα δύο μοντέλα.

Το UMR-PRU είναι πιο αξιόπιστο από τις εξισώσεις SRK και PC-SAFT σε υψηλές πιέσεις και φαίνεται να προσεγγίζει με ακρίβεια την πίεση *cricondenbar*. Από την άλλη πλευρά, οι SRK και PC-SAFT είναι πιο αξιόπιστες από το UMR-PRU σε πιέσεις κοντά στη θερμοκρασία *cricondentherm* στην περίπτωση των SNGs. Στην περίπτωση του πραγματικού αερίου όμως, το UMR-PRU είναι το καλύτερο μοντέλο από τα τρία στην πρόβλεψη ολόκληρης της καμπύλης σημείων δρόσου.

Η αξιοπιστία του UMR-PRU ενισχύεται περαιτέρω μέσω της πραγματοποίησης ανάλυσης αβεβαιότητας της σύστασης με μία τύπου Monte Carlo προσομοίωση. Λαμβάνοντας υπόψιν και την πειραματική αβεβαιότητα της μέτρηση του σημείου δρόσου, τα αποτελέσματα του μοντέλου βρίσκονται εντός της συνολικής αβεβαιότητας.

6. Μελλοντική Εργασία

Αποδείχτηκε ότι η θερμοκρασία του θαλάμου επηρεάζει τις μετρήσεις σημείου δρόσου. Η διεξαγωγή περαιτέρω πειραμάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπως στους 60 °C, θα μπορούσε να οδηγήσει στην ελαχιστοποίηση της προσρόφησης και, επομένως, σε ακριβέστερες μετρήσεις σημείων δρόσου.

Η επίδραση της προθέρμανσης του δείγματος παρουσιάστηκε ασαφής. Τα αποτελέσματα έδειξαν μάλιστα αντίθετη συμπεριφορά από την αναμενόμενη. Μελλοντικές πειραματικές μετρήσεις θα είχαν ως αποτέλεσμα να διαπιστωθεί εάν υπάρχει συνοχή στη θερμοδυναμική συμπεριφορά που πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω.

Επιπλέον, η παρουσία των φαινομένων προσρόφησης θα μπορούσε να μελετηθεί περαιτέρω εάν ήταν διαθέσιμη μια ανάλυση GC του μετρούμενου αερίου μετά την ολοκλήρωση του πειράματος. Με αυτόν τον τρόπο, η ακριβής αλλαγή της σύστασης θα ήταν γνωστή και η ακριβής σύσταση μελλοντικών δειγμάτων θα μπορούσε να προβλεφθεί χρησιμοποιώντας μονάχα τη μετρούμενη καμπύλη σημείων δρόσου.

Ανάλογα με τη σύσταση που χρησιμοποιήθηκε στη μοντελοποίηση του SNG 3, οι προβλεπόμενες καμπύλες ήταν διαφορετικές, όπως ήταν αναμενόμενο, και άρα διαφορετικά γίνεται η αξιολόγηση του μοντέλου. Προτείνεται επανάληψη της μέτρησης της σύστασης με χρωματογραφική ανάλυση προκειμένου να προσδιοριστεί η πραγματική σύσταση του αερίου και, επομένως, να εξαχθούν ασφαλέστερα αποτελέσματα.

Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία των δύο εμβόλων ήταν διαφορετική. Μια λύση σε αυτό θα μπορούσε να είναι η εγκατάσταση ενός ανεμιστήρα στο εσωτερικό της διάταξης για να διασφαλιστεί θερμοκρασιακή ομοιογένεια στο θάλαμο.

Τέλος, προτείνεται η τοποθέτηση θερμαντικού μανδύα, στη σωλήνωση του CO₂ για την αποφυγή σχηματισμού ξηρού πάγου στο εσωτερικό. Ο ξηρός πάγος που σχηματίζεται φράσσει τις σωληνώσεις και η ψύξη του κατόπτρου σταματά έως ότου η θερμοκρασία αυξηθεί σημαντικά και λιώσει ο πάγος. Κατά συνέπεια, η διεξαγωγή του πειράματος είναι δύσκολη και χρονοβόρα.

Βιβλιογραφία

- [1] <http://www.naturalgas.org/>, (2013)
- [2] B. H. Rusten, L. H. Gjertsen, E. Solbraa, T. Kirkerød, T. Haugum and S. Puntervold, "Determination of the phase envelope – Crucial for process design and problem solving", GPA Annual Conference, (2008), Grapevine, Texas, USA.
- [3] A. Møllegaard Knage-Rasmussen, "Measurement and modelling of hydrocarbon dew points for synthetic and real natural gases", Master Thesis DTU, (2010).
- [4] G. Soave, Chem. Eng. Sci., 27 (1972) 1197.
- [5] J. Gross, G. Sadowski, Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244-1260.
- [6] V. Louli, G. Pappa, Ch. Boukouvalas, S. Skouras, E. Solbraa, K.O. Christensen, E. Voutsas, Fluid Phase Equil., 334 (2012) 1.
- [7] D. P. Tassios, "Applied chemical engineering thermodynamics", (1993).
- [8] J. Herring, "Hydrocarbon Dew Point Is A Critical Consideration For Pipeline Operations", Pipeline & Gas Journal, 237 (2010)
- [9] N. Novak, "Development of characterization methods for the heavy (C6+) fraction of natural gases", Master Thesis, NTUA, (2013)
- [10] <http://folk.ntnu.no/helgemol/e-notes/PVT-Papers/SPEPBM-Ch5.pdf>
- [11] D.Y. Peng, D.B. Robinson, Ind. Eng. Chem. Fund., 15 (1976) 59.
- [12] Campbell, J. M. "Gas conditioning and processing, Volume 1: Fundamentals," John M. Campbell and Company, Norman, Oklahoma, USA, (2001)
- [13] A. Brown, et. al, "Comparison of Methods for the Measurement of Hydrocarbon Dew Point of natural gas", UK: National Physical Laboratory, (2007) 49.
- [14] API "Manual of Petroleum Measurement Standards", Chapter 14.1.
- [15] http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography
- [16] J. D. Van der Waals, "Over de constinuiteit van den gas-en vloeistofoestand", Doctoral Dissertation, (1873) Leiden, Holland.
- [17] M. S. Graboski, T. E. Daubert, "A Modified Soave Equation of State for Phase Equilibrium Calculations. 1 Hydrocarbon Systems", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17 (1978) 443.
- [18] W. G. Chapman, G. Jackson, K. E. Gubbins, "Phase Equilibria of Associating Fluids. Chain Molecules with Multiple Bonding Sites", Mol. Phys., 65 (1988) 1057.
- [19] W. G. Chapman, K. E. Gubbins, G. Jackson, M. Radosz, "New Reference Equation of State for Associating Liquids", Ind. Eng. Chem. Res., 29 (1990) 1709.
- [20] H. K. Hansen, B. Goto, B. Kuhlmann, Institut for Kemiteknik, DTH, Lyngby, Denmark, SEP 9212, 1992
- [21] E. Voutsas, K. Magoulas, D. Tassios, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 6238
- [22] <http://webbook.nist.gov/chemistry/>

Παραρτήματα

Παράρτημα Α: Σύσταση φυσικού αερίου που χρησιμοποιήθηκε στη μελέτη της επίδρασης μη-υδρογονανθράκων

Παράρτημα Β: Λεπτομερής πειραματική διαδικασία

Παράρτημα Γ: Βαθμονόμηση πίεσης και θερμοκρασίας

Παράρτημα Δ: Πειραματικά δεδομένα αιθανίου

Παράρτημα Ε: Πειραματικά δεδομένα μετρηθέντων αερίων

Παράρτημα ΣΤ: Πρόρρηση αποτελεσμάτων σημείου δρόσου των μοντέλων

Παράρτημα Ζ: Προσομοίωση τύπου Monte Carlo

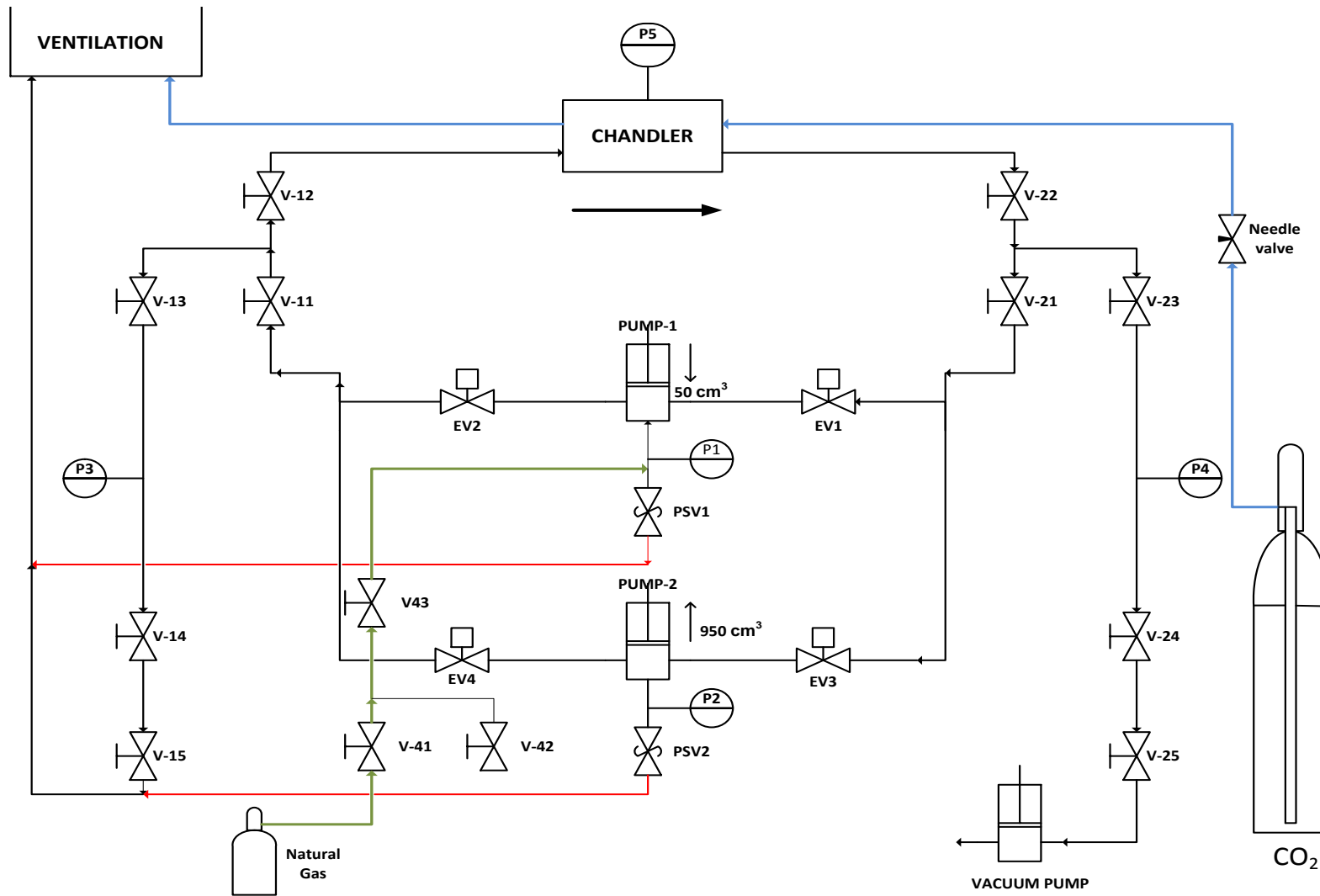
Παράρτημα Α: Σύσταση φυσικού αερίου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης μη-υδρογονανθράκων

Πίνακας Α.1: Σύσταση του φυσικού αερίου που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης των μη-υδρογονανθράκων

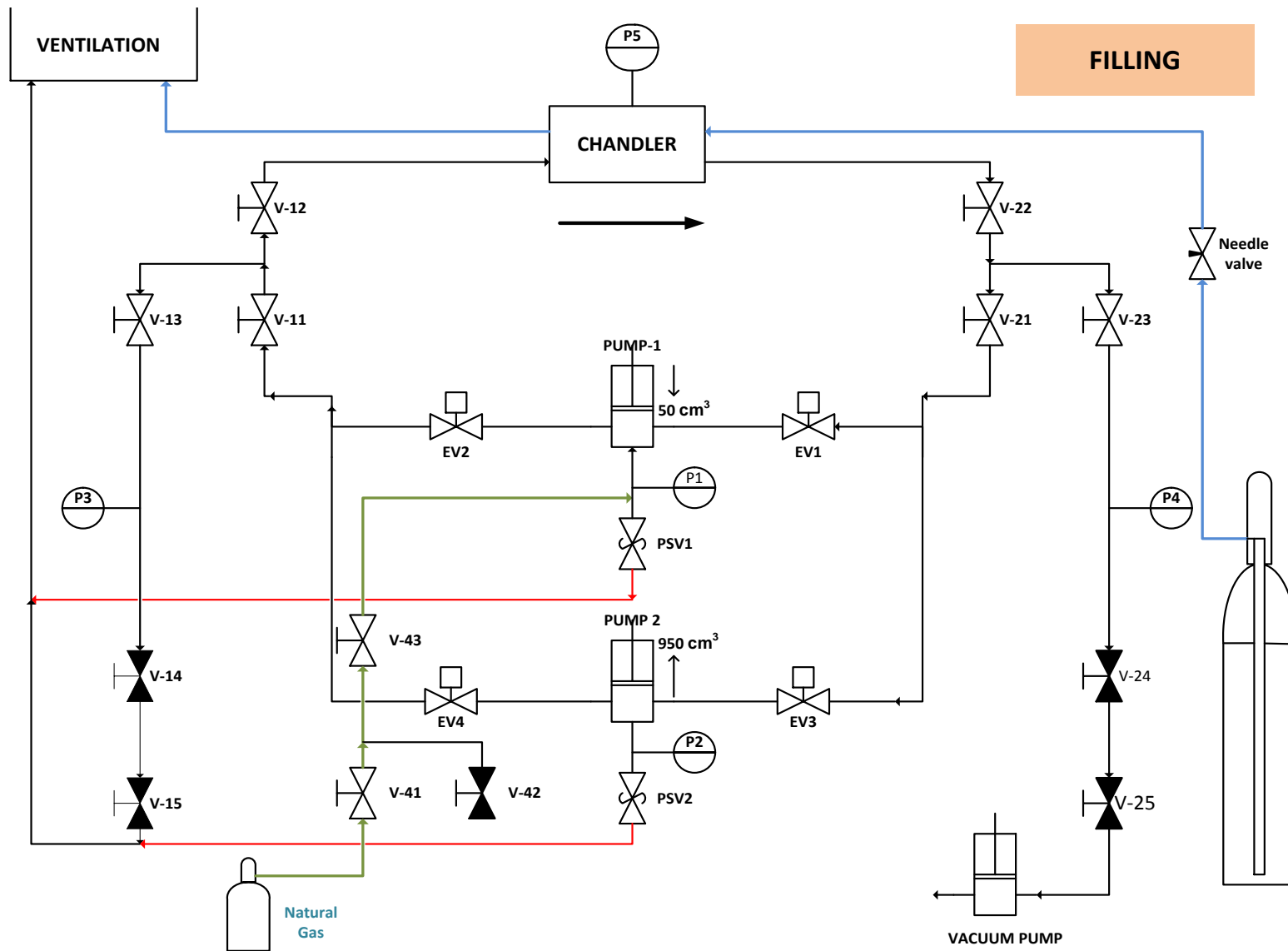
Συστατικό	Σύσταση % mol				
	0	10	20	40	60
Non-Hydrocarbon*	0	10	20	40	60
Methane	72.523	65.271	58.019	43.514	29.009
Ethane	15.835	14.252	12.668	9.501	6.334
Propane	7.509	6.758	6.008	4.506	3.004
i-Butane	0.939	0.845	0.751	0.563	0.375
n-Butane	2.020	1.818	1.616	1.212	0.808
i-Pentane	0.337	0.303	0.269	0.202	0.135
n-Pentane	0.265	0.239	0.212	0.159	0.106
n-Hexane	0.275	0.248	0.220	0.165	0.110
C7+ fraction	0.296	0.266	0.237	0.178	0.118
C7+ MW = 103			C7+ SG = 0.737		

* Non-Hydrocarbon = N₂ ή CO₂

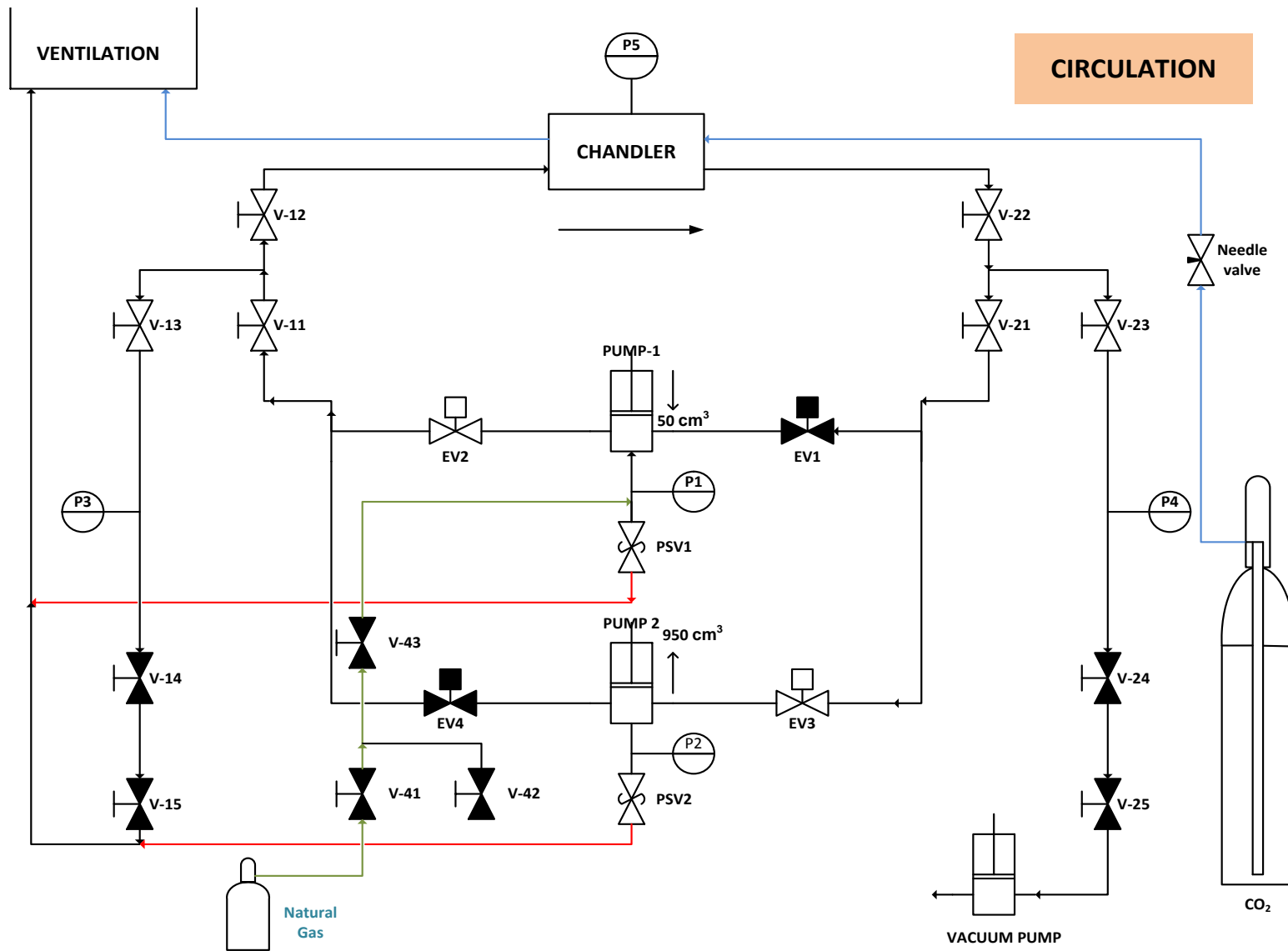
Παράρτημα Β: Λεπτομερής Πειραματική Διαδικασία



Εικόνα Β.1: Διάγραμμα Ροής της πειραματικής συσκευής



Εικόνα Β.2: Διάγραμμα Ροής της πειραματικής συσκευής κατά τη διαδικασία πλήρωσης

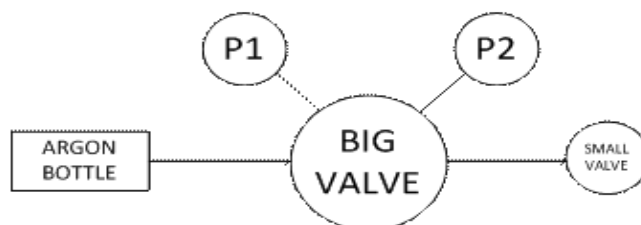


Εικόνα Β.3: Διάγραμμα Ροής της πειραματικής συσκευής κατά την κυκλοφορία του αερίου

Proposed Procedure for GERG Dew Point Rig

Preparation day

1. Disassemble the window case. Clean the mirror and window with a dry q-tip and check the window and the O-rings for any damage. (A 2nd O-ring is placed on the back side of the mirror and should be changed annually). Replace any damaged parts and assemble back the window case. Open a new Result Sheet and store it as "TS-no". Write down on Log.
2. Make sure that the thermo element in the chandler is in contact with the back of the mirror. Put heating paste in the tip of the element.
3. Open the valve of the air system (yellow valve) .
4. Set the temperature set point for the chamber, the gas line and the heating jackets of the pumps to 60°C. Make sure that the temperature stabilizes around the set points. Write down on Log.
5. Write down pressure and volume of the sample cylinder in the Result Sheet on Log.
6. Remove the level indicator from the sample cylinder.
7. Put the special fitting required in the sample side (not the one with the pressure indicator) of the sample cylinder.
8. Attach the sample cylinder to the rig with the pressure indicator (Argon side) facing down.
9. Couple the hose from the rig to the top of the sample cylinder.
10. Couple the hose from the argon bottle to the bottom of the sample cylinder. Make sure that the big valve and the small valve on the pressure regulator are closed. The pressure of the Argon bottle should always be higher than 150 bar, if not, change to a new bottle. See figure below.



11. Turn on the pumps by pressing ON.
12. Start FALCON program and set the volume of both pumps to 950 cm³.
13. When working with a synthetic gas, open V14 and V15, let a small amount of gas enter the rig by slowly opening the valve on the gas bottle. Repeat this 5 times (this should NOT be done when working with a sample, where the available quantity is limited)
14. Close V14 and V15.
15. Open all other valves in the rig until the sample cylinder, including EV1-EV4 via the computer program by just clicking on them.
16. Start the vacuum pump only if the rig is closed to ventilation (V14, V15 closed). Otherwise, oil from the exhaust of the vacuum pump will contaminate the rig.
17. Let the pump run over the night. Make sure that there is vacuum in the rig.

Filling-up the rig (Experimental day)

1. Note the pressure from the rig pressure sensor and the manometer on the vacuum pump. In order to have vacuum the pump should show approx. $5 \cdot 10^{-2}$ mbar.
2. Close V24 and V25 and stop the vacuum pump. Close V41 and V43 and check if the pressure in the rig is kept constant. Wait 2-3 min.
3. Set the volume of both pumps to 50 cm^3 , the velocity to 2000 cm/hr and press "Start". Note down on Log.
4. Open the argon bottle.
5. Open the small valve on the argon bottle.
6. Slowly open the big valve until P2 is slightly above P3 (pressure in the sample cylinder) in order to maintain pressure inside the gas cylinder (usually 150 bar).
7. Open the lower valve (Argon side) on the sample cylinder. Check if the pressure is constant.
8. Open the upper valve (gas side) on the sample cylinder to fill the gas line from the cylinder to V1. (The moving gas hood must be above the upper valve as a precaution) (open- counter clockwise, close- clockwise)
9. Open V43 and then open very slowly V41 to fill the rig. While filling, always check that the back pressure (Argon side) of the cylinder is constant. The pressure inside the rig must be increased very slowly up to 20 bar, a little faster up to 70 bar and a little faster up to P3 (150 bar).
10. Start both pumps, set the volume to the desired value.
11. Close V41 and V43.
12. Close the valves on the top of the gas cylinder (gas side) and on the bottom of the gas cylinder (Argon side)
13. Close the Argon bottle, the big valve and the small valve of the pressure regulator (see figure 1) in this order.
14. Set the temperature set point for the chamber and the heating jackets of the pumps to 45°C. Set the set point for the gas line to ambient temperature.
15. Check if the pressure in the rig is kept pressure. Wait 5 minutes.
16. Click in the simple cycle RUN button and set the pressure to the wanted value for the first measurement.
17. Circulate the gas at a velocity of $2000 \text{ cm}^3/\text{hr}$ for 20 minutes, to eliminate composition gradients inside the rig and evaporate gas that may have condensed during filing.

Dew Point Measurements

1. Open the CO₂ bottle (the needle valve of CO₂ must be closed).
2. Turn on the temperature device. Push AutoOFF 3 times to prevent it from turning off automatically (dAoF=deactivate Automatic off).
3. Click in the simple cycle RUN button and set the pressure to the wanted value (skip this step if it is the first measurement). Wait for the rig to stabilize at the new pressure.

4. Circulate the gas at a velocity of 2000 cm³/hr for 10 minutes.
5. Stop the circulation by pressing Stop in the circulation menu, reduce the gas velocity to 400 cm³/hr and press Circulate.
6. Perform the dew point measurements.
7. When the measurement is valid, write "DEW" on Comments. Three (3) valid measurements are required for each pressure.
8. Repeat all steps above to perform measurements at all required pressure levels.

Leaving the rig with pressure (pause) in order to continue the day after

1. Stop the gas circulation by pressing STOP on FOLCAN program, push the Stop Motor button and press the OFF button
2. Close the CO₂ bottle and vent the CO₂ that is remaining in the pipes.
3. Turn off the temperature device.

After the experiment is completed

1. Stop gas circulation by pressing STOP.
2. Close the valve on the CO₂ bottle and vent the CO₂ that is remaining in the pipes.
3. Turn off the temperature device.
4. Open V14, V15 and V24, V25.
5. Set the volume of both pumps at 50 cm³.

Παράρτημα Γ: Βαθμονόμηση πίεσης και θερμοκρασίας

Βαθμονόμηση πίεσης

Οι Πίνακες Γ.1 έως Γ.4 παρουσιάζουν τα αποτελέσματα της βαθμονόμησης των μανομέτρων P1 έως P4 αντιστοίχως σε bar.

Πίνακας Γ.1

P_{cal}	$P1_{read}$	ΔP^*
6.54	6.61	-0.07
22.62	22.72	-0.10
52.22	52.25	-0.03
81.10	81.19	-0.09
101.69	101.76	-0.07
127.27	127.35	-0.08

Πίνακας Γ.2

P_{cal}	$P2_{read}$	ΔP^*
6.54	6.54	0.00
22.62	22.62	0.01
52.22	52.19	0.03
81.10	81.13	-0.03
101.69	101.71	-0.02
127.27	127.30	-0.03

Πίνακας Γ.3

P_{cal}	$P3_{read}$	ΔP^*
6.54	6.36	0.18
22.62	22.48	0.14
52.22	52.10	0.12
81.10	81.08	0.02
101.69	101.69	0.00
127.27	127.32	-0.05

Πίνακας Γ.4

P_{cal}	$P4_{read}$	ΔP^*
6.54	6.47	0.07
22.62	22.58	0.04
52.22	52.17	0.05
81.10	81.13	-0.03
101.69	101.72	-0.03
127.27	127.34	-0.07

$$*\Delta P = P_{cal} - P_{read}$$

Βαθμονόμηση θερμοκρασίας

Πίνακας Γ.5: Αποτελέσματα βαθμονόμησης θερμομέτρου και θερμοστοιχείου σε °C

T_{bath}	T_{cal}	T_{read}	ΔT^*
-10	-8.57	-8.38	-0.19
-5	-4.58	-4.41	-0.17
0	0.02	0.12	-0.10
5	4.93	5.05	-0.12
10	9.86	9.92	-0.06

$$*\Delta T = T_{cal} - T_{read}$$

Παράρτημα Δ: Δεδομένα αιθανίου

Πίνακας Δ.1: Δεδομένα αιθανίου

Βιβλιογραφία (NIST database)		Πειραματικά δεδομένα			
		Με θέρμανση (45 °C)		Χωρίς θέρμανση	
<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)
1	-88.84	35	16.7	35	16.7
2	-74.97	35	16.7	35	16.6
3	-65.75	35	16.7	35	16.5
4	-58.63	30	9.9	30	9.5
5	-52.73	30	10.0	30	9.6
6	-47.66	30	9.8	30	9.5
7	-43.18	25	2.1	30	9.7
8	-39.14	25	2.0	25	2.3
9	-35.46	25	2.0	25	2.4
10	-32.07	20	-6.9	25	2.4
11	-28.92	20	-7.0	15	-18.3
12	-25.97	20	-6.8	15	-18.3
13	-23.19	20	-7.0	15	-18.4
14	-20.56	15	-17.6		
15	-18.07	15	-17.6		
16	-15.70	15	-17.5		
17	-13.43				
18	-11.25				
19	-9.17				
20	-7.16				
21	-5.22				
22	-3.35				
23	-1.54				
24	0.22				
25	1.92				
26	3.57				
27	5.17				
28	6.73				
29	8.25				
30	9.74				
31	11.18				
32	12.59				
33	13.97				
34	15.32				
35	16.63				
36	17.92				
37	19.18				
38	20.42				
39	21.63				

Πίνακας Δ.2: Αποκλίσεις πειραματικών δεδομένων αιθανίου μετρημένων με και χωρίς θέρμανση

	Με θέρμανση	Χωρίς θέρμανση	Αποκλίσεις
<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>	ΔT^*
35	16.7	16.6	0.1
30	9.9	9.6	0.3
25	2.0	2.4	-0.3
15	-17.5	-18.3	0.8

* $\Delta T = T_{\text{heating}} - T_{\text{no_heating}}$

Παράρτημα Ε: Πειραματικά δεδομένα σημείων δρόσου

Πίνακας Ε.1: Πειραματικά δεδομένα για το SNG 2

V=1200cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=600cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=300cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=600cc, T=35°C, χωρίς θέρμανση		V=600cc, T=45°C, με θέρμανση	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
85	-30.3	80	-17.1	88	-37.5	85	-33.6	80	-25.0
85	-29.4	80	-17.1	88	-37.6	85	-33.5	80	-25.2
80	-24.6	80	-17.2	88	-37.4	85	-33.6	80	-25.2
80	-24.6	70	-8.6	85	-31.6	87	-37.6	70	-17.8
80	-24.5	70	-8.7	85	-31.6	87	-37.4	70	-17.9
70	-17.0	70	-8.7	85	-31.5	87	-38.0	70	-17.8
70	-17.0	60	-8.6	80	-25.3	87	-37.9	60	-12.5
70	-17.0	60	-8.5	80	-25.3	80	-25.5	60	-12.5
59	-11.9	60	-8.6	80	-25.4	80	-25.6	60	-12.3
59	-11.8	50	-6.4	75	-21.7	80	-25.7	50	-8.5
59	-11.8	50	-6.4	75	-21.6	80	-25.8	50	-8.8
50	-7.8	50	-6.4	75	-21.5	75	-22.3	50	-8.6
50	-7.9	50	-5.6	70	-17.3	75	-22.3	40	-6.5
50	-7.9	50	-5.7	70	-17.4	75	-22.4	40	-6.5
40	-5.9	50	-5.6	70	-17.2	70	-18.8	40	-6.4
40	-6.0	40	-12.4	60	-13.2	70	-18.7	30	-5.8
40	-5.8	40	-12.5	60	-13.2	70	-18.8	30	-5.8
30	-5.1	40	-12.5	60	-13.1	60	-13.3	30	-5.9
30	-5.3	30	-25.4	50	-9.4	60	-13.3		
30	-5.2	30	-25.5	50	-9.3	60	-13.3		
20	-6.5	30	-25.5	50	-9.4	50	-9.6		
20	-6.5			40	-7.1	50	-9.4		
20	-6.6			40	-7.1	50	-9.5		
10	-12.3			40	-7.2	40	-7.1		
10	-12.3			30	-6.3	40	-7.1		
10	-12.3			30	-6.4	40	-7.1		
10	-12.3			30	-6.3	30	-6.2		
				20	-7.7	30	-6.3		
				20	-7.6	30	-6.2		
				20	-7.7				
				15	-9.7				
				15	-9.8				
				15	-9.5				
				10	-13.4				
				10	-13.3				
				10	-13.4				

Πίνακας Ε.2: Πειραματικά δεδομένα για το SNG 3

1 ^ο πείραμα		2 ^ο πείραμα							
V=600cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=600cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=300cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=600cc, T=35°C, χωρίς θέρμανση		V=600cc, T=45°C, με θέρμανση	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
92	-21.9	94	-25.2	93	-24.1	93	-25.1	95	-27.7
92	-22.0	94	-25.4	93	-24.0	93	-25.3	95	-28.0
92	-21.9	94	-25.5	93	-23.8	93	-25.4	95	-28.0
80	-11.8	94	-25.6	93	-24.0	90	-20.2	90	-20.1
80	-11.8	90	-19.7	90	-18.5	90	-20.3	90	-20.1
80	-11.5	90	-19.6	90	-18.4	90	-20.4	90	-20.2
70	-7.0	90	-19.9	90	-18.7	90	-20.4	80	-12.6
70	-7.0	80	-11.8	80	-11.6	80	-12.7	80	-12.6
70	-7.1	80	-11.7	80	-11.4	80	-12.7	80	-12.7
60	-3.9	80	-12.0	80	-11.5	80	-12.4	80	-12.7
60	-4.2	80	-12.0	70	-7.9	70	-8.0	70	-7.7
60	-4.1	70	-7.2	70	-7.5	70	-7.9	70	-7.7
60	-4.1	70	-7.2	70	-7.6	70	-8.0	70	-7.7
50	-2.1	70	-7.4	60	-4.6	60	-4.4	60	-4.3
50	-2.2	60	-4.1	60	-4.5	60	-4.5	60	-4.3
50	-2.1	60	-4.1	60	-4.5	60	-4.6	60	-4.4
40	-1.2	60	-4.0	50	-2.6	50	-2.5	50	-2.6
40	-1.3	60	-4.0	50	-2.6	50	-2.5	50	-2.6
40	-1.3	50	-2.3	50	-2.6	50	-2.6	50	-2.4
		50	-2.3	40	-1.8	40	-1.8	40	-1.9
		50	-2.3	40	-1.7	40	-1.7	40	-1.8
		40	-1.5	40	-1.8	40	-1.7	40	-1.7
		40	-1.6	30	-2.5	30	-2.5		
		40	-1.5	30	-2.6	30	-2.4		
		30	-2.2	30	-2.6				
		30	-2.1						
		30	-2.1						

Πίνακας Ε.3: Πειραματικά δεδομένα για το RG 1

1 ^ο πείραμα		2 ^ο πείραμα					
V=600cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=600cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=300cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		V=600cc, T=35°C, με θέρμανση	
P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)	P (bar)	T (°C)
105	0.6	105	1.2	105	1.2	105	-1.4
105	0.7	105	1.0	105	1.3	105	-1.7
105	0.4	105	1.0	105	1.3	105	-1.9
105	0.5	100	8.7	100	8.3	105	-0.9
100	8.2	100	8.6	100	8.2	105	-1.1
100	8.2	100	8.4	100	8.2	105	-1.2
100	8.1	90	15.8	80	20.1	100	6.5
90	15.6	90	15.7	80	20.1	100	6.4
90	15.6	90	15.5	80	20.2	100	6.3
90	15.7	90	15.5	60	24.5	90	14.4
80	19.7	80	19.9	60	24.5	90	14.4
80	19.7	80	19.8	60	24.4	90	14.4
80	19.7	80	19.9	40	23.6	80	18.6
70	22.1	70	22.5	40	23.6	80	18.5
70	22.1	70	22.6	40	23.7	80	18.4
70	22.1	70	22.5	40	23.7	70	21.2
60	23.8	60	23.9			70	21.1
60	23.8	60	23.9			70	21.1
60	23.9	60	23.9			60	22.9
50	24.6	50	24.5			60	22.8
50	24.5	50	24.5			60	22.8
50	24.5	50	24.5			50	23.3
						50	23.3
						50	23.4

Παράρτημα ΣΤ: Πρόρρηση σημείων δρόσου με θερμοδυναμική μοντελοποίηση

Πίνακας ΣΤ.1: Πρόρρηση σημείων δρόσου με θερμοδυναμική μοντελοποίηση για το SNG 2

SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (bar)	<i>T</i> (°C)
1.00	-38.60	2.03	-30.57	5.00	-21.76
1.64	-33.15	4.29	-21.95	6.49	-18.72
1.65	-33.11	9.08	-13.66	7.97	-16.37
2.72	-27.45	19.23	-7.17	9.46	-14.48
5.75	-18.94	30.01	-5.56	10.94	-12.91
9.89	-13.15	40.70	-6.68	12.43	-11.60
12.18	-11.14	59.22	-13.00	13.91	-10.50
20.27	-7.24	79.13	-30.35	15.40	-9.55
25.79	-6.25	82.25	-41.71	16.89	-8.74
31.04	-5.97	80.75	-49.87	18.37	-8.05
40.53	-6.99	66.79	-68.30	19.86	-7.45
54.60	-11.77	63.70	-70.86	21.34	-6.94
57.49	-13.15	60.74	-73.11	22.83	-6.51
60.80	-14.96	56.57	-76.04	24.31	-6.15
65.86	-18.31	52.68	-78.55	25.80	-5.85
76.38	-29.47	49.06	-80.74	27.29	-5.60
78.26	-33.15	45.69	-82.68	28.77	-5.41
80.17	-42.41	45.29	-82.90	30.26	-5.27
79.56	-47.79	45.14	-82.99	31.74	-5.17
77.73	-53.15	45.06	-83.03	33.23	-5.11
69.33	-65.02	45.04	-83.04	34.71	-5.09
60.80	-72.57			49.54	-6.74
60.02	-73.15			55.97	-8.38
52.57	-78.10			60.88	-10.03
49.06	-80.21			64.94	-11.67
45.78	-82.06			68.41	-13.31
45.68	-82.11			71.44	-14.96
45.63	-82.14			74.10	-16.60
45.60	-82.15			76.44	-18.25
				78.51	-19.89
				80.33	-21.54
				81.93	-23.18
				83.32	-24.83
				84.51	-26.47
				85.52	-28.12
				86.36	-29.76
				87.03	-31.41

Πίνακας ΣΤ.1 (συνέχεια)

				87.54	-33.05
				87.90	-34.70
				88.11	-36.34
				88.18	-37.99

Πίνακας ΣΤ.2: Πρόρρηση σημείων δρόσου με θερμοδυναμική μοντελοποίηση για το SNG 3

SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>
2.03	-31.51	1.00	-39.55	5.00	-22.70
3.34	-25.73	1.65	-34.16	6.70	-19.16
5.51	-19.81	1.81	-33.15	8.41	-16.45
9.08	-13.93	2.72	-28.52	10.11	-14.29
14.82	-8.56	5.75	-19.72	11.82	-12.51
23.79	-4.34	10.09	-13.15	13.52	-11.03
37.17	-2.39	12.18	-11.04	15.23	-9.77
38.42	-2.38	20.27	-5.97	16.93	-8.70
55.30	-4.39	25.23	-4.30	18.64	-7.78
69.90	-9.44	37.81	-2.78	20.34	-6.99
80.04	-15.80	40.53	-2.85	22.05	-6.32
85.95	-22.43	49.16	-3.82	23.75	-5.74
88.52	-28.71	59.60	-6.51	25.46	-5.25
88.89	-32.30	60.80	-6.93	27.16	-4.83
88.77	-34.31	68.24	-10.24	28.87	-4.49
87.66	-39.10	73.03	-13.15	30.57	-4.21
85.88	-43.11	74.93	-14.55	32.27	-3.99
83.87	-46.42	79.76	-19.09	33.98	-3.82
81.87	-49.16	81.06	-20.71	35.68	-3.70
79.97	-51.48	82.94	-23.61	37.39	-3.64
78.19	-53.47	84.77	-27.93	39.09	-3.62
76.53	-55.25	85.64	-33.15	53.75	-5.09
74.94	-56.86	85.66	-33.83	59.99	-6.57
73.40	-58.38	85.66	-33.89	64.72	-8.05
72.97	-58.80	85.08	-38.92	68.61	-9.52
		83.68	-43.21	71.93	-11.00
		81.89	-46.82	74.81	-12.48
		81.06	-48.19	77.33	-13.95
		79.95	-49.85	79.55	-15.43
		78.01	-52.43	81.50	-16.91
		77.42	-53.15	83.22	-18.39
		76.13	-54.64	84.73	-19.86
		74.36	-56.56	86.04	-21.34
		72.69	-58.25	87.16	-22.82

Πίνακας ΣΤ.2 (συνέχεια)

		71.14	-59.75	88.11	-24.29
		69.93	-60.89	88.90	-25.77
		69.35	-61.43	89.53	-27.25
		68.79	-61.94	90.01	-28.72
		67.70	-62.93	90.34	-30.20
		66.14	-64.31	90.54	-31.68
		64.65	-65.63	90.61	-33.16
		63.17	-66.92		
		60.92	-68.90		
		60.80	-69.00		
		57.30	-72.05		
		56.05	-73.15		
		53.36	-75.51		
		49.14	-79.26		
		44.74	-83.27		
		40.53	-87.25		
		40.27	-87.50		
		34.68	-93.15		
		33.70	-94.19		
		24.77	-104.62		
		20.27	-110.83		
		18.73	-113.15		
		17.48	-115.13		
		11.97	-125.30		
		8.65	-133.15		
		8.02	-134.87		
		5.31	-143.69		
		3.49	-151.71		
		3.22	-153.15		
		2.29	-158.96		
		1.50	-165.49		

Πίνακας ΣΤ.3: Πρόρρηση σημείων δρόσου με θερμοδυναμική μοντελοποίηση για το RG 1

SRK		PC-SAFT		UMR-PRU	
<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>
2.03	-12.68	1.00	-21.20	5.00	-2.60
3.34	-5.97	1.65	-15.08	7.18	2.79
5.51	1.07	1.92	-13.15	9.37	6.77
8.99	8.19	2.72	-8.55	11.55	9.89
14.48	15.03	5.75	1.96	13.73	12.42
22.89	21.06	8.04	6.85	15.92	14.52
35.25	25.40	12.02	12.74	18.10	16.30
48.59	26.78	20.27	20.03	20.28	17.80
49.24	26.79	24.48	22.37	22.47	19.09
61.68	25.83	40.32	26.85	24.65	20.20
73.54	23.13	40.53	26.88	26.83	21.15
83.55	19.22	47.21	27.33	29.02	21.96
91.42	14.55	48.44	27.34	31.20	22.65
97.14	9.49	56.84	26.85	33.38	23.24
100.88	4.29	60.80	26.28	35.57	23.72
102.92	-0.84	69.39	24.27	37.75	24.12
103.59	-5.76	81.06	19.50	39.93	24.43
103.59	-6.15	86.27	16.31	42.12	24.67
103.20	-10.40	95.96	6.85	44.30	24.83
102.03	-14.72	96.42	6.18	46.48	24.93
99.35	-20.56	100.75	-4.08	48.67	24.96
96.06	-25.68	101.29	-9.41	65.27	23.26
92.54	-30.17	101.03	-13.15	72.21	21.56
89.73	-33.34	101.00	-13.34	77.42	19.85
2.03	-12.68	98.74	-21.23	81.68	18.15
3.34	-5.97	95.10	-27.83	85.30	16.45
5.51	1.07	91.00	-33.15	88.42	14.74
8.99	8.19	90.85	-33.33	91.14	13.04
14.48	15.03	86.74	-37.70	93.52	11.34
22.89	21.06	84.72	-39.64	95.62	9.63
35.25	25.40	81.06	-42.93	97.46	7.93
48.59	26.78	79.09	-44.61	99.06	6.23
49.24	26.79	74.16	-48.67	100.45	4.52
61.68	25.83	69.76	-52.19	101.64	2.82
73.54	23.13	68.56	-53.15	102.64	1.12
83.55	19.22	65.65	-55.47	103.47	-0.59
91.42	14.55	61.59	-58.75	104.13	-2.29
97.14	9.49	60.80	-59.40	104.63	-3.99
100.88	4.29	57.50	-62.12	104.98	-5.70
102.92	-0.84	53.36	-65.63	105.19	-7.40
103.59	-5.76	49.20	-69.26	105.25	-9.10
103.59	-6.15	44.92	-73.15		

Πίνακας ΣΤ.3 (συνέχεια)

103.20	-10.40	43.04	-74.91		
102.03	-14.72	40.53	-77.33		
99.35	-20.56	34.32	-83.69		
96.06	-25.68	26.60	-92.63		
92.54	-30.17	26.19	-93.15		
89.73	-33.34	20.27	-101.26		
		19.52	-102.38		
		13.96	-111.84		
		13.29	-113.15		
		9.77	-120.85		
		6.72	-129.30		
		5.58	-133.15		
		4.55	-137.14		
		3.05	-144.38		
		2.03	-151.02		
		1.76	-153.15		
		1.34	-157.10		

Πίνακας ΣΤ.4: Πρόρρηση σημείων δρόσου με θερμοδυναμική μοντελοποίηση για το SNG 2

Πειραματικά δεδομένα		Μοντελοποίηση		
V=600cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		SRK	PC-SAFT	UMR-PRU
<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>
88	-37.5	-	-	-40.65
85	-31.5	-	-	-27.24
80	-25.5	-33.04	-39.72	-21.22
70	-17.1	-20.28	-21.75	-14.15
60	-12.5	-13.68	-14.51	-9.71
50	-8.6	-9.37	-9.90	-6.84
40	-6.4	-6.74	-7.11	-5.32
30	-5.6	-5.77	-6.07	-5.29

Πίνακας ΣΤ.5: Πρόρρηση σημείων δρόσου με θερμοδυναμική μοντελοποίηση για το SNG 3

Πειραματικά δεδομένα		Μοντελοποίηση		
V=600cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		SRK	PC-SAFT	UMR-PRU
<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>
94	-25.4	-	-	-
90	-19.7	-	-	-29.00
80	-11.9	-16.68	-19.36	-15.74
70	-7.3	-10.04	-11.21	-10.11
60	-4.1	-6.04	-6.64	-6.57
50	-2.3	-3.65	-3.99	-4.46
40	-1.5	-2.61	-2.84	-3.62
30	-2.2	-3.13	-3.35	-4.30

Πίνακας ΣΤ.6: Πρόρρηση σημείων δρόσου με θερμοδυναμική μοντελοποίηση για το RG 1

Πειραματικά δεδομένα		Μοντελοποίηση		
V=600cc, T=45°C, χωρίς θέρμανση		SRK	PC-SAFT	UMR-PRU
<i>P (bar)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>	<i>T (°C)</i>
105	0.6	-	-	-11.71
100	8.2	6.61	-1.10	5.14
90	15.6	16.02	13.32	13.72
80	19.7	21.25	20.06	18.87
70	22.1	24.47	24.05	22.14
60	23.8	26.38	26.42	24.16
50	24.5	27.04	27.32	24.95

Παράρτημα Ζ: Προσομοίωση τύπου Monte Carlo

Πίνακας Ζ.1: Πιστοποιημένη αβεβαιότητα στη GC ανάλυση για το SNG 2

Συστατικό	Αβεβαιότητα
	σχετικό σφάλμα %
n-Heptane	3
Methane	1

Πίνακας Ζ.2: Πιστοποιημένη αβεβαιότητα στη GC ανάλυση για το SNG 3

Συστατικό	Αβεβαιότητα
	σχετικό σφάλμα %
n-Octane	2
n-Heptane	2
n-Hexane	1
n-Pentane	1
isopentane	1
n-Butane	1
Carbon dioxide	1
Propane	1
Nitrogen	1
Ethane	1
Methane	0.5

Πίνακας Z.3: Πρόρρηση σημείων δρόσου τυχαίων δειγματοληψιών από το UMR-PRU για το SNG 2

Τυχαίες δειγματοληψίες																			
<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>
10	-13.9	20	-7.4	30	-5.3	40	-5.3	50	-6.8	60	-9.7	70	-14.1	80	-21.2	85	-27.2	88	-40.7
10	-13.8	20	-8.0	30	-7.5	40	-5.8	50	-7.5	60	-7.1	70	-11.6	80	-18.0	85	-26.1	88	-39.5
10	-13.0	20	-7.0	30	-4.3	40	-5.0	50	-4.0	60	-9.5	70	-15.0	80	-23.9	85	-32.5	88	-27.4
10	-12.9	20	-7.8	30	-6.0	40	-6.0	50	-6.6	60	-11.9	70	-13.9	80	-20.9	85	-23.8	88	-29.0
10	-14.9	20	-6.3	30	-5.5	40	-3.9	50	-6.4	60	-7.9	70	-13.9	80	-23.3	85	-25.5	88	-27.1
10	-17.7	20	-6.2	30	-6.4	40	-5.9	50	-6.8	60	-9.1	70	-13.4	80	-17.8	85	-27.7	88	-39.6
10	-14.4	20	-7.8	30	-5.8	40	-6.8	50	-5.5	60	-10.1	70	-13.0	80	-19.4	85	-31.3	88	-31.3
10	-13.7	20	-10.0	30	-4.8	40	-5.3	50	-7.3	60	-11.5	70	-14.8	80	-20.1	85	-27.6	88	-32.5
10	-15.0	20	-10.1	30	-6.4	40	-4.3	50	-5.9	60	-11.6	70	-14.6	80	-15.1	85	-24.3	88	-30.2
10	-15.3	20	-8.0	30	-5.7	40	-7.8	50	-5.2	60	-12.4	70	-16.8	80	-20.3	85	-28.3	88	-30.7
10	-14.5	20	-6.4	30	-5.9	40	-4.2	50	-7.2	60	-9.8	70	-16.2	80	-26.4	85	-26.4	88	-41.9
10	-13.1	20	-6.0	30	-4.7	40	-6.2	50	-6.4	60	-8.0	70	-14.3	80	-21.3	85	-28.1	88	-30.8
10	-14.8	20	-5.9	30	-4.7	40	-5.4	50	-7.5	60	-9.8	70	-15.6	80	-26.0	85	-32.3	88	-32.6
10	-13.2	20	-10.2	30	-3.2	40	-4.4	50	-6.2	60	-8.6	70	-13.3	80	-21.6	85	-34.2	88	-29.1
10	-14.1	20	-9.8	30	-7.9	40	-5.2	50	-8.5	60	-12.3	70	-12.5	80	-20.1	85	-26.7	88	-41.5
10	-13.7	20	-8.0	30	-6.1	40	-5.9	50	-5.4	60	-11.6	70	-13.4	80	-15.7	85	-22.7	88	-28.9
10	-14.1	20	-8.5	30	-5.2	40	-5.7	50	-6.5	60	-9.8	70	-15.0	80	-20.1	85	-24.9	88	-30.0
10	-13.5	20	-8.2	30	-5.4	40	-5.2	50	-8.6	60	-10.1	70	-14.7	80	-19.6	85	-29.8	88	-33.3
10	-13.5	20	-6.9	30	-5.9	40	-6.5	50	-6.3	60	-10.5	70	-14.6	80	-18.4	85	-26.7	88	-41.1
10	-12.2	20	-8.9	30	-3.9	40	-4.2	50	-5.4	60	-8.5	70	-16.0	80	-20.8	85	-25.3	88	-39.2
10	-14.7	20	-9.1	30	-6.1	40	-6.5	50	-6.2	60	-8.8	70	-15.0	80	-16.2	85	-36.7	88	-28.6

Πίνακας Ζ.4: Πρόρρηση σημείων δρόσου τυχαίων δειγματοληψιών από το UMR-PRU για το SNG 3

Τυχαίες Δειγματοληψίες																			
<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>P(bar)</i>	<i>T(°C)</i>
10	-14.4	20	-7.1	30	-4.3	40	-3.6	50	-4.4	60	-6.6	70	-10.1	80	-15.8	85	-20.2	90	-28.8
10	-13.8	20	-8.1	30	-5.1	40	-4.4	50	-5.4	60	-5.4	70	-9.8	80	-16.5	85	-18.5	90	-28.3
10	-14.3	20	-7.0	30	-4.0	40	-4.0	50	-4.2	60	-6.6	70	-10.3	80	-16.7	85	-18.6	90	-26.5
10	-14.9	20	-7.1	30	-3.9	40	-3.8	50	-3.8	60	-6.4	70	-10.0	80	-17.5	85	-19.6	90	-27.6
10	-14.9	20	-7.5	30	-3.7	40	-4.0	50	-4.8	60	-6.9	70	-9.9	80	-16.3	85	-22.0	90	-28.3
10	-14.0	20	-7.0	30	-4.4	40	-3.0	50	-5.2	60	-5.8	70	-10.2	80	-15.5	85	-20.1	90	-27.2
10	-14.7	20	-6.9	30	-4.5	40	-3.2	50	-5.0	60	-6.4	70	-10.3	80	-16.5	85	-20.3	90	-26.4
10	-15.1	20	-6.8	30	-4.6	40	-3.4	50	-4.4	60	-7.1	70	-9.5	80	-16.2	85	-19.9	90	-26.8
10	-14.9	20	-7.5	30	-4.5	40	-4.4	50	-5.4	60	-6.9	70	-10.0	80	-15.6	85	-19.4	90	-26.3
10	-13.6	20	-7.6	30	-4.4	40	-4.0	50	-5.7	60	-6.1	70	-10.5	80	-16.2	85	-21.5	90	-28.5
10	-14.4	20	-7.2	30	-3.8	40	-4.6	50	-4.8	60	-8.1	70	-9.2	80	-17.2	85	-19.8	90	-28.5
10	-14.8	20	-7.8	30	-4.9	40	-3.5	50	-2.7	60	-6.6	70	-9.9	80	-15.2	85	-20.0	90	-28.1
10	-13.7	20	-7.0	30	-4.5	40	-2.9	50	-3.9	60	-6.2	70	-10.5	80	-15.7	85	-19.5	90	-26.1
10	-14.1	20	-7.5	30	-4.2	40	-3.2	50	-4.5	60	-6.5	70	-10.0	80	-17.2	85	-19.5	90	-27.3
10	-14.6	20	-7.6	30	-3.9	40	-4.4	50	-5.1	60	-6.3	70	-10.6	80	-17.6	85	-19.5	90	-27.6
10	-14.2	20	-6.6	30	-4.8	40	-3.5	50	-5.0	60	-6.0	70	-10.9	80	-15.9	85	-20.6	90	-27.7
10	-13.7	20	-6.9	30	-4.0	40	-3.0	50	-3.3	60	-7.3	70	-9.6	80	-15.3	85	-21.8	90	-28.8
10	-14.2	20	-7.0	30	-4.5	40	-4.3	50	-4.2	60	-5.7	70	-10.1	80	-16.5	85	-20.5	90	-26.6
10	-14.2	20	-6.4	30	-2.9	40	-3.9	50	-4.7	60	-7.2	70	-9.9	80	-16.4	85	-18.9	90	-28.0
10	-14.2	20	-6.7	30	-4.1	40	-3.9	50	-4.8	60	-6.2	70	-9.8	80	-15.7	85	-19.2	90	-26.8
10	-14.4	20	-7.7	30	-4.4	40	-4.1	50	-4.9	60	-6.6	70	-10.4	80	-15.6	85	-20.1	90	-27.9

Πίνακας Z.5: Πρόρρηση σημείων δρόσου τυχαίων δειγματοληψιών από το UMR-PRU για το RG 1

Τυχαίες Δειγματοληψίες																			
P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)	P(bar)	T(°C)
10	7.7	20	17.6	30	22.3	40	24.4	50	24.9	60	24.2	70	22.2	80	18.9	90	13.8	100	5.1
10	7.7	20	17.0	30	22.2	40	23.6	50	24.4	60	24.6	70	21.9	80	18.1	90	13.4	100	5.9
10	7.7	20	17.2	30	22.4	40	24.8	50	26.1	60	24.7	70	22.1	80	18.4	90	12.5	100	4.5
10	7.4	20	18.0	30	22.9	40	24.9	50	25.7	60	23.7	70	22.3	80	18.7	90	15.2	100	4.9
10	7.5	20	16.6	30	21.6	40	24.4	50	24.8	60	24.4	70	22.0	80	18.2	90	13.6	100	5.2
10	7.7	20	17.7	30	22.5	40	24.6	50	24.1	60	24.3	70	21.9	80	19.0	90	14.1	100	5.9
10	7.7	20	17.5	30	21.8	40	24.2	50	25.1	60	23.3	70	22.5	80	18.6	90	13.2	100	4.7
10	7.5	20	18.2	30	22.6	40	23.8	50	24.4	60	24.1	70	21.7	80	18.0	90	13.4	100	5.2
10	7.8	20	17.8	30	21.9	40	24.3	50	24.4	60	24.3	70	22.2	80	19.6	90	13.9	100	3.8
10	8.1	20	17.4	30	21.7	40	24.6	50	24.3	60	24.6	70	22.0	80	18.7	90	13.4	100	5.9
10	7.8	20	17.3	30	21.3	40	24.1	50	24.2	60	24.0	70	22.0	80	18.2	90	15.4	100	6.4
10	7.8	20	17.4	30	22.7	40	24.7	50	24.7	60	23.2	70	22.6	80	19.4	90	14.4	100	3.7
10	7.6	20	17.3	30	21.8	40	24.6	50	24.8	60	24.7	70	22.5	80	17.7	90	13.1	100	4.4
10	8.2	20	18.0	30	22.8	40	24.3	50	25.0	60	23.6	70	22.0	80	18.8	90	14.2	100	6.3
10	7.0	20	16.8	30	22.1	40	24.6	50	25.2	60	25.1	70	22.1	80	19.3	90	14.5	100	6.7
10	7.9	20	17.1	30	21.8	40	24.9	50	25.2	60	24.3	70	22.6	80	18.7	90	13.8	100	5.9
10	7.9	20	17.7	30	22.0	40	23.8	50	24.6	60	24.1	70	21.7	80	19.6	90	14.6	100	4.7
10	7.1	20	17.7	30	22.6	40	24.5	50	25.1	60	25.1	70	21.9	80	19.4	90	14.5	100	5.7
10	7.3	20	17.2	30	23.1	40	23.7	50	25.1	60	24.3	70	22.3	80	19.0	90	14.0	100	5.9
10	7.9	20	17.3	30	23.1	40	24.7	50	24.8	60	24.1	70	21.8	80	18.7	90	14.0	100	4.8
10	7.4	20	17.7	30	21.8	40	25.1	50	24.9	60	23.9	70	21.7	80	19.8	90	13.7	100	7.7

Πίνακας Ζ.6: Συστάσεις τυχαίων δειγματοληψιών για πίεση 10 bar για το RG 1

Σύσταση	Τυχαίες Δειγματοληψίες									
	1η	2η	3η	4η	5η	6η	7η	8η	9η	10η
Nitrogen	0.0058769	0.0049872	0.0054214	0.0056594	0.0053030	0.0055452	0.0052248	0.0050512	0.0053458	0.0055502
Carbon dioxide	0.0383212	0.0341904	0.0372890	0.0377860	0.0358691	0.0342337	0.0356822	0.0347294	0.0345896	0.0364228
Methane	0.7953380	0.7871740	0.7850446	0.7818985	0.7875340	0.7905561	0.7919071	0.7894573	0.7919886	0.7901471
Ethane	0.0852093	0.0927610	0.0904278	0.0946234	0.0941492	0.0892983	0.0878460	0.0920409	0.0885438	0.0912024
Propane	0.0462082	0.0527584	0.0527644	0.0507122	0.0485511	0.0519977	0.0502091	0.0506046	0.0512410	0.0477486
i-Butane	0.0065462	0.0066950	0.0064533	0.0067844	0.0072323	0.0069700	0.0073537	0.0068629	0.0064449	0.0071769
n-Butane	0.0130197	0.0123403	0.0128277	0.0133783	0.0128116	0.0121734	0.0124861	0.0124796	0.0127536	0.0128058
2,2-dimethyl-propane	0.0001671	0.0001701	0.0001756	0.0001592	0.0001711	0.0001561	0.0001779	0.0001434	0.0001643	0.0001671
i-Pentane	0.0029346	0.0026272	0.0028475	0.0025320	0.0022527	0.0025376	0.0026274	0.0024583	0.0027512	0.0026467
n-Pentane	0.0029428	0.0029429	0.0031077	0.0030255	0.0027881	0.0030733	0.0031172	0.0027738	0.0028694	0.0026815
cyclo-pentane	0.0001420	0.0001430	0.0001591	0.0001405	0.0001394	0.0001665	0.0001436	0.0001438	0.0001345	0.0001355
2,2-dimethyl-butane	0.0000267	0.0000320	0.0000356	0.0000301	0.0000326	0.0000298	0.0000302	0.0000292	0.0000319	0.0000339
2,3-dimethyl-butane	0.0000789	0.0000763	0.0000726	0.0000759	0.0000664	0.0000802	0.0000763	0.0000804	0.0000774	0.0000712
2-methyl-pentane	0.0005444	0.0004964	0.0005344	0.0005395	0.0004878	0.0006004	0.0005468	0.0005078	0.0004672	0.0005382
3-methyl-pentane	0.0002738	0.0002581	0.0002722	0.0002166	0.0002436	0.0002811	0.0002844	0.0002268	0.0002728	0.0002871
n-Hexane	0.0006264	0.0007034	0.0007045	0.0007880	0.0006296	0.0006867	0.0005606	0.0006763	0.0006135	0.0006419
Benzene	0.0001829	0.0001673	0.0001420	0.0001876	0.0001777	0.0001782	0.0001574	0.0001894	0.0001802	0.0001910
cyclo-hexane	0.0006863	0.0006142	0.0006828	0.0005942	0.0006387	0.0005841	0.0006164	0.0006705	0.0006594	0.0006389
n-Heptane	0.0003911	0.0003869	0.0004666	0.0003622	0.0003992	0.0003660	0.0004380	0.0003610	0.0004030	0.0004249
Toluene	0.0000930	0.0000953	0.0001063	0.0001031	0.0000924	0.0001020	0.0001094	0.0001146	0.0001001	0.0000962
cyclo-heptane	0.0002391	0.0002270	0.0003059	0.0002627	0.0002795	0.0002330	0.0002543	0.0002387	0.0002194	0.0002317
n-Octane	0.0000850	0.0000819	0.0000841	0.0000680	0.0000781	0.0000784	0.0000846	0.0000858	0.0000802	0.0000882
m-Xylene	0.0000218	0.0000224	0.0000226	0.0000232	0.0000252	0.0000242	0.0000225	0.0000240	0.0000209	0.0000235
cyclo-octane	0.0000182	0.0000199	0.0000236	0.0000199	0.0000175	0.0000168	0.0000168	0.0000202	0.0000217	0.0000202
n-Nonane	0.0000184	0.0000208	0.0000194	0.0000209	0.0000200	0.0000231	0.0000193	0.0000211	0.0000164	0.0000196
n-Decane	0.0000079	0.0000087	0.0000092	0.0000085	0.0000101	0.0000081	0.0000079	0.0000090	0.0000091	0.0000090
SUM C7+ fraction	0.0017439	0.0016443	0.0018625	0.0016504	0.0017386	0.0016139	0.0017266	0.0017344	0.0017105	0.0017431

Πίνακας Ζ.6: (συνέχεια)

Σύσταση	Τυχαίες Δειγματοληψίες									
	11η	12η	13η	14η	15η	16η	17η	18η	19η	20η
Nitrogen	0.0060256	0.0055837	0.0061134	0.0059913	0.0061515	0.0051640	0.0059962	0.0056931	0.0055565	0.0056625
Carbon dioxide	0.0358563	0.0366578	0.0332251	0.0363146	0.0356449	0.0355603	0.0324629	0.0363710	0.0346610	0.0365002
Methane	0.7846191	0.7910152	0.7922368	0.7899307	0.7901891	0.7893592	0.7887929	0.7907662	0.7861573	0.7886172
Ethane	0.0933585	0.0881910	0.0868880	0.0895309	0.0884723	0.0910333	0.0940431	0.0901035	0.0953210	0.0901915
Propane	0.0524874	0.0492928	0.0525542	0.0491841	0.0507519	0.0501409	0.0501922	0.0483945	0.0499160	0.0496448
i-Butane	0.0060885	0.0069944	0.0072755	0.0064823	0.0071765	0.0070417	0.0064769	0.0069085	0.0065319	0.0073434
n-Butane	0.0125460	0.0130449	0.0124514	0.0135952	0.0123052	0.0124655	0.0127855	0.0128135	0.0127972	0.0126002
2,2-dimethyl-propane	0.0001709	0.0001564	0.0001753	0.0001717	0.0001582	0.0001461	0.0001730	0.0001814	0.0001639	0.0001559
i-Pentane	0.0025707	0.0027861	0.0025003	0.0025737	0.0027001	0.0027849	0.0027278	0.0026532	0.0026863	0.0029635
n-Pentane	0.0028529	0.0027479	0.0031320	0.0028044	0.0028376	0.0028989	0.0027862	0.0028650	0.0026877	0.0028659
cyclo-pentane	0.0001609	0.0001536	0.0001428	0.0001540	0.0001496	0.0001521	0.0001693	0.0001137	0.0001545	0.0001520
2,2-dimethyl-butane	0.0000277	0.0000301	0.0000290	0.0000311	0.0000277	0.0000289	0.0000361	0.0000333	0.0000354	0.0000245
2,3-dimethyl-butane	0.0000662	0.0000666	0.0000731	0.0000709	0.0000702	0.0000790	0.0000682	0.0000675	0.0000705	0.0000642
2-methyl-pentane	0.0004671	0.0005578	0.0005222	0.0004835	0.0004940	0.0004617	0.0005345	0.0005101	0.0005191	0.0005563
3-methyl-pentane	0.0002629	0.0002876	0.0002770	0.0002642	0.0002647	0.0002542	0.0002708	0.0002401	0.0002656	0.0002588
n-Hexane	0.0007211	0.0006889	0.0006894	0.0006466	0.0008187	0.0007196	0.0007350	0.0005741	0.0007358	0.0006471
Benzene	0.0001744	0.0001792	0.0001894	0.0001586	0.0001848	0.0001663	0.0001804	0.0001743	0.0001602	0.0001683
cyclo-hexane	0.0006846	0.0006093	0.0006434	0.0007028	0.0006838	0.0006531	0.0006158	0.0006215	0.0005916	0.0006544
n-Heptane	0.0003602	0.0004212	0.0003694	0.0004125	0.0004397	0.0004023	0.0004421	0.0004362	0.0004593	0.0004197
Toluene	0.0000962	0.0000873	0.0001098	0.0000942	0.0000994	0.0001112	0.0001137	0.0001123	0.0001080	0.0000924
cyclo-heptane	0.0002452	0.0002791	0.0002511	0.0002519	0.0002264	0.0002347	0.0002493	0.0002286	0.0002769	0.0002636
n-Octane	0.0000825	0.0000895	0.0000751	0.0000748	0.0000795	0.0000715	0.0000745	0.0000700	0.0000796	0.0000806
m-Xylene	0.0000259	0.0000253	0.0000263	0.0000237	0.0000236	0.0000198	0.0000236	0.0000230	0.0000214	0.0000235
cyclo-octane	0.0000186	0.0000233	0.0000194	0.0000213	0.0000203	0.0000184	0.0000207	0.0000169	0.0000183	0.0000207
n-Nonane	0.0000225	0.0000216	0.0000210	0.0000226	0.0000210	0.0000232	0.0000198	0.0000191	0.0000161	0.0000196
n-Decane	0.0000080	0.0000093	0.0000094	0.0000084	0.0000091	0.0000091	0.0000097	0.0000094	0.0000088	0.0000092
SUM C7+ fraction	0.0017182	0.0017452	0.0017143	0.0017708	0.0017877	0.0017095	0.0017495	0.0017112	0.0017402	0.0017521

Πίνακας Ζ.7: Συστάσεις τυχαίων δειγματοληψιών για πίεση 50 bar για το RG 1

Σύσταση	Τυχαίες Δειγματοληψίες									
	1η	2η	3η	4η	5η	6η	7η	8η	9η	10η
Nitrogen	0.0055156	0.0056040	0.0052923	0.0057618	0.0056662	0.0059420	0.0053934	0.0050319	0.0056833	0.0056305
Carbon dioxide	0.0348896	0.0364886	0.0374029	0.0361884	0.0356796	0.0367726	0.0363982	0.0325920	0.0343686	0.0343557
Methane	0.7853455	0.7941937	0.7913364	0.7922369	0.7896422	0.7921893	0.7870485	0.7960651	0.7884896	0.7901558
Ethane	0.0936103	0.0888024	0.0903778	0.0903868	0.0911180	0.0896537	0.0919252	0.0903811	0.0934285	0.0928682
Propane	0.0519628	0.0468352	0.0479206	0.0465922	0.0488978	0.0470939	0.0518473	0.0485273	0.0485928	0.0479376
i-Butane	0.0073182	0.0066352	0.0061814	0.0068966	0.0070421	0.0065772	0.0065096	0.0063659	0.0069828	0.0065875
n-Butane	0.0121843	0.0119783	0.0121004	0.0129061	0.0125368	0.0125695	0.0118902	0.0122302	0.0134201	0.0131265
2,2-dimethyl-propane	0.0001767	0.0001662	0.0001705	0.0001728	0.0001892	0.0001654	0.0001615	0.0001821	0.0001656	0.0001700
i-Pentane	0.0027810	0.0026918	0.0027044	0.0024745	0.0027583	0.0027355	0.0027064	0.0024338	0.0025947	0.0026733
n-Pentane	0.0027744	0.0030594	0.0029817	0.0028738	0.0028297	0.0027135	0.0028146	0.0028187	0.0028230	0.0030117
cyclo-pentane	0.0001668	0.0001652	0.0001476	0.0001645	0.0001668	0.0001513	0.0001395	0.0001635	0.0001466	0.0001557
2,2-dimethyl-butane	0.0000349	0.0000330	0.0000311	0.0000248	0.0000330	0.0000276	0.0000336	0.0000328	0.0000326	0.0000296
2,3-dimethyl-butane	0.0000738	0.0000777	0.0000650	0.0000730	0.0000907	0.0000670	0.0000780	0.0000689	0.0000615	0.0000762
2-methyl-pentane	0.0004905	0.0005092	0.0005560	0.0005155	0.0005568	0.0005961	0.0004886	0.0005117	0.0005327	0.0004868
3-methyl-pentane	0.0002627	0.0002880	0.0002733	0.0002711	0.0002945	0.0002988	0.0002515	0.0002770	0.0002582	0.0002812
n-Hexane	0.0006946	0.0006919	0.0007469	0.0007017	0.0006876	0.0006989	0.0005651	0.0007366	0.0007073	0.0006743
Benzene	0.0001816	0.0001731	0.0001716	0.0001719	0.0001513	0.0001788	0.0001880	0.0001840	0.0001870	0.0001792
cyclo-hexane	0.0006508	0.0006836	0.0006064	0.0006501	0.0006876	0.0006529	0.0006126	0.0005299	0.0006458	0.0006956
n-Heptane	0.0004128	0.0003812	0.0003981	0.0004021	0.0004608	0.0004190	0.0004235	0.0004006	0.0003772	0.0004012
Toluene	0.0000935	0.0001064	0.0001081	0.0001031	0.0000927	0.0001041	0.0001027	0.0001022	0.0001018	0.0001042
cyclo-heptane	0.0002301	0.0002759	0.0002733	0.0002625	0.0002598	0.0002479	0.0002614	0.0002102	0.0002497	0.0002385
n-Octane	0.0000801	0.0000858	0.0000848	0.0000935	0.0000844	0.0000746	0.0000884	0.0000806	0.0000765	0.0000886
m-Xylene	0.0000221	0.0000233	0.0000213	0.0000211	0.0000268	0.0000203	0.0000247	0.0000254	0.0000231	0.0000219
cyclo-octane	0.0000195	0.0000201	0.0000160	0.0000226	0.0000178	0.0000210	0.0000182	0.0000191	0.0000218	0.0000207
n-Nonane	0.0000196	0.0000213	0.0000232	0.0000226	0.0000212	0.0000185	0.0000204	0.0000212	0.0000204	0.0000216
n-Decane	0.0000082	0.0000094	0.0000089	0.0000099	0.0000083	0.0000105	0.0000087	0.0000082	0.0000087	0.0000078
SUM C7+ fraction	0.0017183	0.0017801	0.0017118	0.0017594	0.0018107	0.0017477	0.0017487	0.0015814	0.0017119	0.0017795

Πίνακας Ζ.7: (συνέχεια)

Σύσταση	Τυχαίες Δειγματοληψίες									
	11η	12η	13η	14η	15η	16η	17η	18η	19η	20η
Nitrogen	0.0053167	0.0056963	0.0054853	0.0051663	0.0055703	0.0056079	0.0057163	0.0056992	0.0058986	0.0052437
Carbon dioxide	0.0355261	0.0346211	0.0360564	0.0366181	0.0345653	0.0365998	0.0363534	0.0375045	0.0365973	0.0360701
Methane	0.7918998	0.7888040	0.7907126	0.7887912	0.7875096	0.7970314	0.7906679	0.7919060	0.7843797	0.7826563
Ethane	0.0894025	0.0905280	0.0902973	0.0905043	0.0921532	0.0861326	0.0886566	0.0885549	0.0938951	0.0945225
Propane	0.0490635	0.0522479	0.0484787	0.0504233	0.0516542	0.0458046	0.0495610	0.0484315	0.0507873	0.0533896
i-Butane	0.0065419	0.0067116	0.0069287	0.0067000	0.0065197	0.0066916	0.0072937	0.0061556	0.0063164	0.0063233
n-Butane	0.0130810	0.0122991	0.0129035	0.0128162	0.0126308	0.0132214	0.0127891	0.0128180	0.0129786	0.0126242
2,2-dimethyl-propane	0.0001679	0.0001670	0.0001575	0.0001718	0.0001659	0.0001614	0.0001884	0.0001748	0.0001730	0.0001690
i-Pentane	0.0027312	0.0027937	0.0025538	0.0024864	0.0025816	0.0026859	0.0025835	0.0025616	0.0025456	0.0026371
n-Pentane	0.0027946	0.0027686	0.0029234	0.0029093	0.0032062	0.0027651	0.0027521	0.0027496	0.0029956	0.0029614
cyclo-pentane	0.0001585	0.0001527	0.0001566	0.0001667	0.0001614	0.0001333	0.0001631	0.0001482	0.0001454	0.0001523
2,2-dimethyl-butane	0.0000315	0.0000349	0.0000313	0.0000301	0.0000294	0.0000284	0.0000300	0.0000290	0.0000257	0.0000328
2,3-dimethyl-butane	0.0000737	0.0000725	0.0000687	0.0000664	0.0000690	0.0000771	0.0000748	0.0000681	0.0000782	0.0000739
2-methyl-pentane	0.0005245	0.0005354	0.0005076	0.0004378	0.0005579	0.0005025	0.0004732	0.0005406	0.0004995	0.0004865
3-methyl-pentane	0.0002729	0.0002557	0.0002835	0.0002610	0.0002732	0.0002762	0.0002798	0.0002689	0.0002642	0.0002875
n-Hexane	0.0007058	0.0006948	0.0006672	0.0007201	0.0006071	0.0006087	0.0006603	0.0006998	0.0006450	0.0006268
Benzene	0.0001906	0.0001797	0.0001732	0.0001692	0.0001855	0.0001791	0.0001691	0.0001663	0.0001804	0.0001837
cyclo-hexane	0.0006512	0.0005525	0.0006980	0.0006866	0.0006426	0.0005843	0.0006777	0.0005698	0.0006982	0.0006350
n-Heptane	0.0003774	0.0003809	0.0004232	0.0003741	0.0004267	0.0004268	0.0004258	0.0004169	0.0004106	0.0004315
Toluene	0.0001010	0.0000990	0.0001080	0.0000948	0.0001014	0.0001034	0.0000986	0.0001030	0.0000990	0.0001020
cyclo-heptane	0.0002408	0.0002586	0.0002462	0.0002620	0.0002450	0.0002315	0.0002427	0.0002753	0.0002419	0.0002434
n-Octane	0.0000753	0.0000776	0.0000719	0.0000699	0.0000728	0.0000764	0.0000789	0.0000908	0.0000782	0.0000779
m-Xylene	0.0000231	0.0000198	0.0000209	0.0000230	0.0000254	0.0000233	0.0000191	0.0000227	0.0000189	0.0000210
cyclo-octane	0.0000196	0.0000209	0.0000180	0.0000197	0.0000167	0.0000172	0.0000185	0.0000205	0.0000206	0.0000184
n-Nonane	0.0000207	0.0000181	0.0000188	0.0000212	0.0000211	0.0000210	0.0000182	0.0000161	0.0000179	0.0000220
n-Decane	0.0000084	0.0000097	0.0000096	0.0000104	0.0000081	0.0000093	0.0000084	0.0000083	0.0000092	0.0000081
SUM C7+ fraction	0.0017079	0.0016168	0.0017878	0.0017310	0.0017452	0.0016723	0.0017568	0.0016899	0.0017749	0.0017429

Πίνακας Ζ.8: Συστάσεις τυχαίων δειγματοληψιών για πίεση 100 bar για το RG 1

Σύσταση	Τυχαίες Δειγματοληψίες									
	1η	2η	3η	4η	5η	6η	7η	8η	9η	10η
Nitrogen	0.0055095	0.0061073	0.0052360	0.0052296	0.0059105	0.0052720	0.0053234	0.0055133	0.0054228	0.0059598
Carbon dioxide	0.0343797	0.0327733	0.0349329	0.0379112	0.0356029	0.0354918	0.0364784	0.0352910	0.0370162	0.0368349
Methane	0.7926297	0.7949236	0.7897061	0.7962575	0.7940102	0.7919776	0.7924444	0.7876469	0.7933310	0.7943430
Ethane	0.0902879	0.0879610	0.0917828	0.0864353	0.0862734	0.0877558	0.0891095	0.0896333	0.0847158	0.0867174
Propane	0.0491041	0.0487164	0.0500640	0.0446054	0.0485869	0.0514623	0.0477038	0.0523058	0.0501528	0.0481072
i-Butane	0.0068566	0.0074330	0.0065783	0.0065037	0.0073889	0.0069301	0.0067117	0.0072690	0.0065859	0.0064909
n-Butane	0.0118514	0.0128447	0.0124748	0.0137116	0.0131241	0.0120626	0.0132013	0.0129172	0.0133775	0.0121765
2,2-dimethyl-propane	0.0001798	0.0001815	0.0001742	0.0001622	0.0001797	0.0001758	0.0001578	0.0001594	0.0001901	0.0002093
i-Pentane	0.0026753	0.0026323	0.0026519	0.0026786	0.0027404	0.0025631	0.0024339	0.0027433	0.0026618	0.0027795
n-Pentane	0.0029985	0.0030014	0.0028227	0.0029704	0.0027243	0.0029463	0.0028963	0.0030060	0.0030480	0.0028710
cyclo-pentane	0.0001564	0.0001606	0.0001559	0.0001394	0.0001469	0.0001394	0.0001529	0.0001621	0.0001547	0.0001713
2,2-dimethyl-butane	0.0000298	0.0000284	0.0000353	0.0000293	0.0000301	0.0000307	0.0000303	0.0000320	0.0000331	0.0000294
2,3-dimethyl-butane	0.0000735	0.0000713	0.0000691	0.0000802	0.0000674	0.0000775	0.0000551	0.0000728	0.0000700	0.0000688
2-methyl-pentane	0.0005349	0.0004860	0.0005703	0.0005143	0.0005269	0.0005220	0.0005929	0.0005132	0.0005420	0.0005126
3-methyl-pentane	0.0002742	0.0002714	0.0002587	0.0002754	0.0002593	0.0002853	0.0002668	0.0002890	0.0002560	0.0002593
n-Hexane	0.0006858	0.0006741	0.0006891	0.0006894	0.0007349	0.0006219	0.0006919	0.0006859	0.0007361	0.0006788
Benzene	0.0001683	0.0001890	0.0001594	0.0001808	0.0001691	0.0001977	0.0001689	0.0001727	0.0001920	0.0001995
cyclo-hexane	0.0006838	0.0005969	0.0007018	0.0007723	0.0006165	0.0005824	0.0006230	0.0006697	0.0005682	0.0006664
n-Heptane	0.0004141	0.0004211	0.0004226	0.0003796	0.0003841	0.0003850	0.0004250	0.0004054	0.0004558	0.0004148
Toluene	0.0000999	0.0001062	0.0001151	0.0000795	0.0001096	0.0001059	0.0001024	0.0001030	0.0000968	0.0001058
cyclo-heptane	0.0002514	0.0002643	0.0002441	0.0002500	0.0002620	0.0002532	0.0002680	0.0002584	0.0002332	0.0002571
n-Octane	0.0000825	0.0000806	0.0000779	0.0000731	0.0000822	0.0000824	0.0000861	0.0000729	0.0000910	0.0000708
m-Xylene	0.0000242	0.0000239	0.0000235	0.0000233	0.0000219	0.0000237	0.0000257	0.0000263	0.0000197	0.0000237
cyclo-octane	0.0000212	0.0000225	0.0000238	0.0000195	0.0000203	0.0000228	0.0000203	0.0000185	0.0000202	0.0000212
n-Nonane	0.0000197	0.0000196	0.0000194	0.0000186	0.0000190	0.0000232	0.0000213	0.0000245	0.0000212	0.0000208
n-Decane	0.0000076	0.0000095	0.0000103	0.0000099	0.0000084	0.0000095	0.0000088	0.0000085	0.0000081	0.0000103
SUM C7+ fraction	0.0017729	0.0017336	0.0017981	0.0018066	0.0016932	0.0016857	0.0017496	0.0017599	0.0017061	0.0017903

Πίνακας Ζ.8: (συνέχεια)

Σύσταση	Τυχαίες Δειγματοληψίες									
	11η	12η	13η	14η	15η	16η	17η	18η	19η	20η
Nitrogen	0.0055665	0.0051855	0.0054241	0.0056950	0.0056112	0.0056474	0.0056168	0.0056263	0.0051798	0.0056265
Carbon dioxide	0.0345212	0.0355399	0.0357633	0.0358692	0.0363673	0.0352590	0.0338755	0.0336055	0.0369005	0.0343705
Methane	0.7915636	0.7857546	0.7880027	0.7922665	0.7889015	0.7902890	0.7892213	0.7901219	0.7911396	0.7919137
Ethane	0.0883297	0.0934413	0.0911697	0.0883440	0.0914682	0.0922385	0.0918874	0.0930004	0.0926772	0.0904890
Propane	0.0518203	0.0505718	0.0516534	0.0497333	0.0481261	0.0482629	0.0500235	0.0480437	0.0466872	0.0487580
i-Butane	0.0066588	0.0070183	0.0065541	0.0067934	0.0074573	0.0072078	0.0068637	0.0073213	0.0062328	0.0064248
n-Butane	0.0124607	0.0132189	0.0122615	0.0124293	0.0126969	0.0123596	0.0131897	0.0131299	0.0123780	0.0130609
2,2-dimethyl-propane	0.0001614	0.0001685	0.0001710	0.0001704	0.0001596	0.0001669	0.0001387	0.0001658	0.0001667	0.0001752
i-Pentane	0.0025865	0.0027930	0.0027293	0.0025324	0.0026412	0.0025862	0.0027892	0.0026930	0.0025573	0.0027228
n-Pentane	0.0028070	0.0029070	0.0026957	0.0027313	0.0030547	0.0026066	0.0029085	0.0027494	0.0026362	0.0028492
cyclo-pentane	0.0001569	0.0001514	0.0001574	0.0001361	0.0001433	0.0001506	0.0001665	0.0001599	0.0001546	0.0001567
2,2-dimethyl-butane	0.0000357	0.0000280	0.0000311	0.0000299	0.0000317	0.0000300	0.0000287	0.0000321	0.0000348	0.0000298
2,3-dimethyl-butane	0.0000816	0.0000773	0.0000664	0.0000680	0.0000782	0.0000729	0.0000730	0.0000651	0.0000680	0.0000730
2-methyl-pentane	0.0005199	0.0005257	0.0005641	0.0004974	0.0005722	0.0004810	0.0005306	0.0005780	0.0005429	0.0005777
3-methyl-pentane	0.0002479	0.0002466	0.0002841	0.0002839	0.0002774	0.0002394	0.0002463	0.0002526	0.0002514	0.0002748
n-Hexane	0.0007183	0.0006558	0.0007020	0.0007119	0.0006926	0.0006762	0.0006863	0.0006957	0.0007451	0.0006675
Benzene	0.0001737	0.0001585	0.0001679	0.0001801	0.0001985	0.0001592	0.0001586	0.0001864	0.0001545	0.0001786
cyclo-hexane	0.0006700	0.0006524	0.0006754	0.0006020	0.0006568	0.0006127	0.0006514	0.0006544	0.0006369	0.0006992
n-Heptane	0.0003901	0.0003971	0.0004027	0.0004412	0.0003714	0.0004155	0.0004107	0.0004287	0.0003834	0.0004399
Toluene	0.0001025	0.0001142	0.0001191	0.0001088	0.0000958	0.0001181	0.0001064	0.0000993	0.0001201	0.0001061
cyclo-heptane	0.0002627	0.0002530	0.0002648	0.0002312	0.0002512	0.0002605	0.0002636	0.0002471	0.0002159	0.0002534
n-Octane	0.0000941	0.0000671	0.0000662	0.0000744	0.0000760	0.0000775	0.0000889	0.0000724	0.0000692	0.0000815
m-Xylene	0.0000244	0.0000235	0.0000267	0.0000219	0.0000216	0.0000267	0.0000251	0.0000226	0.0000245	0.0000218
cyclo-octane	0.0000193	0.0000203	0.0000196	0.0000206	0.0000200	0.0000204	0.0000189	0.0000193	0.0000163	0.0000183
n-Nonane	0.0000184	0.0000211	0.0000189	0.0000188	0.0000207	0.0000244	0.0000219	0.0000204	0.0000178	0.0000226
n-Decane	0.0000090	0.0000091	0.0000086	0.0000090	0.0000086	0.0000111	0.0000091	0.0000089	0.0000092	0.0000086
SUM C7+ fraction	0.0017641	0.0017163	0.0017701	0.0017080	0.0017207	0.0017261	0.0017546	0.0017594	0.0016479	0.0018300

