



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

Σχολή Χημικών Μηχανικών

Τομέας II: Ανάλυσης, Σχεδιασμού και Ανάπτυξης Διεργασιών & Συστημάτων

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής & Φαινομένων Μεταφοράς

Διπλωματική Εργασία

**Χημική Ισορροπία & Ισορροπία Φάσεων του Υδραργύρου
στο Φυσικό Αέριο**

Βασίλης Κουλοχέρης

Επιβλέπων: Επαμεινώνδας Βουτσάς, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής & Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κατά το ακαδημαϊκό έτος 2016-2017.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για το θέμα που μου εμπιστεύθηκε και τη συνεχή καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Δρ. Βασιλική Λούλη για την πολύτιμη βοήθειά της σε κάθε στάδιο εκπόνησης της παρούσας εργασίας, καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το φιλικό και υποστηρικτικό κλίμα που δημιούργησαν κατά την παραμονή μου εκεί.

Ευχαριστώ πολύ την Statoil ASA, Norway για την παροχή δεδομένων, καθώς και τον Δρ. Ευστάθιο Σκούρα και την Δρ. Ελένη Παντελή για την συνεργασία και τις συμβουλές που μου παρείχαν.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την αμέριστη και συνεχή υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Ο υδράργυρος (Hg) και οι ενώσεις του υφίστανται εγγενώς σε ίχνη σε όλα τα ορυκτά καύσιμα, όπως το φυσικό αέριο, το αργό πετρέλαιο, ο γαιάνθρακας κλπ. Παρά την πολύ μικρή τους συγκέντρωση (μερικά ppb), οι διάφορες μορφές του υδραργύρου μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα κατά την επεξεργασία του πετρελαίου και του φυσικού αερίου.

Εκτός από τον ισχυρά τοξικό του χαρακτήρα, ο υδράργυρος προκαλεί δηλητηρίαση των καταλυτών και διάβρωση του εξοπλισμού των μονάδων επεξεργασίας φυσικού αερίου, λόγω της ικανότητάς του να σχηματίζει αμαλγάματα με άλλα μέταλλα. Μάλιστα, στο παρελθόν έχουν καταγραφεί αρκετά βιομηχανικά ατυχήματα που οφείλονταν στη διάβρωση κρυογονικών εναλλακτών θερμότητας αλουμινίου από υδράργυρο.

Με την εκμετάλλευση βαθύτερων κοιτασμάτων που συντελείται τα τελευταία χρόνια, η ποσότητα του υδραργύρου στους υδρογονάνθρακες αυξάνει, γεγονός που καθιστά αναγκαία τη λήψη αυστηρότερων μέτρων διαχείρισης του Hg από την πετρελαϊκή βιομηχανία. Προκειμένου να μπορεί να προβλεφθεί και να ελεγχθεί η κατανομή του υδραργύρου σε μια μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου, είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός θερμοδυναμικού μοντέλου που να μπορεί να προβλέψει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων και τη χημική ισορροπία του Hg και των ενώσεών του στο φυσικό αέριο. Στο παρελθόν έχει εξεταστεί η θερμοδυναμική μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων του στοιχειακού υδραργύρου στο φυσικό αέριο, όμως οι αντιδράσεις του υδραργύρου και η κατανομή των ενώσεών του κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου δεν καλύπτονται επαρκώς στη βιβλιογραφία.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη ενός θερμοδυναμικού μοντέλου που να μπορεί να περιγράψει την ισορροπία φάσεων και τη χημική ισορροπία του υδραργύρου στο φυσικό αέριο. Για τον σκοπό αυτό, έγινε επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας και δημιουργήθηκε μια βάση πειραματικών δεδομένων διαλυτότητας του Hg. Κατόπιν, έγινε αξιολόγηση των μοντέλων SRK-Twu, PR και UMR-PRU με κριτήριο την ικανότητα πρόβλεψης της διαλυτότητας του υδραργύρου σε υδρογονάνθρακες, συμπιεσμένα αέρια και νερό. Για την PR προτάθηκε η χρήση διαφορετικού ακεντρικού παράγοντα που προσαρμόστηκε σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών του υδραργύρου, με στόχο την βελτίωση της πρόβλεψης της τάσης ατμών του Hg. Για το UMR-PRU υπολογίστηκαν νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης UNIFAC για τα μείγματα του υδραργύρου με το αιθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Όλα τα εξεταζόμενα μοντέλα αποδείχθηκε ότι μπορούν να προβλέψουν με ικανοποιητική ακρίβεια τη διαλυτότητα του Hg στα διάφορα συστήματα.

Μετά την επιτυχή αξιολόγηση, τα μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση μιας πραγματικής μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου στο HYSYS, για την οποία υπάρχουν διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της συγκέντρωσης του υδραργύρου σε διάφορα ρεύματα. Αρχικά, εξετάστηκε η περίπτωση της απλής ισορροπίας φάσεων του

στοιχειακού υδραργύρου, χωρίς να λαμβάνονται υπόψιν τυχόν αντιδράσεις στις οποίες αυτός συμμετέχει. Για την πλειοψηφία των ρευμάτων, οι συγκεντρώσεις υδραργύρου που προέκυψαν και με τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα ήταν αρκετά μεγαλύτερες από τις πειραματικές μετρήσεις. Εντούτοις, οι ανακτήσεις του υδραργύρου στα ρεύματα εξόδου έδειξαν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα υδραργύρου (>90%) παραλαμβάνεται στο τελικό φυσικό αέριο, γεγονός που συμφωνεί με την τάση που αναφέρεται στη βιβλιογραφία.

Έπειτα, εξετάστηκε η ταυτόχρονη χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων του υδραργύρου, μελετώντας την αντίδραση του Hg με το H₂S προς παραγωγή HgS. Για τον σκοπό αυτό, η αντίδραση θεωρήθηκε αντίδραση ισορροπίας και υπολογίστηκαν οι τιμές της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης στις θερμοκρασίες που λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες της μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου. Προς επαλήθευση της ποιοτικής συμπεριφοράς του μοντέλου, έγινε προσομοίωση ενός διαφασικού διαχωρισμού με ταυτόχρονη χημική αντίδραση μεταβάλλοντας τις συνθήκες λειτουργίας και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με δεδομένα που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία.

Τέλος, επαναλήφθηκε η προσομοίωση της μονάδας, συμπεριλαμβάνοντας αυτή τη φορά και την αντίδραση του Hg. Στο στάδιο αυτό παρατηρήθηκε ότι η μετατροπή του Hg, εκτός από τις συνθήκες (πίεση, θερμοκρασία), εξαρτάται ισχυρά και από τη σύσταση των ρευμάτων. Λόγω της πολύ μεγαλύτερης συγκέντρωσης των ρευμάτων σε H₂S (~ppm) σε σύγκριση με αυτή του Hg, προέκυψε ότι σχεδόν όλος ο υδράργυρος μετατρέπεται σε HgS, με αποτέλεσμα τα αέρια ρεύματα να έχουν αρκετά μικρότερη συγκέντρωση ολικού υδραργύρου και αντίστοιχα τα υγρά ρεύματα μεγαλύτερη σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν υποδεικνύουν ότι η ένταξη των αντιδράσεων του Hg στο μοντέλο της ισορροπίας φάσεων αποτελεί ένα βήμα προς τη σωστή κατεύθυνση για την ακριβή πρόβλεψη της συμπεριφοράς του υδραργύρου στο φυσικό αέριο. Παρόλα αυτά, καθίσταται σαφές ότι απαιτείται περαιτέρω διερεύνηση όσον αφορά τη χημική ισορροπία του υδραργύρου, επανεξετάζοντας τις παραδοχές που έγιναν και λαμβάνοντας υπόψιν και άλλες πτυχές του προβλήματος, όπως επιπρόσθετες αντιδράσεις του Hg, προσρόφηση του Hg στα τοιχώματα του εξοπλισμού κ.ά.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: υδράργυρος, φυσικό αέριο, ισορροπία φάσεων, χημική ισορροπία, προσομοίωση

Abstract

Mercury (Hg) and its compounds occur naturally in traces in all fossil fuels, such as natural gas, crude oil, coal etc. Despite their very low concentration (a few ppb), the different forms of mercury can cause significant problems during oil and gas processing.

Besides its highly toxic nature, mercury can also cause catalyst poisoning and corrosion to the equipment, due to its ability to form amalgams with other metals. In fact, many industrial accidents have been recorded in the past, which were caused by catastrophic failure of cryogenic heat exchangers due to mercury corrosion.

With the exploitation of deeper deposits that is occurring in recent years, the amount of mercury in hydrocarbons is increasing, which necessitates tighter management of Hg by the oil industry. In order to be able to predict and control the distribution of mercury in a natural gas processing plant, it is necessary to have a thermodynamic model that can accurately predict the chemical and phase equilibrium of Hg and its compounds in natural gas. In the past, the thermodynamic modelling of the distribution of elemental mercury in natural gas has been studied, but mercury reactions and the distribution of Hg species during natural gas processing are not adequately covered in literature.

The purpose of this Diploma thesis was to develop a thermodynamic model that is able to describe the chemical and phase equilibrium of mercury in natural gas. To this end, a review of the literature was conducted and a database with experimental solubility data of Hg was created. Then, the SRK-Twu, PR and UMR-PRU models, which have already been proposed for the prediction of elemental Hg distribution, were assessed on the basis of their ability to predict the solubility of mercury in hydrocarbons, compressed gases and water. For PR, a different acentric factor, fitted to experimental mercury vapor pressure data was proposed, aiming at improving the prediction of Hg vapor pressure. Finally, for UMR-PRU, new UNIFAC interaction parameters between mercury and ethane, carbon dioxide and water were calculated. The results showed that all three models can accurately predict the solubility of Hg in various systems.

After the successful evaluation, the models were implemented in simulations of a real gas processing plant in HYSYS, for which experimental measurements of mercury concentration were available for various streams. Initially, the simple case of phase equilibrium of elemental mercury was examined, without taking into account any potential reactions in which it participates. The concentrations of Hg obtained with all three thermodynamic models were significantly higher than the experimental measurements for the vast majority of the streams. However, mercury recoveries in the outlets showed that most of the mercury (> 90%) reports to the export gas, which is in line with the trend reported in the literature.

Afterwards, the simultaneous chemical and phase equilibrium of mercury was examined, by studying the reaction of Hg with H₂S to produce HgS. For this purpose, the reaction was considered an equilibrium reaction and the equilibrium constant was

calculated at the operating temperatures of the processes of the gas treatment plant. To verify the qualitative behavior of the model, a two-phase separation with simultaneous chemical reaction was simulated for various operating conditions and the results were compared with data found in the literature.

Finally, the simulation of the plant was repeated, including this time the aforementioned reaction of mercury. At this stage it was observed that the conversion of Hg, in addition to the conditions (pressure, temperature), depends strongly on the composition of the currents. Due to the much higher concentration of H₂S in the streams (~ppm) compared to that of Hg, it was found that almost all of the mercury was converted to HgS, resulting in a fairly low total mercury concentration in the gas streams and high in the liquid streams, respectively, when compared to the experimental measurements.

The results suggest that the introduction of Hg reactions to the phase equilibrium models is a step towards the right direction for the accurate prediction of mercury behavior in natural gas. Nevertheless, it is clear that further investigation regarding the chemical equilibrium of mercury is required, by reviewing the assumptions made and taking into account other aspects, such as additional Hg reactions, adsorption of Hg to equipment walls etc.

KEYWORDS: mercury, natural gas, phase equilibrium, chemical equilibrium, simulation

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος	i
Περίληψη	ii
Abstract	iv
Ευρετήριο Πινάκων	viii
Ευρετήριο Σχημάτων	x
Συμβολισμοί.....	xi
1. Εισαγωγή	1
2. Θεωρητικό Μέρος.....	3
2.1 Ιδιότητες του Υδραργύρου.....	3
2.2 Ο Υδράργυρος στη φύση	4
2.3 Ο Υδράργυρος στα ορυκτά καύσιμα.....	5
2.4 Αντιδράσεις του Hg στους υδρογονάνθρακες.....	8
2.5 Επικινδυνότητα του Υδραργύρου	10
3. Δεδομένα διαλυτότητας του Hg.....	11
3.1 Δημιουργία βάσης δεδομένων.....	11
3.2 Αξιολόγηση της διαλυτότητας του Hg.....	14
4. Θερμοδυναμικά Μοντέλα	16
4.1 Η καταστατική εξίσωση SRK-Twu	16
4.2 Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson	18
4.3 Το μοντέλο UMR-PRU	21
4.4 Αποτελέσματα	23
5. Προσομοιώσεις	30
5.1 Περιγραφή της μονάδας	30
5.2 Προσομοίωση της μονάδας χωρίς αντιδράσεις του Hg	32
5.3 Προσομοίωση ισορροπίας φάσεων & χημικής ισορροπίας του Hg.....	36
5.4 Προσομοίωση της μονάδας λαμβάνοντας υπόψιν την αντίδραση του Hg ...	45
5.4.1 Περίπτωση A: Χωρίς απομάκρυνση H ₂ S από τα αέρια ρεύματα.....	45
5.4.2 Περίπτωση B: Με απομάκρυνση H ₂ S από τα αέρια ρεύματα	47
6. Συμπεράσματα	49
7. Προτάσεις	51
8. Βιβλιογραφία	52
Παράρτημα A: Βάση δεδομένων διαλυτότητας του Hg	54

Παράρτημα Β: Παράμετροι Twu & Mathias-Copeman για το α των κυβικών καταστατικών εξισώσεων	61
Παράρτημα Γ: Αποτελέσματα προσαρμογής του ακεντρικού παράγοντα του Hg για την PR.....	63
Παράρτημα Δ: Αποτελέσματα πρόβλεψης της διαλυτότητας του Hg.....	67
Παράρτημα Ε: Χημική ισορροπία του Hg ανάλογα με την παραγόμενη μορφή HgS	83

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 3.1: Διαθέσιμα δεδομένα διαλυτότητας του υδραργύρου σε δυαδικά μείγματα	11
Πίνακας 4.1: Κρίσιμη θερμοκρασία, πίεση και ακεντρικός παράγοντας του Hg [19]	16
Πίνακας 4.2: Παράμετροι T _{wu} για τον Hg [22]	17
Πίνακας 4.3: Συντελεστές αλληλεπίδρασης του Hg για την SRK-T _{wu} [22]	18
Πίνακας 4.4: Γενικευμένες συσχετίσεις των k _{ij} συναρτήσει του σημείου ζέσης (T _b σε °C) για την SRK-T _{wu} [22]	18
Πίνακας 4.5: Παράμετροι Mathias-Corpean για τον Hg [22]	20
Πίνακας 4.6: Συντελεστές αλληλεπίδρασης του Hg για την PR-MC [22]	20
Πίνακας 4.7: Γενικευμένες συσχετίσεις των k _{ij} συναρτήσει του σημείου ζέσης (T _b σε °C) για την PR-MC [22]	21
Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα προσαρμογής του ακεντρικού παράγοντα του Hg σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών	21
Πίνακας 4.9: Συντελεστές αλληλεπίδρασης UNIFAC για τον Hg [22]	23
Πίνακας 4.10: Νέες παράμετροι UNIFAC για τα συστήματα Hg-CO ₂ , C ₂ H ₆ , H ₂ O ...	24
Πίνακας 4.11: Μέσες σχετικές αποκλίσεις της διαλυτότητας του Hg στην υγρή φάση με το UMR-PRU	24
Πίνακας 4.12: Μέσες σχετικές αποκλίσεις των προβλέψεων του UMR-PRU από τα πειραματικά δεδομένα στην αέρια φάση	25
Πίνακας 4.13: Μέσες σχετικές αποκλίσεις των προβλέψεων των μοντέλων UMR-PRU, SRK-T _{wu} και PR από τα πειραματικά δεδομένα στην υγρή φάση	25
Πίνακας 4.14: Μέσες σχετικές αποκλίσεις των προβλέψεων των μοντέλων UMR-PRU, SRK-T _{wu} και PR από τα πειραματικά δεδομένα στην αέρια φάση	26
Πίνακας 4.15: Απόλυτες σχετικές αποκλίσεις των μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα για το πολυσυστατικό μείγμα σε P=27.58bar	28
Πίνακας 4.16: Απόλυτες σχετικές αποκλίσεις των μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα για το πολυσυστατικό μείγμα σε P=68.95bar	28
Πίνακας 5.1: Τυπική σύσταση ενδιάμεσου αερίου και υγρού προϊόντος ως % κατά βάρος [27]	32
Πίνακας 5.2: Συγκέντρωση υδραργύρου σε ρεύματα της προσομοίωσης με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, SRK-T _{wu} και PR σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις του Ezzeldin [28]	34
Πίνακας 5.3: Μοριακές ροές του Hg σε ρεύματα της προσομοίωσης με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, SRK-T _{wu} και PR	35
Πίνακας 5.4: Ανάκτηση του Hg στα ρεύματα εξόδου σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, SRK-T _{wu} και PR	35
Πίνακας 5.5: Πρότυπη ενθαλπία και ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση, σε T=298.15K και P=1bar	38
Πίνακας 5.6: Υπολογιζόμενη ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία της αντίδρασης ανάλογα με τη μορφή του παραγόμενου HgS	38
Πίνακας 5.7: Σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης στις θερμοκρασίες όπου λαμβάνουν χώρα οι διαχωρισμοί	38

Πίνακας 5.8: Σύσταση ρεύματος εισόδου στο flash που χρησιμοποιήθηκε για επαλήθευση του μοντέλου ισορροπίας φάσεων & χημικής ισορροπίας του Hg.....	39
Πίνακας 5.9: Συγκέντρωση ολικού υδραργύρου σε ρεύματα της προσομοίωσης με την SRK-Twu σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις του Ezzeldin λαμβάνοντας υπόψιν την αντίδραση του Hg ⁰ , χωρίς απομάκρυνση H ₂ S από τα αέρια προϊόντα.....	45
Πίνακας 5.10: Ποσοστό μετατροπής του Hg ⁰ σε β-HgS στα δοχεία ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσης του H ₂ S στο Inlet cond., χωρίς απομάκρυνση H ₂ S από τα αέρια προϊόντα	46
Πίνακας 5.11: Συγκέντρωση ολικού υδραργύρου σε ρεύματα της προσομοίωσης με την SRK-Twu σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις του Ezzeldin λαμβάνοντας υπόψιν την αντίδραση του Hg ⁰ , με απομάκρυνση H ₂ S από τα αέρια προϊόντα.....	48
Πίνακας 5.12: Ποσοστό μετατροπής του Hg ⁰ σε β-HgS στα δοχεία ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσης του H ₂ S στο Inlet cond., με απομάκρυνση H ₂ S από τα αέρια προϊόντα.....	48

Ευρετήριο Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Χημική ισορροπία ανάμεσα στον Hg^0 και τον HgS [7]	9
Σχήμα 3.1: Συσχετίσεις διαλυτότητας (ng/g) Hg σε διάφορες ενώσεις (T σε °C) [18]	13
Σχήμα 3.2: Σύγκριση της διαλυτότητας του Hg σε παραφινικούς, ναφθενικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα σε θερμοκρασία 293.15K.	14
Σχήμα 3.3: Σύγκριση της διαλυτότητας του Hg σε γραμμικά και διακλαδισμένα αλκάνια συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα σε θερμοκρασία 298.15K.....	15
Σχήμα 4.1: Διαλυτότητα του Hg στο μεθάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας στην αέρια φάση με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR	26
Σχήμα 4.2: Διαλυτότητα του Hg στο κ-εξάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας στην υγρή φάση με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR	27
Σχήμα 4.3: Διαλυτότητα του Hg στο νερό συναρτήσει της θερμοκρασίας στην υγρή φάση με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR	27
Σχήμα 4.4: Διαλυτότητα του Hg σε πολυσυστατικό μείγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR σε πίεση 27.58bar.....	28
Σχήμα 4.5: Διαλυτότητα του Hg σε πολυσυστατικό μείγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR σε πίεση 68.95bar.....	29
Σχήμα 5.1: Σχηματικό διάγραμμα της υπό μελέτη μονάδας επεξεργασίας Φ.Α. [28]	30
Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ροής της προσομοίωσης στο HYSYS	33
Σχήμα 5.3: Παράθυρο εισαγωγής της αντίδρασης ισορροπίας στο HYSYS.....	40
Σχήμα 5.4: Παράθυρο εισαγωγής των τιμών της σταθεράς ισορροπίας συναρτήσει της θερμοκρασίας στο HYSYS.....	41
Σχήμα 5.5: Ενσωμάτωση της αντίδρασης του Hg στον διαφασικό διαχωριστήρα	42
Σχήμα 5.6: Μοριακά ισοζύγια (kmol/h) στον διαφασικό διαχωριστήρα λαμβάνοντας υπόψιν και την αντίδραση του Hg	42
Σχήμα 5.7: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή α - HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης για δεδομένη συγκέντρωση αντιδρώντων.....	43
Σχήμα 5.8: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή β - HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης για δεδομένη συγκέντρωση αντιδρώντων.....	43
Σχήμα 5.9: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή α - και β - HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας για δεδομένη πίεση και συγκέντρωση αντιδρώντων	44
Σχήμα 5.10: Διάγραμμα ροής της προσομοίωσης με απομάκρυνση H_2S από τα αέρια ρεύματα.....	47

Συμβολισμοί

Φ.Α.: φυσικό αέριο

Hg⁰: στοιχειακός υδράργυρος

THg: ολικός υδράργυρος

EoS: καταστατική εξίσωση

PR: καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

SRK: καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong

SRK-Twu: καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong με την έκφραση του Twu για τον ελκτικό παράγοντα a

UMR-PRU: καταστατική εξίσωση Peng-Robinson σε συνδυασμό με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC και τον καθολικό κανόνα ανάμειξης (Universal Mixing Rule)

LLE: ισορροπία υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Equilibrium)

VLE: ισορροπία ατμού-υγρού (Vapor-Liquid Equilibrium)

1. Εισαγωγή

Ο υδράργυρος και οι ενώσεις του υφίστανται εγγενώς σε όλα τα ορυκτά καύσιμα, όπως το φυσικό αέριο (Φ.Α.), το αργό πετρέλαιο, ο γαιάνθρακας κλπ. καθώς συνυπάρχουν με αυτά στα κοιτάσματα από τα οποία εξορύσσονται. Η συγκέντρωση του υδραργύρου στο πετρέλαιο και το Φ.Α. ποικίλει ανάλογα με την προέλευση, όμως κατά κανόνα είναι της τάξης των μερικών ppb [1]. Εντούτοις, με την εκμετάλλευση βαθύτερων και θερμότερων κοιτασμάτων, αυξάνεται η πιθανότητα εμφάνισης μεγαλύτερων συγκεντρώσεων υδραργύρου στους εξορυσσόμενους υδρογονάνθρακες [2].

Ο υδράργυρος και οι ενώσεις του μπορούν να προκαλέσουν σημαντικά προβλήματα κατά την επεξεργασία των ορυκτών καυσίμων και γι' αυτό πρέπει να απομακρύνονται όσο το δυνατόν πιο κοντά στο κείτασμα. Είναι γνωστό ότι ο στοιχειακός Hg και οι ενώσεις του είναι τοξικά για τους οργανισμούς και για το λόγο αυτό υφίστανται αυστηροί κανονισμοί για τις εκπομπές τους στο περιβάλλον από βιομηχανικές δραστηριότητες που σχετίζονται με το πετρέλαιο και το Φ.Α. Επίσης, ο υδράργυρος δρα καταστρεπτικά για πολλούς καταλύτες και –χάρη στην ιδιότητά του να σχηματίζει αμαλλάματα με άλλα μέταλλα– προκαλεί διάβρωση του εξοπλισμού εγκαταστάσεων επεξεργασίας πετρελαίου και Φ.Α. Ενδεικτικό της επικινδυνότητας του Hg είναι ότι μέχρι σήμερα έχουν καταγραφεί περίπου 10 βιομηχανικά ατυχήματα, τα οποία οφείλονταν στη διάβρωση του εξοπλισμού από τον υδράργυρο [2].

Παλαιότερα, οι υδρογονάνθρακες με αυξημένα επίπεδα υδραργύρου προέρχονταν από περιορισμένο αριθμό περιοχών κοιτασμάτων ανά τον κόσμο. Για το λόγο αυτό, επιπρόσθετα μέτρα διαχείρισης του Hg λαμβάνονταν μόνο σε μονάδες επεξεργασίας ορυκτών καυσίμων που προέρχονταν από αυτές τις περιοχές. Εξαιτίας αυτής της απαίτησης για χρήση εξειδικευμένων διεργασιών για την απομάκρυνση του υδραργύρου, οι ανεπεξέργαστοι υδρογονάνθρακες με μεγάλη συγκέντρωση σε Hg πωλούνται στην παγκόσμια αγορά σε σημαντικά χαμηλότερες τιμές. Τα τελευταία χρόνια, οι βαθύτερες γεωτρήσεις που συντελούνται οδηγούν στην παραγωγή υδρογονανθράκων με αυξημένες συγκεντρώσεις Hg ακόμα και σε περιοχές όπου πριν δεν είχε παρατηρηθεί αυτό το φαινόμενο [2]. Ως αποτέλεσμα, καθίσταται αναγκαία η λήψη μέτρων για την αποτελεσματική διαχείριση του Hg σε ολόένα και περισσότερες μονάδες επεξεργασίας πετρελαίου και Φ.Α.

Προκειμένου να καταστεί εφικτή η διαχείριση του υδραργύρου στις μονάδες επεξεργασίας Φ.Α., είναι απαραίτητη η γνώση της κατανομής του στις διάφορες φάσεις κατά τους διαχωρισμούς. Η επιστημονική έρευνα στο πεδίο αυτό βρίσκεται αυτή τη στιγμή σε εξέλιξη. Παρότι έχουν ήδη προταθεί θερμοδυναμικά μοντέλα που να περιγράφουν την κατανομή του στοιχειακού υδραργύρου στο Φ.Α., υπάρχουν ακόμα πτυχές του ζητήματος που δεν καλύπτονται σε ικανοποιητικό βαθμό από τη βιβλιογραφία.

Για παράδειγμα, στα αέρια και υγρά ρεύματα των μονάδων επεξεργασίας Φ.Α. έχουν εντοπιστεί και ενώσεις του υδραργύρου, όπως HgS, HgCl₂, MeHg, Me₂Hg κλπ., η

κατανομή των οποίων δεν έχει περιγραφεί μέχρι στιγμής με κάποιο θερμοδυναμικό μοντέλο. Η ύπαρξη και άλλων μορφών υδραργύρου πέραν της στοιχειακής υποδεικνύει ότι αυτός συμμετέχει και σε αντιδράσεις κατά την επεξεργασία του Φ.Α., οι οποίες δεν έχουν διερευνηθεί σε βάθος στη βιβλιογραφία ούτε έχουν ενταχθεί σε κάποιο μοντέλο πρόβλεψης της συμπεριφοράς του Hg. Η ανάπτυξη ενός τέτοιου μοντέλου καθίσταται ακόμα πιο πολύπλοκη αν λάβει κανείς υπόψιν και την προσρόφηση/χημειορόφηση του υδραργύρου στα τοιχώματα των σωληνώσεων και του εξοπλισμού, αλλά και τη μεγάλη μεταβολή των συνθηκών (πίεση, θερμοκρασία) κατά μήκος της αλυσίδας επεξεργασίας του Φ.Α. (Natural Gas Value Chain).

Κάτι άλλο που πρέπει να τονιστεί, είναι οι δυσκολίες που συναντώνται κατά τις αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού της ποσότητας του υδραργύρου και των ενώσεών του σε διάφορα συστήματα. Έχει παρατηρηθεί ότι οι μετρήσεις μπορούν να επηρεαστούν από το υλικό των δοχείων μεταφοράς των δειγμάτων, από την παρουσία οξυγόνου, από την καθαρότητα των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων κ.ά. [1]. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με τον εμπιστευτικό χαρακτήρα που έχουν συχνά τα δεδομένα της πετρελαϊκής βιομηχανίας, καθιστά δύσκολη την εύρεση πολλών και αξιόπιστων δεδομένων σχετικά με την κατανομή και τις συγκεντρώσεις του υδραργύρου και των ενώσεών του σε μονάδες επεξεργασίας πετρελαίου και Φ.Α.

Λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω, σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός θερμοδυναμικού μοντέλου που να περιγράφει την ταυτόχρονη χημική ισορροπία και ισορροπία φάσεων του υδραργύρου στο φυσικό αέριο. Για τον σκοπό αυτό, αρχικά γίνεται μια επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας ώστε να διερευνηθούν σε βάθος οι ιδιότητες του υδραργύρου και η συμπεριφορά του στο Φ.Α. Ακολούθως, δημιουργείται βάση δεδομένων διαλυτότητας του υδραργύρου σε συστήματα υδρογονανθράκων, συμπιεσμένων αερίων και νερού και κατόπιν γίνεται αξιολόγηση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων που χρησιμοποιούνται ευρέως στην πετρελαϊκή βιομηχανία (SRK-Twu, PR), καθώς και του EoS/G^E μοντέλου UMR-PRU, το οποίο έχει αποδειχθεί ιδιαίτερα αξιόπιστο σε συστήματα Φ.Α. Σε όσα συστήματα τα αποτελέσματα δεν κρίνονται ικανοποιητικά, γίνεται επανεκτίμηση των παραμέτρων των μοντέλων. Στη συνέχεια, τα μοντέλα χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση μιας πραγματικής μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου, εξετάζοντας αρχικά την περίπτωση της απλής ισορροπίας φάσεων και έπειτα της ταυτόχρονης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων, εισάγοντας στο μοντέλο μία αντίδραση ισορροπίας του υδραργύρου. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται σε κάθε περίπτωση με διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις που αφορούν στη συγκεκριμένη μονάδα.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1 Ιδιότητες του Υδραργύρου

Ο υδράργυρος (Hg) είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 80 και ατομικό βάρος 200.59. Παρά το γεγονός ότι κατατάσσεται στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων, ο υδράργυρος έχει πολύ χαμηλά σημεία τήξης και ζέσης (-38.83°C και 356.7°C αντίστοιχα), με αποτέλεσμα να είναι το μόνο μέταλλο, το οποίο βρίσκεται σε υγρή μορφή σε συνθήκες περιβάλλοντος [3]. Ανάμεσα στις αξιοπερίεργες ιδιότητες του υδραργύρου συγκαταλέγεται και η μεγάλη τάση ατμών σε σχέση με το ατομικό του βάρος. Τα παραπάνω ιδιάζοντα χαρακτηριστικά του Hg μπορούν να εξηγηθούν από την ιδιαίτερη ηλεκτρονιακή του δομή, η οποία του προσδίδει ιδιότητες που προσομοιάζουν αυτές των ευγενών αερίων, όπως ο σχηματισμός ασθενών δεσμών και η σχετική χημική αδράνεια [4].

Στη φύση, ο υδράργυρος απαντάται σε 3 οξειδωτικές καταστάσεις: 0 (αναφέρεται ως στοιχειακός ή μεταλλικός υδράργυρος, Hg^0), +1 (υδράργυρος(I), υφυδράργυρος, mercurous) και +2 (υδράργυρος(II), mercuric). Είναι απρόσβλητος από όλα τα μη οξειδωτικά οξέα, όμως αντιδρά με οξειδωτικά οξέα, όπως το πυκνό H_2SO_4 , HNO_3 κ.ά. Επίσης, αντιδρά πρόθυμα με αλογόνα και αμέταλλα, όπως το θείο, ο φωσφόρος κ.ά. και διαλύει άλλα μέταλλα (π.χ. Au, Ag, Cu, Zn, Al) προς σχηματισμό αμαλγαμάτων. Εξαιρεση αποτελεί ο σίδηρος, ο οποίος δεν σχηματίζει αμάλαμα με τον Hg και γι' αυτό συχνά χρησιμοποιείται ως υλικό κατασκευής δοχείων αποθήκευσης του υδραργύρου [4]. Επίσης, είναι γνωστό ότι ο υδράργυρος οξειδώνεται και μεθυλιώνεται από θειοαναγωγικά βακτήρια.

Μια άλλη πολύ σημαντική ιδιότητα του υδραργύρου είναι η ισχυρή τοξικότητα που εμφανίζει τόσο σε στοιχειακή όσο και σε ανόργανη ή οργανική μορφή. Έχει βρεθεί ότι η έκθεση σε οποιαδήποτε μορφή υδραργύρου μπορεί να προκαλέσει βλάβη στον εγκέφαλο, τους πνεύμονες και τα νεφρά ή ακόμα και θάνατο, καθώς και μια σειρά από συμπτώματα, όπως μυϊκή αδυναμία, αποπροσανατολισμό, εξανθήματα, προβλήματα όρασης, ακοής κ.ά. Ιδιαίτερα τοξικές είναι οι οργανικές ενώσεις του υδραργύρου, όπως ο μεθυλο-υδράργυρος και ο διμεθυλο-υδράργυρος, καθώς και ο ατμός του στοιχειακού Hg. Πολλές μορφές υδραργύρου έχουν την ιδιότητα της βιοσυσώρευσης, ενώ τα συμπτώματα από την επαφή με κάποιες ενώσεις του Hg είναι δυνατόν να εμφανιστούν μετά από μήνες ή χρόνια [5].

Ο υδράργυρος ήταν ήδη γνωστός από την αρχαιότητα, όπου χρησιμοποιούνταν για ιατρικούς σκοπούς, αφού θεωρούνταν ότι παρατείνει τη ζωή και βοηθά στη διατήρηση της καλής υγείας, καθώς και ως υλικό κατασκευής κοσμημάτων, αλοιφών κ.ά. Στη σύγχρονη εποχή, έως ότου γίνουν γνωστές οι τοξικές του ιδιότητες, ο υδράργυρος χρησίμευε στην κατασκευή θερμομέτρων, μανομέτρων, λαμπτήρων, μπαταριών, οδοντιατρικών κραμάτων, αντισηπτικών, αντιπαρασιτικών κ.ά., σταδιακά όμως η χρήση του περιορίζεται και αναμένεται να εξαλειφθεί στο μέλλον [5].

2.2 Ο Υδράργυρος στη φύση

Ο υδράργυρος απαντάται στη φύση στο έδαφος υπό μορφή πετρωμάτων, στην ατμόσφαιρα κυρίως ως Hg^0 και στα ύδατα υπό μορφή ανόργανων αλάτων και οργανικών ενώσεων (κυρίως μεθυλο-υδράργυρος). Μάλιστα, έχει τη δυνατότητα να μετακινείται ανάμεσα σε αυτούς τους ταμιευτήρες, πραγματοποιώντας το δικό του βιογεωχημικό κύκλο, κατά το οποίο υφίσταται χημικούς μετασχηματισμούς μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών δράσεων. Η ποσότητα του υδραργύρου που απελευθερώνεται στην βιόσφαιρα παρουσιάζει αυξητική τάση με το χρόνο, κυρίως λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας [1].

Η απελευθέρωση του Hg στην βιόσφαιρα οφείλεται τόσο σε φυσικούς όσο και σε ανθρωπογενείς παράγοντες. Φυσικές πηγές αποτελούν η ηφαιστειακή δραστηριότητα, η διάβρωση του εδάφους, η διάλυση των υδραργυρικών ορυκτών στα ύδατα κ.ά. Ο υδράργυρος εισέρχεται επίσης στη βιόσφαιρα μέσω της χρήσης του ως πρώτη ύλη στη βιομηχανία και μέσω της καύσης ορυκτών καυσίμων και απορριμμάτων. Ο ρόλος της ατμόσφαιρας κρίνεται σημαντικός, διότι μέσω αυτής ο υδράργυρος μετακινείται και εναποτίθεται σε περιοχές που βρίσκονται μακριά από βιομηχανική δραστηριότητα. Η εκτιμώμενη ετήσια απελευθέρωση Hg στην ατμόσφαιρα σε παγκόσμιο επίπεδο από όλες τις πηγές είναι περίπου 5000 tn. Χαρακτηριστικά, στις Η.Π.Α την περίοδο 1994-95 εκτιμήθηκε από τον εγχώριο Οργανισμό Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) ότι οι εκπομπές Hg στο περιβάλλον ήταν 140 tn, εκ των οποίων 125 tn προήλθαν από καύση γαιάνθρακα, απορριμμάτων και πετρελαίου με κατανομή 50/40/10 τοις εκατό αντίστοιχα. Παρόλα αυτά, ο EPA σημειώνει πως οι εκτιμήσεις για τις εκπομπές Hg από την καύση πετρελαίου είναι αμφισβητήσιμες λόγω της έλλειψης δεδομένων για τη συγκέντρωση του υδραργύρου στο αργό πετρέλαιο και τα προϊόντα του [1].

Από την ατμόσφαιρα, ο υδράργυρος επιστρέφει στην επιφάνεια της Γης κυρίως μέσω της βροχής. Από εκεί, ξαναγυρνά στην ατμόσφαιρα είτε μέσω εξάτμισης από τα επιφανειακά ύδατα είτε μέσω της διαπνοής των φυτών είτε μέσω της προσρόφησης σε ιπτάμενα σωματίδια. Όπως προαναφέρθηκε, διάφορα βακτήρια που βρίσκονται στο νερό και το έδαφος μεθυλιώνουν τον υδράργυρο, χωρίς όμως να είναι ακόμα γνωστός ο ακριβής μηχανισμός. Ο μεθυλο-υδράργυρος, παρά την μικρή του διαλυτότητα στο νερό, συσσωρεύεται στην υδρόβια τροφική αλυσίδα, με αποτέλεσμα οι οργανισμοί που βρίσκονται στην κορυφή της αλυσίδας να εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις Hg της τάξεως του 1 ppm και άνω. Αντίθετα, οι ανόργανες μορφές του υδραργύρου καθώς και ο στοιχειακός Hg δεν απορροφώνται εύκολα και απομακρύνονται με ευκολία από τους οργανισμούς και έτσι δεν παρουσιάζουν βιοσυσσωρευση. Εντούτοις, οι ενώσεις αυτές παραμένουν το πιο τοξικό είδος υδραργύρου στο νερό [1].

2.3 Ο Υδράργυρος στα ορυκτά καύσιμα

Ο υδράργυρος και οι ενώσεις του αποτελούν φυσικό συστατικό των υδρογονανθράκων γεωλογικής προέλευσης, όπως ο γαιάνθρακας, το φυσικό αέριο και το αργό πετρέλαιο. Η περιεκτικότητα του αργού πετρελαίου σε υδράργυρο διαφέρει σημαντικά ανάλογα με την προέλευσή του. Χαρακτηριστικά, οι ποικιλίες αργού που επεξεργάζονται στις Η.Π.Α περιέχουν από 1 έως 1000 ppb Hg (κατά μάζα), με τη μέση τιμή να είναι κοντά στα 5 ppb [1].

Αν και οι γεωλογικοί μηχανισμοί που εξηγούν την ύπαρξη του Hg στο αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο δεν έχουν διερευνηθεί σε βάθος από την επιστημονική κοινότητα, η πιο πιθανή εξήγηση είναι η απελευθέρωση του υδραργύρου από τον φλοιό της Γης μέσω γεωλογικών δυνάμεων (πίεση και θερμοκρασία) και η μετανάστευσή του ως αέριο στους θύλακες όπου συσσωρεύεται το αργό πετρέλαιο και το φυσικό αέριο [1].

Τα κοιτάσματα με υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου συνήθως έχουν αυξημένη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και μειωμένη περιεκτικότητα σε υδρόθειο και μερκαπτάνες, χωρίς αυτό να σημαίνει απαραίτητα ότι είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο. Η αυξημένη συγκέντρωση του CO₂ οφείλεται στη σταδιακή θερμική διάσπαση των ανθρακικών ορυκτών που βρίσκονται συνήθως σε τέτοιου είδους κοιτάσματα. Από την άλλη, η μειωμένη περιεκτικότητα σε H₂S και μερκαπτάνες οφείλεται στη σταδιακή αντίδρασή τους με τον στοιχειακό υδράργυρο προς παραγωγή β-HgS. Στα λιγότερο όξινα κοιτάσματα, ο στοιχειακός υδράργυρος και οι ενώσεις του βρίσκονται σε όλες τις φάσεις (αέριο, αργό πετρέλαιο, συμπυκνώματα φυσικού αερίου και νερό), ενώ στα όξινα κοιτάσματα ο Hg βρίσκεται σχεδόν εξολοκλήρου στη μορφή β-HgS [2].

Στα ανεκμετάλλευτα κοιτάσματα μπορεί κανείς να υποθέσει ότι η διαλυτότητα του στοιχειακού υδραργύρου στις διάφορες φάσεις είναι αυτή που υποδεικνύει η ισορροπία ατμού-υγρού-υγρού. Κατά την εξόρυξη, ο υδράργυρος αναδύεται στην επιφάνεια μαζί με τους υδρογονάνθρακες και πιθανόν ανακατανέμεται στις διάφορες φάσεις εξαιτίας της μεταβολής της θερμοκρασίας και της πίεσης. Η ψύξη που υφίστανται τα ρευστά καθώς μεταναστεύουν στην επιφάνεια προκαλεί τη συμπύκνωση του Hg⁰ σε μορφή σταγονιδίων, τα οποία στη συνέχεια προσροφώνται σε σωματίδια άμμου, αργίλου και κηρών [2].

Η γνώση της διαλυτότητας του υδραργύρου είναι σημαντική για την κατανόηση της κατανομής του στις διάφορες φάσεις κατά τα στάδια επεξεργασίας των ορυκτών καυσίμων. Ο στοιχειακός υδράργυρος είναι διαλυτός στους υγρούς υδρογονάνθρακες και το νερό. Γενικά, η διαλυτότητα του Hg⁰ στους υδρογονάνθρακες αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία και είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα. Η διαλυτότητα του Hg⁰ είναι μεγαλύτερη στους υδρογονάνθρακες ευθείας αλυσίδας παρά στους διακλαδισμένους ή στις ολεφίνες, ενώ στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες είναι μεγαλύτερη απ' ό,τι στα αλκάνια. Όσον αφορά τους πολικούς διαλύτες που συχνά χρησιμοποιούνται στα στάδια επεξεργασίας του φυσικού αερίου, η σειρά διαλυτότητας του υδραργύρου είναι: αλκοόλες > TEG > MEG

> αμίνες > νερό. Όταν η συγκέντρωση του Hg^0 σε ένα ρευστό υπερβεί τη διαλυτότητά του, τότε αυτός μπορεί να καταβυθιστεί ως υγρός στοιχειακός υδράργυρος [2].

Ο προσδιορισμός των μορφών, στις οποίες μπορεί να βρίσκεται ο υδράργυρος στο πετρέλαιο και το φυσικό αέριο είναι κρίσιμης σημασίας για την ανάπτυξη μεθόδων διαχείρισής του. Η επιστημονική έρευνα στο πεδίο αυτό βρίσκεται σε εξέλιξη, όμως έχουν ήδη προταθεί μερικές μέθοδοι κατηγοριοποίησης των μορφών του Hg στο πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Μια πρώτη απόπειρα έγινε από τους Wilhelm et al., οι οποίοι έκαναν την ακόλουθη διάκριση μορφών υδραργύρου [1]:

1. Διαλυμένος στοιχειακός υδράργυρος (Hg^0): Ο στοιχειακός υδράργυρος έχει διαλυτότητα στους υγρούς υδρογονάνθρακες της τάξης μερικών ppm. Προσροφάται σε μεταλλικές επιφάνειες (π.χ. σωλήνες, δοχεία) και σε αιωρούμενα σωματίδια κηρών, άμμου κ.ά. Λόγω της προσρόφησης, αλλά και των αντιδράσεων στις οποίες λαμβάνει μέρος ο Hg^0 , η μετρούμενη συγκέντρωσή του μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση από το φρεάτιο άντλησης του πετρελαίου ή/και του φυσικού αερίου.
2. Διαλυμένος οργανικός υδράργυρος (RHgR και RHgX , όπου $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ κλπ. και $\text{X} = \text{Cl}$ ή άλλο ανόργανο ανιόν): Ενώσεις αυτού του τύπου είναι ευδιάλυτες στο αργό πετρέλαιο και τα συμπυκνώματα φυσικού αερίου. Όπως και ο Hg^0 , εμφανίζουν προσροφητικές τάσεις, όμως λόγω της διαφοράς στα σημεία ζέσης και τη διαλυτότητα σε σχέση με τον Hg^0 , κατανέμονται διαφορετικά από αυτόν στα διάφορα κλάσματα της απόσταξης. Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται ο διαλυτο-υδράργυρος (π.χ. διμεθυλο-υδράργυρος, διαίθυλο-υδράργυρος) και τα μονομεθυλο-υδραργυρικά αλογονίδια (ή άλλα ανόργανα ιόντα).
3. Ανόργανα άλατα υδραργύρου (Hg^{2+}X ή Hg^{2+}X_2 , όπου $\text{X} =$ ανόργανο ιόν): Τα ανόργανα άλατα του Hg είναι διαλυτά στο αργό πετρέλαιο και τα συμπυκνώματα φυσικού αερίου, όμως κατανέμονται κατά προτίμηση στην υδατική φάση κατά τους πρωταρχικούς διαχωρισμούς. Χαρακτηριστικά, τα χλωρίδια του υδραργύρου είναι περίπου 10 φορές πιο ευδιάλυτα από τον στοιχειακό υδράργυρο σε οργανικούς διαλύτες. Οι ενώσεις αυτής της κατηγορίας μπορεί να βρίσκονται επίσης σε αιώρηση στο πετρέλαιο ή να είναι προσροφημένα σε αιωρούμενα σωματίδια.
4. Συμπλοκοποιημένος υδράργυρος (HgK ή HgK_2 , όπου $\text{K} =$ οργανικό οξύ, πορφυρίνη ή θειόλη): Η ύπαρξη τέτοιων ενώσεων στους παραγόμενους υδρογονάνθρακες δεν είναι πλήρως επιβεβαιωμένη και εξαρτάται κυρίως από τη σύσταση του εκάστοτε ρευστού.
5. Αιωρούμενες ενώσεις υδραργύρου: Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι ενώσεις HgS και HgSe , οι οποίες είναι αδιάλυτες στο νερό και τους υδρογονάνθρακες, αλλά μπορεί να απαντώνται στη μορφή αιωρούμενων στερεών σωματιδίων πολύ μικρού μεγέθους.
6. Αιωρούμενος προσροφημένος υδράργυρος: Σε αυτή την κατηγορία εντάσσονται οι ανόργανες και οργανικές μορφές του Hg, οι οποίες δεν είναι διαλυμένες, αλλά είναι

προσροφημένες σε αδρανή σωματίδια (π.χ. άμμος, κηροί). Συνήθως μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα μέσω φυσικών μεθόδων διαχωρισμού, όπως διήθηση ή φυγοκέντριση.

Μια πιο πρόσφατη κατηγοριοποίηση βασίζεται στη διαλυτότητα ή μη των μορφών του υδραργύρου. Ως διαλυτός χαρακτηρίζεται ο Hg που μπορεί να διέλθει από φίλτρο με αυθαίρετο μέγεθος πόρων (συνήθως 0.2-0.8 μm , ιδανικά 0.45 μm), αλλιώς χαρακτηρίζεται ως αδιάλυτος. Ο τελευταίος καλείται και «σωματιδιακός Hg» και αποτελείται κυρίως από $\beta\text{-HgS}$. Μειονέκτημα αυτής της κατηγοριοποίησης αποτελεί το γεγονός ότι σωματιδιακός Hg με μέγεθος μικρότερο των πόρων του φίλτρου μπορεί να χαρακτηριστεί ως διαλυμένος Hg. Μάλιστα, στο πετρέλαιο υφίστανται ενδείξεις ότι στην πραγματικότητα δεν υπάρχει διαλυμένος Hg, παρά μόνο μικρά σωματίδια $\beta\text{-HgS}$ [2].

Στο φυσικό αέριο, ο υδράργυρος βρίσκεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου σε στοιχειακή μορφή και σε συγκεντρώσεις πολύ μικρότερες από αυτή του κορεσμού, γεγονός που υποδεικνύει την απουσία υγρής υδραργυρικής φάσης στα περισσότερα κοιτάσματα. Στα συμπυκνώματα φυσικού αερίου, η κυρίαρχη μορφή του υδραργύρου είναι πάλι η στοιχειακή (>50% του THg), όμως υπάρχουν και ενώσεις του Hg, όπως ο HgS που βρίσκεται σε αιώρηση, ο HgCl₂ σε διαλυμένη μορφή (10-50% του THg), καθώς και ίχνη (<1% THg) διμέθυλο-υδραργύρου και πιθανόν ίχνη CH₃HgCl [1]. Τέλος, σε διαλύματα αμινών με υψηλό pH, ο υδράργυρος βρίσκεται στη μορφή HgS₂H⁻, ενώ στις στήλες απορρόφησης με γλυκόλες κυριαρχούν μορφές του υδραργύρου του τύπου Hg(SR)₂ [2].

Πρέπει να σημειωθεί ότι η ύπαρξη ενώσεων διαλκυλο-υδραργύρου (RHgR) στους παραγόμενους υδρογονάνθρακες είναι υπό αμφισβήτηση από ένα μέρος της επιστημονικής κοινότητας, λόγω της απουσίας ενώσεων μονοαλκυλο-υδραργύρου από δείγματα αργού πετρελαίου, τα οποία θα αναμενόταν να εντοπίζονται σε παρόμοια αφθονία με τα RHgR. Η ύπαρξη ενώσεων RHgR συνήθως συνάγεται κατά τις αναλυτικές μετρήσεις όταν η ποσότητα του THg δεν ισούται με το άθροισμα των ποσοτήτων των επιμέρους μορφών υδραργύρου που προσδιορίζονται ξεχωριστά. Αν και ενώσεις διαλκυλο-υδραργύρου έχουν μετρηθεί άμεσα σε μερικές περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις είναι πολύ μικρές και μπορούν να αποδοθούν σε αναλυτικά σφάλματα [1].

Κάτι άλλο που πρέπει να επισημανθεί, είναι οι πολυάριθμες πηγές σφάλματος που προκύπτουν κατά τις αναλυτικές μεθόδους προσδιορισμού της ποσότητας του υδραργύρου και των ενώσεών του. Οι μετρήσεις μπορούν να επηρεαστούν από το υλικό των δοχείων μεταφοράς των δειγμάτων (ο Hg ως γνωστόν προσροφάται στις μεταλλικές επιφάνειες), από την παρουσία οξυγόνου, από την καθαρότητα των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων κ.ά. Μάλιστα, οι υψηλές συγκεντρώσεις των ιοντικών μορφών υδραργύρου θα μπορούσαν να αποδοθούν στην δράση οξειδωτικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά τη δειγματοληψία, τη γήρανση των δειγμάτων και την αναλυτική μεθοδολογία [1].

2.4 Αντιδράσεις του Hg στους υδρογονάνθρακες

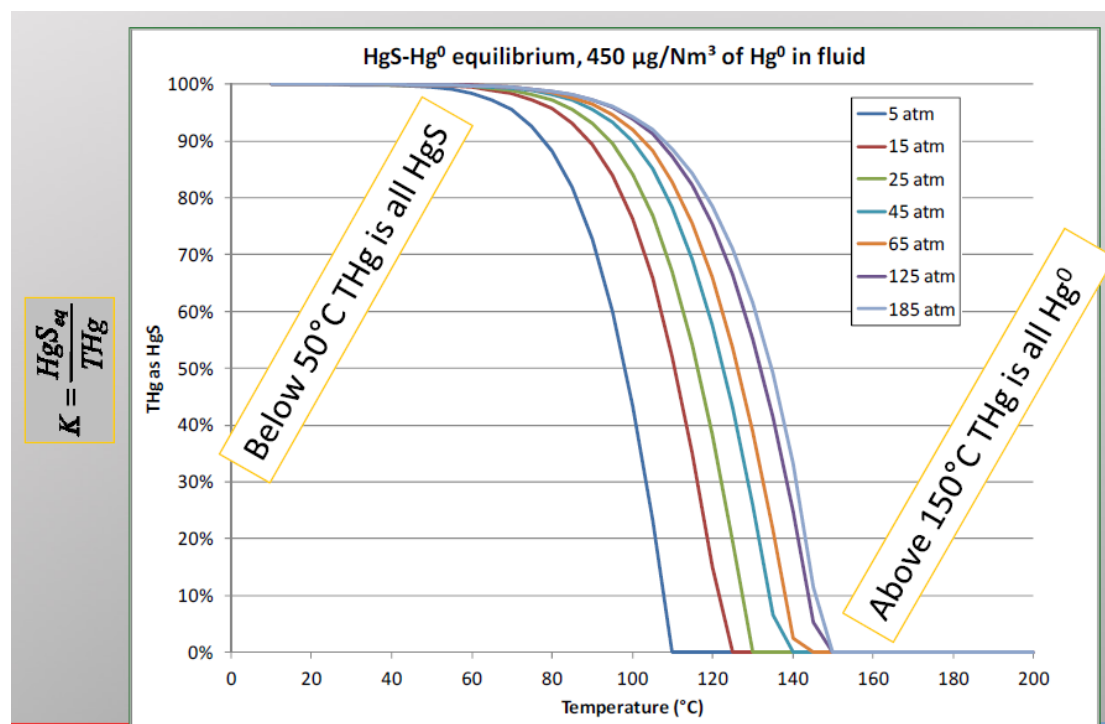
Η επεξεργασία του πετρελαίου και του φυσικού αερίου μπορούν να προκαλέσουν τον μετασχηματισμό του υδραργύρου σε άλλες μορφές. Θεωρητικά, διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας (π.χ. υδρογονοκατεργασία) μπορούν να μετατρέψουν τις ενώσεις του υδραργύρου σε στοιχειακό υδράργυρο. Αντίθετα, δεν υπάρχουν γνωστοί αναγωγικοί μηχανισμοί που να αιτιολογούν την μετατροπή ανόργανων ή οργανικών ενώσεων του υδραργύρου σε Hg^0 [1].

Ο Hg αντιδρά με στοιχειακό θείο ή ενώσεις του προς σχηματισμό στερεού HgS , το οποίο καταβυθίζεται στις δεξαμενές και εναποτίθεται στον εξοπλισμό [1]. Μετά από επισκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας, δεν είναι ξεκάθαρο αν ο υδράργυρος αντιδρά με S ή H_2S προς σχηματισμό HgS . Πάντως, και οι δύο αντιδράσεις έχουν αρνητικό ΔG° , γεγονός που υποδηλώνει πως και οι δύο είναι εφικτές σε περιβαλλοντικές συνθήκες. Εντούτοις, ενώ η ύπαρξη υδρόθειου στο φυσικό αέριο είναι βέβαιη, δεν υφίσταται ξεκάθαρος μηχανισμός που θα δικαιολογούσε την ύπαρξη στοιχειακού θείου. Σημειώνεται ότι στο πρόσφατο άρθρο των Gallup et al. γίνεται λόγος και για αντίδραση του Hg^0 με μερκαπτάνες [2].

Επιπλέον, δεν είναι σαφές ποια μορφή HgS παράγεται από αυτή την αντίδραση. Ο θειούχος υδράργυρος εμφανίζεται στη φύση σε τρεις κρυσταλλικές μορφές: α) $\alpha\text{-HgS}$, γνωστό και ως κινναβαρίτης (cinnabar), το οποίο έχει κόκκινο χρώμα, τριγωνική κρυσταλλική δομή και είναι η πιο διαδεδομένη μορφή, β) $\beta\text{-HgS}$ (metacinnabar), το οποίο έχει μαύρο χρώμα, κυβική κρυσταλλική δομή και σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες, και γ) $\gamma\text{-HgS}$ (hypercinnabar), το οποίο έχει εξαγωνική κρυσταλλική δομή και σχηματίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες [6].

Σε αυτό το ερώτημα απαντούν πρόσφατες δημοσιεύσεις. Σύμφωνα με παρουσίαση της εταιρείας πετρελαιοειδών ConocoPhillips [7] και το άρθρο των Gallup et al. [2], στις συνθήκες επεξεργασίας του Φ.Α. παράγεται η β - μορφή του HgS . Μάλιστα, η εταιρεία έχει αναπτύξει ένα μοντέλο για την πρόβλεψη της χημικής ισορροπίας ανάμεσα στον στοιχειακό υδράργυρο και το $\beta\text{-HgS}$, βασιζόμενη σε πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό, ορίζεται μια μεταβλητή K, η οποία ισούται με τον λόγο της ποσότητας του HgS προς την ποσότητα του ολικού υδραργύρου (THg). Χρησιμοποιώντας τη μεταβλητή αυτή, ο διαλυτός Hg^0 σε κάθε φάση μετατρέπεται σε HgS και γίνεται η παραδοχή ότι παραμένει σε αυτή τη φάση. Επίσης γίνεται η παραδοχή ότι η διαλυτότητα του HgS στην υγρή υδρογονανθρακική και την υδατική φάση είναι ίδια με αυτή του Hg^0 [7].

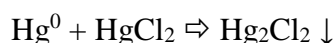
Η μεταβλητή K είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της συγκέντρωσης του στοιχειακού υδραργύρου. Στην παρουσίαση της εταιρείας περιλαμβάνεται ένα διάγραμμα της μεταβλητής K που περιέχει ισοβαρείς καμπύλες και δείχνει την εξάρτησή της από τη θερμοκρασία για δεδομένη συγκέντρωση Hg^0 . Το διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1 και από αυτό συνάγεται το συμπέρασμα ότι σε θερμοκρασίες κάτω των 50°C όλος ο υδράργυρος είναι υπό μορφή HgS , ενώ πάνω από τους 150°C όλος ο υδράργυρος βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή [7].



Σχήμα 2.1: Χημική ισορροπία ανάμεσα στον Hg⁰ και τον HgS [7]

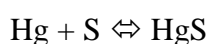
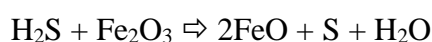
Η αναφορά που γίνεται στο άρθρο των Gallup et al. για ύπαρξη μορφών του υδραργύρου του τύπου HgS₂H⁻ και Hg(SR)₂ σε διαλύματα αμινών με υψηλό pH και γλυκόλες αιτιολογείται σύμφωνα με τους συγγραφείς από την αντίδραση οξειδωτικών ουσιών που βρίσκονται σε ίχνη στο φυσικό αέριο με το υδρόθειο, τις μερκαπτάνες ή άλλα συστατικά. Ανάλογα με τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αναγέννηση των απορροφητικών μέσων, οι ενώσεις αυτές ενδέχεται να διασπώνται. Οι ενώσεις αυτές μπορούν επίσης να συνεχίσουν να αντιδρούν προς παραγωγή ιλύος («λάσπη») πλούσιας σε υδράργυρο, της τάξης των εκατοντάδων ppm. Ο Hg στις λάσπες αυτές είναι κυρίως της μορφής β-HgS [2].

Επίσης, έχει αποδειχτεί ότι ο στοιχειακός υδράργυρος αντιδρά με το HgCl₂ προς σχηματισμό Hg₂Cl₂, το οποίο είναι αδιάλυτο στους υδρογονάνθρακες και καταβυθίζεται, σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση αυτή μετρήθηκε ότι έχει χρόνο ημιζωής 10 ημέρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [8].

Τέλος, ο ακόλουθος μηχανισμός έχει προταθεί για την προσρόφιση του υδραργύρου σε σωλήνες από χάλυβα [9]:



2.5 Επικινδυνότητα του Υδραργύρου

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο υδράργυρος είναι τοξικός για τους οργανισμούς και χαρακτηρίζεται από τον EPA ως νευροτοξίνη. Η ιδιότητα αυτή τον καθιστά πηγή κινδύνου για την υγεία των εργαζομένων σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας πετρελαίου και φυσικού αερίου, αλλά και για τον γενικό πληθυσμό, μέσω της απελευθέρωσής του στο περιβάλλον κατά τα στάδια επεξεργασίας. Οι επιδράσεις του στην υγεία εξαρτώνται από τη μορφή του υδραργύρου, την ποσότητα, την ηλικία και υγεία του ατόμου, την οδό εισόδου στον οργανισμό (π.χ. αναπνοή, κατάποση, δερματική επαφή) κλπ. Η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις αερίου Hg προκαλεί βλάβες στο νευρικό, πεπτικό, αναπνευστικό και ρινικό σύστημα και συμπτώματα, όπως βήχας, δυσκολία στην αναπνοή, πόνος στο στήθος, φλεγμονή στους πνεύμονες κ.ά. Τα συμπτώματα αυτά εμφανίζονται και σε άτομα που εκτίθενται στο εργασιακό περιβάλλον σε 1-44 mg/m³ αερίου Hg για 4 έως 8 ώρες. Τα συμπτώματα λόγω μακροχρόνιας έκθεσης σε υδράργυρο ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις αφορούν κυρίως σε βλάβες στο νευρικό σύστημα που εκδηλώνονται ως έλλειψη μυϊκού συντονισμού, απώλεια μνήμης, τρεμάμενα άκρα κλπ. [10].

Επιπλέον, ο υδράργυρος έχει καταστρεπτική επίδραση στον εξοπλισμό και τους καταλύτες. Εξαιτίας της ικανότητάς του να σχηματίζει αμαλγάματα με άλλα μέταλλα (Al, Cu, Zn, Ni κ.ά.), προκαλεί διάβρωση στον εξοπλισμό είτε γιατί τα αμαλγάματα είναι πιο εύθραυστα από το καθαρό μέταλλο είτε γιατί, όπως στην περίπτωση του αλουμινίου, το αμάλγαμα αντιδρά με το νερό προς σχηματισμό οξειδίου του μετάλλου και ελεύθερου Hg, με αποτέλεσμα να επαναλαμβάνεται η διαδικασία της διάβρωσης μέχρι όλο το Al να οξειδωθεί [10].

Συνήθως, οι μονάδες επεξεργασίας φυσικού αερίου διαθέτουν εναλλάκτες από αλουμίνιο που λειτουργούν σε κρυογονικές συνθήκες για την υγροποίηση του κλάσματος C2-C5 του φυσικού αερίου. Το 1973 στην περιοχή Skikda της Αλγερίας, η διάβρωση ενός τέτοιου εναλλάκτη από υδράργυρο οδήγησε σε έκρηξη, ενώ το 2004 στην περιοχή Moomba της Αυστραλίας σημειώθηκε επίσης έκρηξη λόγω διάβρωσης ενός στομίου από Hg [10]. Έτσι, γίνεται σαφές πως η σωστή διαχείριση του υδραργύρου κατά την επεξεργασία του πετρελαίου και του φυσικού αερίου είναι κρίσιμης σημασίας.

3. Δεδομένα διαλυτότητας του Hg

3.1 Δημιουργία βάσης δεδομένων

Προκειμένου να καταστεί δυνατή η μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του υδραργύρου σε συστήματα υδρογονανθράκων, απαιτούνται πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας του υδραργύρου στα συστήματα αυτά. Για τον σκοπό αυτό, μετά από αναζήτηση στη βιβλιογραφία αναπτύχθηκε η βάση δεδομένων που παρουσιάζεται αναλυτικά στο Παράρτημα Α. Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1 και αφορούν στο γραμμομοριακό κλάσμα του Hg σε κάθε δυαδικό μείγμα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης.

Πίνακας 3.1: Διαθέσιμα δεδομένα διαλυτότητας του υδραργύρου σε δυαδικά μείγματα

Πηγή	Διαλύτης	T [K]	P [atm] (*)	Αρ. πειρ. σημείων	Τύπος ισορροπίας (**)
Kuntz et al. [11]	n.C6	298.15-336.15	1	3	LLE
	cy-C6	298.15	1	1	LLE
	toluene	298.15	1	1	LLE
	benzene	298.15	1	1	LLE
Miedaner et al. [12]	n.C8	383.15-473.15	1	3	LLE
	n.C12	383.15-498.15	1	5	LLE
	toluene	393.15-473.15	1	4	LLE
IUPAC [13]	C3	457.15-529.15	9.8-32.5	8	LLE
	n.C4	457.15-529.15	9.6-30.6	9	LLE
	n.C5	278.15-313.15	1	7	LLE
	n.C6	273.15-338.15	1	15	LLE
	n.C7	273.15-313.15	1	12	LLE
	n.C8	273.15-313.15	1	13	LLE
	n.C10	273.15-318.15	1	9	LLE
	2.2-dm-C4	273.15-308.15	1	7	LLE
	cy-C6	288.15-313.15	1	9	LLE
	H ₂ O	273.15-773.15	1-987	72	LLE
benzene	288.15-308.15	1	8	LLE	

Πίνακας 3.1 (συνέχεια)

Πηγή	Διαλύτης	T [K]	P [atm] (*)	Αρ. περ. σημείων	Τύπος ισορροπίας (**)
IUPAC [13]	o-xylene	273.15-308.15	1	5	LLE
	toluene	273.15-308.15	1	15	LLE
	2,2,4-tm-C5	273.15-308.15	1	9	LLE
	m-cy-C6	273.15-308.15	1	6	LLE
	cis-1.2-dm-cy-C6	289.15-308.15	1	5	LLE
	cis-1.4-dm-cy-C6	288.15-308.15	1	5	LLE
	trans-1.2-dm-cy-C6	288.15-308.15	1	5	LLE
	trans-1.4-dm-cy-C6	288.15-308.15	1	5	LLE
	isopropylbenzene	273.15-308.15	1	5	LLE
	t-butylbenzene	273.15-313.15	1	6	LLE
	3-m-C5	298.15	1	1	LLE
	2,3-dm-C4	298.15	1	1	LLE
GPA [14]	i-C4	263.15-278.15	1.09-1.875	5	VLE
	CH4	253.15-293.15	27.58-68.95	27	VLE
	C3	273.15-293.15	4.76-8.34	5	VLE
	CO ₂	273.15-293.15	34.82-57.3	5	VLE
	n.C5	258.15-293.15	17.86-22.41	8	LLE
GPA [15]	MEG	263.15-283.15	1	4	LLE
	H ₂ O	273.15-283.15	1	3	LLE
	MeOH	273.15-303.15	1	4	LLE
Wiltec [16]	CH4	248.15-293.15	27.58-68.95	19	VLE
	C2H6	273.15-293.15	23.92-37.65	5	VLE
	C3	273.15-293.15	4.76-8.34	5	VLE
	CO ₂	273.15-293.15	34.82-57.30	5	VLE
	N ₂	273.15	6.85-69.29	6	VLE
Marsh et al. [17]	CH4	173.2	27.6	1	LLE
	C3	177.15-343.15	1-20.7	6	LLE
	n.C5	233.15-383.15	1-20.7	6	LLE
	n.C8	233.15-413.15	1-20.7	6	LLE
	toluene	233.15-419.15	1-20.7	7	LLE

(*) Όταν δεν αναφέρεται στην πηγή, η πίεση των μετρήσεων θεωρείται ίση με την ατμοσφαιρική.

(**)LLE = Ισορροπία Υγρού-Υγρού, VLE = Ισορροπία Ατμού-Υγρού

Επιπλέον, στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται κάποιες συσχετίσεις που ανέπτυξαν οι Bloom και Gallup για τη διαλυτότητα του Hg σε διάφορες ενώσεις [18]. Οι σχέσεις αυτές προέκυψαν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα για θερμοκρασίες από -65°C έως +65°C και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ψευδο-πειραματικών δεδομένων. Με N συμβολίζεται ο αριθμός των πειραματικών σημείων στα οποία προσαρμόστηκαν οι συσχετίσεις και R² ο συντελεστής προσδιορισμού. Επίσης, οι συγγραφείς δίνουν τη διαλυτότητα του υδραργύρου που υπολογίζεται με τις σχέσεις αυτές σε θερμοκρασία 25°C ώστε να μπορεί να γίνει μια γρήγορη σύγκριση ανάμεσα στη διαλυτική ικανότητα της κάθε ένωσης.

[Hg°] at 25°C	solvent	Hg° solubility	N	R ²
2,206	<i>n</i> -pentane	396·e ^{0.0687·T}	14	0.997
2,139	<i>n</i> -hexane	433·e ^{0.0639·T}	10	0.999
1,988	<i>n</i> -octane	437·e ^{0.0606·T}	18	0.988
1,884	<i>n</i> -dodecane	404·e ^{0.0616·T}	44	0.985
1,313	<i>iso</i> -octane	251·e ^{0.0662·T}	18	0.992
1,840	all alkanes	357·e^{0.0656·T}	221	0.964
2,718	benzene	684·e ^{0.0552·T}	12	0.964
2,762	toluene	640·e ^{0.0585·T}	23	0.987
2,778	ethylbenzene	722·e ^{0.0539·T}	8	0.993
2,640	<i>o</i> -xylene	598·e ^{0.0594·T}	12	0.989
2,708	all aromatics	673·e^{0.0557·T}	65	0.960
1,417	methylene chloride	406·e ^{0.0500·T}	14	0.996
640	methanol	156·e ^{0.0565·T}	14	0.979
52.1	water	17.0·e ^{0.0448·T}	13	0.979

Σχήμα 3.1: Συσχετίσεις διαλυτότητας (ng/g) Hg σε διάφορες ενώσεις (T σε °C) [18]

Κύρια πηγή πειραματικών δεδομένων διαλυτότητας του υδραργύρου αποτελεί το βιβλίο της IUPAC [13]. Τα δεδομένα που βρίσκονται στο βιβλίο αυτό αποτελούν συλλογή αποτελεσμάτων από πειράματα ισορροπίας υγρού-υγρού (Liquid-Liquid Equilibrium, LLE) από διάφορους ερευνητές. Αναλύοντας τα αποτελέσματα, οι συντάκτες της IUPAC υπολόγισαν νέες εξομαλυμένες τιμές για τη διαλυτότητα του υδραργύρου στις διάφορες ενώσεις, οι οποίες και χαρακτηρίζονται ως προτεινόμενες από την IUPAC. Παρά την παλαιότητά της, η συγκεκριμένη πηγή παρέχει δεδομένα για μεγάλο πλήθος διαλυτών σε ικανοποιητικό θερμοκρασιακό εύρος. Να σημειωθεί ότι η πίεση στην οποία διεξήχθησαν οι μετρήσεις δεν αναγράφεται και έτσι θεωρείται ότι ήταν ίση με την ατμοσφαιρική.

Τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο άρθρο των Kuntz et al. [11] είναι αρκετά παλαιά και λίγα σε αριθμό, παρόλα αυτά εντάχθηκαν και αυτά στη βάση δεδομένων. Νεότερες πηγές δεδομένων διαλυτότητας του Hg αποτελούν τα άρθρα των Miedaner et al. [12] και Marsh et al. [17], τα οποία έχουν μεν μεγαλύτερο

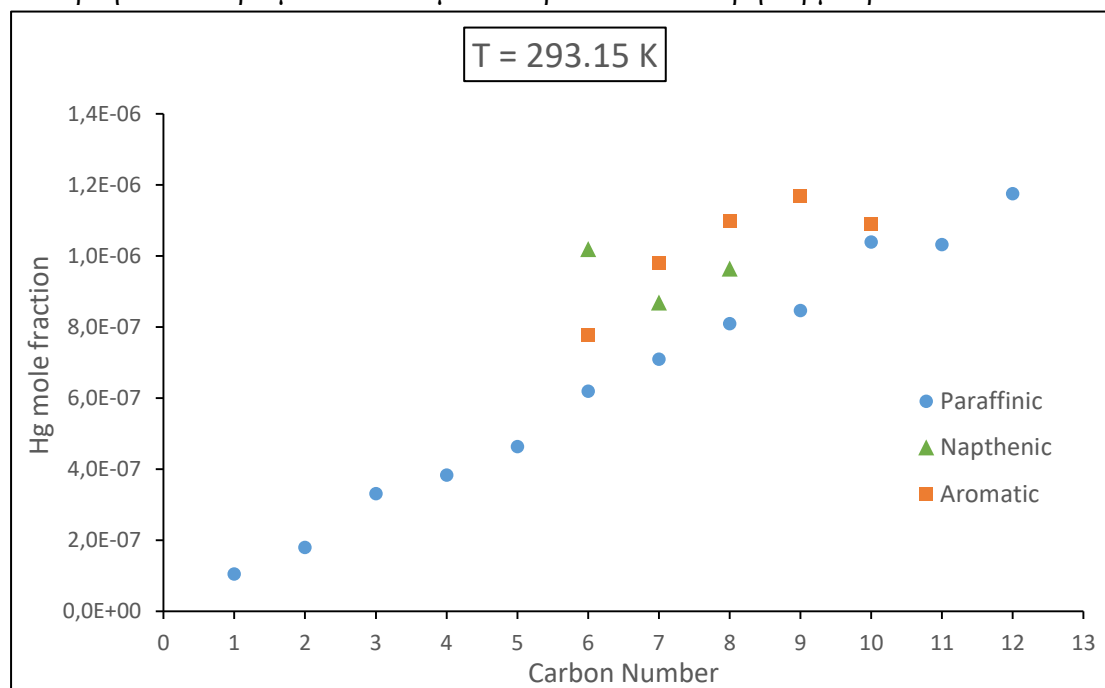
θερμοκρασιακό εύρος από αυτά της IUPAC, όμως παρουσιάζουν μικρό αριθμό πειραματικών σημείων.

Όσον αφορά τα πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας του Hg σε αέρια όπως μεθάνιο, αιθάνιο, CO₂, N₂ και πολικούς διαλύτες (MeOH, MEG), αυτά είναι διαθέσιμα μόνο στις αναφορές της Wiltec και της GPA [14-16], οι οποίες όμως είναι εμπιστευτικές. Τα δεδομένα διαλυτότητας του υδραργύρου σε αυτές τις ενώσεις είναι κρίσιμης σημασίας για την ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης της συμπεριφοράς του Hg στο φυσικό αέριο.

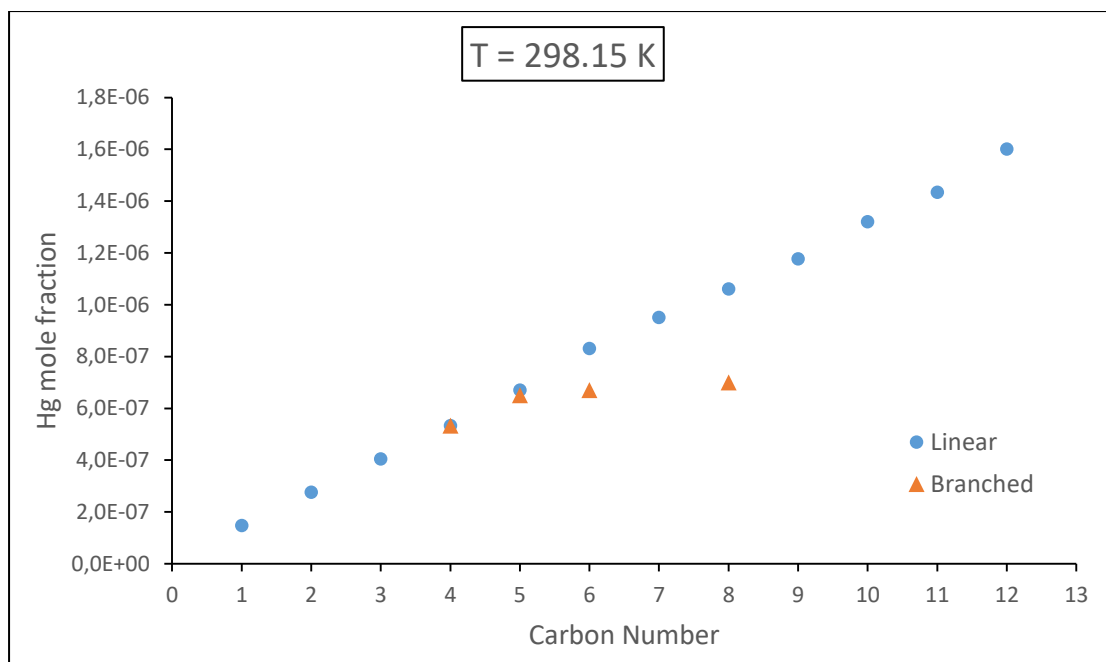
3.2 Αξιολόγηση της διαλυτότητας του Hg

Μετά τη δημιουργία της βάσης δεδομένων διαλυτότητας του Hg, γίνεται μια αξιολόγηση των δεδομένων διαλυτότητας με στόχο την εξαγωγή κάποιων πρώτων συμπερασμάτων σχετικά με την αναμενόμενη συμπεριφορά του υδραργύρου σε συστήματα φυσικού αερίου. Ως βάση αναφοράς επιλέγονται τα εξομαλυσμένα πειραματικά σημεία που προτείνονται από την IUPAC και τα δεδομένα που παρουσιάζονται στις αναφορές από την Wiltec και την GPA. Για τα n.C9, n.C11 και n.C12 δεν υπάρχουν δεδομένα στις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν και γι' αυτό χρησιμοποιήθηκαν οι συσχετίσεις των Bloom και Gallup [18].

Στο Παράρτημα Α παρουσιάζονται τα δεδομένα διαλυτότητας του Hg που συγκεντρώθηκαν στη βάση δεδομένων. Παρατηρείται ότι η διαλυτότητα του υδραργύρου στις διάφορες ενώσεις κυμαίνεται από μερικά ppb σε μερικά ppm (κατά mol) και αυξάνεται εκθετικά με τη θερμοκρασία. Στα Σχήματα 3.2 και 3.3 παρουσιάζεται η διαλυτότητα του Hg σε διάφορους τύπους υδρογονανθράκων συναρτήσει του αριθμού των ατόμων άνθρακα σε σταθερή θερμοκρασία.



Σχήμα 3.2: Σύγκριση της διαλυτότητας του Hg σε παραφινικούς, ναφθενικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα σε θερμοκρασία 293.15K.



Σχήμα 3.3: Σύγκριση της διαλυτότητας του Hg σε γραμμικά και διακλαδισμένα αλκάνια συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα σε θερμοκρασία 298.15K.

Παρατηρείται ότι, κατά κανόνα, οι υδρογονάνθρακες με περισσότερα άτομα άνθρακα διαλύουν μεγαλύτερη ποσότητα υδραργύρου. Αυτή η τάση είναι ξεκάθαρη για τα αλκάνια, όμως απαιτούνται περισσότερα δεδομένα για τη διαλυτότητα του Hg σε ναφθενικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, ώστε να προκύψει ασφαλές συμπέρασμα. Επίσης, η διαλυτότητα του Hg αυξάνεται με την ακόλουθη σειρά, *ceteris paribus*: διακλαδισμένα αλκάνια < κανονικά αλκάνια < ναφθενικά < αρωματικά.

4. Θερμοδυναμικά Μοντέλα

Επόμενο βήμα μετά τη δημιουργία της βάσης δεδομένων διαλυτότητας του υδραργύρου είναι η θερμοδυναμική μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του σε συστήματα υδρογονανθράκων, συμπιεσμένων αερίων και νερού. Στην παρούσα εργασία γίνεται αξιολόγηση των μοντέλων SRK-Twu, Peng-Robinson και UMR-PRU αναφορικά με την ικανότητα πρόβλεψης της διαλυτότητας του Hg στα διάφορα συστήματα. Σε όσα συστήματα τα αποτελέσματα δεν κρίνονται ικανοποιητικά, γίνεται επανεκτίμηση των παραμέτρων των θερμοδυναμικών μοντέλων. Για όλα τα μοντέλα εκτός της Peng-Robinson χρησιμοποιούνται οι ακόλουθες κρίσιμες ιδιότητες του Hg, για λόγους που θα αναλυθούν παρακάτω [19]:

Πίνακας 4.1: Κρίσιμη θερμοκρασία, πίεση και ακεντρικός παράγοντας του Hg [19]

T_c [K]	1735.15
P_c [bar]	1608
ω [-]	-0.1645

4.1 Η καταστατική εξίσωση SRK-Twu

Η καταστατική εξίσωση SRK-Twu αποτελεί μια τροποποίηση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης Soave-Redlich-Kwong (SRK) [20]. Η διαφορά έγκειται στη χρήση της σχέσης που προτάθηκε από τους Twu et al. [21] για τον υπολογισμό του ελκτικού παράγοντα (a), αντί για την σχέση που πρότεινε ο Soave. Η σχέση του Twu για τον υπολογισμό του a είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας και περιλαμβάνει 3 παραμέτρους (L , M , N), οι οποίες είναι μοναδικές για κάθε συστατικό και υπολογίζονται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών των καθαρών συστατικών. Η εισαγωγή αυτής της διαφορετικής σχέσης για το a οδηγεί σε καλύτερη πρόβλεψη της τάσης ατμών και κατ' επέκταση της σύστασης της αέριας φάσης. Το μοντέλο SRK-Twu περιγράφεται από την εξίσωση:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} \quad (4.1)$$

Όπου οι παράμετροι a και b των καθαρών συστατικών υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$a = a_c a \quad (4.2)$$

$$a_c = 0.42747 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (4.3)$$

$$a = T_r^{N(M-1)} \exp[L(1 - T_r^{NM})] \quad (4.4)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4.5)$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.6)$$

Οι κανόνες ανάμειξης που χρησιμοποιούνται είναι οι van der Waals Ενός Ρευστού (van der Waals One-Fluid):

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (4.7)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (4.8)$$

Όπου:

v: γραμμομοριακός όγκος

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

T, P: θερμοκρασία και πίεση

T_c, P_c: κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση

L, M, N: παράμετροι Twu

k_{ij}: συντελεστής αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα συστατικά i και j

Οι παράμετροι L, M, N για τον Hg που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία έχουν υπολογιστεί σε παλαιότερη διπλωματική εργασία έπειτα από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα της τάσης ατμών του υδραργύρου στο θερμοκρασιακό διάστημα 238.15-1508.15K [22] και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2. Για όλα τα υπόλοιπα συστατικά, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι Twu που παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

Πίνακας 4.2: Παράμετροι Twu για τον Hg [22]

L	0.09245
M	0.9784
N	2.244

Επίσης, σε παλαιότερη εργασία έχουν υπολογιστεί οι συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij} του υδραργύρου με άλλες ενώσεις για την SRK-Twu με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας του Hg και παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Για όσους υδρογονάνθρακες δεν υπήρχαν πειραματικά δεδομένα, αναπτύχθηκαν γενικευμένες

συσχετίσεις για τα k_{ij} συναρτήσει του σημείου βρασμού που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 [22].

Πίνακας 4.3: Συντελεστές αλληλεπίδρασης του Hg για την SRK-Twu [22]

Σύστημα	k_{ij}
Hg-CH ₄	4.33E-02
Hg-C ₂ H ₆	4.14E-02
Hg-C ₃	5.95E-02
Hg-n.C ₅	5.21E-02
Hg-n.C ₆	2.49E-02
Hg-n.C ₇	3.38E-03
Hg-n.C ₈	-1.86E-02
Hg-n.C ₁₀	-5.44E-02
Hg-2.2-dm-C ₄	4.34E-02
Hg-2.2.4-tm-C ₅	3.11E-02
Hg-cy-C ₆	4.83E-02
Hg-toluene	7.05E-02
Hg-m-cy-C ₆	2.91E-02
Hg-benzene	1.18E-01
Hg-o-xylene	5.64E-02
Hg-cis-1.2-dm-cy-C ₆	-1.68E-02
Hg-cis-1.4-dm-cy-C ₆	-1.42E-02
Hg-trans-1.4-dm-cy-C ₆	-5.61E-03
Hg-trans-1.2-dm-cy-C ₆	-3.02E-03
Hg-CO ₂	3.36E-01
Hg-N ₂	2.07E-01
Hg-H ₂ O	0.00254*T [K] - 0.11382

Πίνακας 4.4: Γενικευμένες συσχετίσεις των k_{ij} συναρτήσει του σημείου ζέσης (T_b σε °C) για την SRK-Twu [22]

Τύπος υδρογονανθράκων		
Παραφινικοί	Ναφθενικοί	Αρωματικοί
-0.0008* T_b +0.0788	-0.0012* T_b +0.1476	-0.0011* T_b +0.1975

4.2 Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR) αναπτύχθηκε το 1976 από τους ομώνυμους ερευνητές με έμφαση στα συστήματα φυσικού αερίου [23]. Η απόδοσή της είναι παραπλήσια με της SRK, με τη διαφορά ότι η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα κοντά στο κρίσιμο σημείο. Οι Peng και Robinson διατήρησαν την εξάρτηση του ελκτικού όρου (a) από τη θερμοκρασία και τον ακεντρικό παράγοντα (ω) που πρότεινε ο Soave (με διαφορετικούς όμως συντελεστές) και άλλαξαν τον παρονομαστή του ελκτικού όρου. Το μοντέλο περιγράφεται από την εξίσωση:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (4.9)$$

Όπου οι παράμετροι a και b των καθαρών συστατικών υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\alpha = a_c a \quad (4.10)$$

$$a_c = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (4.11)$$

$$a = (1 + m(1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (4.12)$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (4.13)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4.14)$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (4.15)$$

Όπου:

v : γραμμομοριακός όγκος

R : παγκόσμια σταθερά των αερίων

T, P : θερμοκρασία και πίεση

T_c, P_c : κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση

ω : ακεντρικός παράγοντας

Οι κανόνες ανάμειξης που χρησιμοποιούνται είναι οι van der Waals Ενός Ρευστού (van der Waals One-Fluid) που παρουσιάστηκαν στις σχέσεις 4.7 – 4.8 .

Για την ικανοποιητική απόδοση του μοντέλου σε συστήματα όπου συμμετέχει ο υδράργυρος, έχει προταθεί η χρήση μιας τροποποιημένης εκδοχής της PR, η οποία ομοίως με την SRK-Twu χρησιμοποιεί μια εναλλακτική σχέση για τον ελκτικό όρο (a) που προτάθηκε από τους Mathias-Coreman [24], με στόχο και πάλι την βελτίωση της πρόβλεψης της τάσης ατμών. Η σχέση για το a που πρότειναν οι Mathias και Coreman είναι η ακόλουθη:

$$a = [1 + c_1(1 - T_r^{0.5}) + c_2(1 - T_r^{0.5})^2 + c_3(1 - T_r^{0.5})^3]^2 \quad (4.16)$$

Ως c_1, c_2, c_3 συμβολίζονται οι παράμετροι Mathias-Coreman, οι οποίες είναι μοναδικές για κάθε συστατικό και υπολογίζονται με προσαρμογή σε δεδομένα τάσης ατμών των

καθαρών συστατικών. Έτσι, όταν χρησιμοποιείται αυτή η έκφραση για το α , το μοντέλο αποκαλείται συχνά PR-MC.

Σε παλαιότερη διπλωματική εργασία υπολογίστηκαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα παράμετροι Mathias-Coreman για τον υδράργυρο στο θερμοκρασιακό διάστημα 238.15-1508.15K, καθώς και συντελεστές αλληλεπίδρασης του Hg με άλλες ενώσεις για το μοντέλο PR-MC που παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.5-4.7 [22]. Για όλα τα υπόλοιπα συστατικά, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι Mathias-Coreman που παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

Πίνακας 4.5: Παράμετροι Mathias-Coreman για τον Hg [22]

C1	0.1491
C2	-0.1652
C3	0.1447

Πίνακας 4.6: Συντελεστές αλληλεπίδρασης του Hg για την PR-MC [22]

Σύστημα	k_{ij}
Hg-CH ₄	8.23E-02
Hg-C ₂ H ₆	4.53E-02
Hg-C ₃	5.54E-02
Hg-n.C ₅	3.99E-02
Hg-n.C ₆	1.13E-02
Hg-n.C ₇	-1.12E-02
Hg-n.C ₈	-3.42E-02
Hg-n.C ₁₀	-7.32E-02
Hg-2.2-dm-C ₄	2.97E-02
Hg-2.2.4-tm-C ₅	1.41E-02
Hg-cy-C ₆	3.69E-02
Hg-toluene	5.86E-02
Hg-m-cy-C ₆	1.65E-02
Hg-benzene	1.08E-01
Hg-o-xylene	4.43E-02
Hg-cis-1.2-dm-cy-C ₆	-3.18E-02
Hg-cis-1.4-dm-cy-C ₆	-3.77E-02
Hg-trans-1.4-dm-cy-C ₆	-2.72E-02
Hg-trans-1.2-dm-cy-C ₆	-2.23E-03
Hg-CO ₂	3.52E-01
Hg-N ₂	2.89E-01
Hg-H ₂ O	0.00246*T [K] - 0.09719

Πίνακας 4.7: Γενικευμένες συσχετίσεις των k_{ij} συναρτήσεων του σημείου ζέσης (T_b σε °C) για την PR-MC [22]

Τύπος υδρογονανθράκων		
Παραφινικοί	Ναφθενικοί	Αρωματικοί
$-0.0008 * T_b + 0.0686$	$-0.0009 * T_b + 0.1100$	$-0.0011 * T_b + 0.1889$

Εντούτοις, για το μοντέλο PR-MC συχνά δεν υπάρχει η δυνατότητα να εισαχθεί σε προγράμματα προσομοίωσης διεργασιών (π.χ. HYSYS). Για να παρακαμφθεί το πρόβλημα αυτό, στην παρούσα εργασία έγινε προσαρμογή του ακεντρικού παράγοντα του υδραργύρου σε δεδομένα της τάσης ατμών του καθαρού Hg. Έτσι, καθίσταται εφικτή η χρήση της κλασσικής PR με την έκφραση του Soave για τον ελκτικό παράγοντα σε συνδυασμό με τους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης που αναπτύχθηκαν για την PR-MC.

Για την παραγωγή ψευδο-πειραματικών δεδομένων της τάσης ατμών του καθαρού Hg χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του DIPPR [19]. Ο ακεντρικός παράγοντας που προέκυψε από την προσαρμογή, καθώς και η μέση και η μέγιστη απόλυτη σχετική απόκλιση μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών τιμών των τάσεων ατμών του υδραργύρου παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.8. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Γ.

Πίνακας 4.8: Αποτελέσματα προσαρμογής του ακεντρικού παράγοντα του Hg σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών

ω (-)	-0.17105
Avg ΔP^* (%)	3.0
Max ΔP (%)	4.0

(*) $\Delta P \% = (|P_{exp} - P_{calc.}|) / P_{exp}$, όπου P η τάση ατμών του Hg σε bar.

4.3 Το μοντέλο UMR-PRU

Το μοντέλο UMR-PRU αναπτύχθηκε από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ και ανήκει στην κατηγορία των EoS/ G^E μοντέλων. Τα μοντέλα αυτά συνδυάζουν μια καταστατική εξίσωση με ένα μοντέλο υπολογισμού για τον συντελεστή ενεργότητας μέσω ενός κατάλληλου κανόνα ανάμειξης. Έτσι, η χρήση των καταστατικών εξισώσεων μπορεί να επεκταθεί π.χ. σε πολικά μείγματα ή σε μείγματα για τα οποία δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

Στην προκειμένη περίπτωση, το μοντέλο UMR-PRU συνδυάζει με τη βοήθεια του γενικού κανόνα ανάμειξης (Universal Mixing Rule) την κυβική καταστατική εξίσωση PR-MC, με ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων τύπου UNIFAC, το οποίο χρησιμοποιεί θερμοκρασιακά εξαρτημένους συντελεστές αλληλεπίδρασης [25, 26]. Οι εξισώσεις που περιγράφουν την PR-MC παρουσιάστηκαν στις σχέσεις 4.9–4.11 και 4.14-4.16. Ο γενικός κανόνας ανάμειξης περιγράφεται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (4.17)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (4.18)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{0.5} + b_j^{0.5}}{2} \right)^2 \quad (4.19)$$

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) \quad (4.20)$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i \ln \left(\frac{\Gamma_k}{\Gamma_k^i} \right) \quad (4.21)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (4.22)$$

Για το συστατικό i :

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (4.23)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (4.24)$$

Για την ομάδα UNIFAC m :

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (4.25)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (4.26)$$

$$\Psi_{nm} = \exp \left[- \frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 298.15) + C_{nm}(T - 298.15)^2}{T} \right] \quad (4.27)$$

Όπου:

A: παράμετρος ίση με -0.53 για την PR

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

T: θερμοκρασία

v : γραμμομοριακός όγκος

r_i : σχετικός όγκος van der Waals του συστατικού i

q_i : σχετική επιφάνεια van der Waals του συστατικού i

ϕ_i : κλάσμα όγκου του συστατικού i

θ_i : κλάσμα επιφάνειας του συστατικού i

Q_k : σχετική επιφάνεια van der Waals της υπο-ομάδας k

x : γραμμομοριακό κλάσμα

X_m : γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m

$G_{AC}^{E,SG}$, $G_{AC}^{E,res}$: όροι Staverman-Guggenheim για τον συνδυαστικό και τον υπολειμματικό όρο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E) αντίστοιχα

Γ_k : υπολειμματικός συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε διάλυμα

A_{nm} , B_{nm} , C_{nm} : συντελεστές αλληλεπίδρασης της UNIFAC ανάμεσα στις ομάδες n και m (προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα)

Για την επέκταση του μοντέλου σε συστήματα που περιέχουν υδράργυρο, ο Hg θεωρείται ως ξεχωριστή ομάδα UNIFAC. Σε παλαιότερη εργασία, υπολογίστηκαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας οι συντελεστές αλληλεπίδρασης της UNIFAC που παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.9. Οι παράμετροι r και q που χρησιμοποιήθηκαν για τον υδράργυρο ήταν ίσες με 10.598 και 8.739 αντίστοιχα [22].

Πίνακας 4.9: Συντελεστές αλληλεπίδρασης UNIFAC για τον Hg [22]

i	j	A_{ij} [K]	B_{ij} [-]	C_{ij} [K ⁻¹]	A_{ji} [K]	B_{ji} [-]	C_{ji} [K ⁻¹]
ACH	Hg	166.2	-0.9890	0	2000	0	0
ACCH ₃	Hg	162.8	-1.0420	0	2000	0	0
CH ₂	Hg	192.8	-0.8894	0	2000	0	0
cy-CH ₂	Hg	172.6	-0.8179	0	2000	0	0
CH ₄	Hg	252.3	-2.4000	0	505.0	8.270	0
N ₂	Hg	320.7	0	0	551.9	0	0

4.4 Αποτελέσματα

Στην παρούσα εργασία, για την πρόβλεψη της διαλυτότητας του Hg στην υγρή φάση έγιναν υπολογισμοί flash, ενώ για την αέρια έγιναν υπολογισμοί πίεσης σημείου φυσαλίδας (Bubble Point Pressure, B.P.P). Για όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι που αναφέρονται παραπάνω. Ως βάση αναφοράς επιλέχθηκαν τα εξομαλυσμένα πειραματικά σημεία που προτείνονται από την IUPAC και τα δεδομένα που παρουσιάζονται στις αναφορές της Wiltec και της GPA.

Τα αποτελέσματα παλαιότερων διπλωματικών εργασιών για το UMR-PRU επαληθεύτηκαν στην παρούσα εργασία, με εξαίρεση αυτά που αφορούσαν στα δυαδικά μείγματα του υδραργύρου με το αιθάνιο, το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Για τα συστήματα αυτά υπολογίστηκαν νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης UNIFAC με προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας του Hg. Η αντικειμενική συνάρτηση που ελαχιστοποιήθηκε κατά την προσαρμογή ήταν η ακόλουθη:

$$F = \sum |\ln(\gamma_{exp}^{Hg}) - \ln(\gamma_{calc}^{Hg})| \quad (4.28)$$

Στην ανωτέρω σχέση, ως γ^{Hg} συμβολίζεται ο συντελεστής ενεργότητας του υδραργύρου στο μείγμα (θεωρείται ίσος με το αντίστροφο του μοριακού κλάσματος), ενώ οι δείκτες exp και calc υποδεικνύουν τις πειραματικές και υπολογισμένες με το μοντέλο τιμές αντίστοιχα. Οι νέες παράμετροι UNIFAC που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.10.

Πίνακας 4.10: Νέες παράμετροι UNIFAC για τα συστήματα Hg-CO₂, C₂H₆, H₂O

i	j	A _{ij} [K]	B _{ij} [-]	C _{ij} [K ⁻¹]	A _{ji} [K]	B _{ji} [-]	C _{ji} [K ⁻¹]
C ₂ H ₆	Hg	318.76	-0.440	0	200.67	-0.407	0
CO ₂	Hg	289.69	-0.325	0	350.40	-3.137	0
H ₂ O	Hg	153.17	1.718	0	130.14	-1.955	0

Στους Πίνακες 4.11-4.14 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι σχετικές αποκλίσεις των μοντέλων από τα πειραματικά σημεία κατ' απόλυτη τιμή για την υγρή και την αέρια φάση. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Δ. Σημειώνεται ότι έχοντας ως κύριο στόχο την επαλήθευση των αποτελεσμάτων του μοντέλου UMR-PRU, δεν έγιναν υπολογισμοί για όλα τα συστήματα με τα μοντέλα SRK-Twu και PR. Παρόλα αυτά, τα συστήματα στα οποία έγιναν υπολογισμοί και με τα 3 μοντέλα επιλέχθηκαν έτσι ώστε να καλύπτονται όλες οι κατηγορίες ενώσεων, δηλ. παραφινικοί, ναφθενικοί, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, συμπιεσμένα αέρια και πολικές ενώσεις (H₂O).

Πίνακας 4.11: Μέσες σχετικές αποκλίσεις της διαλυτότητας του Hg στην υγρή φάση με το UMR-PRU

Διαλύτης	Θερμοκρασία [K]	Πίεση [bar]	Δx (%) *
ethane	273.15-293.15	23.92-37.65	0.3
propane	273.15-293.15	4.76-8.34	11.3
i.C4	263.15-283.15	1.09-1.875	8.6
n.C5	278.15-313.15	1	5.8
n.C6	273.15-338.15	1	5.8
2.2-dm-C4	273.15-308.15	1	10.5
cy-C6	288.15-313.15	1	6.0
n.C7	273.15-313.15	1	7.7
m-cy-C6	273.15-308.15	1	6.2

Πίνακας 4.11 (συνέχεια)

Διαλύτης	Θερμοκρασία [K]	Πίεση [bar]	Δx (%) *
n.C8	273.15-313.15	1	12.1
i.C8	273.15-308.15	1	29.9
cis-1.2-dm-cy-C6	289.15-308.15	1	4.1
trans-1.2-dm-cy-C6	288.15-308.15	1	6.7
cis-1.4-dm-cy-C6	288.15-308.15	1	2.1
trans-1.4-dm-cy-C6	288.15-308.15	1	6.7
n.C10	273.15-318.15	1	20.1
n.C12	383.15-498.15	1	20.0
benzene	288.15-308.15	1	0.7
toluene	273.15-308.15	1	7.2
o-xylene	273.15-308.15	1	2.4
H ₂ O**	273.15-393.15	1	0.2
CO ₂	273.15-293.15	34.82-57.30	0.6

(*) $\Delta x \% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_{exp,i} - x_{calc,i}| / x_{exp,i} \cdot 100$, όπου N ο αριθμός των πειραματικών σημείων x το γραμμομοριακό κλάσμα του Hg στην υγρή φάση.

(**) Ως αναφορά χρησιμοποιούνται τα εξομαλυσμένα από την IUPAC δεδομένα των Glew et al. [13].

Πίνακας 4.12: Μέσες σχετικές αποκλίσεις των προβλέψεων του UMR-PRU από τα πειραματικά δεδομένα στην αέρια φάση

Διαλύτης	Θερμοκρασία [K]	Πίεση [bar]	Δy (%) *
methane	248.15-293.15	27.58-68.95	2.2
ethane	273.15-293.15	23.92-37.65	17.5
propane	273.15-293.15	4.76-8.34	14.1
i.C4	263.15-283.15	1.09-1.875	13.3
N ₂	273.15	6.85-69.29	1.0
CO ₂	273.15-293.15	34.82-57.30	14.2

(*) $\Delta y \% = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_{exp,i} - y_{calc,i}| / y_{exp,i} \cdot 100$, όπου N ο αριθμός των πειραματικών σημείων και y το γραμμομοριακό κλάσμα του Hg στην αέρια φάση.

Πίνακας 4.13: Μέσες σχετικές αποκλίσεις των προβλέψεων των μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR από τα πειραματικά δεδομένα στην υγρή φάση

Διαλύτης	Θερμοκρασία [K]	Πίεση [bar]	Δx (%)		
			UMR-PRU	SRK-Twu	PR
propane	273.15-293.15	4.76-8.34	11.3	0.4	2.2
n.C6	273.15-338.15	1	5.8	1.5	2.5
cy-C6	288.15-313.15	1	6.0	7.6	7.9
i.C8	273.15-308.15	1	29.9	5.3	5.4
n.C10	273.15-318.15	1	20.1	12.8	12.9
benzene	288.15-308.15	1	0.7	2.3	3.9
H ₂ O	273.15-393.15	1	0.2	13.2	11.8
CO ₂	273.15-293.15	34.82-57.30	0.6	*	12.3

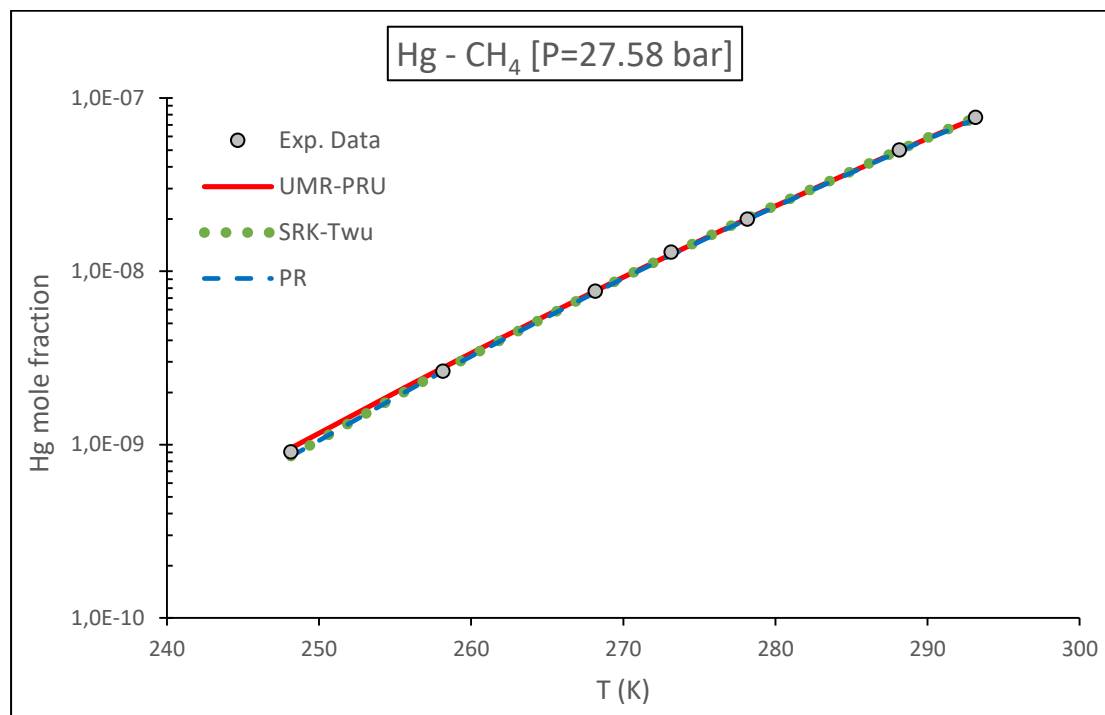
(*) Δεν έγιναν υπολογισμοί για το συγκεκριμένο σύστημα.

Πίνακας 4.14: Μέσες σχετικές αποκλίσεις των προβλέψεων των μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR από τα πειραματικά δεδομένα στην αέρια φάση

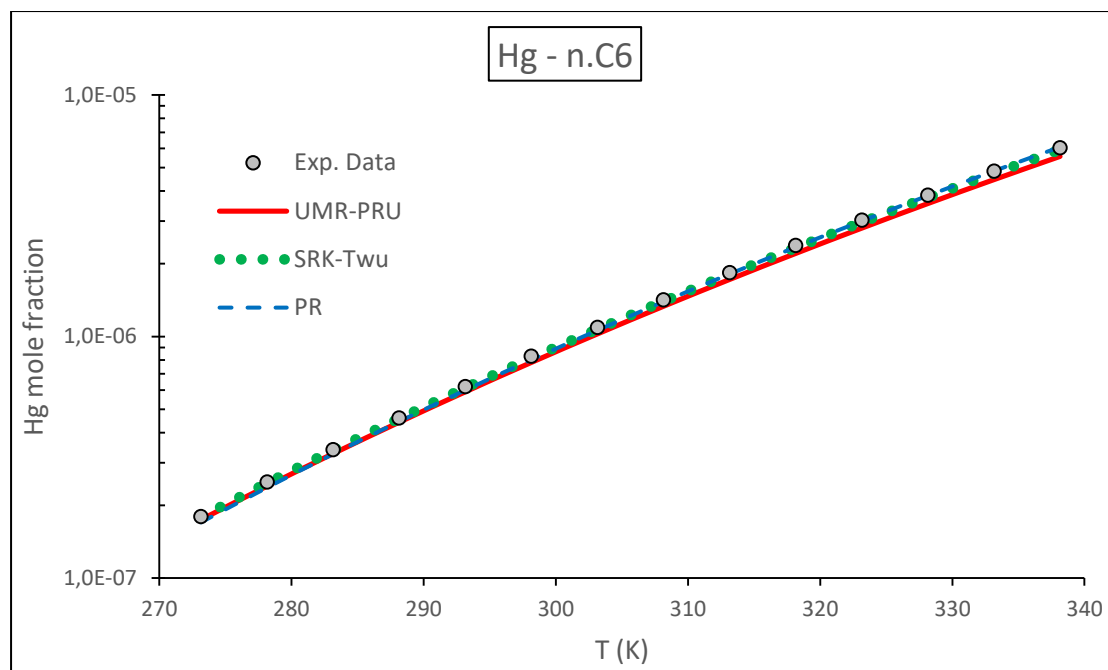
Διαλύτης	Θερμοκρασία [K]	Πίεση [bar]	Δy (%)		
			UMR-PRU	SRK-Twu	PR
methane	248.15-293.15	27.58-68.95	2.2	2.3	2.6
propane	273.15-293.15	4.76-8.34	14.1	13.1	14.4
CO ₂	273.15-293.15	34.82-57.30	14.2	*	16.4

(*) Δεν έγιναν υπολογισμοί για το συγκεκριμένο σύστημα.

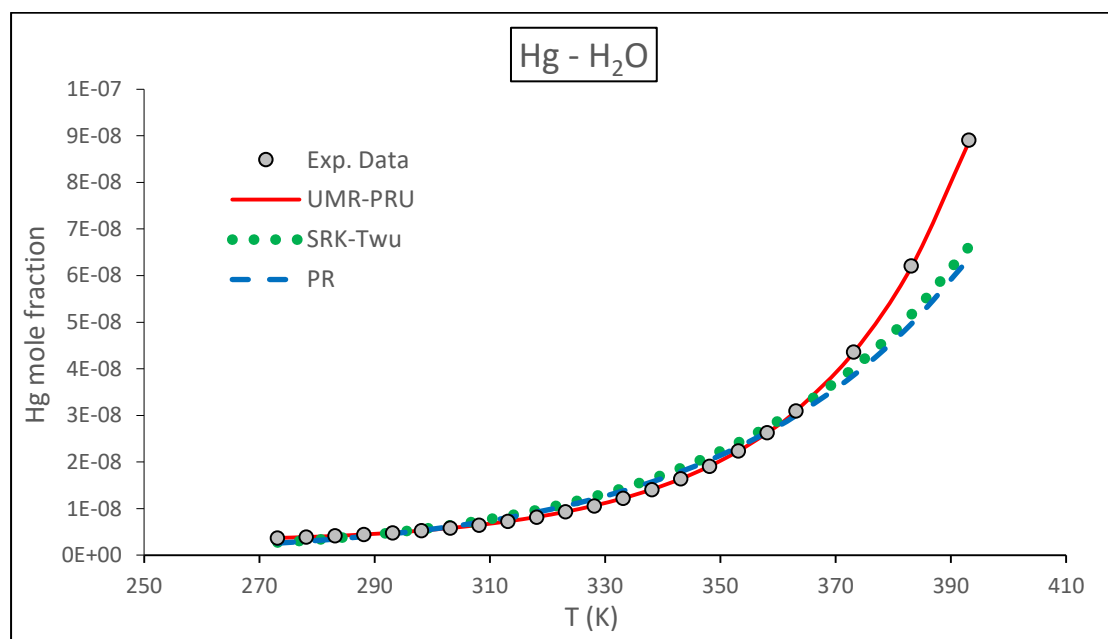
Ενδεικτικά, στα Σχήματα 4.1-4.3 παρουσιάζονται οι προβλέψεις των μοντέλων για τη διαλυτότητα του υδραργύρου συναρτήσει της θερμοκρασίας στο μεθάνιο, το κ-εξάνιο και το νερό σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Περισσότερα διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Δ.



Σχήμα 4.1: Διαλυτότητα του Hg στο μεθάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας στην αέρια φάση με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR



Σχήμα 4.2: Διαλυτότητα του Hg στο κ-εξάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας στην υγρή φάση με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR



Σχήμα 4.3: Διαλυτότητα του Hg στο νερό συναρτήσει της θερμοκρασίας στην υγρή φάση με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR

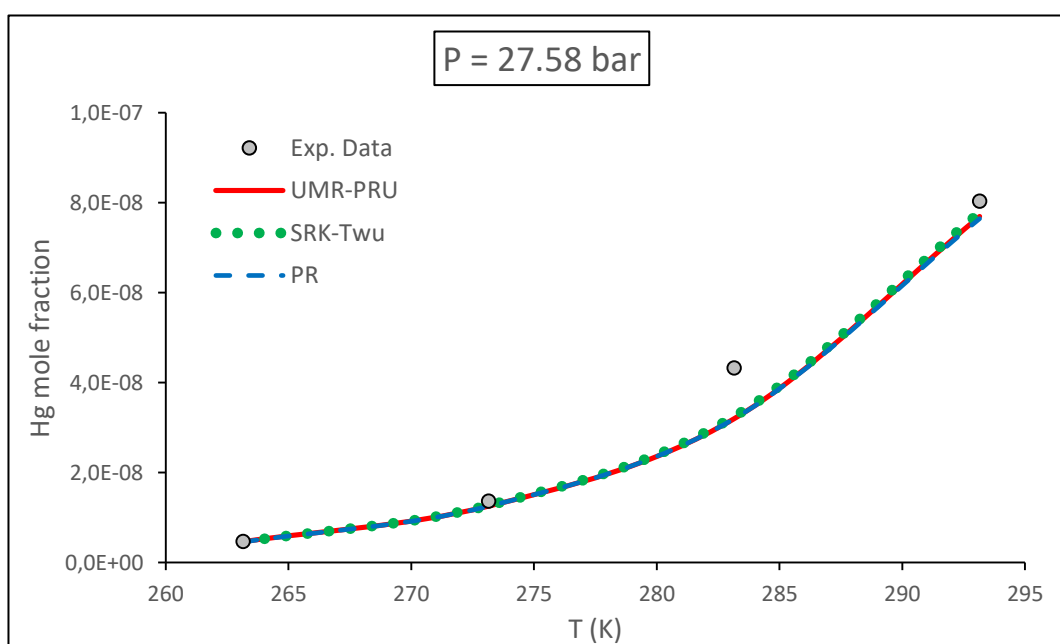
Επίσης, τα τρία διαφορετικά μοντέλα δοκιμάστηκαν σε πολυσυστατικό μείγμα για το οποίο υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα στην αναφορά της Wiltec [16]. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 4.15-4.16 και στα Σχήματα 4.4-4.5.

Πίνακας 4.15: Απόλυτες σχετικές αποκλίσεις των μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα για το πολυσυστατικό μείγμα σε P=27.58bar

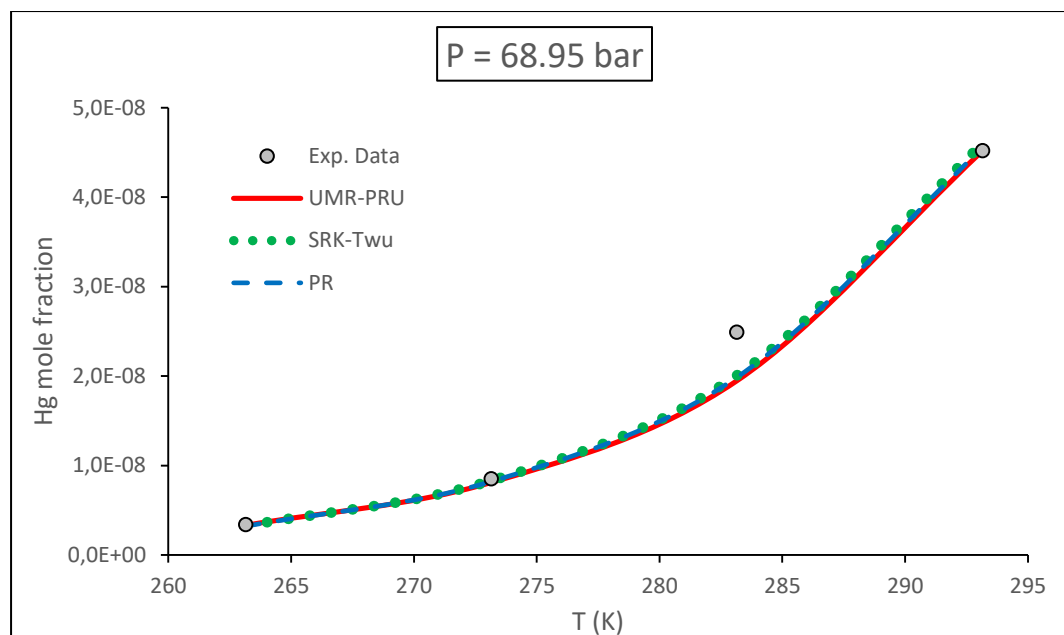
T [K]	Δy (%)		
	UMR-PRU	PR	SRK-Twu
263.15	1.7	3.0	2.0
273.15	8.3	8.5	7.2
283.15	26.1	26.2	25.0
293.15	4.3	4.9	3.3
Average	10.1	10.6	9.4

Πίνακας 4.16: Απόλυτες σχετικές αποκλίσεις των μοντέλων από τα πειραματικά δεδομένα για το πολυσυστατικό μείγμα σε P=68.95bar

T [K]	Δy (%)		
	UMR-PRU	PR	SRK-Twu
263.15	2.8	5.7	4.7
273.15	5.0	3.7	2.7
283.15	21.8	20.3	19.4
293.15	0.0	0.6	1.7
Average	7.4	7.6	7.1



Σχήμα 4.4: Διαλυτότητα του Hg σε πολυσυστατικό μείγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR σε πίεση 27.58bar



Σχήμα 4.5: Διαλυτότητα του Hg σε πολυσυστατικό μείγμα συναρτήσει της θερμοκρασίας με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων UMR-PRU, SRK-Twu και PR σε πίεση 68.95bar

Σε γενικές γραμμές, παρατηρείται ότι το UMR-PRU μπορεί να προβλέψει επιτυχώς τη διαλυτότητα του υδραργύρου τόσο σε δυαδικά όσο και σε πολυσυστατικά μείγματα, δίνοντας παρόμοια ή καλύτερα αποτελέσματα από την SRK-Twu και την PR σε ορισμένα συστήματα. Εντούτοις, σε υδρογονάνθρακες με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα ή διακλαδώσεις, τα μοντέλα SRK-Twu και PR δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από το UMR-PRU.

Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι οι παράμετροι UNIFAC που χρησιμοποιεί το UMR-PRU προσαρμόζονται ταυτόχρονα σε πειραματικά δεδομένα για όλες τις ενώσεις που αποτελούνται από την ίδια ομάδα UNIFAC, ενώ οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των άλλων μοντέλων (k_{ij}) προσαρμόζονται ξεχωριστά για κάθε ένωση. Έτσι, το UMR-PRU μπορεί να υστερεί σε ακρίβεια σε ορισμένα συστήματα, όμως, σε αντίθεση με τα άλλα μοντέλα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

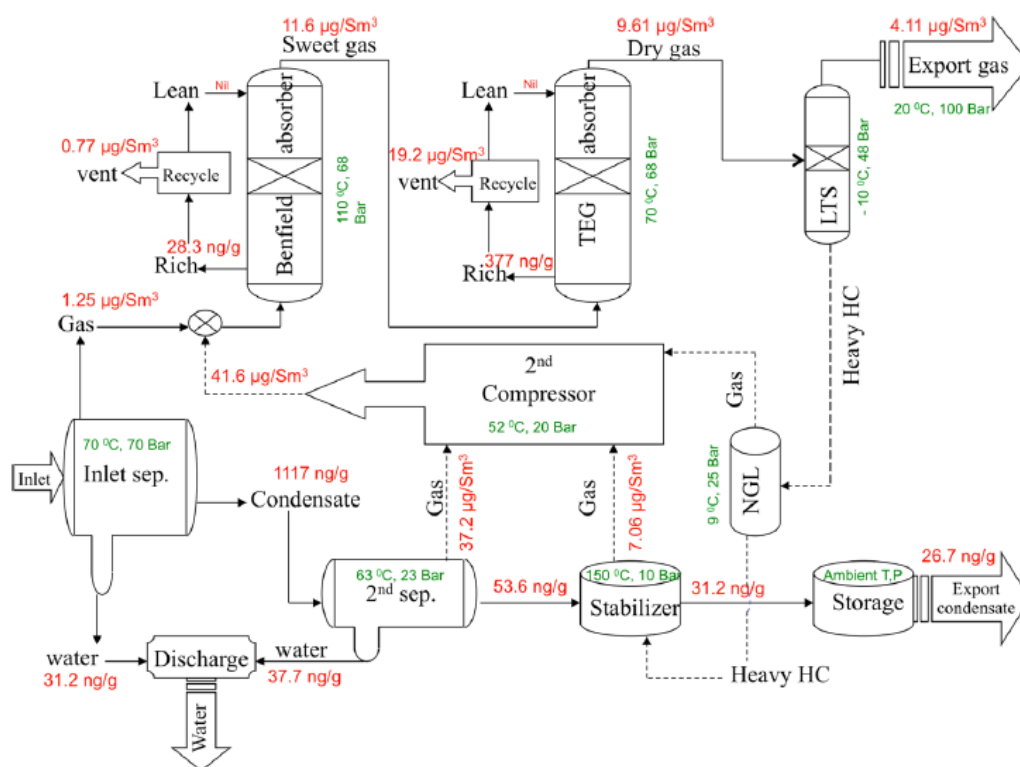
Επίσης, η PR με τον τροποποιημένο ακεντρικό παράγοντα του Hg και τα k_{ij} που υπολογίστηκαν σε παλαιότερη διπλωματική εργασία για την PR-MC παρατηρείται ότι προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια την διαλυτότητα του υδραργύρου στα διάφορα συστήματα, δίνοντας παρόμοια αποτελέσματα με την SRK-Twu. Επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καλή εναλλακτική της SRK-Twu, έχοντας τα περαιτέρω πλεονεκτήματα της μειωμένης πολυπλοκότητας και της ευρείας διαθεσιμότητας στους προσομοιωτές διεργασιών.

5. Προσομοιώσεις

Αφού αξιολογήθηκαν τα θερμοδυναμικά μοντέλα που έχουν προταθεί για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του υδραργύρου στο φυσικό αέριο, επιχειρήθηκε η εφαρμογή τους σε προσομοιώσεις διεργασιών.

Στο κεφάλαιο αυτό αρχικά εξετάζεται η κατανομή του υδραργύρου σε μια πραγματική μονάδα επεξεργασίας Φ.Α., αγνοώντας τυχόν αντιδράσεις στις οποίες αυτός συμμετέχει και τα αποτελέσματα συγκρίνονται με πειραματικές μετρήσεις συγκέντρωσης Hg που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια μονάδα. Κατόπιν, μελετάται η ταυτόχρονη χημική ισορροπία & ισορροπία φάσεων του υδραργύρου εισάγοντας στο μοντέλο μία από τις αναφερόμενες στη βιβλιογραφία αντιδράσεις του Hg. Στο πλαίσιο αυτό και για την αξιολόγηση του μοντέλου, γίνεται η προσομοίωση ενός διαφασικού διαχωρισμού με ταυτόχρονη χημική αντίδραση. Τέλος, η προσομοίωση της μονάδας επαναλαμβάνεται, συμπεριλαμβάνοντας αυτή τη φορά και την ανωτέρω χημική αντίδραση του Hg κατά τους διαχωρισμούς. Για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό HYSYS v8.8.

5.1 Περιγραφή της μονάδας



Σχήμα 5.1: Σχηματικό διάγραμμα της υπό μελέτη μονάδας επεξεργασίας Φ.Α. [28]

Η υπό μελέτη μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου βρίσκεται στην περιοχή Obaiyed της Αιγύπτου και περιγράφεται αναλυτικά στο διδακτορικό και το επιστημονικό άρθρο του M. F. Ezzeldin και των συνεργατών του [27, 28]. Ο Ezzeldin διεξήγαγε αναλυτικές μετρήσεις της συγκέντρωσης του Hg και των ενώσεών του σε δείγματα που ελήφθησαν

από διάφορα σημεία της εν λόγω μονάδας. Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται ένα σχηματικό διάγραμμα ροής της μονάδας, στο οποίο αναγράφονται οι συνθήκες επεξεργασίας και οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου (ως ολικός Hg) σε κάθε ρεύμα από όπου έγινε δειγματοληψία [28].

Η μονάδα περιλαμβάνει 2 τριφασικούς (Inlet sep., 2nd sep.) και 2 διφασικούς διαχωριστήρες (NGL, LTS), στήλες απορρόφησης με διάλυμα Benfield (KHCO₃) και TEG για αποθείωση και αφύγρανση αντίστοιχα, αποστακτική στήλη για σταθεροποίηση του συμπυκνώματος (Stabilizer) και δεξαμενή αποθήκευσης σε περιβαλλοντικές συνθήκες.

Οι 2 τριφασικοί διαχωριστήρες χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της μεγαλύτερης ποσότητας του νερού που περιέχεται στο εισερχόμενο ανεπεξέργαστο Φ.Α. Τα αέρια προϊόντα από τους 2 τριφασικούς διαχωριστήρες, τη στήλη σταθεροποίησης και τον διφασικό διαχωριστήρα “NGL” αναμειγνύονται και περνούν διαδοχικά από τα στάδια της αποθείωσης και της αφύγρανσης. Τα απορροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται σε αυτά τα στάδια αναγεννώνται και επιστρέφονται στις στήλες απορρόφησης. Το αποθειωμένο και αφυδατωμένο Φ.Α. υφίσταται έναν τελευταίο διφασικό διαχωρισμό στον “LTS” (Low Temperature Separator) ώστε να απομακρυνθούν τα ίχνη από βαριούς υδρογονάνθρακες που τυχόν έχουν απομείνει και το τελικό αέριο προϊόν συμπιέζεται στα 100 bar και τροφοδοτείται στο Αιγυπτιακό δίκτυο Φ.Α.

Τα υγρά προϊόντα των διαχωρισμών οδηγούνται σε αποστακτική στήλη για να σταθεροποιηθούν, δηλαδή να απομακρυνθούν από αυτά τα περισσότερο πτητικά συστατικά (κυρίως προπάνιο και βουτάνια). Το απόσταγμα αναμειγνύεται με τα υπόλοιπα αέρια προϊόντα των διαχωρισμών και το υπόλειμμα οδηγείται σε δεξαμενή αποθήκευσης σε περιβαλλοντικές συνθήκες ώστε να διατεθεί ως συμπύκνωμα Φ.Α. Τέλος, τα ρεύματα νερού από τους 2 τριφασικούς διαχωριστήρες διατίθενται στην έρημο χωρίς περαιτέρω επεξεργασία [27].

Η μονάδα παράγει συνολικά 365 MMSCFD (εκατομμύρια standard κυβικά πόδια ανά ημέρα) φυσικού αερίου και 28.7 m³/h συμπυκνώματος προς πώληση [28]. Για τη σύσταση του ανεπεξέργαστου Φ.Α. που εισέρχεται στη μονάδα δεν υπάρχουν πληροφορίες, όμως δίδεται μια τυπική σύσταση ενός αερίου και ενός υγρού ενδιάμεσου προϊόντος, η οποία, έπειτα από επικοινωνία με τον Ezzeldin, διευκρινίστηκε ότι αντιστοιχεί στη σύσταση των προϊόντων του 1^{ου} τριφασικού διαχωριστήρα. Οι συστάσεις παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 [27].

Πίνακας 5.1: Τυπική σύσταση ενδιάμεσου αέριου και υγρού προϊόντος ως % κατά βάρος [27]

Συστατικό	Σύσταση (% wt.)	
	Αέριο	Συμπύκνωμα
N ₂	0.986	0.063
CO ₂	19.512	1.856
CH ₄	56.441	2.852
C ₂ H ₆	10.957	1.941
Propane	6.103	2.589
i.C4	1.280	1.002
n.C4	1.991	2.207
i.C5	0.728	1.704
n.C5	0.633	1.942
Hexanes	0.642	5.842
Heptanes	0.269	7.151
Octanes	0.154	11.994
Nonanes	0.011	45.807
Benzene	0.148	1.607
Toluene	0.112	4.880
Ethylbenzene	0.005	0.647
m,p-xylene	0.020	4.910
o-xylene	0.008	1.006

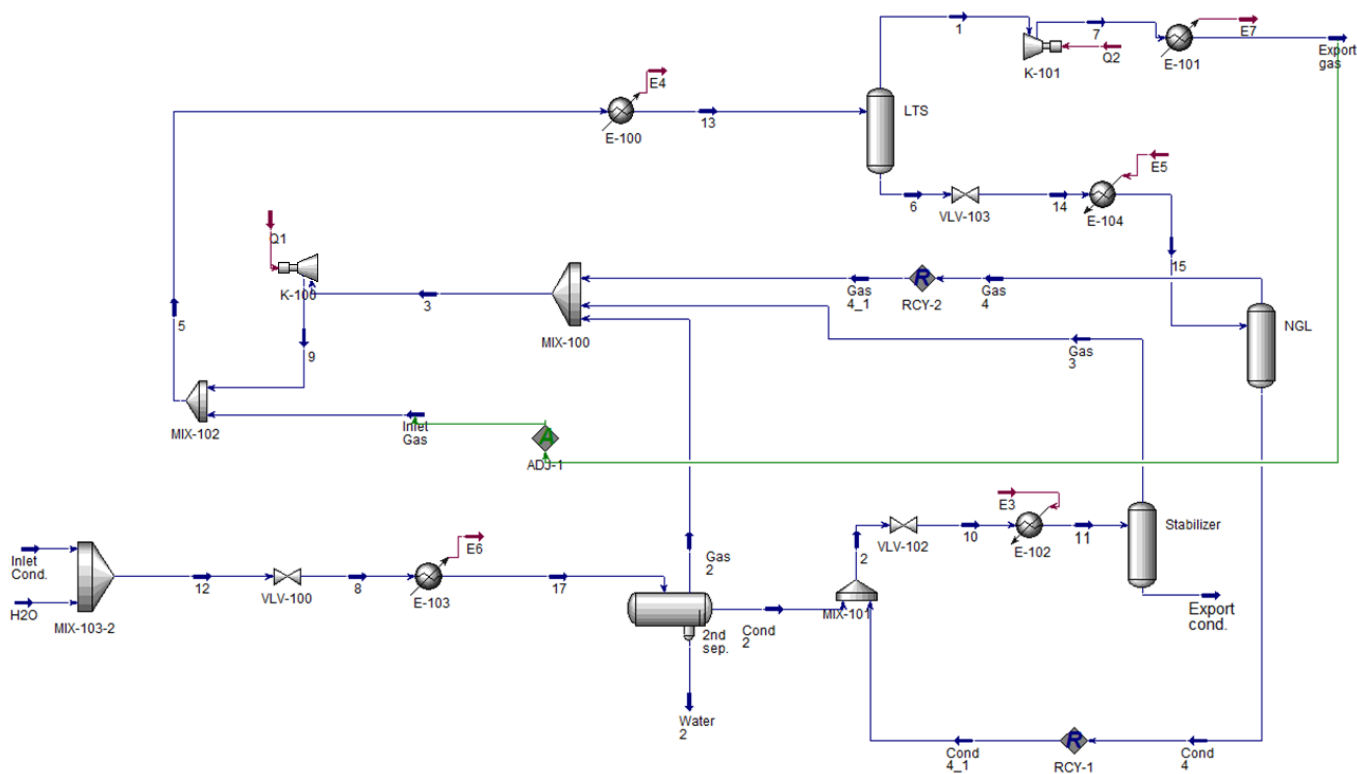
5.2 Προσομοίωση της μονάδας χωρίς αντιδράσεις του Hg

Αρχικά εξετάζεται η κατανομή του υδραργύρου στη μονάδα επεξεργασίας Φ.Α., αγνοώντας τυχόν αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει ο Hg. Για την προσομοίωση της μονάδας παραλείφθηκε ο πρώτος τριφασικός διαχωριστήρας και οι μονάδες αποθείωσης και αφύγρανσης λόγω έλλειψης δεδομένων σχετικά με τις συστάσεις των ρευμάτων σε νερό και H₂S, αλλά και έλλειψης θερμοδυναμικών παραμέτρων για τα απορροφητικά μέσα.

Ως είσοδοι στη μονάδα θεωρήθηκαν τα προϊόντα του 1^{ου} τριφασικού διαχωρισμού (εκτός από το νερό) και ως έξοδοι το αέριο προϊόν του LTS (Export gas) και το υγρό προϊόν του Stabilizer (Export cond.). Η σύσταση των ρευμάτων εισόδου θεωρήθηκε ίση με αυτές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1 και η συγκέντρωσή τους σε υδράργγρο ορίστηκε ίση με τις εικονιζόμενες στο Σχήμα 5.1. Επίσης, έγιναν οι ακόλουθες παραδοχές:

- Η σύσταση των υδρογονανθράκων C₆-C₉ του Πίνακα 5.1 αντιστοιχεί στα αντίστοιχα κανονικά αλκάνια.
- Η κατανομή των m- και p-xylene είναι 50-50.
- Το υγρό προϊόν του 1^{ου} τριφασικού διαχωριστήρα είναι κορεσμένο σε νερό.

Τέλος, λόγω έλλειψης δεδομένων σχετικά με τις λειτουργικές παραμέτρους της αποστακτικής στήλης, ο Stabilizer εισήχθη στην προσομοίωση ως διαφασικός διαχωριστήρας. Το διάγραμμα ροής της προσομοίωσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.2.



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα ροής της προσομοίωσης στο HYSYS

Επειδή δεν υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με τις ροές των ρευμάτων εισόδου, η ροή του εισερχόμενου αερίου (Inlet Gas) ρυθμίστηκε με τη βοήθεια του εργαλείου Adjust του HYSYS ούτως ώστε η ροή του τελικού Φ.Α. (Export gas) να είναι ίση με 365 MMSCFD και η ροή του εισερχόμενου συμπυκνώματος (Inlet Cond.) ρυθμίστηκε χειροκίνητα έτσι ώστε η ογκομετρική ροή του Export cond. να είναι ίση με 28.7 m³/h. Το εισερχόμενο συμπύκνωμα αναμειγνύεται με νερό μέχρις κορεσμού ρυθμίζοντας κατάλληλα τη ροή του νερού. Στην προσομοίωση με την PR, για να παρατηρηθεί δημιουργία υδατικής φάσης κατά τον τριφασικό διαχωρισμό, η ροή του εισερχόμενου νερού αυξήθηκε ώστε το ρεύμα 12 να είναι ελαφρώς υπέρκορο (0.07% κατά mol υδατική φάση).

Η προσομοίωση έγινε και με τα 3 εξεταζόμενα θερμοδυναμικά μοντέλα (SRK-Twu, PR και UMR-PRU) με τις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν κατά τους υπολογισμούς της διαλυτότητας του υδραργύρου. Το UMR-PRU δεν υπάρχει εγγενώς στον προσομοιωτή και γι' αυτό εισήχθη στην προσομοίωση με τη βοήθεια της πλατφόρμας CAPE-OPEN.

Οι συνθήκες στις οποίες λαμβάνουν χώρα οι διαχωρισμοί της προσομοίωσης ορίστηκαν ίσες με τις αντίστοιχες που εικονίζονται στο Σχήμα 5.1. Μόνη εξαίρεση αποτελεί η πίεση στον Stabilizer, η οποία για την προσομοίωση με το UMR-PRU

αυξήθηκε από τα 10 στα 11.9 bar ώστε να προκύπτει ίδιο ποσοστό αέριου κλάσματος με τις υπόλοιπες προσομοιώσεις.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά την προσομοίωση της μονάδας μέσω της πλατφόρμας CAPE-OPEN παρουσιάστηκαν διάφορα προβλήματα. Πέραν της αργής εκτέλεσης υπολογισμών, η ροή του Export cond. δεν ήταν δυνατό να ρυθμιστεί με ακρίβεια στα 28.7 m³/h, λόγω κωλυμάτων του προγράμματος, και το ισοζύγιο μάζας του υδραργύρου δεν έκλεινε. Εξαιτίας της ύπαρξης 2 ρευμάτων ανακύκλωσης, το πρόγραμμα πρέπει να εκτελέσει επαναληπτική διαδικασία για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων των ρευμάτων (π.χ. ροή, σύσταση), οι οποίες στην περίπτωση του Hg έχουν πολύ μικρή τιμή. Η ανοχή του αλγορίθμου μειώθηκε ως ένα σημείο, πέραν του οποίου η προσομοίωση δεν μπορούσε να συγκλίνει, παρόλα αυτά παρατηρήθηκε απώλεια μάζας του υδραργύρου της τάξης του 48.7%. Συγκριτικά, στην προσομοίωση με την SRK-Twu παρατηρήθηκε 9.5% απώλεια Hg και με την PR 0.7%.

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για τις συγκεντρώσεις του Hg σε σύγκριση με τις μετρήσεις που διεξήγαγε ο Ezzeldin. Προκειμένου τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων να είναι ευθέως συγκρίσιμα με τις πειραματικές μετρήσεις, η συγκέντρωση του υδραργύρου στα αέρια ρεύματα εκφράζεται σε μg/Sm³ και στα υγρά σε ng/g.

Πίνακας 5.2: Συγκέντρωση υδραργύρου σε ρεύματα της προσομοίωσης με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, SRK-Twu και PR σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις του Ezzeldin [28]

	Stream	Exp. Data	SRK-Twu	PR	UMR-PRU
THg conc. (μg/Sm ³)	Inlet Gas	1.25	1.25	1.25	1.25
	Gas 2	37.20	1417.99	1466.94	1191.66
	Gas 3	7.06	790.08	809.40	492.63
	9	41.60	600.54	601.27	366.55
	Export gas	4.11	43.48	45.47	28.35
THg conc. (ng/g)	Inlet Cond.	1117.0	1117.0	1117.0	1117.0
	Cond. 2	53.6	1103.8	1103.6	1113.4
	Export Cond.	31.2	79.3	77.9	51.2
	Water 2	37.7	10.2	11.9	10.7

Οι μοριακές ροές του υδραργύρου στα εξεταζόμενα ρεύματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.3. Με βάση τα δεδομένα αυτά, υπολογίζονται οι ανακτήσεις του Hg στα ρεύματα εξόδου που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4. Σημειώνεται ότι οι ανακτήσεις υπολογίζονται ως προς τη συνολική ροή των ρευμάτων εξόδου, ούτως ώστε να μπορεί να γίνει σύγκριση ανάμεσα στα μοντέλα παρά τις διαφορετικές αποκλίσεις στα ισοζύγια μάζας.

Πίνακας 5.3: Μοριακές ροές του Hg σε ρεύματα της προσομοίωσης με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, SRK-Twu και PR

	Hg mole flow (kmol/h)		
	SRK-Twu	PR	UMR-PRU
Inlet Gas	2.72E-06	2.71E-06	2.70E-06
Gas 2	6.08E-06	5.60E-06	5.62E-06
Gas 3	1.70E-01	1.05E-01	4.88E-02
9	1.80E-01	1.12E-01	5.18E-02
Export gas	9.32E-05	9.74E-05	6.07E-05
Inlet Cond.	1.08E-04	1.02E-04	1.26E-04
Cond. 2	1.02E-04	9.64E-05	1.20E-04
Export Cond.	6.65E-06	6.53E-06	5.32E-06
Water 2	3.41E-11	4.30E-13	1.26E-10

Πίνακας 5.4: Ανάκτηση του Hg στα ρεύματα εξόδου σύμφωνα με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, SRK-Twu και PR

	Hg recovery in outlets		
	SRK-Twu	PR	UMR-PRU
Export gas	93.3%	93.7%	91.9%
Export cond.	6.7%	6.3%	8.1%
Water 2	0.0%	0.0%	0.0%

Καταρχάς, παρατηρείται ότι όλα τα μοντέλα προβλέπουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδραργύρου σε όλα τα ρεύματα σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις, εκτός από την απορριπτόμενη υδατική φάση στον τριφασικό διαχωριστήρα, όπου τα μοντέλα υποεκτιμούν την συγκέντρωση του Hg. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε πειραματικά σφάλματα των μετρήσεων, όπως απώλεια Hg⁰ λόγω προσρόφησης στα τοιχώματα των δοχείων ή/και μετατροπής του υδραργύρου σε άλλες μορφές που δεν μπορούσαν να προσδιοριστούν με την συγκεκριμένη πειραματική μέθοδο. Μια άλλη εξήγηση θα μπορούσε να είναι ότι ο υδράργυρος αντιδρά με άλλες ενώσεις κατά τα διάφορα στάδια επεξεργασίας, πράγμα που δεν λαμβάνεται υπόψιν σε αυτές τις προσομοιώσεις. Πάντως, πρέπει να σημειωθεί ότι στα περισσότερα ρεύματα δεν μπορεί να γίνει ευθεία ποσοτική σύγκριση ανάμεσα στις πειραματικές και υπολογισμένες τιμές συγκέντρωσης Hg, λόγω της παράλειψης των διεργασιών απομάκρυνσης H₂S, CO₂ και H₂O από τα αέρια ρεύματα, οι οποίες εκτός από αλλαγή στη σύσταση των ρευμάτων, επιφέρουν και απώλεια υδραργύρου, όπως παρατηρείται στις εργασίες των Ezzeldin et al. [27, 28].

Όσον αφορά τη σύγκριση ανάμεσα στα θερμοδυναμικά μοντέλα, παρατηρείται ότι και τα τρία δίνουν παραπλήσια αποτελέσματα για τη συγκέντρωση του υδραργύρου στα ρεύματα. Επίσης, τα αποτελέσματα της PR είναι συγκρίσιμα με αυτά της SRK-Twu, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η PR με τον τροποποιημένο ακεντρικό παράγοντα του Hg αποτελεί καλή εναλλακτική της SRK-Twu. Σε σχέση με τα άλλα μοντέλα, το UMR-PRU δίνει αποτελέσματα αρκετά πιο κοντά στις πειραματικές μετρήσεις. Εντούτοις, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης μέσω της πλατφόρμας CAPE-OPEN πρέπει να

αντιμετωπίζονται με επιφύλαξη λόγω της μεγάλης απόκλισης που παρατηρήθηκε στο ισοζύγιο μάζας του Hg.

Τέλος, και τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα συμφωνούν ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του Hg ανακτάται στο τελικό φυσικό αέριο, με το UMR-PRU να δίνει ελαφρώς μεγαλύτερη ανάκτηση υδραργύρου στο τελικό συμπύκνωμα Φ.Α. Στο άρθρο τους, οι Ezzeldin et al. υπολόγισαν ότι στη μονάδα επεξεργασίας Φ.Α. εισέρχονται 163.98g Hg ανά ημέρα, εκ των οποίων τα 51.88g ανακτώνται στο τελικό Φ.Α. και τα 1.99g στο τελικό συμπύκνωμα Φ.Α [28]. Η υπόλοιπη ποσότητα υδραργύρου χάνεται στα ενδιάμεσα στάδια επεξεργασίας μέσω ρευμάτων απόρριψης, προσρόφηση στον εξοπλισμό κλπ. Χρησιμοποιώντας αυτά τα δεδομένα, υπολογίζεται ότι η ανάκτηση του υδραργύρου ως προς τη συνολική ροή των ρευμάτων εξόδου είναι 96.3% στο τελικό Φ.Α. και 3.7% στο τελικό συμπύκνωμα Φ.Α. Η γενικότερη τάση επιβεβαιώνεται και από άλλες πηγές στη βιβλιογραφία, οι οποίες αναφέρουν ανάκτηση Hg στο τελικό Φ.Α. της τάξης του 80% (ως προς την είσοδο), με το υπόλοιπο να κατευθύνεται στο τελικό συμπύκνωμα Φ.Α. [29, 30].

5.3 Προσομοίωση ισορροπίας φάσεων & χημικής ισορροπίας του Hg

Σε αυτό το στάδιο εξετάζεται η κατανομή των μορφών υδραργύρου στις διάφορες φάσεις, λαμβάνοντας υπόψιν και μία αντίδραση ισορροπίας του Hg. Η αντίδραση που επιλέχθηκε να εισαχθεί στο μοντέλο είναι αυτή με το H₂S:



Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας της αναφοράς της συγκεκριμένης αντίδρασης σε διάφορες πηγές στη σχετική βιβλιογραφία για τον Hg, της αδιαμφισβήτητης ύπαρξης και των δύο αντιδρώντων στο Φ.Α. και της διαθεσιμότητας παραμέτρων του H₂S για τα θερμοδυναμικά μοντέλα.

Με την παραδοχή ότι η αντίδραση είναι αντίδραση ισορροπίας που λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση, η σταθερά K της αντίδρασης περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση [31]:

$$K = \prod_i (\hat{\phi}_i y_i P)^{\nu_i} = K_\phi K_y P^\nu \quad (5.2)$$

όπου: $\nu = \sum_i \nu_i$, $K_\phi = \prod_i \hat{\phi}_i^{\nu_i}$, $K_y = \prod_i y_i^{\nu_i}$

$\hat{\phi}_i$: συντελεστής τάσης διαφυγής του συστατικού i στο μείγμα

y_i : γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην αέρια φάση

P: πίεση

ν_i : στοιχειομετρικός συντελεστής του συστατικού i

Επομένως, η σταθερά ισορροπίας (K) της αντίδρασης είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, της πίεσης και της σύστασης. Με δεδομένη τη σταθερά ισορροπίας μιας αντίδρασης στην επιθυμητή θερμοκρασία, είναι δυνατός ο υπολογισμός της μετατροπής ισορροπίας. Για τον υπολογισμό της K σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία, απαιτούνται τιμές για τις πρότυπες ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού (ΔG°_f) των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση στην ίδια θερμοκρασία. Επειδή τα διαθέσιμα δεδομένα για τα ΔG°_f αφορούν συνήθως σε κατάσταση ιδανικού αερίου συνθήκες πίεσης $P=1 \text{ atm}$ (ή 1 bar) και θερμοκρασίας $T_0 = 298.15\text{K}$ (25°C), απαιτείται ο υπολογισμός τους στην εκάστοτε θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα η αντίδραση [31].

Η τιμή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης σε θερμοκρασία $T_0 = 298.15\text{K}$ μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη σχέση [31]:

$$\ln K(T) = -\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT} \quad (5.3)$$

Η εξάρτηση της K από τη θερμοκρασία εκφράζεται από τη σχέση:

$$\frac{d \ln K(T)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ(T)}{RT^2} \quad (5.4)$$

Η σχέση (5.4), με την παραδοχή ότι το ΔH°_f είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας, μετασχηματίζεται στην εξίσωση:

$$\ln K(T) = \ln K(T_0) - \frac{\Delta H^\circ(T)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (5.5)$$

Στις παραπάνω σχέσεις ως R συμβολίζεται η παγκόσμια σταθερά των αερίων και ΔG° , ΔH° η πρότυπη ελεύθερη ενέργεια και η ενθαλπία της αντίδρασης, αντίστοιχα, οι οποίες υπολογίζονται από τις σχέσεις:

$$\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta H^\circ_{f_i} \quad (5.6)$$

$$\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G^\circ_{f_i} \quad (5.7)$$

Ανατρέχοντας στη βιβλιογραφία, βρέθηκαν οι πρότυπες ενθαλπίες και ελεύθερες ενέργειες σχηματισμού των συστατικών που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5 [32, 33]. Υπενθυμίζεται ότι ο HgS μπορεί να βρίσκεται σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές, οι οποίες έχουν και διαφορετικά ΔH°_f και ΔG°_f , ενώ τα καθαρά συστατικά (Hg , H_2) έχουν εξ' ορισμού μηδενικά ΔH°_f και ΔG°_f .

Πίνακας 5.5: Πρότυπη ενθαλπία και ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των ενώσεων που συμμετέχουν στην αντίδραση, σε $T=298.15\text{K}$ και $P=1\text{bar}$.

Ένωση	ΔG°_f (kJ/mol)	ΔH°_f (kJ/mol)
$\alpha\text{-HgS}$	-50.6	-58.2
$\beta\text{-HgS}$	-47.7	-53.6
H_2S	-33.4	-20.6

Από τα δεδομένα του Πίνακα 5.5 και τις εξισώσεις 5.6-5.7 υπολογίζονται οι πρότυπες ελεύθερες ενέργειες και ενθαλπίες της αντίδρασης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.6 διακρίνοντας 2 περιπτώσεις: 1) ο παραγόμενος HgS είναι της μορφής $\alpha\text{-HgS}$ (cinnabar) και 2) ο παραγόμενος HgS είναι της μορφής $\beta\text{-HgS}$ (metacinnabar).

Πίνακας 5.6: Υπολογιζόμενη ελεύθερη ενέργεια και ενθαλπία της αντίδρασης ανάλογα με τη μορφή του παραγόμενου HgS

Παραγόμενη μορφή HgS	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)
$\alpha\text{-HgS}$	-17.2	-98.98
$\beta\text{-HgS}$	-14.3	-94.38

Σημειώνεται ότι για τον υπολογισμό της ενθαλπίας της αντίδρασης λαμβάνεται υπόψιν και η ενθαλπία εξάτμισης του υδραργύρου, η οποία είναι ίση με $\Delta H_v = 61.4 \text{ kJ/mol}$ [32] και αντιπροσωπεύει τη λανθάνουσα θερμότητα που απαιτείται για τη μετάβαση του από την υγρή (πρότυπη) στην αέρια κατάσταση σε θερμοκρασία $T_0 = 298.15\text{K}$.

Κατόπιν, από τις εξισώσεις 5.3 και 5.5 υπολογίζονται οι τιμές της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης στις θερμοκρασίες όπου λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες της εξεταζόμενης μονάδας επεξεργασίας Φ.Α., οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.7.

Πίνακας 5.7: Σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης στις θερμοκρασίες όπου λαμβάνουν χώρα οι διαχωρισμοί

T (°C)	Σταθερά ισορροπίας K	
	$\alpha\text{-HgS}$	$\beta\text{-HgS}$
-10	2.09E+05	5.07E+04
9	9.93E+03	2.77E+03
63	1.13E+01	4.33E+00
150	7.78E-03	4.18E-03

Από τις τιμές του Πίνακα 5.7 προκύπτει ότι οι τιμές της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης όταν παράγεται η μορφή $\beta\text{-HgS}$ είναι έως μία τάξη μεγέθους μικρότερες από τις αντίστοιχες της περίπτωσης παραγωγής $\alpha\text{-HgS}$.

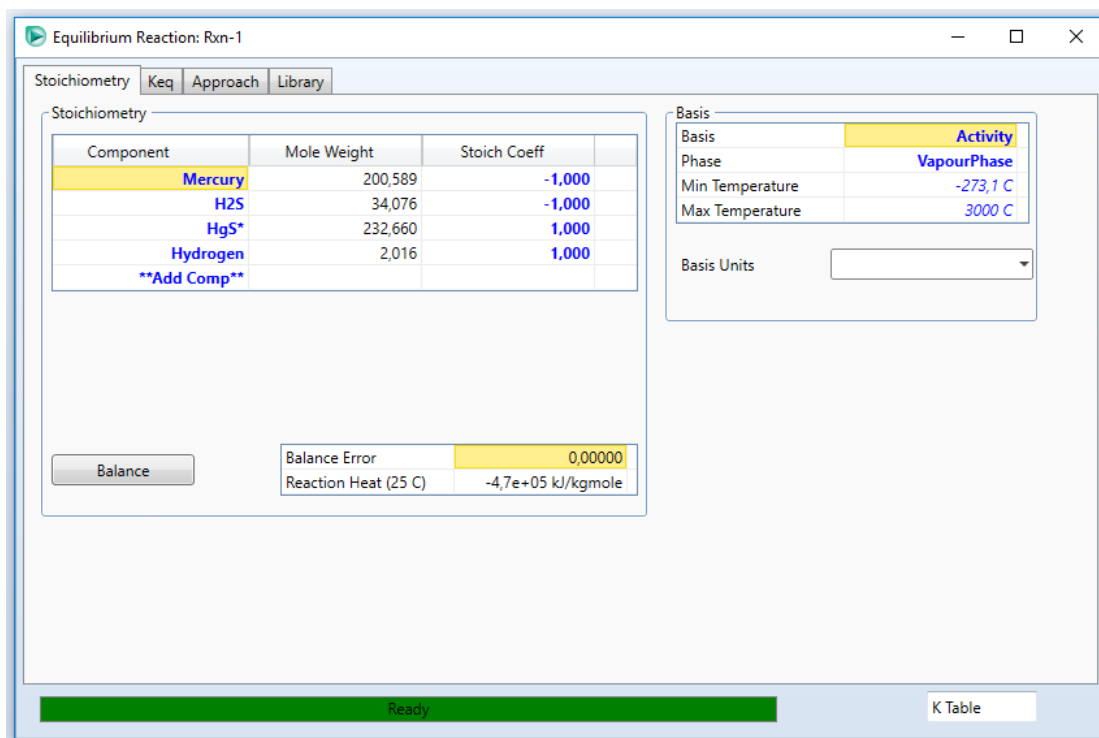
Προκειμένου να αξιολογηθούν οι τιμές της σταθεράς ισορροπίας και να γίνει μια σύγκριση ανάμεσα στις 2 πιθανές μορφές του παραγόμενου HgS, αρχικά έγινε προσομοίωση ενός διφασικού διαχωρισμού με ταυτόχρονη χημική αντίδραση στην αέρια φάση. Σε αυτό το στάδιο δεν έγινε σύγκριση ανάμεσα στα θερμοδυναμικά μοντέλα χάριν απλοποίησης. Ως θερμοδυναμικό μοντέλο επιλέχθηκε η SRK-Twu, καθώς σύμφωνα με τα αποτελέσματα της πρόβλεψης της διαλυτότητας του Hg και των προσομοιώσεων χωρίς χημική αντίδραση, δείχνει να είναι το πιο αξιόπιστο. Η σύσταση του ρεύματος εισόδου ορίστηκε αυθαίρετα ίση με αυτή που παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.8 ώστε να προσομοιάζει με αυτή ενός τυπικού φυσικού αερίου.

Πίνακας 5.8: Σύσταση ρεύματος εισόδου στο flash που χρησιμοποιήθηκε για επαλήθευση του μοντέλου ισορροπίας φάσεων & χημικής ισορροπίας του Hg

Συστατικό	Μολαρικό κλάσμα
CH ₄	0.900
C ₂ H ₆	0.050
Propane	0.040
n.C6	0.005
n.C7	0.005
H ₂ S	1.0E-06
Hg	5.0E-08
H ₂	0
HgS	0

Το συστατικό HgS δεν υπάρχει στη βάση δεδομένων του HYSYS και εισήχθη ως ψευδοσυστατικό (hypothetical component). Κατά την εισαγωγή ενός ψευδοσυστατικού ο χρήστης πρέπει να ορίσει 3 βασικές ιδιότητες: κανονικό σημείο βρασμού, μοριακό βάρος και πυκνότητα. Για τις 2 τελευταίες εισήχθησαν οι τιμές 232.66 και 8100 kg/m³, οι οποίες βρέθηκαν στη βιβλιογραφία [6]. Δεδομένου ότι ο HgS είναι στερεό που αποσυντίθεται σε θερμοκρασία άνω των 583°C [3], ως θερμοκρασία βρασμού ορίστηκαν αυθαίρετα οι 1000°C ώστε ο HgS να μην εμφανίζεται στην αέρια φάση. Οι υπόλοιπες ιδιότητες του ψευδοσυστατικού υπολογίστηκαν αυτόματα από το HYSYS και γι' αυτό τα αποτελέσματα πρέπει να αντιμετωπίζονται με επιφύλαξη.

Η αντίδραση εισήχθη στο HYSYS μέσω της καρτέλας “Reactions” στην κατηγορία “Properties”. Αρχικά επιλέχθηκε ο τύπος της αντίδρασης (αντίδραση ισορροπίας) και στη συνέχεια ορίστηκαν τα συστατικά που συμμετέχουν στην αντίδραση και οι στοιχειομετρικοί συντελεστές τους. Με αυτές τις πληροφορίες και τα δεδομένα που διαθέτει το πρόγραμμα για τις ενθαλπίες των συστατικών, υπολογίζεται αυτόματα ο θερμοτονισμός της αντίδρασης στους 25°C. Επίσης, ως βάση για τους υπολογισμούς αφέθηκε η προεπιλογή της ενεργότητας και η φάση στην οποία γίνεται η αντίδραση ορίστηκε ως η αέρια.



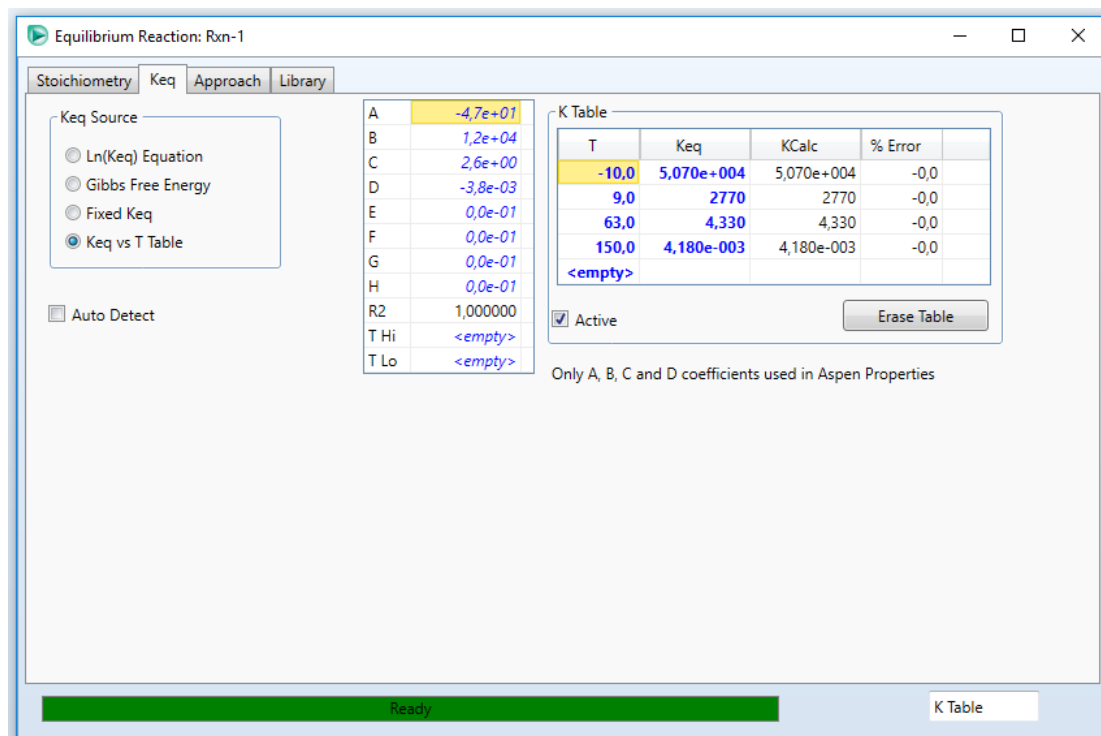
Σχήμα 5.3: Παράθυρο εισαγωγής της αντίδρασης ισορροπίας στο HYSYS

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται το παράθυρο εισαγωγής της αντίδρασης ισορροπίας στο HYSYS. Παρατηρείται ότι ο θερμοτονισμός της αντίδρασης που υπολογίζει το HYSYS δεν ισούται με αυτόν που έχει υπολογιστεί θεωρητικά για καμία από τις δύο μορφές παραγόμενου HgS. Στο εγχειρίδιο του λογισμικού δεν περιγράφεται αναλυτικά πώς υπολογίζεται το ΔH° της αντίδρασης, όμως η πιο πιθανή εξήγηση για την παρατηρούμενη διαφορά είναι η ανακρίβεια στους υπολογισμούς της ενθαλπίας του HgS. Όπως έχει προαναφερθεί, το HgS εισήχθη ως ψευδοστατικό, με αποτέλεσμα οι περισσότερες ιδιότητές του να υπολογίζονται αυτόματα από εσωτερικές συσχετίσεις του HYSYS.

Όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.4, για την εισαγωγή της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης το HYSYS δίνει 4 εναλλακτικές επιλογές:

- 1) Ln(Keq) Equation: Κατά την επιλογή αυτή, ο χρήστης καλείται να εισαγάγει συντελεστές για την θερμοκρασιακή εξάρτηση της σταθεράς ισορροπίας: $\ln(\text{Keq})=A+B/T+C\ln(T)+DT+ET^2+FT^3+GT^4+HT^5$.
- 2) Gibbs Free Energy: Με αυτή την επιλογή το HYSYS υπολογίζει την K από την σχέση 5.3.
- 3) Fixed Keq: Κατά την επιλογή αυτή, η σταθερά ισορροπίας θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, με τιμή ίση με αυτή που παρέχει ο χρήστης.
- 4) Keq vs T Table: Σε αυτή την επιλογή το HYSYS δίνει τη δυνατότητα στον χρήστη να εισαγάγει πίνακα τιμών της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Από τις τιμές αυτές, το πρόγραμμα υπολογίζει με παλινδρόμηση τις σταθερές A έως H της εξίσωσης που περιγράφεται στην

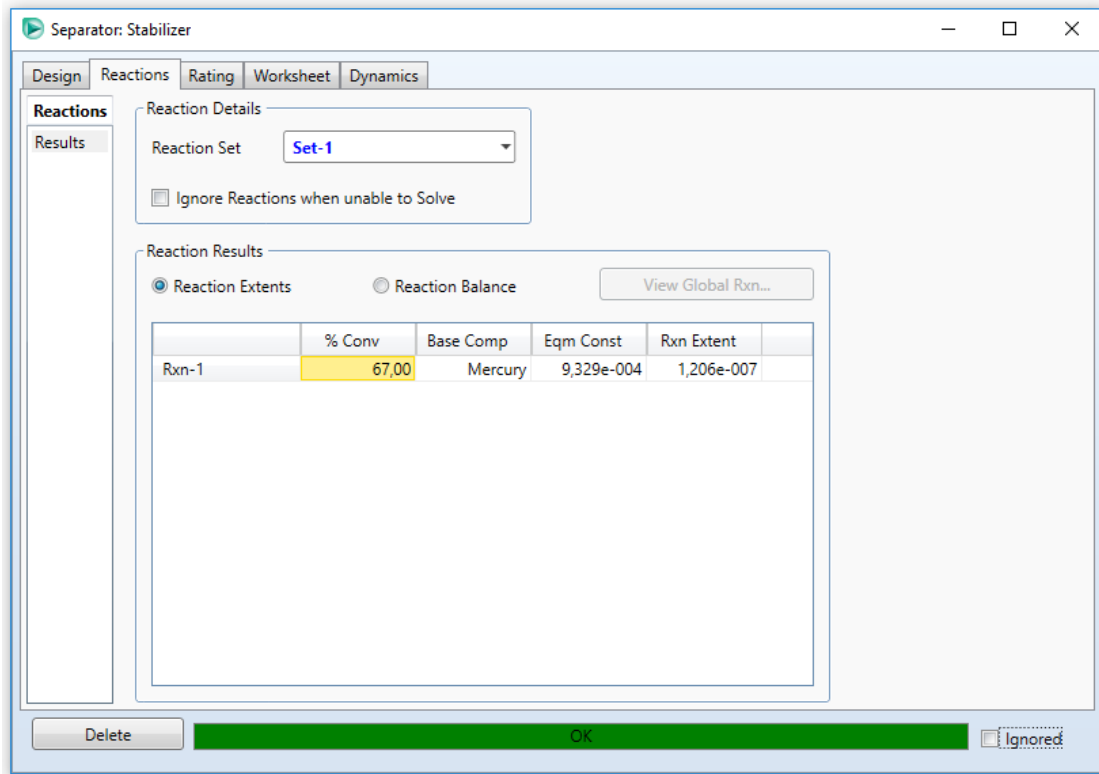
1^η επιλογή. Έτσι, το πρόγραμμα μπορεί να υπολογίσει την K σε οποιαδήποτε θερμοκρασία κάνοντας παρεμβολή ή προεκβολή.



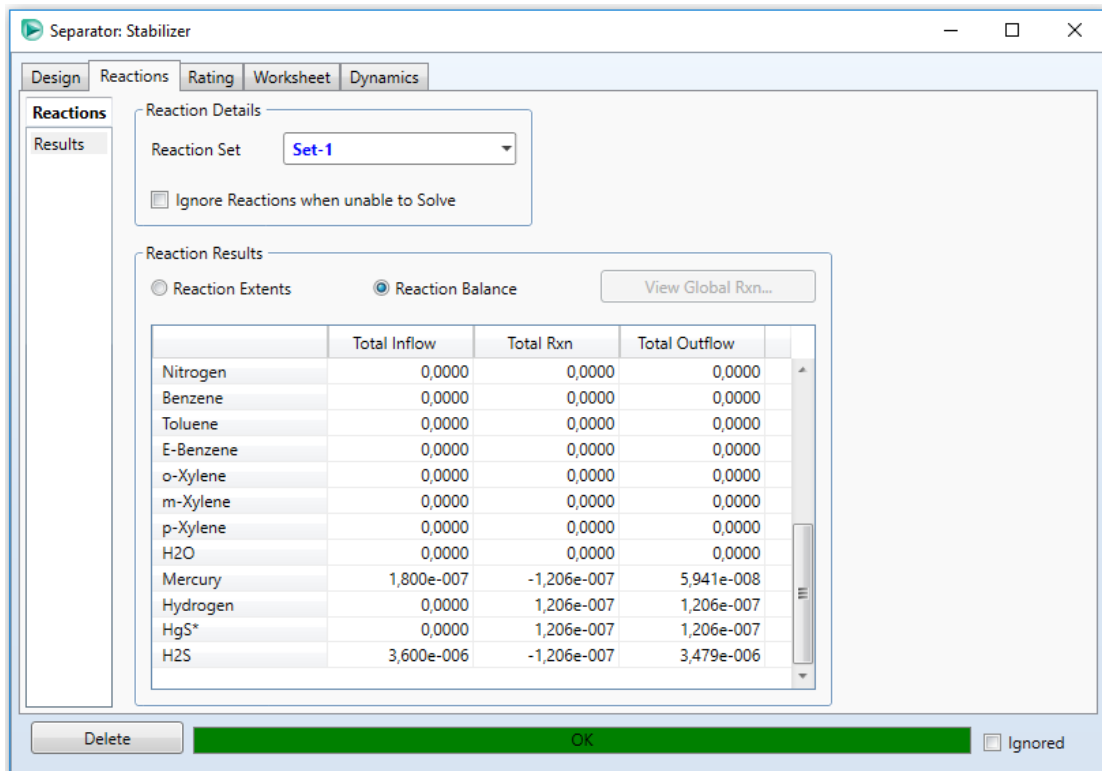
Σχήμα 5.4: Παράθυρο εισαγωγής των τιμών της σταθεράς ισορροπίας συναρτήσεως της θερμοκρασίας στο HYSYS

Η δεύτερη επιλογή κρίνεται ως αναξιόπιστη λόγω της αβεβαιότητας σχετικά με την ορθότητα των υπολογισμών της ελεύθερης ενέργειας του ψευδοσυστατικού HgS από το HYSYS, ενώ η τρίτη επιλογή απορρίπτεται διότι αποτελεί επιπρόσθετη παραδοχή. Οι επιλογές 1 και 4 είναι ουσιαστικά ισοδύναμες, αφού η K υπολογίζεται από το πρόγραμμα χρησιμοποιώντας τελικά την ίδια σχέση. Εν τέλει, χάριν ευκολίας επιλέχθηκε η εισαγωγή των τιμών της σταθεράς ισορροπίας συναρτήσεως της θερμοκρασίας ως πίνακα, χρησιμοποιώντας τα δεδομένα του Πίνακα 5.4.

Έχοντας ορίσει πλήρως την αντίδραση, αυτή συνδέεται με το θερμοδυναμικό μοντέλο της προσομοίωσης και μπορεί να ενεργοποιηθεί στο μπλοκ του διαφασικού διαχωριστήρα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5, στην καρτέλα “Reactions” του διαχωριστήρα επιλέγεται η αντίδραση και το πρόγραμμα υπολογίζει το ποσοστό μετατροπής των αντιδρώντων, τη σταθερά ισορροπίας στη συγκεκριμένη θερμοκρασία και την έκταση της αντίδρασης. Επίσης, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6, υπάρχει η δυνατότητα προβολής των μοριακών ισοζυγίων στον διαφασικό διαχωριστήρα λαμβάνοντας υπόψιν και τη χημική αντίδραση.

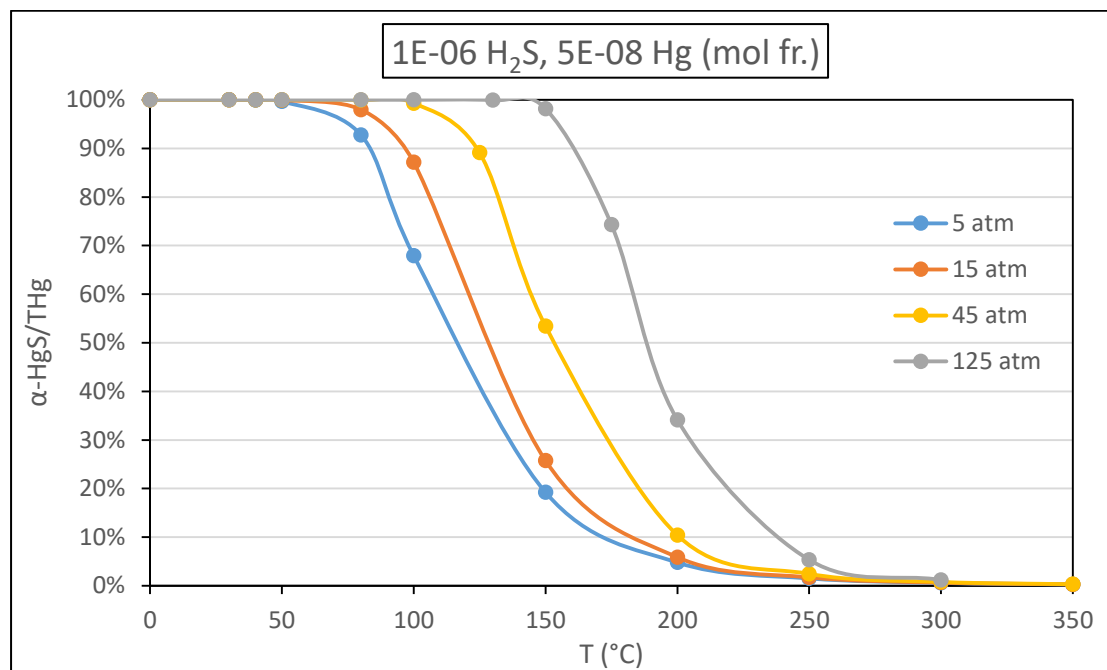


Σχήμα 5.5: Ενσωμάτωση της αντίδρασης του Hg στον διαφασικό διαχωριστήρα

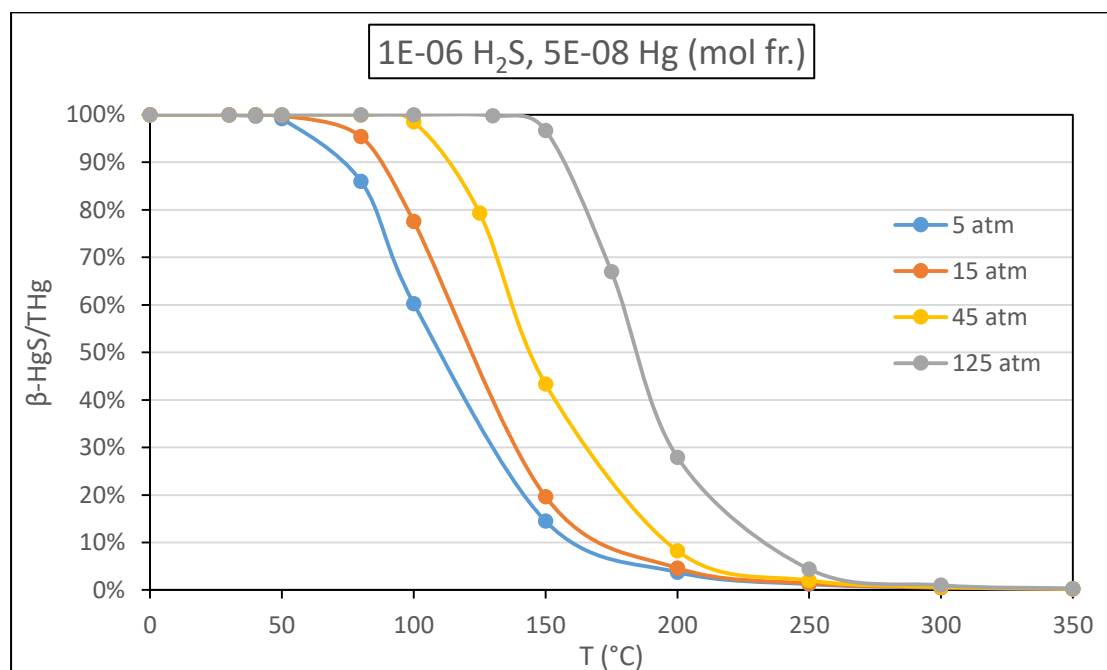


Σχήμα 5.6: Μοριακά ισοζύγια (kmol/h) στον διαφασικό διαχωριστήρα λαμβάνοντας υπόψιν και την αντίδραση του Hg

Με δεδομένη τη σύσταση του ρεύματος εισόδου, οι συνθήκες του διαχωρισμού μεταβλήθηκαν από 0 έως 350°C και από 5 έως 125 atm και τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ισοβαρών καμπύλων παρόμοιων με αυτών της παρουσίασης της ConocoPhillips (βλ. Σχήμα 2.1). Οι υπολογισμοί έγιναν αρχικά με τις σταθερές ισορροπίας του α-HgS και μετά επαναλήφθηκαν με αυτές του β-HgS. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.7-5.8.



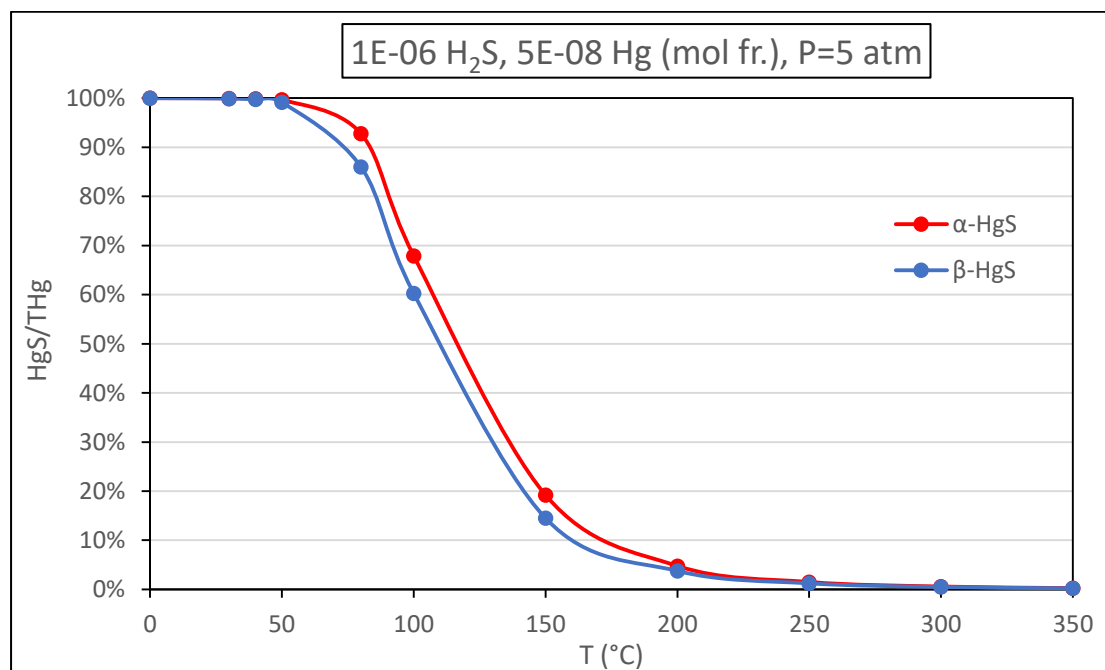
Σχήμα 5.7: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή α-HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης για δεδομένη συγκέντρωση αντιδρώντων



Σχήμα 5.8: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή β-HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης για δεδομένη συγκέντρωση αντιδρώντων

Παρατηρείται ότι οι καμπύλες που προκύπτουν είναι πράγματι παρόμοιας μορφής με αυτές της ConocoPhillips [7]. Κάτω από τους 50°C όλος ο υδράργυρος είναι υπό μορφή HgS, ενώ πάνω από τους 250°C όλος ο υδράργυρος βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή (Hg⁰). Επομένως, υπάρχει συμφωνία αποτελεσμάτων για το κάτω θερμοκρασιακό όριο, ενώ για το άνω παρατηρείται μια διαφορά 100°C. Επίσης, παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή, δηλαδή ευνοείται η αντίστροφη αντίδραση, γεγονός αναμενόμενο λόγω του εξώθερμου της αντίδρασης. Όσον αφορά την εξάρτηση από την πίεση, παρατηρείται ότι αύξηση της πίεσης οδηγεί σε μεγαλύτερο ποσοστό υδραργύρου στη μορφή HgS. Οι τάσεις αυτές είναι σε συμφωνία με τις παρατηρούμενες στην παρουσίαση της ConocoPhillips.

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα για τις δύο πιθανές μορφές του παραγόμενου HgS. Περισσότερα συγκριτικά διαγράμματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ε. Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα με τα 2 σετ τιμών για τη σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης είναι παραπλήσια, με το β-HgS να βρίσκεται σε ελαφρώς χαμηλότερο ποσοστό σε σχέση με το α-HgS σε δεδομένη θερμοκρασία.



Σχήμα 5.9: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή α- και β-HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας για δεδομένη πίεση και συγκέντρωση αντιδρώντων

5.4 Προσομοίωση της μονάδας λαμβάνοντας υπόψιν την αντίδραση του Hg

Μετά την αξιολόγηση του μοντέλου της ταυτόχρονης χημικής ισορροπίας και ισορροπίας φάσεων του υδραργύρου, το επόμενο βήμα είναι η εισαγωγή της αντίδρασης του Hg στην προσομοίωση της μονάδας επεξεργασίας Φ.Α.

Καθότι στην πρόσφατη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι ο HgS βρίσκεται στο Φ.Α. στη β-μορφή (metacinnabar) και λαμβάνοντας υπόψιν ότι τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της χημικής ισορροπίας & ισορροπίας φάσεων του Hg με τα 2 σετ τιμών για τις σταθερές ισορροπίας της αντίδρασης είναι παρόμοια, επιλέγεται η εισαγωγή στην προσομοίωση των τιμών της K που αφορούν στην παραγωγή β-HgS. Επίσης, το θερμοδυναμικό μοντέλο της προσομοίωσης ορίζεται ως η SRK-Twu για λόγους που έχουν εξηγηθεί παραπάνω.

5.4.1 Περίπτωση Α: Χωρίς απομάκρυνση H₂S από τα αέρια ρεύματα

Η αντίδραση εισήχθη στην προσομοίωση με τον τρόπο που παρουσιάστηκε στην ενότητα 5.3. Λόγω της έλλειψης δεδομένων σχετικά με την περιεκτικότητα των ρευμάτων σε H₂S, η συγκέντρωσή του στο Inlet gas θεωρήθηκε σταθερή και ίση με 1ppm κατά mol και για τη συγκέντρωση H₂S στο Inlet cond. έγινε ανάλυση ευαισθησίας με τιμές από 0.01 έως 10 ppm κατά mol. Οι συγκεντρώσεις του Hg⁰ στα ρεύματα εισόδου θεωρήθηκαν όπως πριν ίσες με αυτές που δίνει ο Ezzeldin, ενώ για τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση (HgS, H₂) έγινε η παραδοχή ότι είναι μηδενικές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.9-5.10. Σημειώνεται πως η απόκλιση του ολικού ισοζυγίου μάζας του υδραργύρου (είσοδος-έξοδος/είσοδος) κατά τη μεταβολή της συγκέντρωσης του H₂S κυμάνθηκε από 0.3% έως 4.8%.

Πίνακας 5.9: Συγκέντρωση ολικού υδραργύρου σε ρεύματα της προσομοίωσης με την SRK-Twu σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις του Ezzeldin λαμβάνοντας υπόψιν την αντίδραση του Hg⁰, χωρίς απομάκρυνση H₂S από τα αέρια προϊόντα

H ₂ S conc. at Inlet cond. (ppm mol)	THg conc. (μg/Sm ³)				THg conc. (ng/g)		
	Gas 2	Gas 3	9	Export gas	Cond. 2	Export Cond.	Water 2
Exp. Data	37.20	7.06	41.60	4.11	53.6	31.2	37.7
10	0.00	0.00	0.00	0.00	1170.5	853.2	0.0
1	0.00	0.00	0.00	0.00	1170.5	853.2	0.0
0.45	57.47	0.00	0.00	0.00	1167.9	851.9	0.4
0.1	1130.65	0.00	0.03	0.00	1133.1	827.2	8.1
0.01	1388.41	0.00	0.04	0.00	1106.2	808.4	10.0
0 (no reaction)	1417.99	790.08	600.54	43.48	1103.84	79.26	10.16

Πίνακας 5.10: Ποσοστό μετατροπής του Hg^0 σε β - HgS στα δοχεία ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2S στο Inlet cond., χωρίς απομάκρυνση H_2S από τα αέρια προϊόντα

H₂S conc. at Inlet cond. (ppm mol)	Hg⁰ conversion			
	2nd Sep. (63°C, 23bar)	Stabilizer (150°C, 10bar)	LTS (-10°C, 48bar)	NGL (9°C, 25bar)
10	100%	Inv.*	100%	-
1	100%	Inv.*	100%	Inv.*
0.45	96%	100%	100%	-
0.1	21%	100%	100%	-
0.01	2%	100%	100%	-

*η αντίδραση αντιστρέφεται

Παρατηρείται ότι για συγκεντρώσεις H_2S από 1 έως 10 ppm mol, όλος ο στοιχειακός υδράργυρος στον 2nd Sep. μετατρέπεται σε β - HgS και οδηγείται στην υγρή υδρογονανθρακική φάση. Η συγκέντρωση H_2S που οδηγεί σε συγκέντρωση THg στο αέριο προϊόν του 2nd Sep. παρόμοια με την πειραματική μέτρηση είναι τα 0.45ppm mol, ενώ για συγκεντρώσεις H_2S 0.1-0.01ppm η μετατροπή στον 2nd Sep. μειώνεται ραγδαία και το αέριο προϊόν έχει πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση υδραργύρου από την πειραματική.

Σε κάθε περίπτωση, στον διαχωριστήρα LTS η μετατροπή του Hg^0 είναι 100%, με αποτέλεσμα να μην απομένει καθόλου υδράργυρος στο τελικό φυσικό αέριο. Αυτό οφείλεται αφενός στην πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση H_2S στα αέρια ρεύματα σε σχέση με αυτή του Hg^0 και αφετέρου στην πολύ χαμηλή θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός, με αποτέλεσμα να ευνοείται η πορεία της αντίδρασης προς τα δεξιά όπως αποδείχθηκε στην ενότητα 5.3.

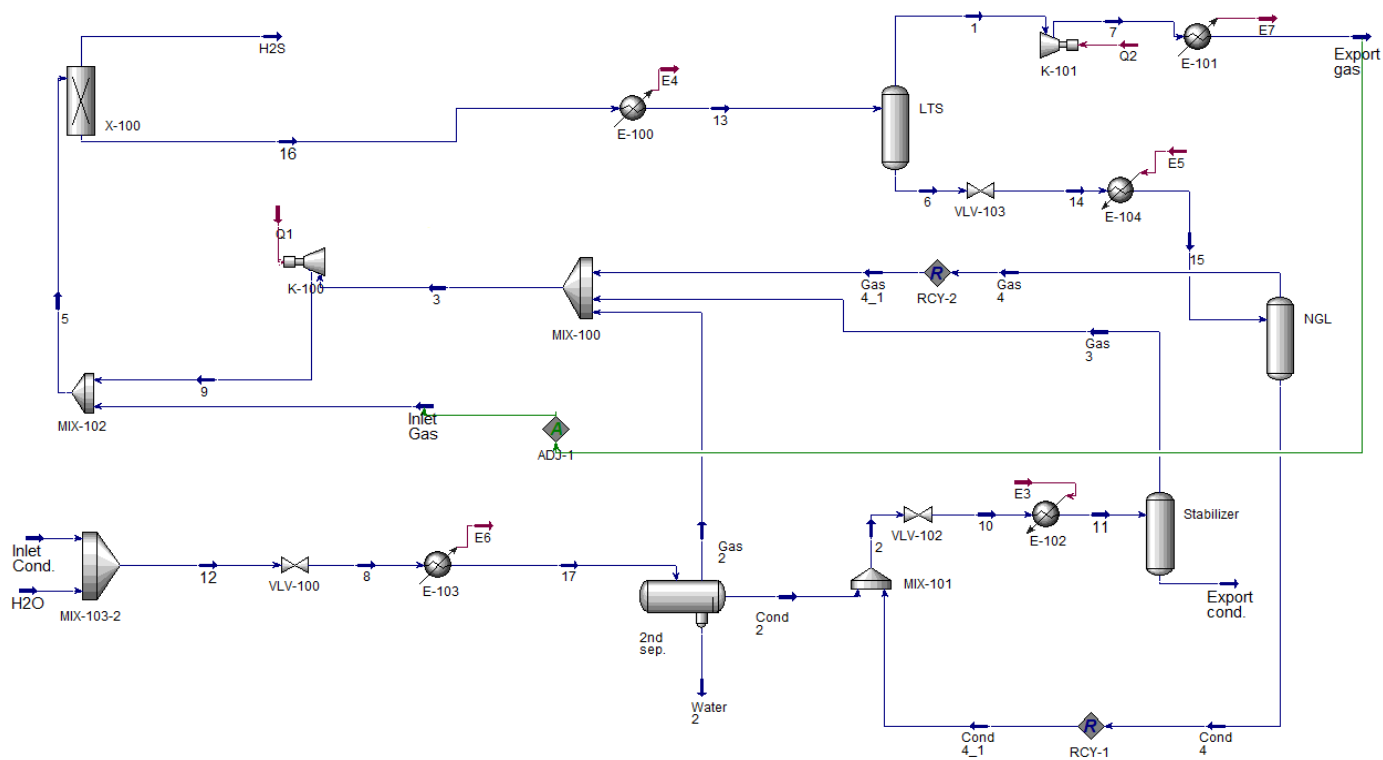
Στον Stabilizer η προσομοίωση δείχνει ότι η αντίδραση ανάλογα με τη συγκέντρωση του H_2S στο Inlet cond. άλλοτε αντιστρέφεται και άλλοτε οδηγεί σε πλήρη μετατροπή στοιχειακού υδραργύρου σε β - HgS . Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ενότητας 5.3, στις δεδομένες συνθήκες υπάρχει μια μικρή μετατροπή Hg^0 , όμως αυτό αφορά σε άλλες συγκεντρώσεις αντιδρώντων και προϊόντων. Όπως έχει δειχθεί στην ενότητα 5.3, η χημική ισορροπία εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες της αντίδρασης όσο και από τη σύσταση των ενώσεων που συμμετέχουν σε αυτή.

Όσον αφορά τον NGL, ο αλγόριθμος της ταυτόχρονης χημικής ισορροπίας & ισορροπίας φάσεων στο HYSYS δεν μπόρεσε να συγκλίνει στην πλειοψηφία των περιπτώσεων.

Τέλος, πρέπει να επισημανθεί ότι λόγω της ύπαρξης ρευμάτων ανακύκλωσης που δημιουργούν ανισορροπία στα ισοζύγια μάζας της προσομοίωσης, τα αποτελέσματα για όλους τους διαχωριστήρες εκτός του 2nd Sep. πρέπει να αντιμετωπίζονται με επιφύλαξη.

5.4.2 Περίπτωση Β: Με απομάκρυνση H₂S από τα αέρια ρεύματα

Προκειμένου να γίνει μια πιο ρεαλιστική προσέγγιση του προβλήματος, στην προσομοίωση εισήχθη ένα μπλοκ διαχωρισμού (Splitter) για την απομάκρυνση του υδρόθειου από τα αέρια προϊόντα. Η παραδοχή που έγινε σε αυτό το στάδιο ήταν ότι όλο το H₂S απομακρύνεται από το ρεύμα που προκύπτει από την ανάμειξη όλων των αέριων προϊόντων. Το νέο διάγραμμα ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.10.



Σχήμα 5.10: Διάγραμμα ροής της προσομοίωσης με απομάκρυνση H₂S από τα αέρια ρεύματα

Σε αυτή την περίπτωση, η συγκέντρωση του Inlet Gas σε H₂S ορίστηκε ίση με μηδέν καθώς δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα, αφού το υδρόθειο απομακρύνεται μετέπειτα. Ομοίως με την προηγούμενη περίπτωση, για τη συγκέντρωση H₂S στο Inlet cond. έγινε ανάλυση ευαισθησίας με τιμές από 0.01 έως 10 ppm κατά mol, οι συγκεντρώσεις του Hg⁰ στα ρεύματα εισόδου θεωρήθηκαν ίσες με αυτές που δίνει ο Ezzeldin και οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση (HgS, H₂) έγινε η παραδοχή ότι είναι μηδενικές. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.11-5.12 .

Σημειώνεται πως η απόκλιση του ολικού ισοζυγίου μάζας του υδραργύρου (είσοδος-έξοδος/είσοδος) κατά τη μεταβολή της συγκέντρωσης του H₂S κυμάνθηκε από 0.4% έως 10.3%. Οι περιπτώσεις των 0.1 και 0.01 ppm H₂S στο Inlet cond. δεν επαναλήφθηκαν στην περίπτωση αυτή λόγω της εμφάνισης μεγάλων αποκλίσεων στα ισοζύγια μάζας του Hg.

Πίνακας 5.11: Συγκέντρωση ολικού υδραργύρου σε ρεύματα της προσομοίωσης με την SRK-Twu σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις του Ezzeldin λαμβάνοντας υπόψιν την αντίδραση του Hg^0 , με απομάκρυνση H_2S από τα αέρια προϊόντα.

H₂S conc. at Inlet cond. (ppm mol)	THg conc. (μg/Sm³)				THg conc. (ng/g)		
	Gas 2	Gas 3	9	Export gas	Cond. 2	Export Cond.	Water 2
Exp. Data	37.20	7.06	41.60	4.11	53.6	31.2	37.7
10	0.00	0.00	0.01	0.002	1170.5	501.0	0.0
1	0.00	0.00	0.01	0.002	1170.5	501.0	0.0
0.45	57.47	0.06	0.05	0.01	1167.8	446.6	0.4
0 (no reaction)	1417.99	790.08	600.54	43.48	1103.84	79.26	10.16

Πίνακας 5.12: Ποσοστό μετατροπής του Hg^0 σε β - HgS στα δοχεία ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσης του H_2S στο Inlet cond., με απομάκρυνση H_2S από τα αέρια προϊόντα.

H₂S conc. at Inlet cond. (ppm mol)	Hg⁰ conversion			
	2nd Sep. (63°C, 23bar)	Stabilizer (150°C, 10bar)	LTS (-10°C, 48bar)	NGL (9°C, 25bar)
10	100%	100%	-	-
1	100%	100%	-	-
0.45	96%	Inv.*	-	-

*η αντίδραση αντιστρέφεται

Παρατηρείται ότι τα αποτελέσματα με την απομάκρυνση του H_2S από τα αέρια ρεύματα δεν απέχουν πολύ από αυτά χωρίς την απομάκρυνση, με εξαίρεση την συγκέντρωση του ολικού υδραργύρου στο Export Cond., η οποία στην προκειμένη περίπτωση είναι πιο κοντά στις πειραματικές μετρήσεις. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην σχεδόν πλήρη μετατροπή του Hg^0 σε HgS ήδη από τον πρώτο διαχωρισμό που λαμβάνει χώρα στον “2nd sep.”, με αποτέλεσμα τα αέρια προϊόντα να περιέχουν ελάχιστο έως καθόλου στοιχειακό υδράργυρο. Έτσι, η μετατροπή στον LTS πρακτικά δεν επηρεάζει καθόλου τη συγκέντρωση του τελικού Φ.Α., αφού ούτως ή άλλως η ποσότητα του στοιχειακού Hg στην είσοδο (ρεύμα 13) είναι αμελητέα.

Τέλος, πρέπει να επισημανθεί όπως και πριν, ότι λόγω της ανισορροπίας στα ισοζύγια μάζας της προσομοίωσης, τα αποτελέσματα για όλους τους διαχωριστήρες εκτός του 2nd Sep. πρέπει να αντιμετωπίζονται με επιφύλαξη.

6. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αρχικά έγινε αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων SRK-Twu και UMR-PRU που έχουν προταθεί για την πρόβλεψη της κατανομής του υδραργύρου σε συστήματα φυσικού αερίου. Επιπλέον, αναπτύχθηκε ένα ακόμα μοντέλο, το οποίο βασίζεται στην καταστατική εξίσωση Peng-Robinson, περιλαμβάνει δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης και χρησιμοποιεί μια τιμή για τον ακεντρικό παράγοντα του Hg που προσαρμόστηκε σε πειραματικά δεδομένα της τάσης ατμών, με στόχο την καλύτερη πρόβλεψη της τάσης ατμών του υδραργύρου.

Για την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων δημιουργήθηκε βάση δεδομένων διαλυτότητας του Hg σε υδρογονάνθρακες, συμπιεσμένα αέρια και πολικές ενώσεις (νερό, μεθανόλη, TEG) συναρτήσει της θερμοκρασίας και της πίεσης. Η βάση αυτή περιλάμβανε δεδομένα ισορροπίας υγρού-υγρού και ατμού-υγρού σε δυαδικά και πολυσυστατικά μείγματα του υδραργύρου. Τα δεδομένα αξιολογήθηκαν και επιλέχθηκαν τα σετ πειραματικών μετρήσεων, τα οποία αποτέλεσαν τη βάση αξιολόγησης των θερμοδυναμικών μοντέλων.

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων των τριών διαφορετικών θερμοδυναμικών μοντέλων, προέκυψε το συμπέρασμα ότι και τα τρία μπορούν να προβλέψουν με αρκετά μεγάλη ακρίβεια τη διαλυτότητα του υδραργύρου στα διάφορα μείγματα. Το μοντέλο με τη μικρότερη συνολική απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα ήταν η SRK-Twu. Τα αποτελέσματα της PR που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία ήταν παραπλήσια της SRK-Twu, αποδεικνύοντας ότι αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως καλή εναλλακτική της SRK-Twu, διαθέτοντας τα περαιτέρω πλεονεκτήματα της απλότητας και της ευρείας διαθεσιμότητας σε προσομοιωτές διεργασιών. Το UMR-PRU με τη βοήθεια και των νέων παραμέτρων UNIFAC που υπολογίστηκαν, προβλέπει αρκετά ικανοποιητικά τη διαλυτότητα του Hg στα περισσότερα συστήματα, δίνοντας σε μερικές περιπτώσεις καλύτερα αποτελέσματα και από την SRK-Twu.

Μετά την επιτυχή αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων, αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση μιας πραγματικής μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου στο HYSYS, κάνοντας όμως ορισμένες αναγκαίες παραδοχές. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων συγκρίθηκαν με διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις της συγκέντρωσης του Hg και των μορφών του σε συγκεκριμένα ρεύματα.

Αρχικά, στις προσομοιώσεις αγνοήθηκαν τυχόν αντιδράσεις στις οποίες συμμετέχει ο υδράργυρος. Όλα τα μοντέλα κατέδειξαν ότι ο υδράργυρος ανακτάται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% στο τελικό επεξεργασμένο φυσικό αέριο, με την υπόλοιπη ποσότητα να παραλαμβάνεται στα τελικά συμπυκνώματα φυσικού αερίου. Παρόλα αυτά, οι συγκεντρώσεις του Hg σε όλα τα ρεύματα εκτός του απορριπτόμενου νερού ήταν μεγαλύτερες από τις πειραματικές. Αντίθετα, τα μοντέλα έδειξαν να υποεκτιμούν τη συγκέντρωση του Hg στην υδατική φάση. Ένα άλλο πρόβλημα που παρατηρήθηκε ήταν το γεγονός ότι το ολικό ισοζύγιο μάζας Hg στις προσομοιώσεις δεν κλείνει, με τη

μεγαλύτερη απόκλιση να υπολογίζεται κοντά στο 50% στην περίπτωση της προσομοίωσης με το UMR-PRU μέσω της πλατφόρμας CAPE-OPEN.

Το επόμενο βήμα ήταν η ένταξη της αντίδρασης ισορροπίας του Hg^0 με το H_2S προς παραγωγή HgS και H_2 στο μοντέλο. Για τον σκοπό αυτό υπολογίστηκαν οι τιμές της σταθεράς ισορροπίας της αντίδρασης στις συνθήκες που λαμβάνουν χώρα οι διαχωρισμοί για δύο περιπτώσεις, ανάλογα με την παραγόμενη μορφή HgS . Στη συνέχεια έγινε προσομοίωση ενός διφασικού διαχωρισμού με ταυτόχρονη χημική αντίδραση και τα αποτελέσματα χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή ισοβαρών καμπυλών του ποσοστού υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι καμπύλες που προέκυψαν προσομοιάζαν με αντίστοιχες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ενώ η διαφορά ανάμεσα στις δύο πιθανές μορφές HgS δεν ήταν σημαντική.

Έχοντας αξιολογήσει και το μοντέλο χημικής ισορροπίας, το τελικό βήμα ήταν η προσομοίωση της μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου λαμβάνοντας υπόψιν και την αντίδραση του Hg^0 με το H_2S . Στο στάδιο αυτό εξετάστηκαν οι περιπτώσεις χωρίς και με απομάκρυνση H_2S από τα αέρια προϊόντα. Λόγω έλλειψης δεδομένων σχετικά με την περιεκτικότητα των ρευμάτων σε υδρόθειο, για το αέριο ρεύμα εισόδου η συγκέντρωση του H_2S θεωρήθηκε σταθερή και για υγρό ρεύμα εισόδου έγινε ανάλυση ευαισθησίας με τιμές από 10 έως 0.01ppm mol.

Η γενικότερη τάση που παρατηρήθηκε σε αυτές τις προσομοιώσεις ήταν η πλήρης αντίδραση του Hg^0 προς HgS ήδη από τον πρώτο διαχωρισμό, με αποτέλεσμα το HgS να οδηγείται στα υγρά προϊόντα των διαχωρισμών και η συγκέντρωση του ολικού υδραργύρου στα αέρια ρεύματα να είναι μηδενική. Το μοντέλο έδειξε να είναι αρκετά ευαίσθητο όχι μόνο στις συνθήκες (T, P), αλλά και στις συγκεντρώσεις των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση, γεγονός που καθιστά δύσκολη την αναπαραγωγή των πειραματικών δεδομένων χωρίς περισσότερες πληροφορίες για τις ροές και τις συστάσεις των ρευμάτων της μονάδας.

Στην αβεβαιότητα των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης συνέτειναν και οι ανισορροπίες των ισοζυγίων μάζας εξαιτίας της ύπαρξης ρευμάτων ανακύκλωσης. Από την άλλη, τίθενται αμφιβολίες και για την αξιοπιστία των πειραματικών μετρήσεων λόγω των πολυάριθμων προβλημάτων που συναντώνται κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Hg σε δείγματα (π.χ. απώλεια Hg κατά τις μετρήσεις εξαιτίας μετατροπής σε μη ανιχνεύσιμες μορφές ή προσρόφηση στα τοιχώματα των δοχείων κλπ.). Σε κάθε περίπτωση, ο μηχανισμός της κατανομής και της χημικής ισορροπίας του υδραργύρου σε μια μονάδα επεξεργασίας φυσικού αερίου χρίζει περαιτέρω διερεύνησης.

7. Προτάσεις

Με βάση τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας, μπορούν να γίνουν οι ακόλουθες προτάσεις για την περαιτέρω βελτίωση των μοντέλων ισορροπίας φάσεων και χημικής ισορροπίας του υδραργύρου στο φυσικό αέριο:

- Αξιοποίηση υπαρχόντων δεδομένων διαλυτότητας του υδραργύρου σε MeOH, MEA, TEG, MEG και μείγματά τους για υπολογισμό θερμοδυναμικών παραμέτρων για τα συστήματα αυτά. Οι ενώσεις αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως κατά την επεξεργασία του φυσικού αερίου και γι' αυτό είναι σημαντική η γνώση της κατανομής του Hg σε αυτές.
- Η ανωτέρω πρόταση θα επιτρέψει την ένταξη και των σταδίων της αποθείωσης και της αφύγρανσης στην προσομοίωση της μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου. Έτσι, τα αποτελέσματα θα είναι περισσότερο συγκρίσιμα με τις πειραματικές μετρήσεις.
- Απόκτηση μετρήσεων συγκέντρωσης του Hg και των ενώσεών του σε ρεύματα άλλης μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου, ώστε να γίνει επαλήθευση του μοντέλου.
- Απόκτηση περισσότερων δεδομένων διαλυτότητας του υδραργύρου ή/και ενώσεών του σε υδρογονάνθρακες (κυρίως μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο). Τα υπάρχοντα δεδομένα είναι λίγα σε αριθμό και καλύπτουν μικρό θερμοκρασιακό εύρος, περιορίζοντας έτσι το πεδίο εφαρμογής των θερμοδυναμικών παραμέτρων που έχουν προσαρμοστεί σε αυτά.
- Ένταξη και άλλων αντιδράσεων του υδραργύρου (π.χ. με τον $HgCl_2$) στο μοντέλο.
- Για επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων του HYSYS στην περίπτωση των αντιδράσεων, θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και άλλοι προσομοιωτές ή να κατασκευαστεί από την αρχή ένα υπολογιστικό εργαλείο που θα εκτελεί ταυτόχρονους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων και χημικής ισορροπίας. Με τον τρόπο αυτό θα μπορούσαν ενδεχομένως να ξεπεραστούν τα προβλήματα στα ισοζύγια μάζας.
- Επέκταση του μοντέλου ώστε να περιγράφει και την προσρόφηση του υδραργύρου στα τοιχώματα των δοχείων και των σωληνώσεων.

8. Βιβλιογραφία

1. Wilhelm, S.M., *Mercury in Petroleum and Natural Gas: Estimation of Emissions from Production, Processing, and Combustion*. 2001, United States Environmental Protection Agency.
2. Gallup, D.L., D.J. O'Rear, and R. Radford, *The behavior of mercury in water, alcohols, monoethylene glycol and triethylene glycol*. *Fuel*, 2017. **196**: p. 178-184.
3. Dean, J.A., *Lange's Handbook of Chemistry*. 15th ed. 1999: McGraw-Hill.
4. Cotton, F.A. and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. 3rd ed. 1972: Interscience Publishers.
5. *Πάπυρος Larousse Britannica*. 2007, Εκδοτικός Οργανισμός Πάπυρος. p. 185-188.
6. 17/4/2017]; Available from: <http://www.webmineral.com>.
7. Evans, M. and L. Brown, *CAPE-OPEN Models for Hg Speciation and Partitioning Flowsheet Development*. 2012, ConocoPhillips: AIChE Annual Meeting.
8. Snell, J.P., W. Frech, and Y. Thomassen, *Performance improvements in the determination of mercury species in natural gas condensate using an on-line amalgamation trap or solid-phase micro-extraction with capillary gas chromatography-microwave-induced plasma atomic emission spectrometry*. *Analyst*, 1996. **121**(8): p. 1055-1060.
9. Bingham, M.D., *Field Detection and Implications of Mercury in Natural Gas*. *SPE Production Engineering*, 1990. **5**(02): p. 120-124.
10. Panduan, G., *Guidelines on Mercury Management in Oil & Gas Industry*, M.o.H.R. Department of Occupational Safety and Health, Malaysia, Editor. 2011.
11. Kuntz, R.R. and G.J. Mains, *The Solubility of Mercury in Hydrocarbons*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964. **68**(2): p. 408-410.
12. Miedaner, M.M., A.A. Migdisov, and A.E. Williams-Jones, *Solubility of metallic mercury in octane, dodecane and toluene at temperatures between 100°C and 200°C*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005. **69**(23): p. 5511-5516.
13. *Mercury in Liquids, Compressed Gases, Molten Salts and Other Elements*. IUPAC Solubility Data Series. 1987, Amsterdam: Pergamon. 102-162.
14. Butala, S.J.M., G.M. Wilson, and L.V. Jasperson, *Elemental Mercury Equilibrium in Selected Saturated Hydrocarbons*. 2016, Gas Processors Association.
15. Butala, S.J.M. and L.V. Jasperson, *Progress Report to the Gas Processors Association*. 2015, Gas Processors Association.
16. Jasperson, L.V., *Elementary Mercury Phase Equilibrium in Selected Saturated Hydrocarbons*. 2014, Wiltec Research Company, Inc.
17. Marsh, K.N., et al., *Solubility of Mercury in Liquid Hydrocarbons and Hydrocarbon Mixtures*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2016. **61**(8): p. 2805-2817.
18. Bloom, N.S. and D.L. Gallup. *On the solubility of mercury in liquid hydrocarbons*. in *AIChE Spring Meeting and Global Congress on Process Safety*. 2010.

19. Daubert, T.E., *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals : data compilation*, R.P. Danner, Editor. 1989, Hemisphere Pub. Corp.: New York .:
20. Soave, G., *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state*. Chemical Engineering Science, 1972. **27**(6): p. 1197-1203.
21. Twu, C.H., J.E. Coon, and J.R. Cunningham, *A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation*. Fluid Phase Equilibria, 1995. **105**(1): p. 61-69.
22. Mentzelos, C., *Modelling of mercury (Hg) distribution in a natural gas processing plant*. 2014, Norwegian University of Science and Technology.
23. Peng, D.-Y. and D.B. Robinson, *A New Two-Constant Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1976. **15**(1): p. 59-64.
24. Mathias, P.M. and T.W. Copeman, *Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept*. Fluid Phase Equilibria, 1983. **13**: p. 91-108.
25. Voutsas, E., K. Magoulas, and D. Tassios, *Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng–Robinson Equation of State*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(19): p. 6238-6246.
26. Louli, V., et al., *Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 2012. **334**: p. 1-9.
27. Ezzeldin, M.F., *Mercury distribution in an Egyptian natural gas processing plant and its environmental impact*, in *Department of Chemistry*. 2012, University of Aberdeen.
28. Ezzeldin, M.F., et al., *Mercury Speciation and Distribution in an Egyptian Natural Gas Processing Plant*. Energy & Fuels, 2016. **30**(12): p. 10236-10243.
29. Crafts, P., *Genesis Mercury Consultancy Services Presentation*. 2016.
30. Smit, C.J., H. Meijer, and E.M. Hendriks. *Mercury, the Volatile Surprise in Gas Processing*. in *Annual GPA Convention, New Orleans*. 2004.
31. Τασσιός, Δ.Π., *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. 2001, Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.
32. Lide, D.R. and H.V. Kehiaian, *CRC handbook of thermophysical and thermochemical data*. Vol. 1. 1994: Crc Press.
33. Wagman, D.D., *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units*. 1982: American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards.
34. Hernández-Garduza, O., et al., *Vapor pressures of pure compounds using the Peng–Robinson equation of state with three different attractive terms*. Fluid Phase Equilibria, 2002. **198**(2): p. 195-228.

Παράρτημα Α: Βάση δεδομένων διαλυτότητας του Hg

Πίνακας Α1: Δεδομένα διαλυτότητας του Hg σε διάφορες ενώσεις σύμφωνα με τις αναφορές της GPA [14, 15]

Solvent	T [K]	P [bar]	Hg Mole frac.	
			x	y
CH ₄	248.15	27.58	*	*
	258.15	27.58	*	*
	258.15	34.47	*	*
	258.15	68.95	*	*
	268.15	27.58	*	*
	268.15	34.47	*	*
	268.15	68.95	*	*
	273.15	27.58	*	*
	273.15	34.47	*	*
	273.15	68.95	*	*
	278.15	27.58	*	*
	278.15	34.47	*	*
	278.15	68.95	*	*
	288.15	27.58	*	*
	288.15	34.47	*	*
	288.15	68.95	*	*
	293.15	27.58	*	*
	293.15	34.47	*	*
293.15	68.95	*	*	
C ₂ H ₆	273.15	23.92	*	*
	278.15	26.89	*	*
	283.15	30.19	*	*
	288.15	33.85	*	*
	293.15	37.65	*	*
C ₃	273.15	4.76	*	*
	278.15	5.52	*	*
	283.15	6.34	*	*
	288.15	7.31	*	*
	293.15	8.34	*	*
i.C ₄	263.15	1.09	*	*
	268.15	1.32	*	*
	273.15	1.58	*	*
	278.15	1.88	*	*
	283.15	2.21	*	*
n.C ₅	258.15	17.86	*	*
	263.15	18.41	*	*
	268.15	18.48	*	*
	273.15	18.41	*	*

Πίνακας Α1 (συνέχεια)				
Solvent	T [K]	P [bar]	x	y
n.C5	278.15	17.37	*	*
	283.15	18.68	*	*
	288.15	22.41	*	*
	293.15	20.68	*	*
H ₂ O	273.15	1	*	*
	278.15	1	*	*
	283.15	1	*	*
MEG	263.15	1	*	*
	273.15	1	*	*
	278.15	1	*	*
	283.15	1	*	*
MeOH	273.15	1	*	*
	283.15	1	*	*
	293.15	1	*	*
	303.15	1	*	*
CO ₂	273.15	34.82	*	*
	278.15	39.64	*	*
	283.15	45.02	*	*
	288.15	50.88	*	*
	293.15	57.3	*	*
N ₂	273.15	6.85	*	*
	273.15	6.96	*	*
	273.15	17.1	*	*
	273.15	34.82	*	*
	273.15	51.78	*	*
	273.15	69.29	*	*

*εμπιστευτικά δεδομένα

Πίνακας Α2: Δεδομένα διαλυτότητας του Hg σε διάφορες ενώσεις σύμφωνα με το βιβλίο της IUPAC [13] (θεωρείται P=1atm)

Solvent	T [K]	Hg mole fr.
n.C5	278.15	1.90E-07
	283.15	2.60E-07
	288.15	3.60E-07
	293.15	5.00E-07
	298.15	6.70E-07
	303.15	9.00E-07
	308.15	1.20E-06
	313.15	1.58E-06
n.C6	273.15	1.80E-07
	278.15	2.50E-07
	283.15	3.40E-07

Πίνακας Α2 (συνέχεια)		
Solvent	T [K]	Hg mole fr.
n.C6	288.15	4.60E-07
	293.15	6.20E-07
	298.15	8.30E-07
	303.15	1.09E-06
	308.15	1.42E-06
	313.15	1.84E-06
	318.15	2.38E-06
	323.15	3.03E-06
	328.15	3.84E-06
	333.15	4.83E-06
338.15	6.03E-06	
n.C7	273.15	2.00E-07
	278.15	2.80E-07
	283.15	3.90E-07
	288.15	5.30E-07
	293.15	7.10E-07
	298.15	9.50E-07
	303.15	1.26E-06
	308.15	1.65E-06
	313.15	2.14E-06
n.C8	273.15	2.50E-07
	278.15	3.40E-07
	283.15	4.60E-07
	288.15	6.20E-07
	293.15	8.10E-07
	298.15	1.06E-06
	303.15	1.38E-06
	308.15	1.78E-06
	313.15	2.27E-06
n.C10	273.15	3.80E-07
	278.15	4.90E-07
	283.15	6.40E-07
	288.15	8.20E-07
	293.15	1.04E-06
	298.15	1.32E-06
	303.15	1.65E-06
	308.15	2.04E-06
	313.15	2.52E-06
	318.15	3.09E-06
2,2-dm-C4	273.15	1.70E-07
	278.15	2.20E-07
	283.15	2.95E-07

Πίνακας Α2 (συνέχεια)		
Solvent	T [K]	Hg mole fr.
2.2-dm-C4	288.15	3.80E-07
	293.15	5.00E-07
	298.15	6.40E-07
	303.15	8.10E-07
	308.15	1.02E-06
2.2.4-tm-C5	273.15	1.50E-07
	278.15	2.10E-07
	283.15	2.90E-07
	288.15	3.90E-07
	293.15	5.10E-07
	298.15	6.70E-07
	303.15	8.80E-07
308.15	1.14E-06	
cy-C6	288.15	8.10E-07
	293.15	1.02E-06
	298.15	1.28E-06
	303.15	1.59E-06
	308.15	1.97E-06
	313.15	2.42E-06
m-cy-C6	273.15	2.70E-07
	278.15	3.70E-07
	283.15	5.00E-07
	288.15	6.60E-07
	293.15	8.70E-07
	298.15	1.14E-06
	303.15	1.48E-06
	308.15	1.90E-06
cis-1.2-dm-cy-C6	288.15	8.00E-07
	293.15	1.03E-06
	298.15	1.32E-06
	303.15	1.68E-06
	308.15	2.12E-06
trans-1.2-dm-cy-C6	288.15	7.00E-07
	293.15	9.20E-07
	298.15	1.18E-06
	303.15	1.51E-06
	308.15	1.92E-06
cis-1.4-dm-cy-C6	288.15	7.60E-07
	293.15	1.00E-06
	298.15	1.29E-06
	303.15	1.65E-06
	308.15	2.13E-06

Πίνακας Α2 (συνέχεια)		
Solvent	T [K]	Hg mole fr.
trans-1.4-dm-cy-C6	288.15	7.00E-07
	293.15	9.10E-07
	298.15	1.18E-06
	303.15	1.51E-06
	308.15	1.92E-06
benzene	288.15	5.80E-07
	293.15	7.80E-07
	298.15	1.06E-06
	303.15	1.41E-06
	308.15	1.86E-06
toluene	273.15	3.20E-07
	278.15	4.30E-07
	283.15	5.70E-07
	288.15	7.50E-07
	293.15	9.80E-07
	298.15	1.27E-06
	303.15	1.64E-06
	308.15	2.09E-06
	313.15	2.64E-06
	318.15	3.31E-06
o-xylene	273.15	3.10E-07
	278.15	4.30E-07
	283.15	6.00E-07
	288.15	8.10E-07
	293.15	1.10E-06
	298.15	1.47E-06
	303.15	1.95E-06
	308.15	2.55E-06
H ₂ O	273.15	3.73E-09
	278.15	3.91E-09
	283.15	4.15E-09
	288.15	4.46E-09
	293.15	4.83E-09
	298.15	5.28E-09
	303.15	5.83E-09
	308.15	6.48E-09
	313.15	7.27E-09
	318.15	8.20E-09
	323.15	9.31E-09
	328.15	1.06E-08
	333.15	1.22E-08
338.15	1.41E-08	

Πίνακας A2 (συνέχεια)		
Solvent	T [K]	Hg mole fr.
H ₂ O	343.15	1.64E-08
	348.15	1.91E-08
	353.15	2.24E-08
	358.15	2.63E-08
	363.15	3.10E-08
	373.15	4.36E-08
	383.15	6.21E-08
	393.15	8.91E-08

Πίνακας A3: Δεδομένα διαλυτότητας του Hg σε διάφορες ενώσεις σύμφωνα με τους Kuntz et al. [11] (θεωρείται P=1atm)

Solvent	T [K]	Hg mole fr.
n.C6	298.15	8.41E-07
	313.15	1.81E-06
	336.15	7.06E-06
cy-C6	298.15	1.20E-06
benzene	298.15	1.07E-06
toluene	298.15	1.33E-06

Πίνακας A4: Δεδομένα διαλυτότητας του Hg σε διάφορες ενώσεις σύμφωνα με τους Miedaner et al. [12] (θεωρείται P=1atm)

Solvent	T [K]	Hg mole fr.
n.C8	383.15	3.09E-05
	423.15	1.10E-04
	473.15	4.70E-04
n.C12	383.15	6.46E-05
	423.15	2.04E-04
	473.15	5.50E-04
	483.15	8.51E-04
	498.15	8.91E-04
toluene	393.15	6.43E-06
	423.15	3.45E-05
	443.15	5.10E-05
	473.15	1.30E-04

Πίνακας A5: Δεδομένα διαλυτότητας του Hg σε διάφορες ενώσεις σύμφωνα με τους Marsh et al. [17] (P=1-20.7 atm)

Solvent	T [K]	Hg mole fr.
CH ₄	173.2	3.21E-11
C3	177.15	8.82E-11
	203.15	4.41E-10
	233.15	5.29E-09
	296.15	3.66E-07
	313.5	8.60E-07
	343.15	3.37E-06
n.C5	233.15	9.38E-09
	263.15	7.72E-08
	298.65	7.29E-07
	323.15	2.32E-06
	343.15	4.51E-06
	383.15	1.62E-05
n.C8	233.15	1.37E-08
	263.15	1.26E-07
	298.65	1.03E-06
	323.15	3.44E-06
	343.15	7.31E-06
	413.15	4.18E-05
toluene	233.15	1.57E-08
	263.15	1.39E-07
	283.15	5.65E-07
	298.15	1.35E-06
	343.15	1.10E-05
	383.15	3.82E-05
	419.15	9.65E-05

Παράρτημα Β: Παράμετροι Twu & Mathias-Coreman για το α των κυβικών καταστατικών εξισώσεων

Πίνακας Β1: Παράμετροι L, M, N της έκφρασης του Twu για τον ελκτικό όρο (α) της SRK για τα καθαρά συστατικά σύμφωνα με τη βάση δεδομένων του λογισμικού PRO/II

Component	L	M	N
CH ₄	0.5144	0.9903	1.0000
C ₂ H ₆	0.2424	0.8800	1.9845
C ₃	0.2349	0.8662	2.2076
i.C ₄	0.2179	0.8489	2.2840
n.C ₄	0.1847	0.8746	2.9482
n.C ₅	0.5316	0.8700	1.4810
n.C ₆	0.1581	0.8728	3.8442
n.C ₇	0.1648	0.8697	4.0451
n.C ₈	0.2300	0.8433	3.2430
n.C ₁₀	0.2028	0.8418	3.8472
benzene	0.1030	0.8886	4.2837
toluene	0.3319	0.8432	2.0677
o-xylene	0.2561	0.8532	2.7620
cy-C ₆	0.0796	0.9161	6.0039
m-cy-C ₆	0.1416	0.8755	3.6415
cis-1.2-dm-cy-C ₆	0.0853	0.8909	4.9261
cis-1.4-dm-cy-C ₆	0.0691	0.9052	5.9034
trans-1.2-dm-cy-C ₆	0.1060	0.8821	4.3185
trans-1.4-dm-cy-C ₆	0.0977	0.8868	4.5830
2.2-dim-C ₄	0.3067	0.8562	2.1437
2.2.4-tm-C ₅	0.2828	0.8453	2.4878
CO ₂	1.4136	-0.6060	1.1018
N ₂	0.1523	0.8945	2.3404
H ₂ O	0.3533	0.8741	2.4996

Πίνακας Β2: Παράμετροι c₁, c₂, c₃ της έκφρασης των Mathias-Coreman για τον ελκτικό όρο (α) της PR για τα καθαρά συστατικά [34]

Component	C1	C2	C3
CH ₄	0.3923	0.0000	0.0000
C ₂ H ₆	0.5201	0.0043	0.1029
C ₃	0.6184	-0.1607	0.4879
i.C ₄	0.6562	-0.1387	0.5039
n.C ₄	0.6712	-0.0380	0.2189
n.C ₅	0.7506	-0.1073	0.3871
n.C ₆	0.8347	-0.3180	1.0209
n.C ₇	0.8648	0.0716	0.0669
n.C ₈	0.9633	-0.2563	0.8864

Πίνακας Β2 (συνέχεια)			
Component	C1	C2	C3
n.C10	1.0682	-0.0725	0.4364
benzene	0.6831	-0.1052	0.6671
toluene	0.7647	-0.0974	0.4257
o-xylene	0.8445	-0.2051	0.6115
cy-C6	0.6805	-0.0690	0.5765
m-cy-C6	0.7162	-0.0204	0.3396
cis-1.2-dm-cy-C6	0.7185	0.0000	0.0000
cis-1.4-dm-cy-C6	0.7166	0.0000	0.0000
trans-1.2-dm-cy-C6	0.7263	0.0000	0.0000
trans-1.4-dm-cy-C6	0.7250	0.0000	0.0000
2.2-dim-C4	0.6989	0.1119	-0.0636
2.2.4-tm-C5	0.8089	0.0000	0.0000
CO ₂	0.7137	-0.4476	2.4375
N ₂	0.4364	0.0000	0.0000
H ₂ O	0.9237	-0.3794	0.4424

Παράρτημα Γ: Αποτελέσματα προσαρμογής του ακεντρικού παράγοντα του Hg για την PR

Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσαρμογής του ακεντρικού παράγοντα του υδραργύρου σε πειραματικές τιμές της τάσης ατμών του καθαρού Hg. Για την παραγωγή ψευδο-πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση του DIPPR [19]:

$$P_{exp} = \exp \left[A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T^E \right], (234.31\text{K} < T < 1735\text{K})$$

όπου A = 30.951, B = -7717, C = -1.1296, D = 2.6938E-07, E = 2, P^s σε [Pa] και T σε [K].

Η προσαρμογή έγινε στο θερμοκρασιακό εύρος 238.15K-1572.77K με βήμα 1K. Χάριν συντομίας, στον Πίνακα Γ1 παρουσιάζονται οι πειραματικές και υπολογισμένες με την PR τάσεις ατμών του υδραργύρου ανά 10K, καθώς και οι μεταξύ τους σχετικές αποκλίσεις:

$$\Delta P \% = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} \cdot 100$$

Πίνακας Γ1: Τάσεις ατμών υδραργύρου υπολογισμένες με την PR με ακεντρικό παράγοντα Hg ω=-0.17105 και οι σχετικές αποκλίσεις τους από τις πειραματικές

T (K)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	ΔP (%)
238.15	4.77E-09	4.91E-09	2.85
248.15	1.68E-08	1.73E-08	3.00
258.15	5.36E-08	5.53E-08	3.08
268.15	1.57E-07	1.62E-07	3.11
278.15	4.24E-07	4.37E-07	3.10
288.15	1.07E-06	1.10E-06	3.06
298.15	2.53E-06	2.61E-06	2.98
308.15	5.66E-06	5.83E-06	2.88
318.15	1.20E-05	1.24E-05	2.75
328.15	2.44E-05	2.51E-05	2.61
338.15	4.75E-05	4.87E-05	2.45
348.15	8.88E-05	9.09E-05	2.28
358.15	1.60E-04	1.64E-04	2.10
368.15	2.80E-04	2.86E-04	1.91
378.15	4.75E-04	4.83E-04	1.71
388.15	7.83E-04	7.95E-04	1.51
398.15	1.26E-03	1.28E-03	1.31
408.15	1.98E-03	2.00E-03	1.11
418.15	3.04E-03	3.06E-03	0.90
428.15	4.57E-03	4.60E-03	0.70
438.15	6.75E-03	6.78E-03	0.50

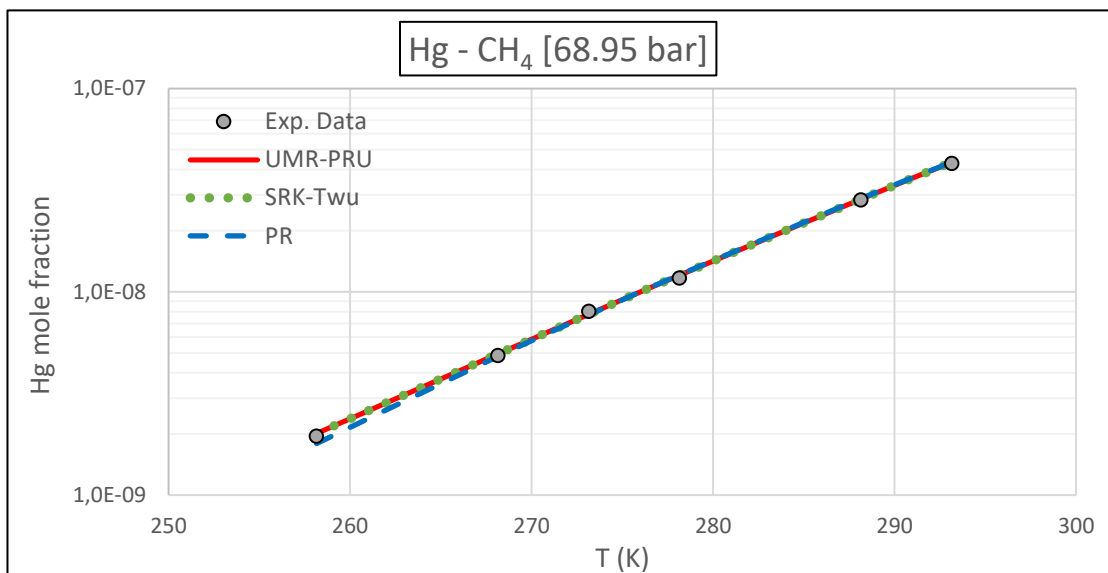
Πίνακας Γ1 (συνέχεια)			
T (K)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	ΔP (%)
448.15	9.79E-03	9.81E-03	0.30
458.15	1.40E-02	1.40E-02	0.10
468.15	1.96E-02	1.96E-02	0.10
478.15	2.72E-02	2.71E-02	0.29
488.15	3.71E-02	3.69E-02	0.47
498.15	5.00E-02	4.97E-02	0.65
508.15	6.66E-02	6.61E-02	0.83
518.15	8.77E-02	8.69E-02	1.00
528.15	1.14E-01	1.13E-01	1.16
538.15	1.48E-01	1.46E-01	1.32
548.15	1.89E-01	1.86E-01	1.47
558.15	2.39E-01	2.35E-01	1.61
568.15	3.00E-01	2.95E-01	1.75
578.15	3.73E-01	3.67E-01	1.88
588.15	4.62E-01	4.52E-01	2.01
598.15	5.66E-01	5.55E-01	2.13
608.15	6.90E-01	6.75E-01	2.25
618.15	8.36E-01	8.17E-01	2.35
628.15	1.01E+00	9.81E-01	2.46
638.15	1.20E+00	1.17E+00	2.55
648.15	1.43E+00	1.39E+00	2.65
658.15	1.69E+00	1.65E+00	2.73
668.15	1.99E+00	1.94E+00	2.81
678.15	2.33E+00	2.27E+00	2.89
688.15	2.72E+00	2.64E+00	2.96
698.15	3.15E+00	3.06E+00	3.03
708.15	3.64E+00	3.53E+00	3.09
718.15	4.19E+00	4.06E+00	3.15
728.15	4.81E+00	4.66E+00	3.21
738.15	5.49E+00	5.31E+00	3.26
748.15	6.24E+00	6.04E+00	3.30
758.15	7.08E+00	6.85E+00	3.35
768.15	8.00E+00	7.74E+00	3.39
778.15	9.01E+00	8.71E+00	3.43
788.15	1.01E+01	9.78E+00	3.47
798.15	1.13E+01	1.09E+01	3.50
808.15	1.26E+01	1.22E+01	3.53
818.15	1.41E+01	1.36E+01	3.56
828.15	1.56E+01	1.51E+01	3.59
838.15	1.73E+01	1.67E+01	3.62
848.15	1.91E+01	1.85E+01	3.64
858.15	2.11E+01	2.04E+01	3.66

Πίνακας Γ1 (συνέχεια)			
T (K)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	ΔP (%)
868.15	2.32E+01	2.24E+01	3.69
878.15	2.55E+01	2.46E+01	3.71
888.15	2.79E+01	2.69E+01	3.73
898.15	3.05E+01	2.94E+01	3.74
908.15	3.33E+01	3.21E+01	3.76
918.15	3.63E+01	3.49E+01	3.78
928.15	3.94E+01	3.80E+01	3.79
938.15	4.28E+01	4.12E+01	3.81
948.15	4.63E+01	4.46E+01	3.82
958.15	5.01E+01	4.83E+01	3.83
968.15	5.41E+01	5.21E+01	3.85
978.15	5.83E+01	5.62E+01	3.86
988.15	6.28E+01	6.05E+01	3.87
998.15	6.75E+01	6.50E+01	3.88
1008.15	7.25E+01	6.98E+01	3.89
1018.15	7.77E+01	7.48E+01	3.90
1028.15	8.32E+01	8.01E+01	3.91
1038.15	8.90E+01	8.56E+01	3.92
1048.15	9.50E+01	9.14E+01	3.92
1058.15	1.01E+02	9.75E+01	3.93
1068.15	1.08E+02	1.04E+02	3.94
1078.15	1.15E+02	1.11E+02	3.94
1088.15	1.22E+02	1.18E+02	3.95
1098.15	1.30E+02	1.25E+02	3.95
1108.15	1.38E+02	1.32E+02	3.96
1118.15	1.46E+02	1.40E+02	3.96
1128.15	1.54E+02	1.49E+02	3.96
1138.15	1.63E+02	1.57E+02	3.96
1148.15	1.73E+02	1.66E+02	3.97
1158.15	1.82E+02	1.75E+02	3.96
1168.15	1.92E+02	1.85E+02	3.96
1178.15	2.03E+02	1.95E+02	3.96
1188.15	2.14E+02	2.06E+02	3.96
1198.15	2.25E+02	2.16E+02	3.95
1208.15	2.36E+02	2.28E+02	3.95
1218.15	2.49E+02	2.39E+02	3.94
1228.15	2.61E+02	2.51E+02	3.93
1238.15	2.74E+02	2.63E+02	3.92
1248.15	2.87E+02	2.76E+02	3.91
1258.15	3.01E+02	2.90E+02	3.90
1268.15	3.15E+02	3.03E+02	3.89
1278.15	3.30E+02	3.17E+02	3.87

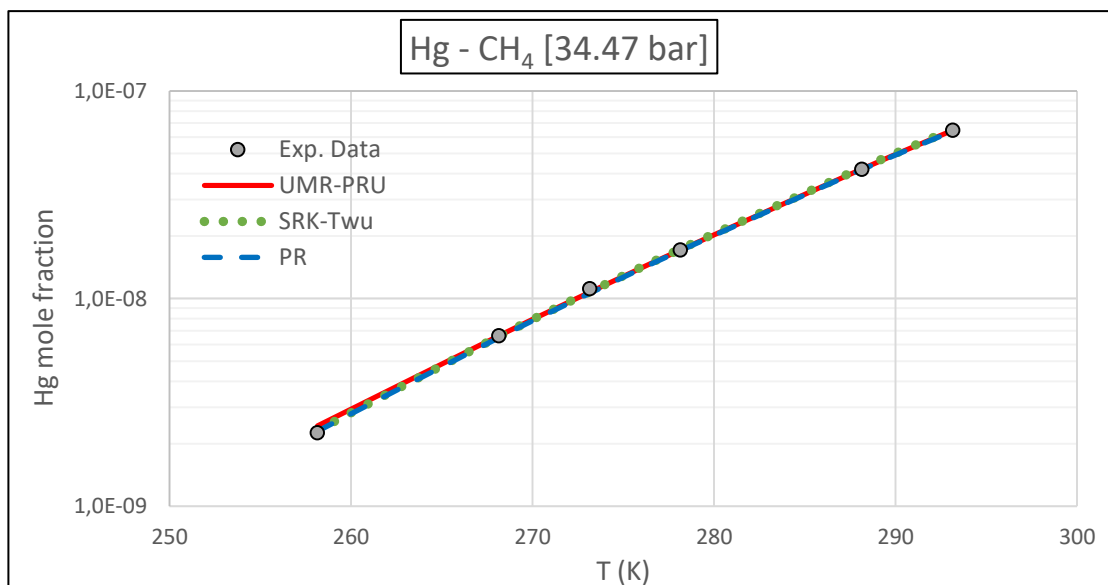
Πίνακας Γ1 (συνέχεια)			
T (K)	P_{calc} (bar)	P_{exp} (bar)	ΔP (%)
1288.15	3.45E+02	3.32E+02	3.86
1298.15	3.60E+02	3.47E+02	3.84
1308.15	3.77E+02	3.63E+02	3.82
1318.15	3.93E+02	3.79E+02	3.80
1328.15	4.10E+02	3.95E+02	3.77
1338.15	4.28E+02	4.12E+02	3.75
1348.15	4.46E+02	4.30E+02	3.72
1358.15	4.64E+02	4.48E+02	3.69
1368.15	4.83E+02	4.66E+02	3.66
1378.15	5.03E+02	4.85E+02	3.62
1388.15	5.23E+02	5.05E+02	3.59
1398.15	5.44E+02	5.25E+02	3.55
1408.15	5.65E+02	5.46E+02	3.51
1418.15	5.87E+02	5.67E+02	3.47
1428.15	6.09E+02	5.89E+02	3.42
1438.15	6.32E+02	6.11E+02	3.38
1448.15	6.56E+02	6.35E+02	3.33
1458.15	6.80E+02	6.58E+02	3.27
1468.15	7.04E+02	6.82E+02	3.22
1478.15	7.30E+02	7.07E+02	3.16
1488.15	7.56E+02	7.33E+02	3.10
1498.15	7.82E+02	7.59E+02	3.04
1508.15	8.09E+02	7.86E+02	2.97
1518.15	8.37E+02	8.13E+02	2.90
1528.15	8.65E+02	8.42E+02	2.83
1538.15	8.94E+02	8.70E+02	2.76
1548.15	9.24E+02	9.00E+02	2.68
1558.15	9.54E+02	9.30E+02	2.60
1568.15	9.85E+02	9.61E+02	2.52
1569.15	9.89E+02	9.64E+02	2.51
1570.15	9.92E+02	9.68E+02	2.50
1571.15	9.95E+02	9.71E+02	2.49
1572.15	9.98E+02	9.74E+02	2.48
1572.4833	9.99E+02	9.75E+02	2.48
1572.5944	9.99E+02	9.75E+02	2.48
1572.7056	1.00E+03	9.76E+02	2.48
1572.7426	1.00E+03	9.76E+02	2.48
1572.7549	1.00E+03	9.76E+02	2.48
1572.7673	1.00E+03	9.76E+02	2.48
1572.7714	1.00E+03	9.76E+02	2.48
1572.7728	1.00E+03	9.76E+02	2.48
1572.7732	1.00E+03	9.76E+02	2.48

Παράρτημα Δ: Αποτελέσματα πρόβλεψης της διαλυτότητας του Hg

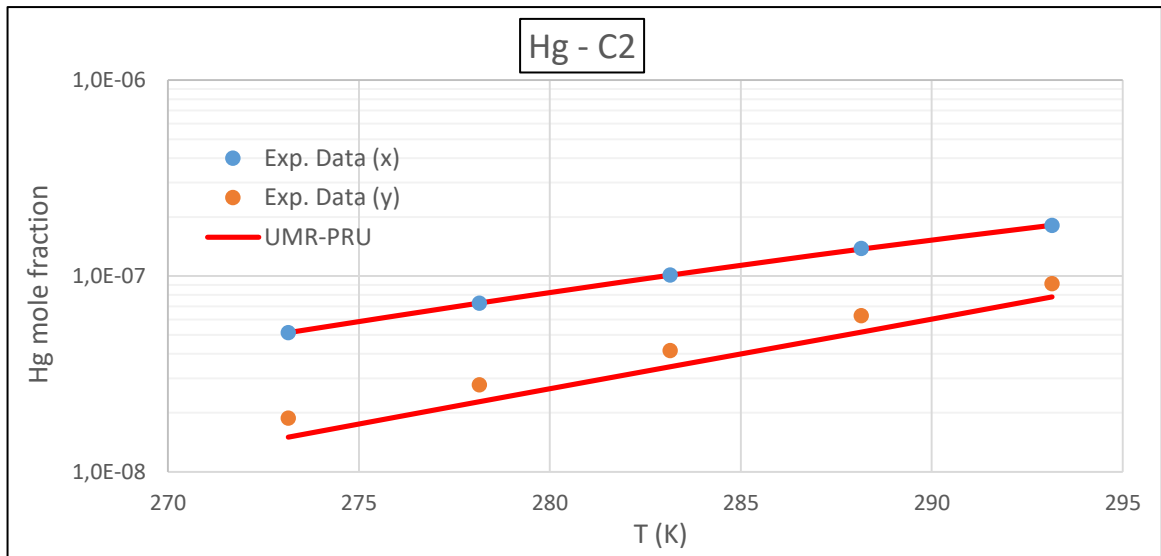
Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται διαγράμματα των μοριακών κλασμάτων του Hg σε διάφορες ενώσεις συναρτήσει της θερμοκρασίας, στα οποία απεικονίζονται τα πειραματικά σημεία και οι εκτιμήσεις των μοντέλων UMR-PRU, SRK-TWU και PR. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι πίνακες με τα αναλυτικά αποτελέσματα, καθώς και οι σχετικές αποκλίσεις των εκτιμήσεων των μοντέλων από τις πειραματικές τιμές.



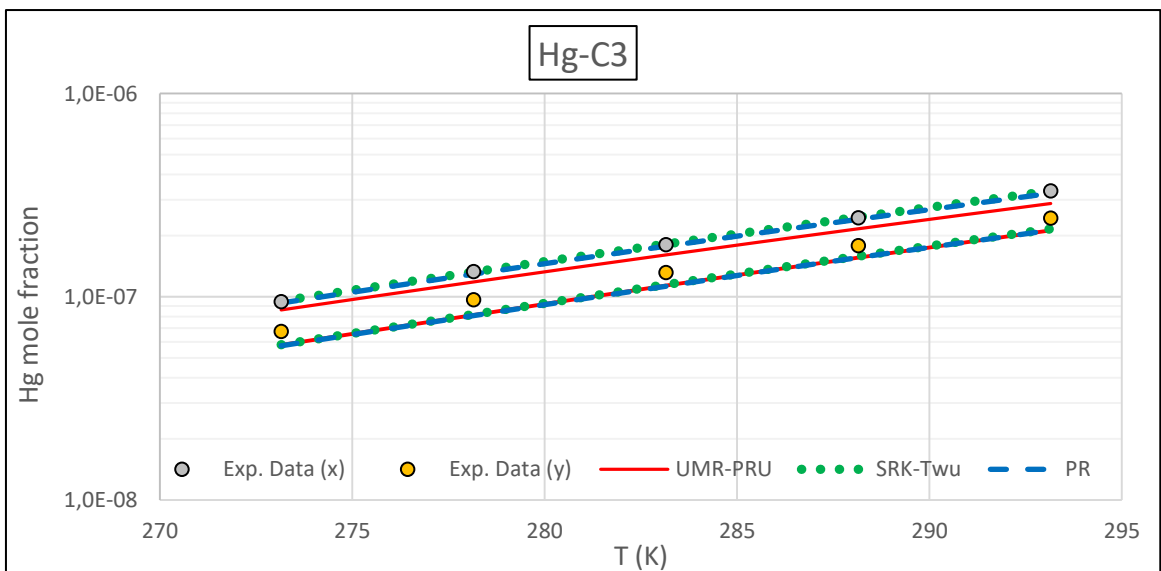
Σχήμα Δ1: Διαλυτότητα του Hg στο μεθάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 68.95 bar [16]



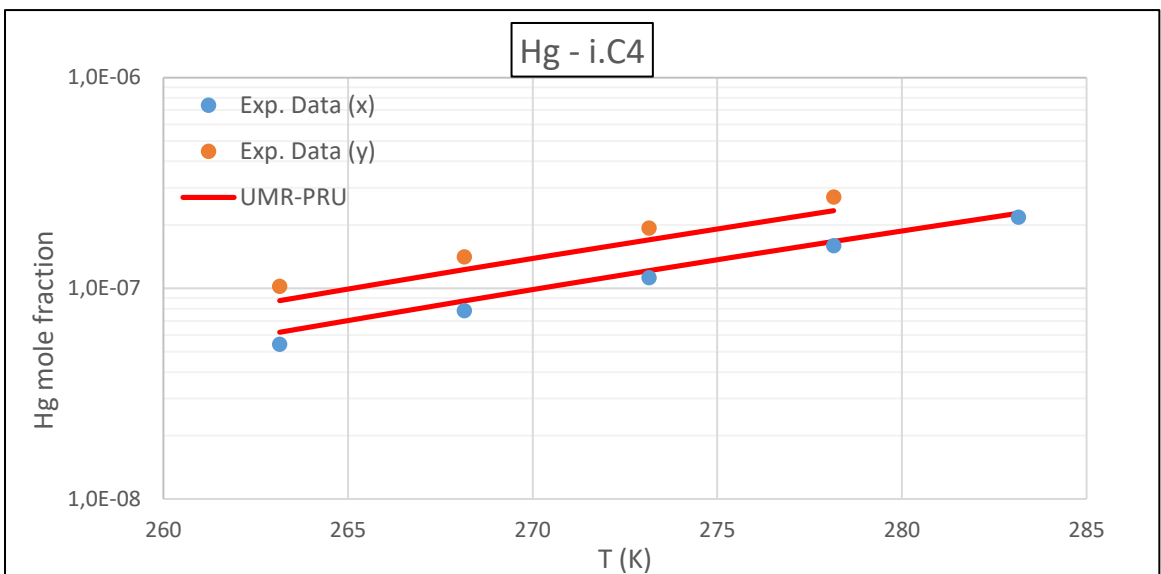
Σχήμα Δ2: Διαλυτότητα του Hg στο μεθάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας σε πίεση 34.47 bar [16]



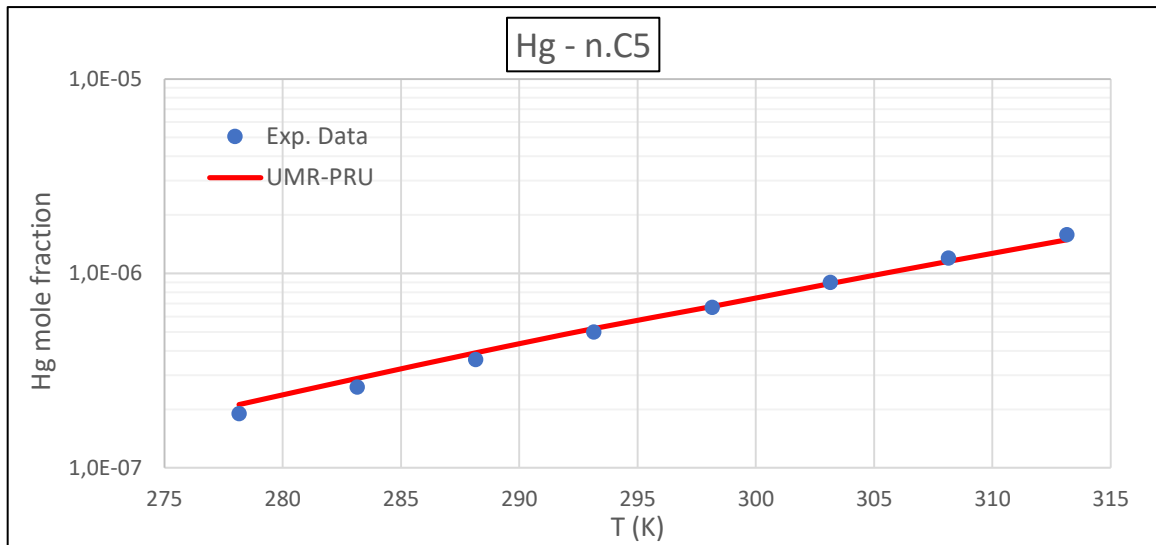
Σχήμα Δ3: Διαλυτότητα του Hg στο αιθάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [16]



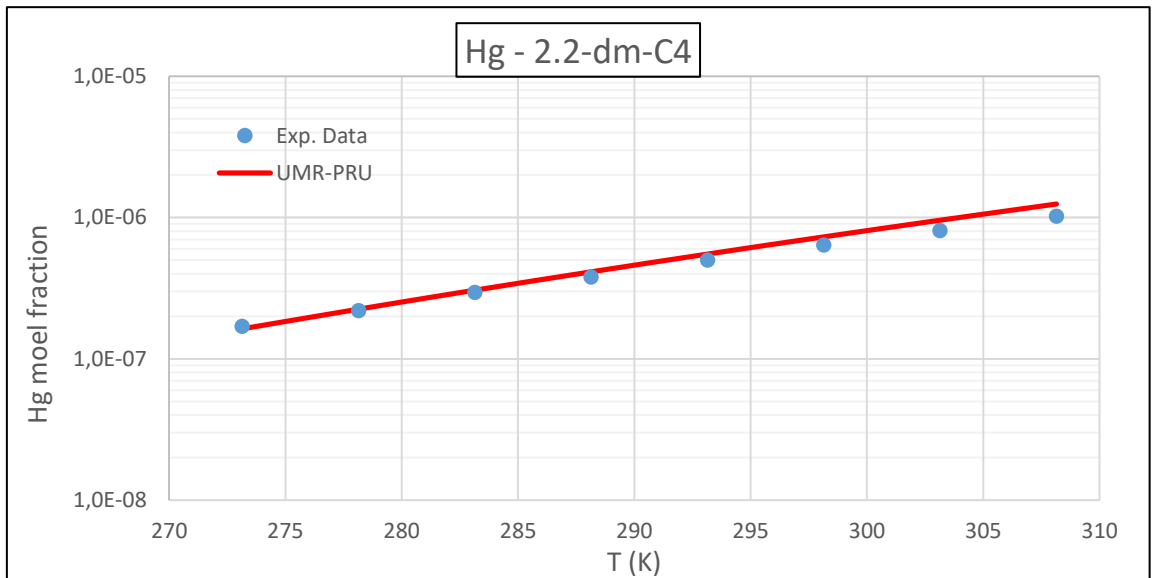
Σχήμα Δ4: Διαλυτότητα του Hg στο προπάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [16]



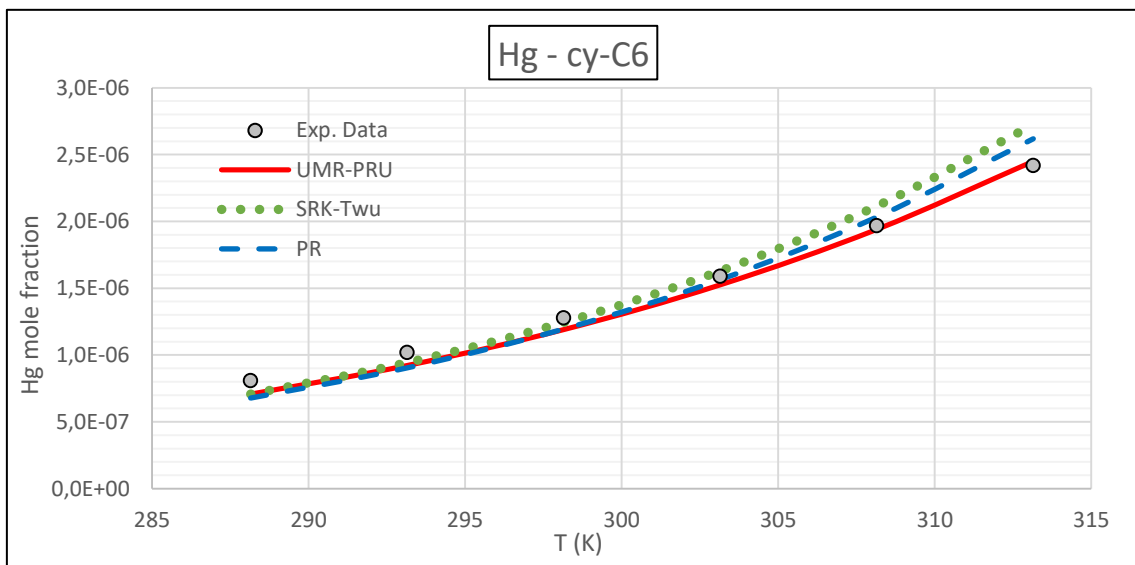
Σχήμα Δ5: Διαλυτότητα του Hg στο ισοβουτάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [14]



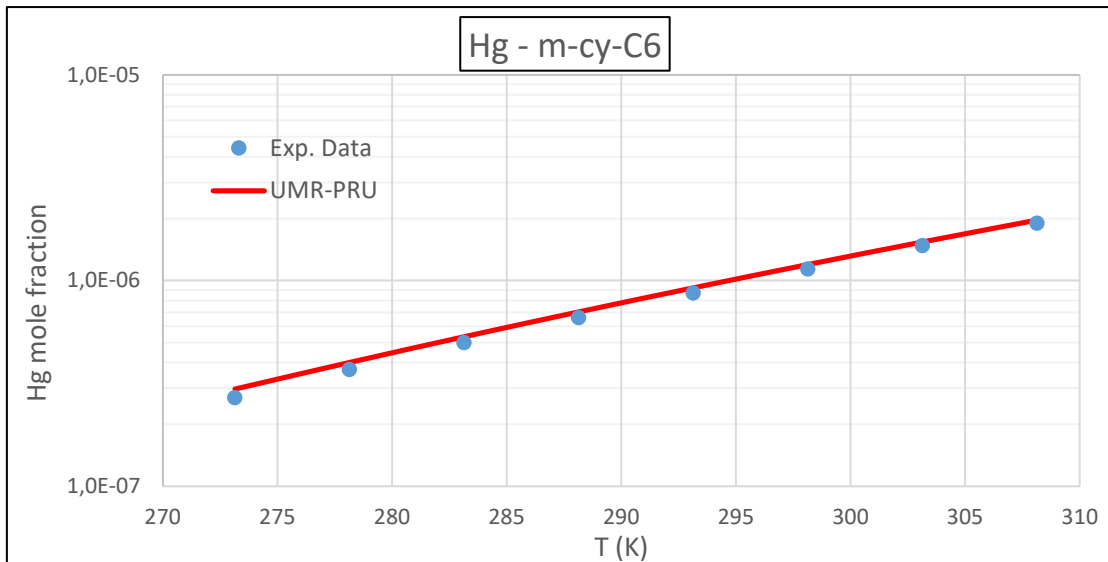
Σχήμα Δ6: Διαλυτότητα του Hg στο κ.πεντάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [14]



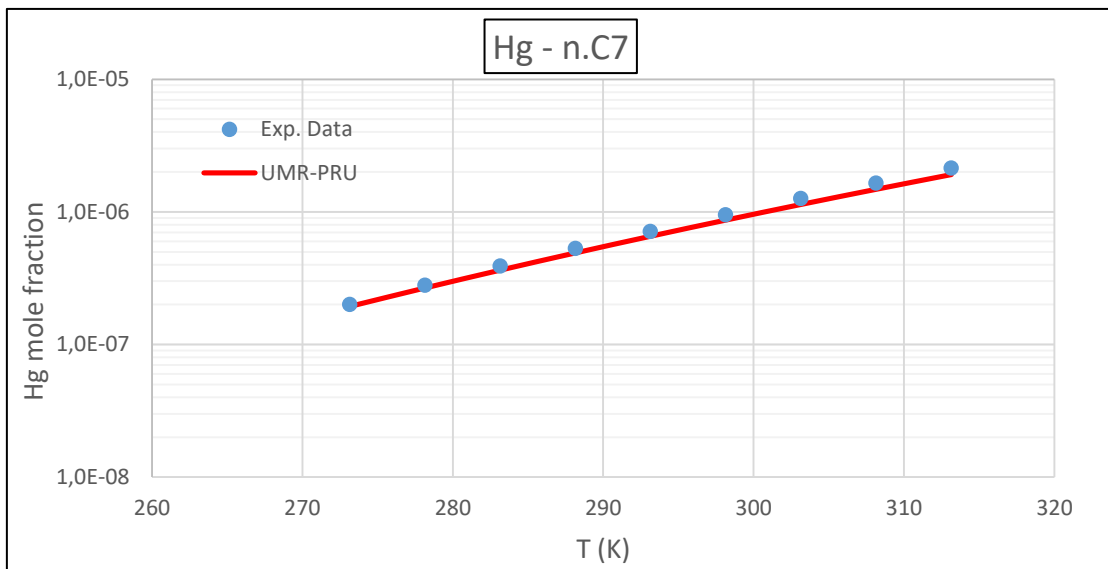
Σχήμα Δ7: Διαλυτότητα του Hg στο 2,2-διμέθυλο-βουτάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



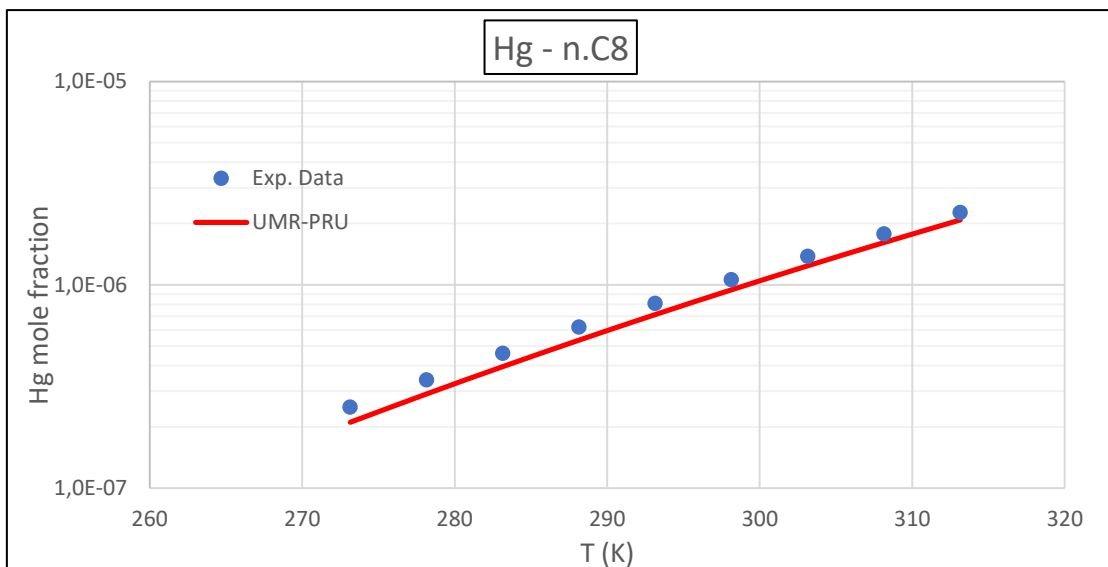
Σχήμα Δ8: Διαλυτότητα του Hg στο κυκλοεξάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



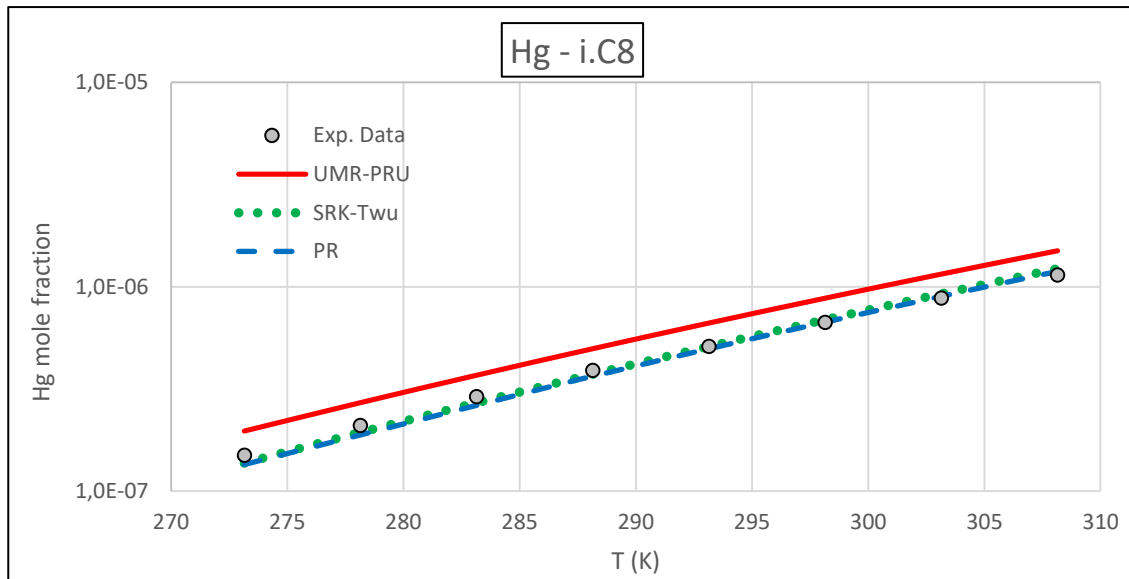
Σχήμα Δ9: Διαλυτότητα του Hg στο μέθυλο-κυκλοεξάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



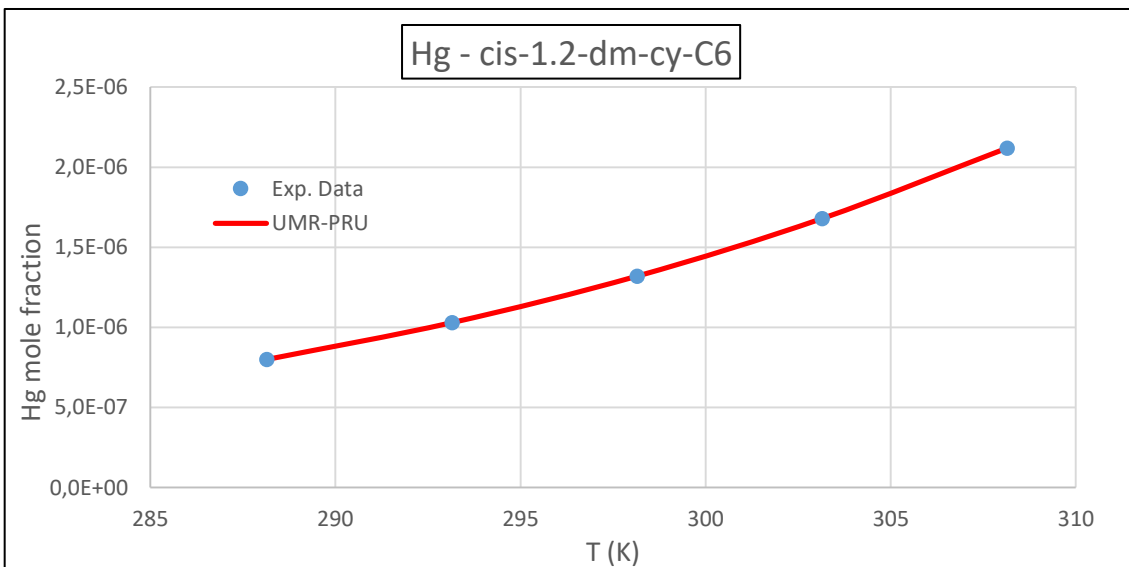
Σχήμα Δ10: Διαλυτότητα του Hg στο κ.επτάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



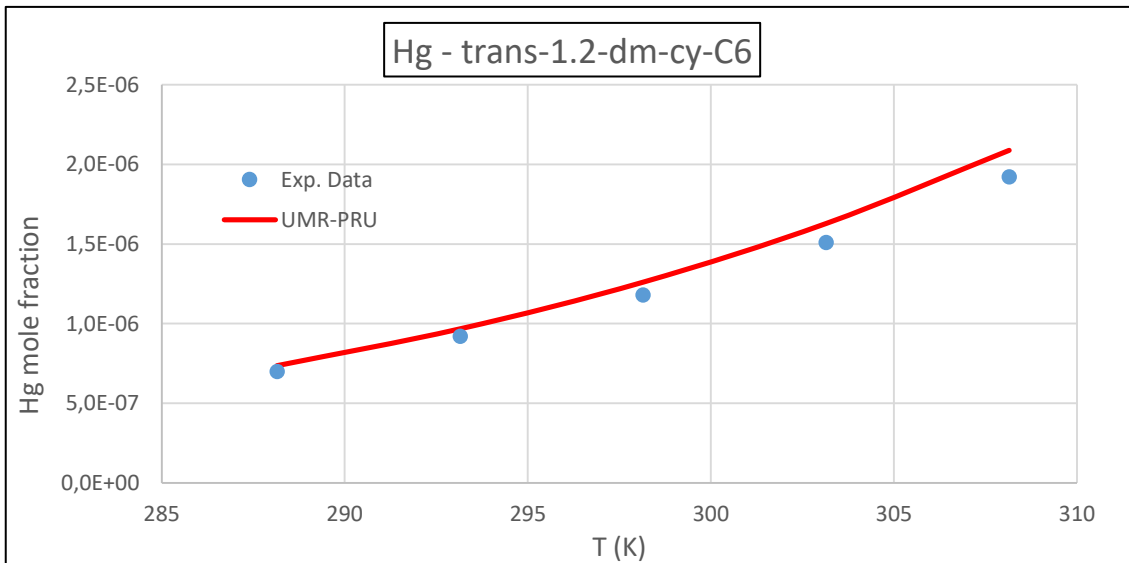
Σχήμα Δ11: Διαλυτότητα του Hg στο κ.οκτάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



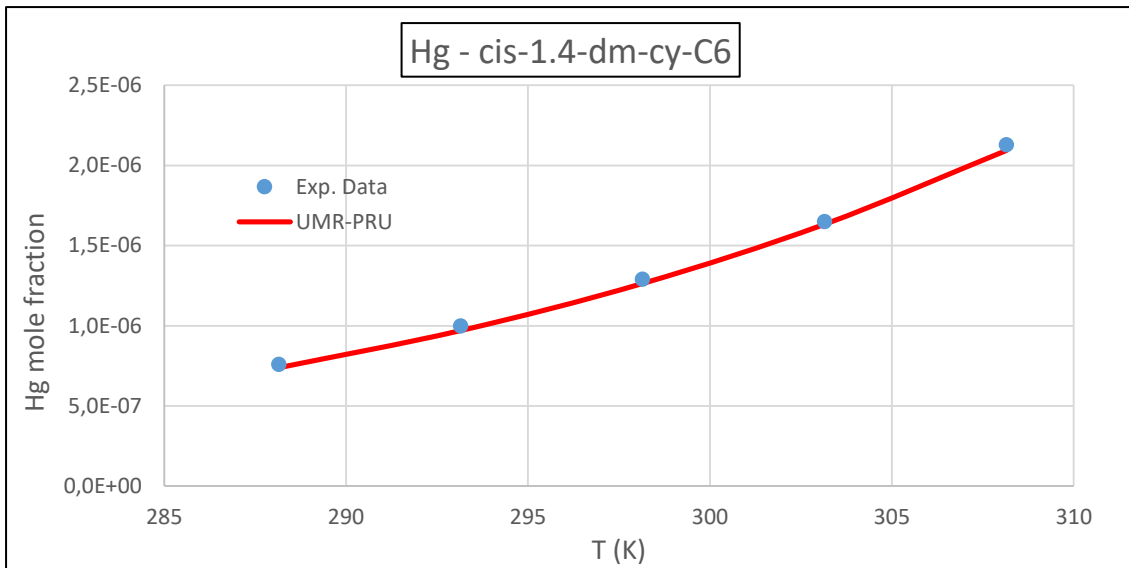
Σχήμα Δ12: Διαλυτότητα του Hg στο ισο-οκτάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



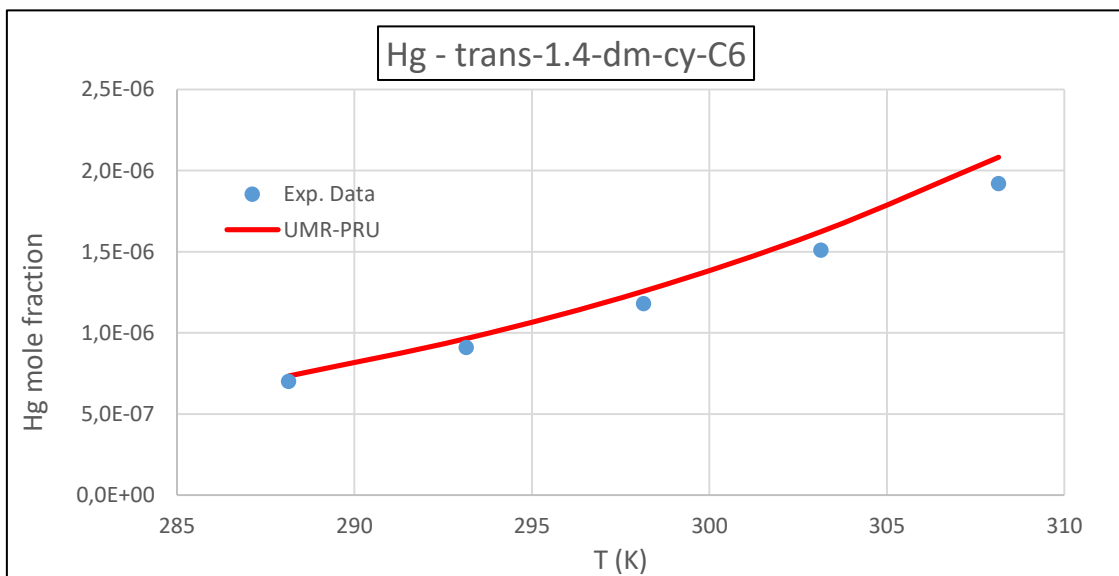
Σχήμα Δ13: Διαλυτότητα του Hg στο cis-1,2-διμέθυλο-κυκλοεξάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



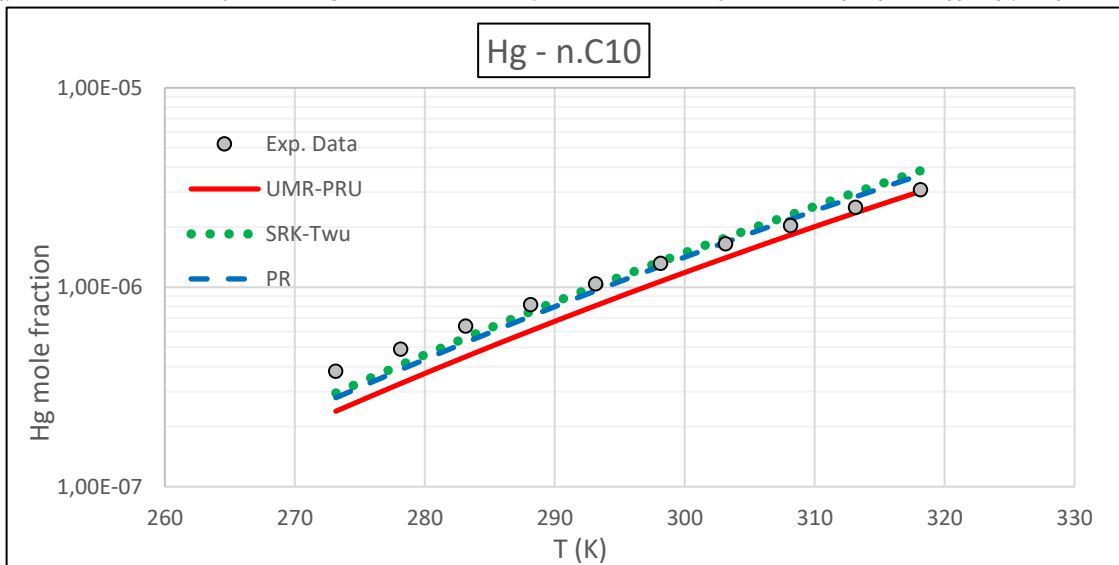
Σχήμα Δ14: Διαλυτότητα του Hg στο trans-1,2-διμέθυλο-κυκλοεξάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



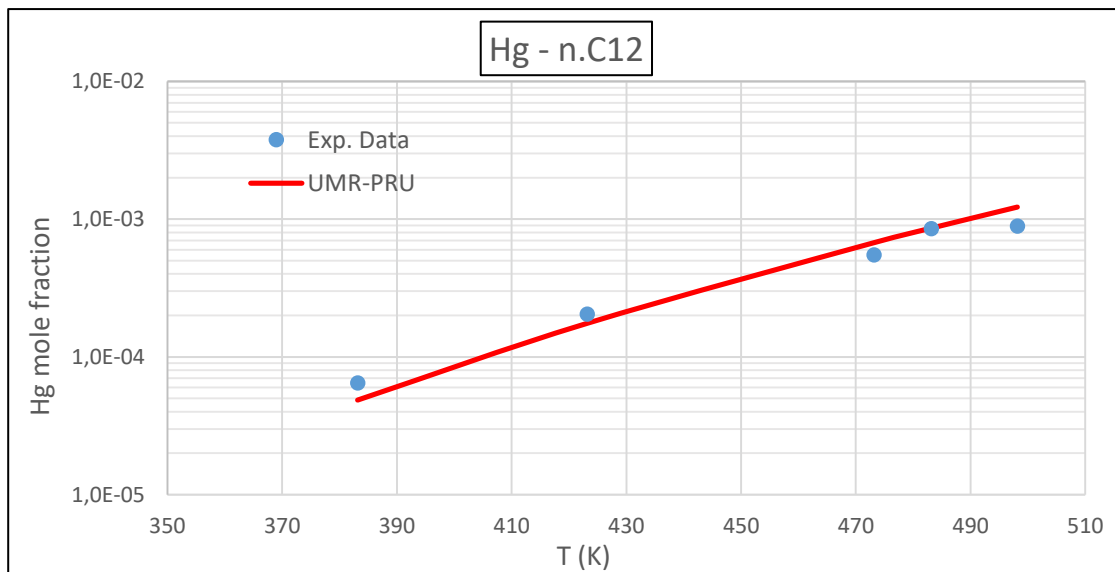
Σχήμα Δ15: Διαλυτότητα του Hg στο cis-1,4-διμέθυλο-κυκλοεξάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



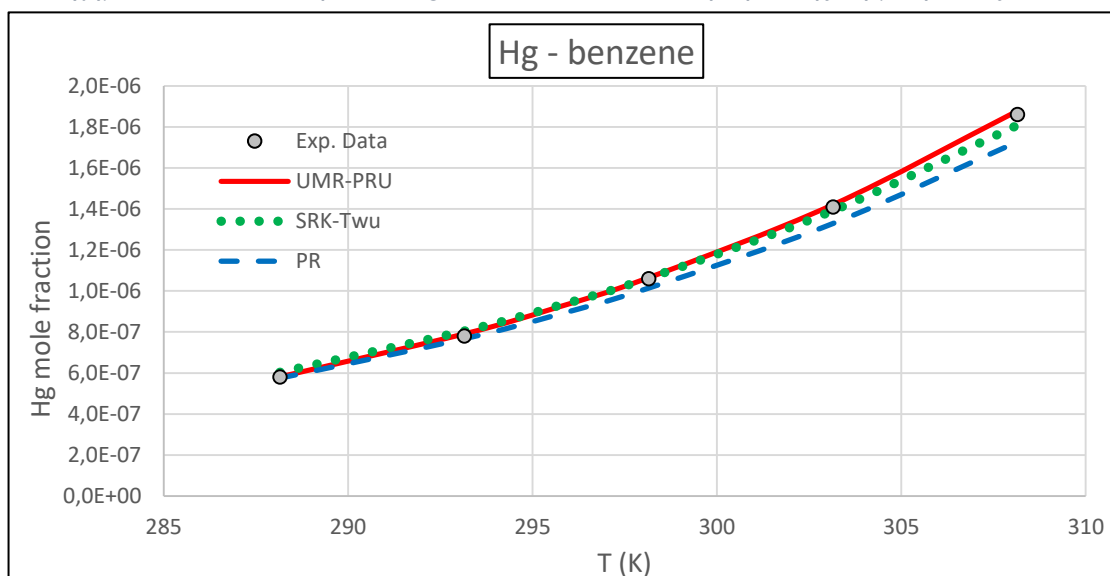
Σχήμα Δ16: Διαλυτότητα του Hg στο trans-1,4-διμέθυλο-κυκλοεξάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



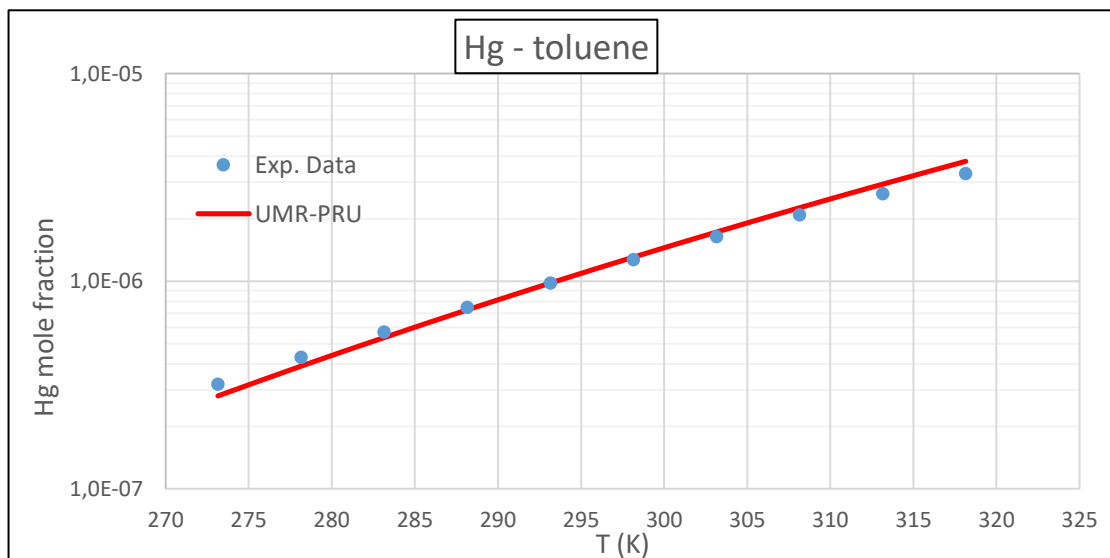
Σχήμα Δ17: Διαλυτότητα του Hg στο κ.δεκάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



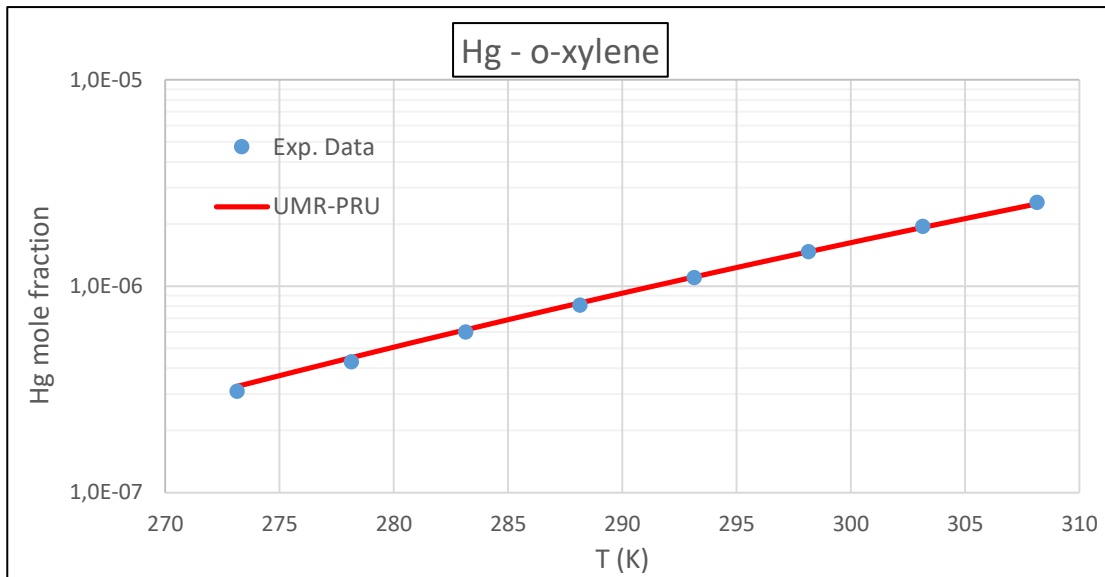
Σχήμα Δ18: Διαλυτότητα του Hg στο κ.δωδεκάνιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [12]



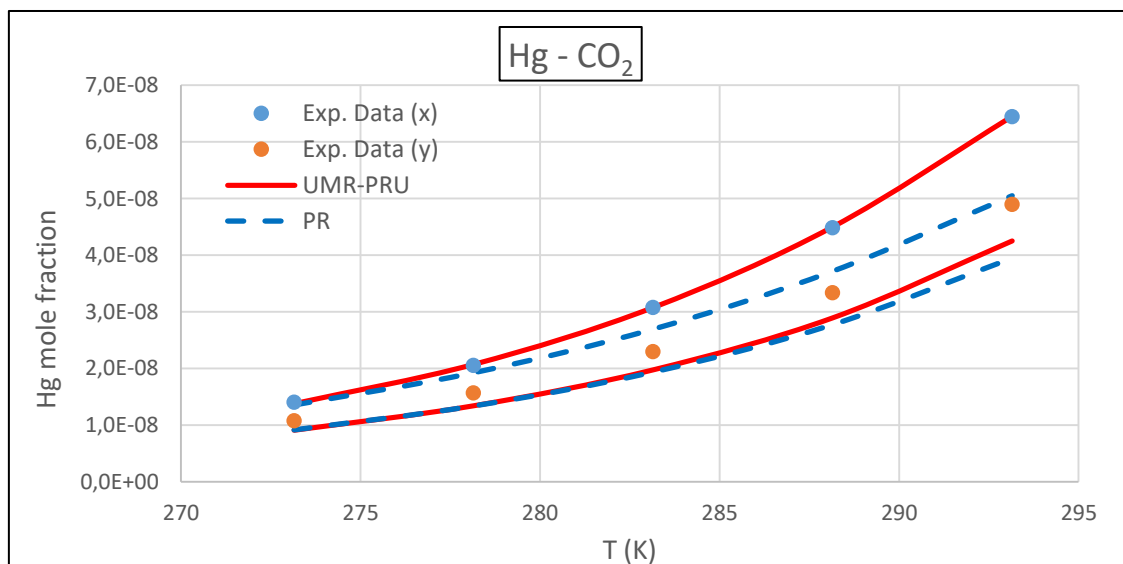
Σχήμα Δ19: Διαλυτότητα του Hg στο βενζόλιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



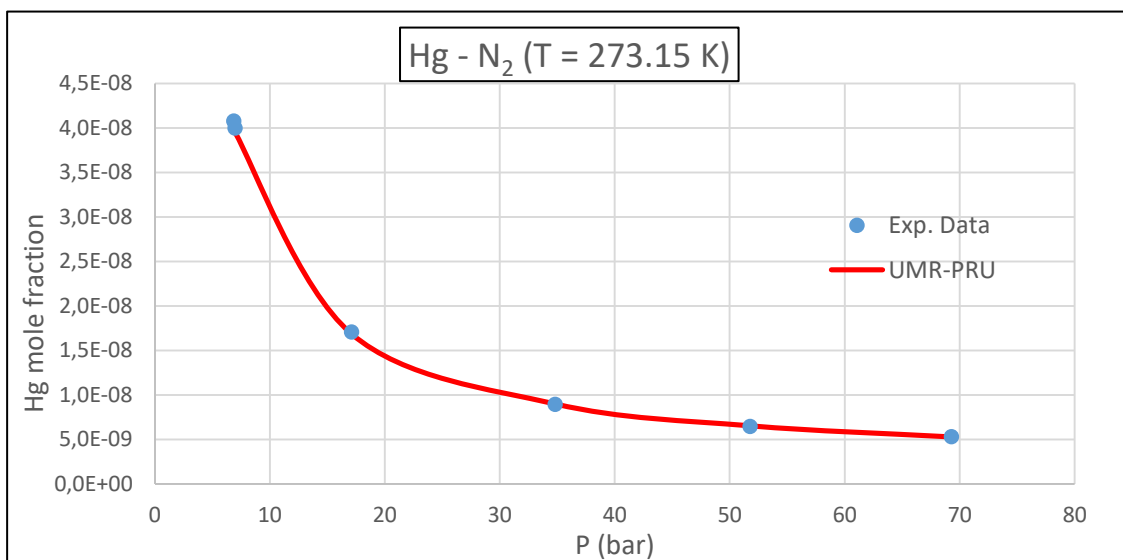
Σχήμα Δ20: Διαλυτότητα του Hg στο τολουόλιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



Σχήμα Δ21: Διαλυτότητα του Hg στο ο-ξυλόλιο συναρτήσει της θερμοκρασίας [13]



Σχήμα Δ22: Διαλυτότητα του Hg στο διοξείδιο του άνθρακα συναρτήσει της θερμοκρασίας [14]



Σχήμα Δ23: Διαλυτότητα του Hg στο άζωτο συναρτήσει της πίεσης σε θερμοκρασία 273.15K [16]

Πίνακας Δ1: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μολαρικά κλάσματα Hg στο μεθάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις

T [K]	P [bar]	y _{exp}	SRK-Twu		UMR-PRU		PR	
			y _{calc}	Δy (%)	y _{calc}	Δy (%)	y _{calc}	Δy (%)
248.15	27.58	*	*	5.7	*	4.7	*	6.1
258.15	27.58	*	*	0.8	*	4.8	*	0.2
258.15	34.47	*	*	2.8	*	7.9	*	1.7
258.15	68.95	*	*	6.3	*	3.2	*	7.9
268.15	27.58	*	*	0.9	*	0.2	*	2.2
268.15	34.47	*	*	0.7	*	0.1	*	2.1
268.15	68.95	*	*	1.0	*	2.0	*	0.8
273.15	27.58	*	*	2.8	*	3.0	*	4.3
273.15	34.47	*	*	3.8	*	4.2	*	5.3
273.15	68.95	*	*	2.2	*	3.3	*	4.0
278.15	27.58	*	*	1.1	*	0.4	*	0.5
278.15	34.47	*	*	0.7	*	0.3	*	1.0
278.15	68.95	*	*	5.7	*	3.3	*	3.7
288.15	27.58	*	*	0.1	*	1.0	*	1.9
288.15	34.47	*	*	1.4	*	0.2	*	0.4
288.15	68.95	*	*	3.7	*	1.1	*	1.8
293.15	27.58	*	*	0.6	*	1.3	*	2.4
293.15	34.47	*	*	0.8	*	0.2	*	1.1
293.15	68.95	*	*	3.5	*	1.4	*	1.5

*εμπιστευτικά δεδομένα

Πίνακας Δ2: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο αιθάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις

T [K]	P [bar]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)	y _{exp}	y _{calc}	Δy (%)
273.15	23.92	*	*	0.1	*	*	20.1
278.15	26.89	*	*	0.3	*	*	18.0
283.15	30.19	*	*	0.1	*	*	17.4
288.15	33.85	*	*	0.6	*	*	17.8
293.15	37.65	*	*	0.3	*	*	14.4

*εμπιστευτικά δεδομένα

Πίνακας Δ3: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μολαρικά κλάσματα Hg στο προπάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (υγρή φάση)

T [K]	P [bar]	x _{exp}	SRK-Twu		UMR-PRU	
			x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)
273.15	4.76	*	*	0.4	*	9.2
278.15	5.52	*	*	0.5	*	11.1
283.15	6.34	*	*	0.4	*	11.2
288.15	7.31	*	*	0.7	*	11.8
293.15	8.34	*	*	0.2	*	13.3

*εμπιστευτικά δεδομένα

Πίνακας Δ4: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μοριακά κλάσματα Hg στο προπάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (αέρια φάση)

T[K]	P [bar]	y _{exp}	SRK-Twu		UMR-PRU	
			y _{calc}	Δy (%)	y _{calc}	Δy (%)
273.15	4.76	*	*	14.1	*	14.4
278.15	5.52	*	*	15.5	*	16.0
283.15	6.34	*	*	13.1	*	14.0
288.15	7.31	*	*	11.5	*	13.0
293.15	8.34	*	*	11.6	*	13.0

*εμπιστευτικά δεδομένα

Πίνακας Δ5: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μοριακά κλάσματα Hg στο ισο-βουτάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις

T [K]	P [bar]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)	y _{exp}	y _{calc}	Δy (%)
263.15	1.09	*	*	14.1	*	*	14.4
268.15	1.32	*	*	11.2	*	*	13.0
273.15	1.58	*	*	8.2	*	*	12.0
278.15	1.88	*	*	4.8	*	*	13.9
283.15	2.21	*	*	4.5	-	-	-

*εμπιστευτικά δεδομένα

Πίνακας Δ6: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μοριακά κλάσματα Hg στο κ.πεντάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
278.15	1.90E-07	2.12E-07	11.3
283.15	2.60E-07	2.88E-07	11.0
288.15	3.60E-07	3.90E-07	8.4
293.15	5.00E-07	5.20E-07	4.1
298.15	6.70E-07	6.76E-07	0.9
303.15	9.00E-07	8.86E-07	1.5
308.15	1.20E-06	1.15E-06	3.9
313.15	1.58E-06	1.49E-06	5.8

Πίνακας Δ7: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μοριακά κλάσματα Hg στο κ.εξάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	SRK-Twu		UMR-PRU		PR	
		x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)
273.15	1.80E-07	1.79E-07	0.6	1.74E-07	3.1	1.70E-07	5.5
278.15	2.50E-07	2.47E-07	1.1	2.40E-07	3.9	2.37E-07	5.3
283.15	3.40E-07	3.38E-07	0.6	3.27E-07	3.7	3.26E-07	4.1
288.15	4.60E-07	4.57E-07	0.6	4.42E-07	4.0	4.44E-07	3.4
293.15	6.20E-07	6.13E-07	1.2	5.90E-07	4.8	6.00E-07	3.3
298.15	8.30E-07	8.14E-07	2.0	7.81E-07	5.9	8.01E-07	3.5
303.15	1.09E-06	1.07E-06	1.8	1.02E-06	6.0	1.06E-06	2.7
308.15	1.42E-06	1.40E-06	1.6	1.33E-06	6.1	1.39E-06	1.9
313.15	1.84E-06	1.81E-06	1.6	1.72E-06	6.4	1.81E-06	1.5

Πίνακας Δ7 (συνέχεια)							
		SRK-Twu		UMR-PRU		PR	
T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)
318.15	2.38E-06	2.33E-06	2.3	2.21E-06	7.3	2.34E-06	1.6
323.15	3.03E-06	2.97E-06	2.1	2.81E-06	7.3	3.00E-06	0.9
328.15	3.84E-06	3.76E-06	2.1	3.55E-06	7.6	3.82E-06	0.4
333.15	4.83E-06	4.73E-06	2.0	4.46E-06	7.7	4.84E-06	0.2
338.15	6.03E-06	5.92E-06	1.8	5.56E-06	7.8	6.08E-06	0.8

Πίνακας Δ8: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο 2,2-διμεθυλο-βουτάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
273.15	1.70E-07	1.63E-07	4.0
278.15	2.20E-07	2.25E-07	2.2
283.15	2.95E-07	3.06E-07	3.8
288.15	3.80E-07	4.13E-07	8.7
293.15	5.00E-07	5.52E-07	10.3
298.15	6.40E-07	7.30E-07	14.1
303.15	8.10E-07	9.58E-07	18.3
308.15	1.02E-06	1.25E-06	22.2

Πίνακας Δ9: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μολαρικά κλάσματα Hg στο κυκλοεξάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

		UMR		SRK-Twu		PR	
T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)
288.15	8.10E-07	7.08E-07	12.65	7.08E-07	12.6	6.78E-07	16.3
293.15	1.02E-06	9.22E-07	9.65	9.43E-07	7.6	9.04E-07	11.4
298.15	1.28E-06	1.19E-06	7.01	1.24E-06	2.8	1.19E-06	6.7
303.15	1.59E-06	1.53E-06	4.07	1.63E-06	2.4	1.56E-06	1.6
308.15	1.97E-06	1.94E-06	1.53	2.11E-06	7.3	2.03E-06	3.2
313.15	2.42E-06	2.45E-06	1.23	2.72E-06	12.5	2.62E-06	8.2

Πίνακας Δ10: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο κ.επτάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
273.15	2.00E-07	1.94E-07	3.1
278.15	2.80E-07	2.67E-07	4.7
283.15	3.90E-07	3.64E-07	6.8
288.15	5.30E-07	4.90E-07	7.5
293.15	7.10E-07	6.55E-07	7.7
298.15	9.50E-07	8.67E-07	8.7
303.15	1.26E-06	1.14E-06	9.7
308.15	1.65E-06	1.48E-06	10.3
313.15	2.14E-06	1.91E-06	10.7

Πίνακας Δ11: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο μεθυλο-κυκλοεξάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	X _{exp}	X _{calc}	Δx (%)
273.15	2.70E-07	2.97E-07	9.9
278.15	3.70E-07	4.00E-07	8.0
283.15	5.00E-07	5.33E-07	6.6
288.15	6.60E-07	7.04E-07	6.7
293.15	8.70E-07	9.22E-07	5.9
298.15	1.14E-06	1.20E-06	5.0
303.15	1.48E-06	1.54E-06	4.1
308.15	1.90E-06	1.97E-06	3.6

Πίνακας Δ12: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο κ.οκτάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	X _{exp}	X _{calc}	Δx (%)
273.15	2.50E-07	2.11E-07	15.7
278.15	3.40E-07	2.90E-07	14.6
283.15	4.60E-07	3.96E-07	14.0
288.15	6.20E-07	5.34E-07	13.9
293.15	8.10E-07	7.13E-07	11.9
298.15	1.06E-06	9.44E-07	10.9
303.15	1.38E-06	1.24E-06	10.2
308.15	1.78E-06	1.61E-06	9.4
313.15	2.27E-06	2.08E-06	8.2

Πίνακας Δ13: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μολαρικά κλάσματα Hg στο ισο-οκτάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	X _{exp}	UMR		SRK-Twu		PR	
		X _{calc}	Δx (%)	X _{calc}	Δx (%)	X _{calc}	Δx (%)
273.15	1.50E-07	1.97E-07	31.3	1.37E-07	8.5	1.35E-07	9.9
278.15	2.10E-07	2.71E-07	29.1	1.94E-07	7.7	1.90E-07	9.4
283.15	2.90E-07	3.69E-07	27.3	2.71E-07	6.7	2.65E-07	8.6
288.15	3.90E-07	4.98E-07	27.6	3.74E-07	4.2	3.65E-07	6.4
293.15	5.10E-07	6.65E-07	30.3	5.10E-07	0.0	4.98E-07	2.4
298.15	6.70E-07	8.79E-07	31.2	6.90E-07	3.0	6.71E-07	0.2
303.15	8.80E-07	1.15E-06	31.1	9.24E-07	5.0	8.98E-07	2.0
308.15	1.14E-06	1.50E-06	31.6	1.23E-06	7.6	1.19E-06	4.3

Πίνακας Δ14: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο cis-1,2-διμεθυλο-κυκλοεξάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	X _{exp}	X _{calc}	Δx (%)
288.15	8.00E-07	7.41E-07	7.4
293.15	1.03E-06	9.73E-07	5.5
298.15	1.32E-06	1.27E-06	3.9
303.15	1.68E-06	1.64E-06	2.5

Πίνακας Δ14 (συνέχεια)			
T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
308.15	2.12E-06	2.10E-06	1.0

Πίνακας Δ15: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο trans-1,2-διμεθυλο-κυκλοεξάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
288.15	7.00E-07	7.36E-07	5.2
293.15	9.20E-07	9.67E-07	5.2
298.15	1.18E-06	1.26E-06	6.8
303.15	1.51E-06	1.63E-06	7.8
308.15	1.92E-06	2.09E-06	8.7

Πίνακας Δ16: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο cis-1,4-διμεθυλο-κυκλοεξάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
288.15	7.60E-07	7.38E-07	2.8
293.15	1.00E-06	9.70E-07	3.0
298.15	1.29E-06	1.26E-06	2.0
303.15	1.65E-06	1.63E-06	1.0
308.15	2.13E-06	2.09E-06	1.7

Πίνακας Δ17: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο trans-1,4-διμεθυλο-κυκλοεξάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
288.15	7.00E-07	7.34E-07	4.9
293.15	9.10E-07	9.65E-07	6.0
298.15	1.18E-06	1.26E-06	6.5
303.15	1.51E-06	1.62E-06	7.6
308.15	1.92E-06	2.08E-06	8.5

Πίνακας Δ18: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο κ.δεκάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	SRK-Twu		UMR-PRU		PR	
		x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)
273.15	3.80E-07	2.95E-07	22.4	2.39E-07	37.1	2.79E-07	26.5
278.15	4.90E-07	4.08E-07	16.8	3.29E-07	32.8	3.86E-07	21.2
283.15	6.40E-07	5.58E-07	12.9	4.49E-07	29.9	5.29E-07	17.4
288.15	8.20E-07	7.55E-07	7.9	6.05E-07	26.2	7.16E-07	12.7
293.15	1.04E-06	1.01E-06	2.7	8.09E-07	22.2	9.60E-07	7.7
298.15	1.32E-06	1.34E-06	1.8	1.07E-06	18.9	1.28E-06	3.3
303.15	1.65E-06	1.77E-06	7.2	1.41E-06	14.8	1.68E-06	1.8
308.15	2.04E-06	2.31E-06	13.2	1.83E-06	10.4	2.19E-06	7.6
313.15	2.52E-06	2.99E-06	18.6	2.36E-06	6.3	2.84E-06	12.8
318.15	3.09E-06	3.84E-06	24.3	3.03E-06	2.1	3.65E-06	18.3

Πίνακας Δ19: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο κ.δωδεκάνιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
383.15	6.46E-05	4.86E-05	24.7
423.15	2.04E-04	1.75E-04	14.2
473.15	5.50E-04	6.74E-04	22.7
483.15	8.51E-04	8.60E-04	1.1
498.15	8.91E-04	1.22E-03	37.3

Πίνακας Δ20: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μολαρικά κλάσματα Hg στο βενζόλιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	UMR-PRU		SRK-Twu		PR	
		x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)	x _{calc}	Δx (%)
288.15	5.80E-07	5.81E-07	0.2	6.03E-07	4.0	5.75E-07	0.9
293.15	7.80E-07	7.91E-07	1.4	8.05E-07	3.2	7.67E-07	1.7
298.15	1.06E-06	1.06E-06	0.5	1.06E-06	0.3	1.01E-06	4.3
303.15	1.41E-06	1.42E-06	0.8	1.39E-06	1.3	1.33E-06	5.7
308.15	1.86E-06	1.88E-06	1.0	1.81E-06	2.8	1.73E-06	7.1

Πίνακας Δ21: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο τολουόλιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
273.15	3.20E-07	2.80E-07	12.5
278.15	4.30E-07	3.90E-07	9.4
283.15	5.70E-07	5.35E-07	6.1
288.15	7.50E-07	7.28E-07	3.0
293.15	9.80E-07	9.79E-07	0.1
298.15	1.27E-06	1.31E-06	2.8
303.15	1.64E-06	1.72E-06	5.2
308.15	2.09E-06	2.26E-06	8.1
313.15	2.64E-06	2.93E-06	11.1
318.15	3.31E-06	3.78E-06	14.2

Πίνακας Δ22: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο ο-ξυλόλιο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	x _{exp}	x _{calc}	Δx (%)
273.15	3.10E-07	3.27E-07	5.5
278.15	4.30E-07	4.51E-07	4.8
283.15	6.00E-07	6.15E-07	2.4
288.15	8.10E-07	8.29E-07	2.4
293.15	1.10E-06	1.11E-06	0.7
298.15	1.47E-06	1.47E-06	0.2
303.15	1.95E-06	1.93E-06	1.3
308.15	2.55E-06	2.51E-06	1.7

Πίνακας Δ23: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μοριακά κλάσματα Hg στο νερό και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	X _{exp}	UMR-PRU		SRK-Twu		PR	
		X _{calc}	Δx (%)	X _{calc}	Δx (%)	X _{calc}	Δx (%)
273.15	3.73E-09	3.70E-09	0.8	2.72E-09	27.0	2.58E-09	30.9
278.15	3.91E-09	3.90E-09	0.4	3.15E-09	19.3	2.99E-09	23.5
283.15	4.15E-09	4.14E-09	0.2	3.65E-09	12.1	3.46E-09	16.6
288.15	4.46E-09	4.45E-09	0.2	4.21E-09	5.5	4.00E-09	10.3
293.15	4.83E-09	4.83E-09	0.0	4.86E-09	0.6	4.62E-09	4.4
298.15	5.28E-09	5.29E-09	0.1	5.59E-09	5.9	5.32E-09	0.7
303.15	5.83E-09	5.83E-09	0.1	6.43E-09	10.2	6.12E-09	5.0
308.15	6.48E-09	6.49E-09	0.2	7.38E-09	13.8	7.03E-09	8.5
313.15	7.27E-09	7.27E-09	0.1	8.45E-09	16.3	8.06E-09	10.9
318.15	8.20E-09	8.21E-09	0.1	9.68E-09	18.0	9.24E-09	12.7
323.15	9.31E-09	9.32E-09	0.1	1.11E-08	18.9	1.06E-08	13.5
328.15	1.06E-08	1.06E-08	0.4	1.26E-08	19.1	1.21E-08	14.0
333.15	1.22E-08	1.22E-08	0.3	1.44E-08	18.0	1.38E-08	13.1
338.15	1.41E-08	1.41E-08	0.2	1.64E-08	16.4	1.57E-08	11.6
343.15	1.64E-08	1.64E-08	0.1	1.87E-08	14.0	1.79E-08	9.4
348.15	1.91E-08	1.91E-08	0.0	2.13E-08	11.4	2.04E-08	6.9
353.15	2.24E-08	2.24E-08	0.2	2.42E-08	8.0	2.32E-08	3.7
358.15	2.63E-08	2.63E-08	0.1	2.75E-08	4.5	2.64E-08	0.4
363.15	3.10E-08	3.10E-08	0.0	3.12E-08	0.7	3.00E-08	3.2
373.15	4.36E-08	4.35E-08	0.2	4.02E-08	7.8	3.86E-08	11.4
383.15	6.21E-08	6.18E-08	0.5	5.16E-08	16.9	4.96E-08	20.1
393.15	8.91E-08	8.87E-08	0.5	6.62E-08	25.7	6.36E-08	28.6

Πίνακας Δ24: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μοριακά κλάσματα Hg στο διοξείδιο του άνθρακα και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (υγρή φάση)

T [K]	P [bar]	X _{exp}	UMR-PRU		PR	
			X _{calc}	Δx (%)	X _{calc}	Δx (%)
273.15	34.82	*	*	2.2	*	3.8
278.15	39.64	*	*	0.6	*	6.5
283.15	45.02	*	*	0.1	*	12.5
288.15	50.88	*	*	0.2	*	17.2
293.15	57.3	*	*	0.0	*	21.7

*εμπιστευτικά δεδομένα

Πίνακας Δ25: Πειραματικά και υπολογισμένα με τα διάφορα μοντέλα μολαρικά κλάσματα Hg στο διοξείδιο του άνθρακα και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (αέρια φάση)

T [K]	P [bar]	y_{exp}	UMR-PRU		PR	
			y_{calc}	Δy (%)	y_{calc}	Δy (%)
273.15	34.82	*	*	15.7	*	15.1
278.15	39.64	*	*	14.5	*	14.7
283.15	45.02	*	*	14.1	*	15.7
288.15	50.88	*	*	13.3	*	16.9
293.15	57.3	*	*	13.2	*	19.4

**εμπιστευτικά δεδομένα*

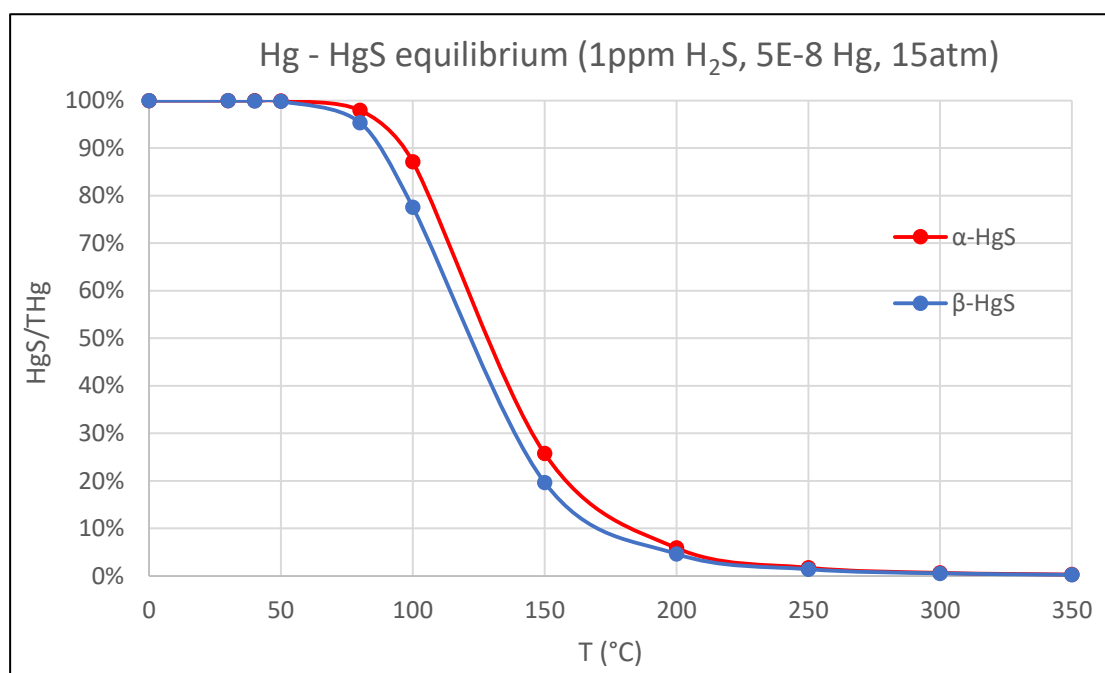
Πίνακας Δ26: Πειραματικά και υπολογισμένα με το UMR-PRU μολαρικά κλάσματα Hg στο άζωτο και οι μεταξύ τους απόλυτες σχετικές αποκλίσεις (P=1atm)

T [K]	P [bar]	y_{exp}	y_{calc}	Δy (%)
273.15	6.85	*	*	1.6
273.15	6.96	*	*	1.2
273.15	17.1	*	*	1.4
273.15	34.82	*	*	0.2
273.15	51.78	*	*	0.8
273.15	69.29	*	*	0.5

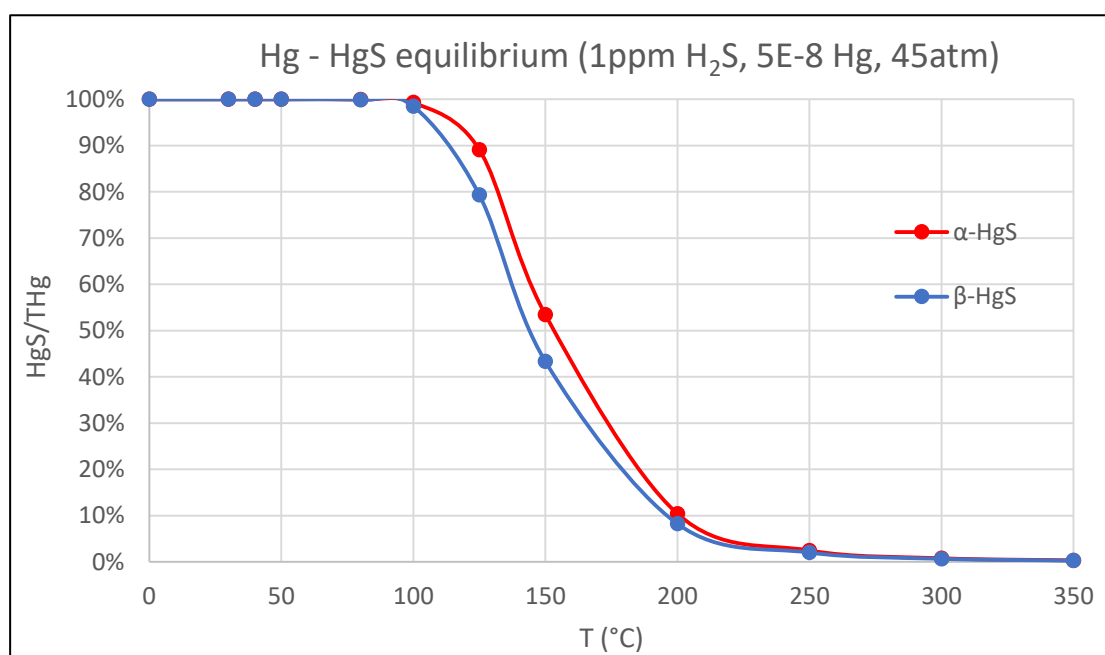
**εμπιστευτικά δεδομένα*

Παράρτημα Ε: Χημική ισορροπία του Hg ανάλογα με την παραγόμενη μορφή HgS

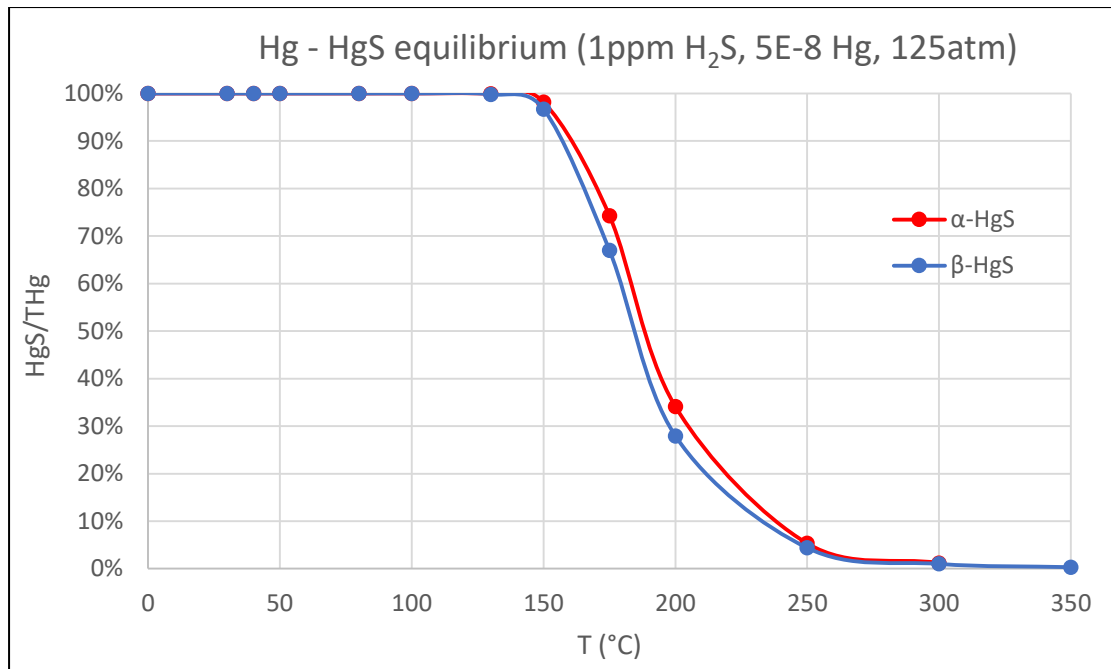
Στο παράρτημα αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του διφασικού διαχωρισμού με ταυτόχρονη χημική αντίδραση του Hg με το H₂S προς παραγωγή HgS, για μεταβλητές συνθήκες λειτουργίας. Στα διαγράμματα γίνεται σύγκριση της κατανομής των μορφών του υδραργύρου ανάλογα με τη μορφή του παραγόμενου HgS (α- ή β-) συναρτήσει της θερμοκρασίας, για δεδομένη συγκέντρωση αντιδρώντων και πίεση.



Σχήμα E1: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή α- και β-HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας για δεδομένη συγκέντρωση αντιδρώντων σε πίεση 15atm



Σχήμα E2: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή α- και β-HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας για δεδομένη συγκέντρωση αντιδρώντων σε πίεση 45atm



Σχήμα Ε3: Ποσοστό υδραργύρου που βρίσκεται στη μορφή α- και β-HgS συναρτήσει της θερμοκρασίας για δεδομένη συγκέντρωση αντιδρώντων σε πίεση 125atm