



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ
ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ
ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ ΚΑΙ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ
ΡΕΥΣΤΩΝ**

Μαραβελέας Γεώργιος

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή, κύριο Επαμεινώνδα Βουτσά, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον επιστημονικό αντικείμενο και να αποκομίσω πολύτιμες γνώσεις και δεξιότητες, αλλά και για το έκδηλο ενδιαφέρον, την καθοδήγησή του σε όλη την διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας αυτής, καθώς και για τις πολύτιμες συμβουλές του τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε προσωπικό επίπεδο.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Νεφέλη Νόβακ, που με τις υψηλού επιπεδοποιητικές γνώσεις και τεχνικές δεξιότητές της, την μεταδοτικότητα, τον ενδιαφέρον, καθώς και την κατανόηση και αμέριστη στήριξη που έδειξε προς το πρόσωπό μου συνέβαλλε τα μέγιστα για την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κοντινούς μου ανθρώπους, και ιδιαίτερα στην μητέρα μου, που ήταν δίπλα μου σε κάθε βήμα και με στήριξαν έμπρακτα σε μια τόσο απαιτητική, πνευματικά και ψυχικά, περίοδο της ζωής μου.

Αφιερώνω την προσπάθεια αυτή στην μνήμη του πατέρα μου.

Πίνακας περιεχομένων

1.	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	v
2.	ABSTRACT	vii
3.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
4.	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
4.1	ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΥΓΡΟΥ-ΑΤΜΟΥ	3
4.1.1	Ορισμός και βασικές σχέσεις στην ισορροπία υγρού-ατμού	3
4.1.2	Διάγραμμα φάσεων P-T	4
4.2	ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ.....	6
4.2.1	Κυβικές Καταστατικές εξισώσεις.....	6
4.2.2	Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson	7
4.2.3	Υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων με την καταστατική εξίσωση PR	8
4.2.4	Συναρτησιακή σχέση του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης PR.....	8
4.2.4.1	Soave	9
4.2.4.2	Mathias-Copeman	9
4.2.4.3	Twu	10
4.2.5	Κανόνες ανάμειξης – Μοντέλα EoS-G ^E	14
4.2.6	Η UNIFAC και το ο κανόνας ανάμειξης UMR	15
4.2.6.1	UNIFAC.....	15
4.2.6.2	Universal Mixing Rule (UMR).....	15
4.2.6.3	Τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	17
5.	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ UMR-TWU	19
5.1	Πρόρρηση ιδιοτήτων καθαρών συστατικών.....	19
5.1.1	Πειραματικά δεδομένα	19
5.1.2	Υπολογισμοί- Αποτελέσματα	20
5.1.3	Σχολιασμός – Σύγκριση των εκφράσεων του ελκτικού όρου	27
5.1.3.1	Τάσεις ατμών.....	27
5.1.3.1.1	Κανονικά αλκάνια	28
5.1.3.1.2	Αλκάνια διακλαδισμένης αλυσίδας	30
5.1.3.1.3	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες	31
5.1.3.2	Υγροί Όγκοι.....	32
5.1.4	Συμπεράσματα	33
5.2	Υπερκρίσιμο Μεθάνιο- Συσχέτιση Τάσεων Διαφυγής.....	34
5.2.1	Υπολογισμός νέων σταθερών L,M,N για την έκφραση του ελκτικού όρου για το μεθάνιο στην υπερκρίσιμη περιοχή	34

5.2.2	Πρόρρηση ιδιοτήτων υπερκρίσιμου μεθανίου.....	35
5.2.3	Συμπεράσματα.....	38
5.3	Διαδικά Συστήματα- Κανόνες ανάμειξης για το μοντέλο UMR-TWU.....	39
5.3.1	Οι ομάδες των αερίων στο UMR-TWU.....	39
5.3.2	Διαδικές ενεργειακές παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC.....	39
5.3.3	Αποτελέσματα- Σχολιασμός.....	40
5.3.3.1	Αλκάνια.....	41
5.3.3.1.1	CH ₄ /αλκάνια.....	41
5.3.3.1.2	C ₂ H ₆ /αλκάνια.....	46
5.3.3.1.3	CO ₂ /αλκάνια.....	50
5.3.3.1.4	N ₂ /αλκάνια.....	54
5.3.3.2	Αρωματικά.....	57
5.3.3.2.1	CH ₄ /αρωματικά.....	57
5.3.3.2.2	C ₂ H ₆ /αρωματικά.....	60
5.3.3.2.3	CO ₂ /αρωματικά.....	63
5.3.3.2.4	N ₂ /αρωματικά.....	65
5.3.3.3	Κυκλοαλκάνια.....	67
5.3.3.3.1	CH ₄ /κυκλοαλκάνια.....	67
5.3.3.3.2	C ₂ H ₆ /κυκλοαλκάνια.....	67
5.3.3.3.3	CO ₂ /κυκλοαλκάνια.....	69
5.3.3.3.4	N ₂ /κυκλοαλκάνια.....	69
5.3.3.4	Αέριο-Αέριο.....	71
5.3.4	Σύνοψη Αποτελεσμάτων για τα διαδικά συστήματα.....	73
6.	ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	74
6.1	Μεθοδολογία.....	74
6.2	Αποτελέσματα-Σχολιασμός.....	74
6.2.1	Συνθετικά φυσικά αέρια.....	74
6.2.2	Πραγματικά φυσικά αέρια.....	82
6.2.3	Συνθετικά αέρια ταμιευτήρα (gas condensates).....	88
6.2.3.1	Διαγράμματα φάσεων P-T.....	90
6.2.3.2	VPL.....	95
7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	102
8.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	105
9.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	107
10.	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ.....	110
11.	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	111

12.	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	113
13.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	116
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	120
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	137
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ	142
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ	148
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε.....	158
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ	162

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων είναι πρωταρχικής σημασίας για τον σχεδιασμό των διεργασιών παραγωγής, διακίνησης και επεξεργασίας των πετρελαϊκών ρευστών. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην πετρελαϊκή βιομηχανία θερμοδυναμικά μοντέλα. Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως τα πιο δημοφιλή μοντέλα για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων υδρογονανθρακικών μιγμάτων, ωστόσο η εφαρμογή τους με χρήση των συμβατικών κανόνων ανάμειξης van der Waals ενός ρευστού δεν προσφέρει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε μίγματα με μεγάλη ασυμμετρία, τα οποία αποτελούν την συνήθη περίπτωση στην βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου. Συνεπώς, η ανάπτυξη θερμοδυναμικών μοντέλων που χρησιμοποιούν προηγμένους κανόνες ανάμειξης, όπως τα μοντέλα EoS- G^E , τα οποία μπορούν να περιγράψουν με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων περίπλοκων μιγμάτων, έχει συγκεντρώσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε το μοντέλο UMR-TWU, που αποτελεί ένα μοντέλο EoS- G^E στο οποίο γίνεται χρήση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson με την έκφραση που προτάθηκε από τον Twu για τον ελκτικό όρο της καταστατικής εξίσωσης, σε συνδυασμό με τους κανόνες ανάμειξης UMR. Στα πλαίσια της μελέτης αυτής, πραγματοποιήθηκε σύγκριση, σε όλα τα στάδια της εργασίας, του υπό ανάπτυξη μοντέλου με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-NEW, τα οποία έχουν αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., και χρησιμοποιούν την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με τις εκφράσεις που προτάθηκαν από τον Soave και τους Mathias-Correman για τον ελκτικό όρο της καταστατικής εξίσωσης, αντίστοιχα. Στόχος της διπλωματικής είναι να εξεταστεί η επίδραση του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης στην πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικού αερίου και αερίων συμπυκνωμάτων (gas condensates), και κατ'επέκταση να προταθεί ένα μοντέλο που να προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια στην μελέτη των συστημάτων αυτών σε σχέση με τα ήδη υπάρχοντα μοντέλα.

Η μελέτη που πραγματοποιήθηκε για την ανάπτυξη του μοντέλου UMR-TWU αποτελεί την σύνθεση τριών επιμέρους σταδίων, δηλαδή την μελέτη της ισορροπίας φάσεων στα καθαρά συστατικά, σε δυαδικά και, τέλος, σε πολυσυστατικά μίγματα.

Για την αξιολόγηση της περιγραφής της ισορροπίας στα καθαρά συστατικά, πραγματοποιήθηκε πρόρρηση των τάσεων ατμών και των υγρών μοριακών όγκων υδρογονανθράκων που περιλαμβάνονται στο φυσικό αέριο και σε πετρελαϊκά ρευστά, με χρήση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson και με χρήση των τριών διαφορετικών συναρτησιακών σχέσεων για τον ελκτικό όρο της καταστατικής, Twu, Mathias-Correman και Soave.

Κύριο σημείο της ανάπτυξης του μοντέλου UMR-TWU αποτέλεσε η προσαρμογή των παραμέτρων L, M, N της συναρτησιακής σχέσης Twu για το μεθάνιο στην υπερκρίσιμη περιοχή, με στόχο την βελτιωμένη περιγραφή της ογκομετρικής συμπεριφοράς του. Οι παράμετροι L, M, N που προέκυψαν οδηγούν σε βελτιωμένη πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για μίγματα φυσικού αερίου και gas condensates, των οποίων το μεθάνιο αποτελεί το κύριο συστατικό. Η ιδέα αυτή υλοποιήθηκε με προσαρμογή των παραμέτρων της έκφρασης του ελκτικού όρου σε πειραματικά δεδομένα τάσεων διαφυγής του μεθανίου στην υπερκρίσιμη κατάσταση.

Το βασικό στάδιο στην ανάπτυξη του μοντέλου αποτέλεσε η εξαγωγή των δυαδικών (ενεργειακών) παραμέτρων αλληλεπίδρασης της UNIFAC μεταξύ των ομάδων των υπεκρίσιμων αερίων CH₄, C₂H₆, CO₂, N₂ και των ομάδων των παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων δυαδικών συστημάτων.

Για την αξιολόγηση του μοντέλου στην πρόρρηση ισορροπίας φάσεων πολυσυστατικών μιγμάτων, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί των σημείων δρόσου για μία σειρά πολυσυστατικών συστημάτων υδρογονανθράκων. Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο UMR-TWU εφαρμόστηκε σε ένα σύνολο 31 διαφορετικών SNG (Synthetic Natural Gases), 8 RG (Real Gases), καθώς και 10 SGC (Synthetic Gas Condensates), δεδομένα για τα οποία αντλήθηκαν από την βιβλιογραφία. Ακόμη, πραγματοποιήθηκαν και υπολογισμοί των υγρών συμπυκνωμάτων (liquid droplets) για συγκεκριμένα συστήματα SGC της βιβλιογραφίας. Σε όλους τους παραπάνω υπολογισμούς πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων του UMR-TWU με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-NEW.

Τέλος, έγινε αξιολόγηση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν για τα πολυσυστατικά μίγματα, και εξετάστηκε η ακρίβεια του κάθε μοντέλου. Προέκυψε ότι το μοντέλο UMR-TWU που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής αποτελεί ένα αξιόπιστο και ακριβές εργαλείο πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων σε φυσικά αέρια και gas condensates, και αποτελεί βελτιωμένη εκδοχή των μοντέλων UMR-PRU και UMR-NEW, ιδιαίτερα για υψηλές πιέσεις και για μίγματα υδρογονανθράκων μεγάλου μοριακού βάρους.

2. ABSTRACT

The prediction of the phase equilibria is of primary importance for the design of production, transportation and treatment processes of petroleum fluids. To this end, thermodynamic models are widely used in the oil and gas industry. Cubic equations of state are reported in literature as the most popular models for the prediction of phase equilibria of hydrocarbon mixtures, yet their application in conjunction with the van der Waals one fluid mixing rules doesn't lead to satisfactory results in highly asymmetrical mixtures, which is often the case in the oil and gas industry. Thus, the development of thermodynamic models with advanced mixing rules, such as the EoS- G^E models, which can describe accurately the phase equilibria of complex mixtures, is of interest to the scientific community.

In this diploma thesis, the model UMR-TWU was developed, an EoS- G^E model which uses the Peng-Robinson Equation of State utilizing the alpha function proposed by Twu, combined with the UMR mixing rule. In this study, the model in development was compared to the UMR-PRU and UMR-PRU models, which have been developed in the Laboratory of Thermodynamics and Transport Phenomena of the School of Chemical Engineering of National Technical University of Athens, and combine the Peng-Robinson Equation of State with the Soave and Mathias-Copeman alpha functions, respectively, with the UMR mixing rules. The objective of this thesis is to understand the effect of the alpha function on the prediction of phase equilibria of natural gas and gas condensates mixtures, and by extent to propose an accurate model for the description of said systems compared to already existing models.

Study for the development of the UMR-TWU model was conducted in three stages, the prediction of phase equilibria for pure components, binary mixtures and, finally, multicomponent systems.

For the evaluation of the description of the pure component phase equilibria, prediction of the vapor pressures and liquid molar volumes of hydrocarbons which are usually encountered in natural gas and petroleum fluids mixtures was conducted, using the Peng-Robinson equation of state with three different alpha functions, Twu, Mathias-Copeman and Soave.

Main part of the development of the UMR-TWU model was the adjustment of the Twu alpha function parameters for methane in the supercritical region, aiming in better description of its volumetric behavior at said region. Those improved parameters of the alpha function should result in improved prediction of phase equilibria of natural gas and gas condensates mixtures, of which methane is the primary component. This idea was carried out by fitting the alpha function parameters in experimental data for the fugacities of supercritical methane.

The most important stage in the development of the UMR-TWU model was the calculation of the UNIFAC binary energy interaction parameters between the supercritical gas groups CH_4 , C_2H_6 , CO_2 , N_2 and the paraffinic, naphthenic and aromatic groups. To this end, regression of binary interaction parameters to experimental data of phase equilibria of binary mixtures was conducted.

For the evaluation of the UMR-TWU model in the prediction of phase equilibria of multicomponent systems, the dew point curves were calculated for a number of hydrocarbon multicomponent systems. Specifically, the UMR-TWU model was applied for

the calculation of dew points of 31 SNG (Synthetic Natural Gases), 8 RG (Real Gases), as well as 10 SGC (Synthetic Gas Condensates). Furthermore, the liquid dropouts of certain SGC mixtures were calculated. All experimental data were found in literature and the model predictions were compared to those given of UMR-PRU and UMR-NEW models.

Finally, an evaluation of the predictions for the multicomponents systems was made, and the accuracy of each model was examined. It was concluded that the UMR-TWU model developed in this thesis is a reliable and accurate predictive tool for calculating phase equilibria of natural gases and gas condensates, and is an improvement over the UMR-PRU and UMR-NEW models, especially at high pressures and for mixtures containing hydrocarbons of high molecular weight.

3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το φυσικό αέριο αποτελεί το ελαφρύτερο είδος πετρελαϊκού ρευστού που συναντάται σε φυσικά κοιτάσματα. Πρόκειται για ένα πολυσυστατικό μίγμα υδρογονανθράκων χαμηλού και μέσου μοριακού βάρους, με κύριο συστατικό το μεθάνιο, ενώ περιλαμβάνει και αέρια όπως άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο κ.λπ., καθώς επίσης και νερό. Το φυσικό αέριο συναντάται σε κοιτάσματα είτε αυτούσιο είτε παρουσία υγρών και στερεών υδρογονανθράκων, οπότε και χαρακτηρίζεται ως συνοδό αέριο (associated gas). Η εξόρυξη και επεξεργασία του είναι ιδιαίτερα σημαντική για την βιομηχανία πετρελαιοειδών, καθώς αποτελεί ένα εκ των κύριων προϊόντων της με ευρεία εφαρμογή ως καύσιμο στην ηλεκτροπαραγωγή και τις μεταφορές, καθώς και ως πρώτη ύλη σε διάφορες άλλες βιομηχανίες, όπως στα λιπάσματα, την παραγωγή υδρογόνου και την πετροχημική βιομηχανία.

Πέραν του φυσικού αερίου, στους φυσικούς ταμιευτήρες περιλαμβάνονται και άλλα, βαρύτερα πετρελαϊκά ρευστά. Ένας ιδιαίτερα σημαντικός τύπος πετρελαϊκού ρευστού, που συνήθως συναντάται σε συνδυασμό με τα φυσικά αέρια, είναι τα αέρια ταμιευτήρα (gas condensates). Πρόκειται για αέρια πολυσυστατικά μίγματα υδρογονανθράκων που αποτελούνται κατά κύριο λόγο από μεθάνιο, ωστόσο περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες μέχρι και με 40 άτομα άνθρακα. Κύριο χαρακτηριστικό των αερίων ταμιευτήρα είναι η συμπύκνωση των βαρύτερων συστατικών τους, λόγω πτώση πίεσης εντός του κοιτάσματος κατά την εξόρυξη αερίου.

Η χρήση καταστατικών εξισώσεων ως μοντέλων πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού τόσο του φυσικού αερίου όσο και βαρύτερων πετρελαϊκών κλασμάτων, είναι ύψιστης σημασίας για την πετρελαϊκή βιομηχανία. Οι πιο σημαντικές διεργασίες που αφορούν την εξόρυξη, την ασφαλή μεταφορά και την επεξεργασία των πετρελαϊκών ρευστών βασίζονται στην δυνατότητα πραγματοποίησης ακριβών υπολογισμών ισορροπίας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης. Ο ακριβής προσδιορισμός της καμπύλης κόρου του φυσικού αερίου είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό της μέγιστης πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες συνυπάρχουν υγρή και αέρια φάση, δηλαδή των σημείων cricondenbar και cricondentherm, που αποτελούν κρίσιμες παραμέτρους για τον σχεδιασμό. Παράλληλα, πρόβλεψη του όγκου της υγρής φάσης επιτρέπει τον υπολογισμό του ποσοστού υγροποίησης (liquid dropout), και κατ' επέκταση την απώλεια πολύτιμων προϊόντων λόγω της πτώσης πίεσης στο κοίτασμα κατά την εξόρυξη αερίου ή κατά την μεταφορά στον αγωγό. Τέλος, ο αποτελεσματικός σχεδιασμός των πιο κομβικών διαχωρισμών ισορροπίας για την επεξεργασία υδρογονανθράκων, όπως είναι η κλασματική απόσταξη και η απορρόφηση είναι δυνατός μόνο με σωστή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων.

Για την πραγματοποίηση υπολογισμών ισορροπίας φάσεων σε πετρελαϊκά ρευστά χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Cubic Equations of State ή EoS, λόγω της απλότητάς τους, του μικρού υπολογιστικού τους κόστους και της σχετικά ικανοποιητικής ακρίβειάς τους σε υπολογισμούς πίεσης, όγκου και θερμοκρασίας (PVT) και ισορροπίας φάσεων. Το κύριο πρόβλημα στην χρήση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων είναι η αδυναμία τους να πραγματοποιήσουν ικανοποιητικά ακριβείς υπολογισμούς για μίγματα με ανόμοια μόρια, όπως μίγματα με πολικά συστατικά ή μίγματα υδρογονανθράκων με μεγάλη διαφορά ατόμων άνθρακα. Για την αντιμετώπιση της αδυναμίας των κυβικών καταστατικών έχει προταθεί ο συνδυασμός τους με μοντέλα

συντελεστού ενεργότητας ή αλλιώς ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E), τα οποία επιτρέπουν τον προσδιορισμό του βαθμού μη ιδανικότητας της υγρής φάσης ακόμα και παρουσία συστατικών με υψηλή πολικότητα, καθώς και για μίγματα με μεγάλη ασυμμετρία. Τα μοντέλα που προκύπτουν ονομάζονται EoS- G^E , και αποτελούνται από μία καταστατική εξίσωση στην οποία οι κλασσικοί κανόνες ανάμειξης Van der Waals του ενός ρευστού αντικαθίστανται από κανόνες ανάμειξης που προκύπτουν από την εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της καταστατικής εξίσωσης με αυτήν που δίνει το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των μοντέλων EoS- G^E τα οποία ενσωματώνουν μοντέλα συντελεστή ενεργότητας που βασίζονται στην θεωρία της συνεισφοράς των ομάδων, όπως η UNIFAC, καθώς δίνουν την δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς μιγμάτων για τα οποία δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ισορροπίας.

Στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς έχουν αναπτυχθεί δύο μοντέλα, το UMR-PRU και το UMR-NEW, τα οποία συνδυάζουν την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με το Universal Mixing Rule (UMR), χρησιμοποιώντας για τον ελκτικό όρο την έκφραση Soave όπως η κλασσική Peng-Robinson (UMR-PRU), η οποία είναι γενικευμένη μορφής, και Mathias-Corpean (UMR-NEW), η οποία απαιτεί συγκεκριμένες παραμέτρους για κάθε συστατικό.

Σκοπός της εργασίας αυτής είναι η ανάπτυξη ενός μοντέλου EoS/ G^E , του UMR-TWU, το οποίο χρησιμοποιεί την Peng Robinson με ελκτικό όρο την συναρτησιακή σχέση Twu, τροποποιημένη για το μεθάνιο, τους βελτιωμένους κανόνες ανάμειξης UMR και την original UNIFAC ως μοντέλο συντελεστή ενεργότητας. Το μοντέλο που προέκυψε θα συγκριθεί με τα προηγούμενα ως προς την ακρίβεια υπολογισμών ισορροπίας φάσεων σε φυσικά αέρια αλλά και σε βαρύτερα gas condensates, προκειμένου να εξακριβωθεί ποια συναρτησιακή σχέση για τον ελκτικό όρο της κυβικής PR και ποιο μοντέλο UMR είναι το βέλτιστο για χρήση στην βιομηχανία φυσικού αερίου και πετρελαίου.

4. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΥΓΡΟΥ-ΑΤΜΟΥ

4.1.1 Ορισμός και βασικές σχέσεις στην ισορροπία υγρού-ατμού

Σε ένα κλειστό σύστημα που περιλαμβάνει μια υγρή και μια ατμώδη φάση, η ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού ορίζεται ως η κατάσταση κατά την οποία δεν παρατηρείται μακροσκοπικά μεταφορά μάζας από την μία φάση στην άλλη, υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Στην κατάσταση αυτή, συνδυασμός του πρώτου και του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου μας δείχνουν ότι η εντροπία του συστήματος παίρνει την μέγιστη τιμή της. Από αυτό προκύπτει πως η τιμή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ελαχιστοποιείται στην ισορροπία. Τόσο στην υγρή όσο και στην ατμώδη φάση, για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης του συστήματος είναι:

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad [1]$$

Όπου μ_i είναι το χημικό δυναμικό του συστατικού i και N_i ο αριθμός των mole της του συστατικού i . Στην ισορροπία φάσεων η ελεύθερη ενέργεια Gibbs τόσο για την υγρή και την ατμώδη φάση δίνεται από την σχέση [1], και συνεπώς η συνολική ενέργεια Gibbs προκύπτει ως άθροισμα των επιμέρους ελεύθερων ενεργειών Gibbs για την κάθε φάση. Καθώς η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs μηδενίζει στην ισορροπία, από την σχέση [1] για κλειστό σύστημα προκύπτει η ισότητα των χημικών δυναμικών της υγρής και της ατμώδους φάσης για κάθε συστατικό:

$$\mu_i(I) = \mu_i(II) \quad [2]$$

Όπου I, II οι δείκτες που αντιστοιχούν στις δύο φάσεις του κλειστού συστήματος, εν προκειμένω την υγρή και την ατμώδη. Σε σταθερή θερμοκρασία, για πραγματικά (μη ιδανικά) συστήματα ότι η μεταβολή του χημικού δυναμικού μπορεί να υπολογιστεί από μεταβολή της τάσης διαφυγής ενός συστατικού, και σε διαφορική μορφή:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i \quad [3]$$

Με βάση τις σχέσεις [2] και [3] τελικά προκύπτει ότι για την ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού πρέπει να ισχύει η ισότητα των τάσεων διαφυγής στην κάθε φάση:

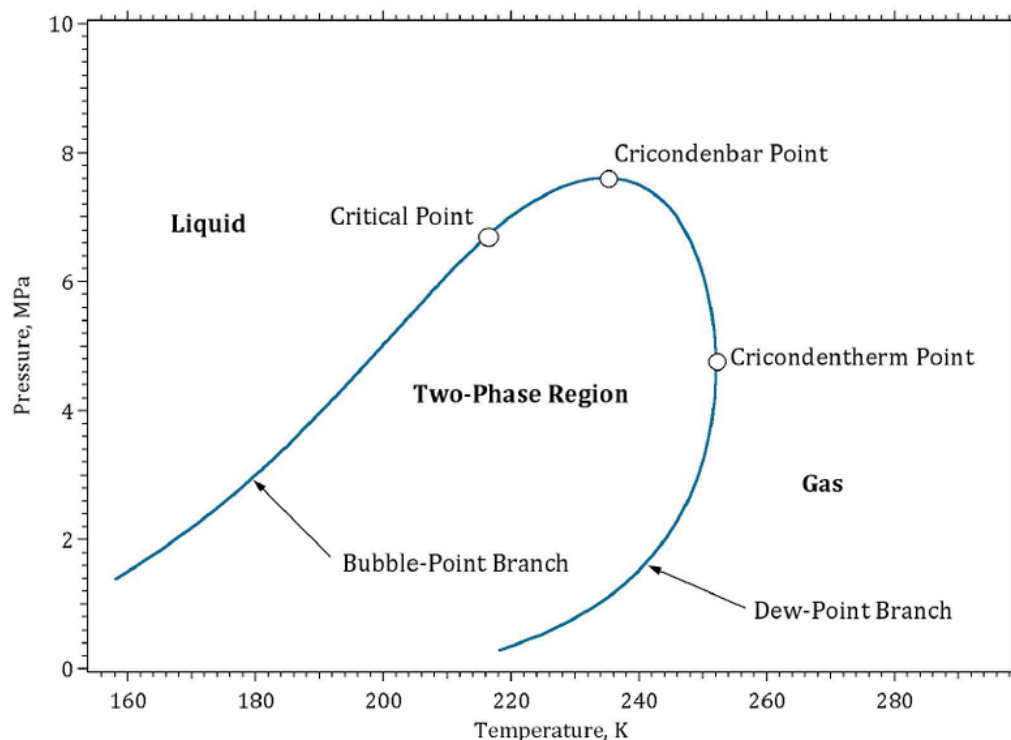
$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad [4]$$

Όπου f_i είναι η τάση διαφυγής για το συστατικό i , ενώ οι δείκτες l και v αναφέρονται στις δύο φάσεις, την υγρή και την ατμώδη αντίστοιχα. [Τασιός, 2001]

Η επίλυση της σχέσης [4] είναι απαραίτητη για την πραγματοποίηση υπολογισμών ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού.

4.1.2 Διάγραμμα φάσεων P-T

Με την επίλυση της σχέσεως ισότητας των τάσεων διαφυγής υγρής και ατμώδους φάσης για δεδομένη σύσταση μίγματος και θερμοκρασία μπορεί να βρεθεί η αντίστοιχη πίεση ισορροπίας τόσο για τα σημεία δρόσου όσο και για τα σημεία φυσαλίδας, οπότε και προκύπτει το διάγραμμα φάσης P-T. Η συνήθης μορφή του διαγράμματος αυτού για τα φυσικά αέρια παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.

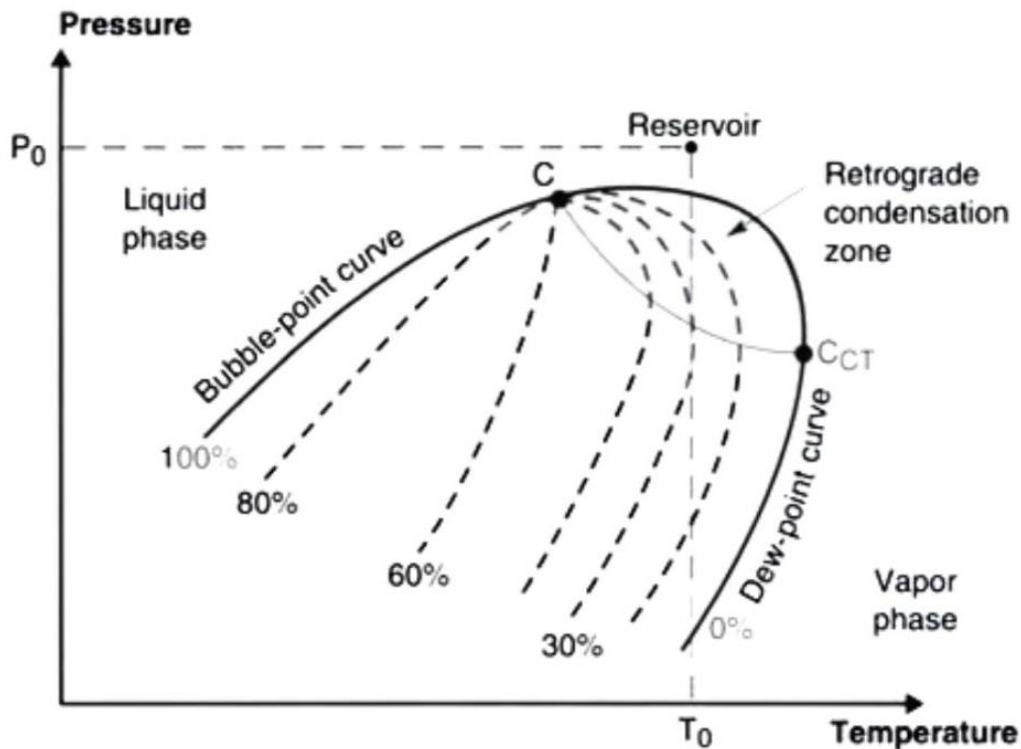


Εικόνα 1- Τυπικό διάγραμμα φάσης φυσικού αερίου, (K.S. Pedersen and P.L. Christensen, 2006)

Όπως φαίνεται στο σχήμα αυτό, η ισορροπία φάσεων στα μίγματα ορίζεται από δύο καμπύλες, τις καμπύλες σημείων φυσαλίδας (bubble points) και σημείων δρόσου (dew points). Οι καμπύλες αυτές συναντώνται στο κρίσιμο σημείο, που αντιστοιχεί στην θερμοκρασία και την πίεση εκείνη, πάνω από τις οποίες δεν μπορεί να υπάρξει συμπύκνωση όλου του ρευστού. Ωστόσο στα μίγματα, ακόμα και μετά το κρίσιμο σημείο μπορεί να υπάρξει διφασική περιοχή, δηλαδή το κρίσιμο σημείο δεν αντιστοιχεί στην μέγιστη θερμοκρασία και πίεση της ισορροπίας. Ιδιαίτερη σημασία έχουν τα σημεία cricodentherm και cricondenbar, τα οποία αντιστοιχούν στην θερμοκρασία και την πίεση, αντίστοιχα, πέρα από τις οποίες δεν μπορούν να συνυπάρξουν η υγρή και η αέρια φάση. Για το φυσικό αέριο αυτό σημαίνει πως, πέρα από αυτές τις συνθήκες, δεν μπορεί να υπάρξει υγροποίησή του.

Έντονο ενδιαφέρον για την εξόρυξη και την μεταφορά πετρελαϊκών ρευστών παρουσιάζει το φαινόμενο της παλινδρομικής συμπύκνωσης. Κατά το φαινόμενο αυτό, αν από μία αρχική πίεση P_0 στην οποία το μίγμα βρίσκεται εξ' ολοκλήρου στην αέρια φάση, ελαττωθεί ισοθερμοκρασιακά η πίεση τότε παρατηρείται συμπύκνωση και δημιουργείται μίγμα υγρού-ατμού. Περαιτέρω ελάττωση της πίεσης οδηγεί σε αύξηση του ποσοστού του υγρού

στο μίγμα, μέχρι να φτάσει μια μέγιστη τιμή όπως αυτή ορίζεται από το διάγραμμα φάσεων. Πτώση της πίεσης πέρα από το σημείο αυτό οδηγεί σε εκ νέου μείωση του ποσοστού της υγρής φάσης, μέχρι την επαναφορά όλου του μίγματος στην αέρια φάση. Δηλαδή, σε θερμοκρασίες μετά του κρίσιμου σημείου ένα μίγμα υδρογονανθράκων μπορεί να συναντήσει δύο σημεία δρόσου, ένα στο επάνω και ένα στο κάτω μέρος της καμπύλης δρόσου. Η παλινδρομική συμπύκνωση παρουσιάζεται στην Εικόνα 2 για μίγματα υδρογονανθράκων.



Εικόνα 2- Παλινδρομική συμπύκνωση σε μίγματα υδρογονανθράκων, [Rojey, 1997]

Το φαινόμενο της παλινδρομικής συμπύκνωσης είναι εξέχουσας σημασίας τόσο για την μεταφορά του φυσικού αερίου, όσο και για την παραγωγή αερίων συμπυκνωμάτων από το κοίτασμα κατά την εξόρυξη. Κατά την μεταφορά του αερίου, πιθανή πτώση πίεσης εντός του αγωγού μπορεί να οδηγήσει σε υγροποίηση μέρους του προϊόντος εντός του αγωγού, κάτι που δημιουργεί τον κίνδυνο καταστροφής των σωληνώσεων και φθοράς των συμπιεστών. Αντίστοιχα, στα κοιτάσματα φυσικού αερίου δημιουργείται πτώση πίεσης κατά την εξόρυξη λόγω απομάκρυνσης αερίου, με αποτέλεσμα την συμπύκνωση υδρογονανθράκων μεγαλύτερου μοριακού βάρους και συνεπώς την απώλεια σημαντικής ποσότητας προϊόντων με υψηλή αξία. [Τασιός, 2001]

4.2 ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

4.2.1 Κυβικές Καταστατικές εξισώσεις

Οι καταστατικές εξισώσεις (Equations of State ή EoS), και ιδιαίτερα οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Cubic EoS) αποτελούν, όλο και περισσότερο, το κύριο εργαλείο με το οποίο πραγματοποιούνται υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού (Vapor-Liquid Equilibrium ή VLE) στην βιομηχανία πετρελαίου και φυσικού αερίου και γενικότερα στην χημική βιομηχανία. [Τασιός, 2001]

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις αποτελούν μαθηματικές εκφράσεις που συνδέουν την πίεση P , τον μολαρικό όγκο V_m και την θερμοκρασία T καθαρών συστατικών και μιγμάτων, οι οποίες αποτελούν επέκταση του νόμου των ιδανικών αερίων στα πραγματικά ρευστά. Οι εξισώσεις αυτές είναι δομημένες με τρόπο τέτοιο, ώστε να μπορεί να εκφραστεί μέσω αυτών η επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων που επιδρούν στην ογκομετρική συμπεριφορά των πραγματικών ρευστών. Για τον λόγο αυτό η έκφραση της πίεσης δίνεται ως άθροισμα δύο όρων, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$P = P_R + P_A \quad [5]$$

Όπου P_R και P_A αντιστοιχούν στον απωστικό και στον ελκτικό όρο πίεσης αντίστοιχα. Σημειώνεται πως ο απωστικός όρος της πίεσης είναι πάντα θετικός, ενώ ο ελκτικός όρος είναι πάντα αρνητικός, εκφράζοντας την επίδραση των απωστικών και των ελκτικών διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του ρευστού. [Τασιός, 2001]

Κύριο χαρακτηριστικό των κυβικών καταστατικών εξισώσεων, από όπου προκύπτει και η ονομασία τους, είναι η δυνατότητα της μαθηματικής έκφρασης να διατυπωθεί ως κυβική συνάρτηση του μολαρικού όγκου, κάτι που βοηθά στην εύκολη και γρήγορη επίλυσή τους για πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων. [Τασιός, 2001]

Για την εφαρμογή μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων μιγμάτων υδρογονανθράκων, απαιτείται η ικανότητα ακριβούς πρόβλεψης των τάσεων ατμών καθαρών συστατικών σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος έως και κοντά στο κρίσιμο σημείο. Επιπλέον, απαιτείται η ικανοποιητική ακρίβεια στον υπολογισμό των όγκων υγρής (κυρίως) και ατμώδους φάσης για καθαρά συστατικά, καθώς και η επιτυχημένη πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις. Τέλος, μια κυβική καταστατική εξίσωση πρέπει να είναι ισοδύναμη με την Αρχή των Αντίστοιχων Καταστάσεων τριών παραμέτρων, δηλαδή να μπορεί να γίνει πρόβλεψη της συμπεριφοράς μη πολικών ή και ελαφρώς πολικών ενώσεων, όπως οι υδρογονάνθρακες, με γνώση μόνο των κρίσιμων ιδιοτήτων T_c και P_c και του ακεντρικού παράγοντα ω . Καθώς η Αρχή των Αντίστοιχων Καταστάσεων τριών παραμέτρων θεωρείται μια ικανή προσέγγιση της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά όλων των ειδών υδρογονανθράκων που περιλαμβάνονται σε πετρελαϊκά ρευστά, μια κυβική καταστατική εξίσωση με τρεις παραμέτρους είναι επαρκής για την περιγραφή των συστημάτων αυτών. [Τασιός, 2001]

Οι πιο επιτυχημένες και ευρέως διαδεδομένες εξισώσεις τέτοιου τύπου είναι η SRK (Soave- Redlich- Kwong) και η PR (Peng- Robinson), οι οποίες αποτελούν βελτιωμένες εκδοχές της καταστατικής εξίσωσης Van der Waals. [Τασιός, 2001]

Στην συνέχεια θα παρουσιαστεί αναλυτικά η εξίσωση PR και οι τροποποιήσεις της που εξετάζονται στην εργασία αυτή.

4.2.2 Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

Η κυβική καταστατική εξίσωση PR (Peng-Robinson) παρατίθεται στην συνέχεια:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2bv - b^2} \quad [7]$$

Οι όροι a και b αποτελούν τον ελκτικό, που αφορά στις δυνάμεις διασποράς ανάμεσα στα μόρια, και τον απωστικό όρο που υποδηλώνει τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του ρευστού αντίστοιχα. Για τον ελκτικό όρο ισχύει:

$$\alpha(T) = \alpha(T_r)\alpha(T_c, P_c)$$

με τον πρώτο όρο του γινομένου να αποτελεί την εξάρτηση του ελκτικού όρου της καταστατικής από τη θερμοκρασία και την οποία από εδώ και πέρα την ονομάζουμε έκφραση του ελκτικού όρου, και τον δεύτερο όρο του γινομένου ο οποίος μπορεί να προσδιοριστεί απευθείας από τις κρίσιμες ιδιότητες του ρευστού από την σχέση:

$$\alpha(T_c) = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [8]$$

Η απωστική παράμετρος δίνεται από την σχέση:

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad [9]$$

Όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, P η πίεση, v ο γραμμομοριακός όγκος, T_c και P_c η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα. [Peng and Robinson, 1976]

Η εξίσωση PR προέκυψε με βάση την καταστατική εξίσωση SRK, και είναι αρκετά όμοια με την τελευταία. Οι δύο εξισώσεις είναι παρόμοιες ως προς την απλότητά τους, ενώ ως προς την πρόρρηση τάσεων ατμών οι αναφέρουν σε γενικές γραμμές παρόμοια αποτελέσματα. Ωστόσο, η PR υπερτερεί στην δυνατότητα υπολογισμού υγρών πυκνοτήτων, κάτι που αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα της εξίσωσης αυτής. [Peng and Robinson, 1976]

Σημειώνεται πως η PR είναι μια κυβική καταστατική εξίσωση η οποία αντιστοιχεί στην Αρχή των Αντίστοιχων Καταστάσεων τριών παραμέτρων. Αυτό μπορεί να φανεί εύκολα, εάν η εξίσωση διατυπωθεί ως πολυώνυμο του παράγοντα συμπιεστότητας z . Η σχέση που προκύπτει είναι η παρακάτω:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad [10]$$

Όπου

$$A = \frac{\alpha(T)P}{R^2 T^2}$$

Και

$$B = \frac{bP}{RT}$$

Όπως φαίνεται, η σχέση που προκύπτει είναι της μορφής $z(T_c, P_c, \omega)$, δηλαδή εξαρτάται μόνο από τις κρίσιμες ιδιότητες του ρευστού και τον ακεντρικό παράγοντα, συνεπώς ικανοποιείται η Αρχή των Αντίστοιχων Καταστάσεων τριών παραμέτρων. [Peng and Robinson, 1976]

4.2.3 Υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων με την καταστατική εξίσωση PR

Για να υπολογιστεί η ισορροπία φάσεων με την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson, απαιτείται ταυτόχρονη επίλυση των εξισώσεων [4] και [7]. Πιο συγκεκριμένα, μέσω της συνάρτησης απόκλισης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs προκύπτει η σχέση:

$$\ln \phi = (z - 1) - \ln z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV \quad [11]$$

Όπου ϕ είναι ο συντελεστής τάσης διαφυγής, ο οποίος δίνεται από την σχέση:

$$\phi = \frac{f}{P}$$

Συνεπώς, μέσω της σχέσης [11] μπορεί να γίνει επίλυση του προβλήματος ισορροπίας με μία καταστατική εξίσωση. Πιο συγκεκριμένα, με επιλογή μίας αρχικής τιμής για την πίεση P μπορεί να γίνει επίλυση της [10] ως προς το z . Η μεγαλύτερη και η μικρότερη λύση της τριτοβάθμιας εξίσωσης αυτής είναι οι παράγοντες συμπιεστότητας της ατμώδους και της υγρής φάσης αντίστοιχα. Στην συνέχεια, μέσω της εξίσωσης [11] μπορεί να βρεθεί η τάση διαφυγής για κάθε φάση. Με δοκιμή και σφάλμα μπορεί να βρεθεί η πίεση P εκείνη, η οποία ικανοποιεί την συνθήκη της [4], δηλαδή την ισότητα των τάσεων διαφυγής υγρής και ατμώδους φάσης. [Τασιός, 2001]

4.2.4 Συναρτησιακή σχέση του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης PR

Καθοριστικό ρόλο για την αποτελεσματική εφαρμογή μίας καταστατικής εξίσωσης παίζει η μορφή του ελκτικού όρου, η οποία εκφράζει τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του ρευστού. Οι εκφράσεις αυτές μπορούν, ανάλογα την μορφή τους, να διαφοροποιήσουν σημαντικά τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από την καταστατική εξίσωση σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού, και ιδιαίτερα στον υπολογισμό των τάσεων ατμών των καθαρών συστατικών.

Για την διαμόρφωση της έκφρασης του ελκτικού όρου, απαιτείται αρχικά η χρήση πειραματικών δεδομένων, στην συνήθη περίπτωση θερμοκρασίας και τάσεων ατμών, για κάποιο ρευστό (δηλαδή προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμών), και για κάθε πειραματικό σημείο υπολογίζεται με δοκιμή και σφάλμα η τιμή του α , η οποία ικανοποιεί την εξίσωση [4], δηλαδή την ισότητα των τάσεων διαφυγής υγρής-ατμώδους φάσης, για κάθε δεδομένο πειραματικό σημείο. Από αυτή την εργασία προκύπτουν μία σειρά τιμών του α για κάθε τιμή θερμοκρασίας των πειραματικών σημείων. [Τασιός, 2001]

Στην συνέχεια εξάγεται, μέσω μιας μεθόδου τύπου ελαχίστων τετραγώνων, μια συνάρτηση $\alpha(T)$ η οποία δίνει την μορφή της έκφρασης του ελκτικού όρου συναρτήσει της θερμοκρασίας, για το συγκεκριμένο ρευστό που μελετήθηκε. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της έκφρασης αυτής αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση, προκειμένου αυτή να μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων σε μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος. [Τασιός, 2001]

Ιδιαίτερη σημασία έχει η ύπαρξη μίας γενικευμένης έκφρασης του ελκτικού όρου, η οποία να μπορεί να εφαρμοστεί σε ρευστά για τα οποία δεν υπάρχουν επαρκή πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμών. Για την γενίκευση της έκφρασης του ελκτικού όρου, ώστε αυτή να είναι εφαρμόσιμη σε μία μεγάλη ποικιλία συστατικών, μελετάται η μεταβολή της τιμής των σταθερών που χρησιμοποιήθηκαν στην $\alpha(T)$ για κάθε συστατικό συναρτήσει του ακεντρικού παράγοντα ω , για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Έτσι, οι ειδικές παράμετροι για κάθε συστατικό μπορούν να αντικατασταθούν από μία συνάρτηση του ακεντρικού παράγοντα ω , και έτσι να δημιουργηθεί μια γενικευμένη μορφή της έκφρασης του ελκτικού όρου, που να οδηγεί σε καταστατική εξίσωση τριών παραμέτρων. [Τασιός, 2001]

Στην συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά οι τρεις διαφορετικές εκφράσεις ελκτικού όρου που έχουν προταθεί για την PR-EoS, δηλαδή η έκφραση του Soave (SRK, Soave, 1972) η οποία χρησιμοποιείται στην κλασική μορφή της PR, η έκφραση των Mathias-Copeman (Mathias and Copeman, 1983) καθώς και η έκφραση που προτάθηκε από τον Twu (Twu et al., 1993), η οποία είναι και η έκφραση του ελκτικού όρου η οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί για το μοντέλο που θα αναπτυχθεί στην παρούσα διπλωματική εργασία.

4.2.4.1 Soave

Η έκφραση της του ελκτικού όρου, η οποία προτάθηκε από τον Soave [Soave,1972], και η οποία υιοθετήθηκε από τους Peng και Robinson για την PR [Peng and Robinson,1976] οποία εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική εργασία, παρουσιάζεται παρακάτω :

$$\alpha = (1 + m(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad [12]$$

Το m είναι είναι ένα πολυώνυμο δευτέρου βαθμού συναρτήσει του ω , όπως φαίνεται παρακάτω:

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad [13]$$

Όπου T_r η ανηγμένη θερμοκρασία ως προς το κρίσιμο σημείο.

4.2.4.2 Mathias-Copeman

Από τους Mathias και Copeman (MC) [Mathias and Copeman, 1983] προτάθηκε η παρακάτω έκφραση για τον ελκτικό όρο:

Για $T_r < 1$

$$\alpha(T_r) = (1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3)^2 \quad [14]$$

Για $T_r \geq 1$

$$\alpha(T_r) = (1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}))^2 \quad [15]$$

Όπου c_1, c_2, c_3 είναι σταθερές οι οποίες είναι προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα θερμοκρασίας και τάσεων ατμών για κάθε συστατικό, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Για την γενικευμένη μορφή της Mathias-Coreman οι σταθερές αυτές εκφράζονται σαν συναρτήσεις του ω , όπως φαίνεται παρακάτω: [Coquelet, Charoy and Richon, 2004]

$$c_1 = 0.1316\omega^2 + 1.4031\omega + 0.3906 \quad [16]$$

$$c_2 = -1.3127\omega^2 + 0.3015\omega - 0.1213 \quad [17]$$

και

$$c_3 = 0.7661\omega + 0.3041 \quad [18]$$

Για τις γενικευμένες αυτές παραμέτρους χρησιμοποιήθηκαν 22 συστατικά, στα οποία περιλαμβάνονται κυρίως παραφινικοί υδρογονάνθρακες μέχρι 8 άτομα άνθρακα, ορισμένοι ναφθενικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, καθώς και ενώσεις όπως H_2 , CO_2 , H_2S , N_2 , H_2O , O_2 καθώς και αμμωνία και ακετόνη. Συνολικά χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των γενικευμένων παραμέτρων τιμές ακεντρικού παράγοντα ω από 0 έως 0.4. [Coquelet, Charoy and Richon, 2004]

Παρατηρούμε πως αν στην έκφραση των Mathias-Coreman για την υποκρίσιμη περιοχή τεθεί $c_2=c_3=0$, τότε λαμβάνουμε την έκφραση για τον ελκτικό όρο του Soave. Επίσης, για την υπερκρίσιμη περιοχή δεν υπάρχει καμία διαφοροποίηση ανάμεσα στις δύο συναρτήσεις. [Mathias and Coreman, 1983]

Αξίζει, ακόμη, να σημειωθεί πως τόσο στην περίπτωση της έκφρασης γενικευμένων παραμέτρων για τον ελκτικό όρο του Soave όσο και σε αυτήν των Mathias-Coreman οι σταθερές που υπεισέρχονται στην $\alpha(T)$ είναι πολυωνυμικές συναρτήσεις του ω , κάτι που έχει ως συνέπεια την αδυναμία καλής ικανότητας πρόρρηση των τάσεων ατμών για μεγάλες τιμές του ω (προεκβολή), δηλαδή για ενώσεις όπως παραφινικούς υδρογονάνθρακες με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα τους, που περιλαμβάνονται κυρίως σε βαρύτερα πετρελαϊκά ρευστά, όπως τα συμπυκνώματα αερίων. [Twu et al., 1994].

4.2.4.3 Twu

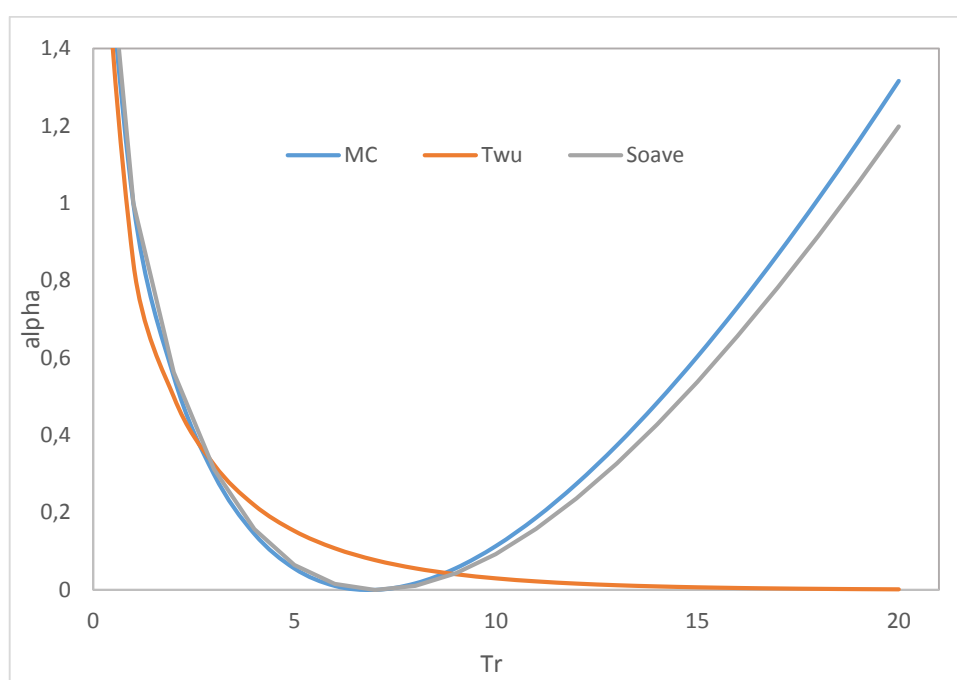
Η γενικευμένη έκφραση της συνάρτησης του ελκτικού όρου του Twu [Twu et al., 1994], την οποία χρησιμοποιούμε στην παρούσα εργασία, παρουσιάζεται παρακάτω:

$$\alpha = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad [19]$$

Όπου οι $\alpha^{(0)}$ και $\alpha^{(1)}$ δίνονται από την παρακάτω θερμοκρασιακή εξάρτηση για $\omega=0$ και $\omega=1$ αντίστοιχα:

$$\alpha = T_r^{N(M-1)} \exp\left(L(1 - T_r^{MN})\right) \quad [20]$$

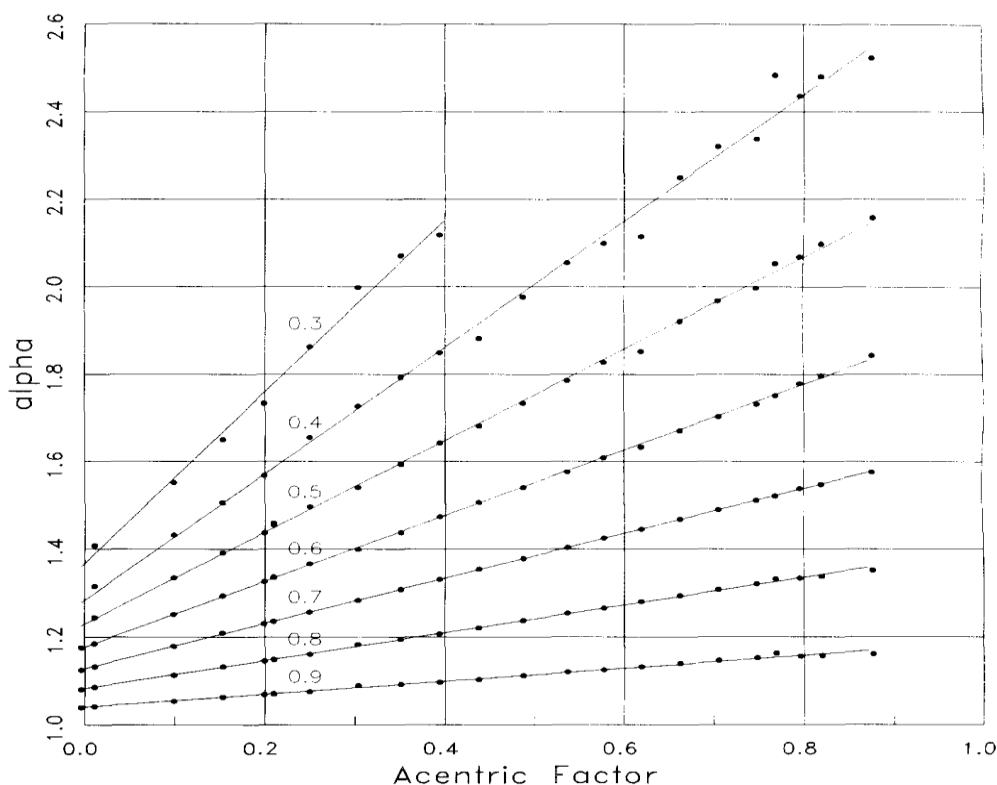
Η σχέση [20], η οποία επίσης προτάθηκε από τον Twu [Twu et al.,1991] αποτελεί μία έκφραση της θερμοκρασιακής εξάρτησης του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης η οποία έχει την ιδιαιρότητα ότι έχει αναπτυχθεί με στόχο την ορθή απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασίας στις ελκτικές δυνάμεις. Ειδικότερα, η συγκεκριμένη συσχέτιση έχει το χαρακτηριστικό ότι υπολογίζει την παράμετρο του ελκτικού όρου έτσι, ώστε αυτή να τείνει στο μηδέν για πολύ μεγάλες τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας. Αυτή η συμπεριφορά αντικατοπτρίζει την φύση των ελκτικών δυνάμεων, οι οποίες για πολύ μεγάλες θερμοκρασίες εξασθενούν. Αντίθετα, οι εκφράσεις τόσο του Soave όσο και των Mathias-Coreman λαμβάνουν σε δεδομένη τιμή της ανηγμένης θερμοκρασίας μία ελάχιστη τιμή, ενώ για πολύ μεγάλες τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας T_r οι τιμές των παραμέτρων των ελκτικών όρων για τις εκφράσεις αυτές τείνουν στο άπειρο. Η συμπεριφορά της κάθε εξίσωσης σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της κρίσιμης παρουσιάζεται, ενδεικτικά για το προπάνιο, στο Διάγραμμα 1.



Διάγραμμα 1- Μεταβολή της θερμοκρασιακά εξαρτημένης παραμέτρου της καταστατικής εξίσωσης ως προς την ανηγμένη θερμοκρασία T_r για τις εκφράσεις Twu, Mathias-Coreman και Soave

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η έκφραση του Twu περιγράφει με πιο σωστό τρόπο την φύση των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων ενός ρευστού σε σχέση με τις άλλες δύο εξισώσεις. Πρέπει, βέβαια, να τονιστεί πως, όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 1, οι εκφράσεις των Mathias-Coreman και Soave αρχίζουν να παρουσιάζουν αύξουσα συμπεριφορά για πολύ μεγάλες τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας, περίπου $T_r=10$, οι οποίες στην πράξη σπάνια συναντώνται σε τεχνολογικές εφαρμογές.

Για την εξαγωγή της σχέσης [19] προσαρμόστηκε η σχέση [20] σε πειραματικά δεδομένα καθαρών συστατικών. Χρησιμοποιήθηκαν κυρίως κανονικοί παραφινικοί υδρογονάνθρακες μέχρι και το εικοσάνιο, ώστε να υπάρχει μεγάλο εύρος τιμών για το ω στα χρησιμοποιούμενα συστατικά. Εν συνεχεία, υπολογίστηκαν οι τιμές της έκφρασης του ελκτικού όρου και μελετήθηκαν διαγραμματικά ως προς την εξάρτησή τους από το ω , όπως φαίνεται στην Εικόνα 3. [Twu et al.,1994]



Εικόνα 3- Εξάρτηση της συνάρτησης του ελκτικού όρου $\alpha(T)$ του T_{wu} από το ω για διάφορες τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας T_r , [Twu et al.,1994]

Όπως φαίνεται παραπάνω, η σχέση που προκύπτει μεταξύ της έκφρασης του ελκτικού όρου και του ω είναι γραμμική, και άρα μπορεί να υπολογιστεί από την αποτέμνουσα και την κλίση της ευθείας, σύμφωνα δηλαδή με την σχέση [19].

Τέλος, για τον υπολογισμό των $\alpha^{(0)}$ και $\alpha^{(1)}$ χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα των τιμών της έκφρασης του ελκτικού όρου για $\omega=0$ και $\omega=1$ που προέκυψαν από για διάφορες θερμοκρασίες, οπότε και προέκυψαν τιμές για τις σταθερές L,M,N για θερμοκρασίες μικρότερες ή ίσες της κρίσιμης, όσο και για την υπερκρίσιμη περιοχή.

Για την υπερκρίσιμη περιοχή, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα διαλυτότητας του μεθανίου (CH_4) και του υδρογόνου (H_2) σε υγρούς υδρογονάνθρακες, και ειδικότερα η σταθερά του Henry για την προσαρμογή της εξίσωσης. [Twu et al.,1994b]

Τα αποτελέσματα για τις σταθερές L,M,N των $\alpha^{(0)}$ και $\alpha^{(1)}$ δίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1- Τιμές των παραμέτρων L,M,N που χρησιμοποιούνται για τη γενικευμένη έκφραση του ελκτικού όρου $\alpha(T)$, όπως προτάθηκε από τον Twu για την υποκρίσιμη και την υπερκρίσιμη περιοχή, (Twu et al.,1994)

Alpha parameter	$T_r < 1$		$T_r > 1$	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
L	0.125283	0.511614	0.401219	0.024955
M	0.911807	0.784054	4.963070	1.248089
N	1.948150	2.812520	-0.20000	-8.00000

Διαφορετικές γενικευμένες παραμέτρους για την έκφραση του T_{wu} παρουσιάζονται από τον Gmehling, οι οποίες προέκυψαν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμών από περισσότερες των 65 ενώσεων, [Ahlers and Gmehling, 2002]. Οι ενώσεις αυτές, πέραν από παραφινικούς υδρογονάνθρακες, περιλάμβαναν ενώσεις όπως αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, κετόνες, καθώς και κάποιες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως ψυκτικά. [Noll, 1998] Με βάση τις παραμέτρους αυτές, με την ίδια διαδικασία που ακολουθήθηκε και στην περίπτωση της original T_{wu} , προέκυψαν οι παρακάτω τιμές για τις σταθερές L, M, N των $\alpha^{(0)}$ και $\alpha^{(1)}$, οι οποίες φαίνονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2- Τιμές των παραμέτρων L, M, N που χρησιμοποιούνται για τη γενικευμένη έκφραση του ελκτικού όρου $\alpha(T)$, όπως προτάθηκε από τον Gmehling, [Ahlers and Gmehling, 2002]. Για την υπερκρίσιμη περιοχή διατηρήθηκαν οι L, M, N που προτάθηκαν από τον Twu, [Twu et al., 1994].

Alpha parameter	$T_r < 1$		$T_r > 1$	
	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$	$\alpha^{(0)}$	$\alpha^{(1)}$
L	1.511442	0.567879	0.401219	0.024955
M	2.788270	0.774270	4.963070	1.248089
N	0.161590	2.575067	-0.20000	-8.00000

Καθώς δεν υπάρχουν σαφή δεδομένα για το ποια εκδοχή της γενικευμένης έκφρασης του ελκτικού όρου του T_{wu} είναι καλύτερη για να χρησιμοποιηθεί στο μοντέλο που αναπτύσσεται στην παρούσα εργασία, πρόκειται σε πρώτη φάση να γίνει παράλληλη χρήση και σύγκριση των δύο εξισώσεων αυτών στη πρόρρηση τάσεων ατμών καθαρών συστατικών, όπως θα περιγραφεί στην συνέχεια. Εκεί θα επιλεγεί οριστικά η έκφραση του ελκτικού όρου που θα ενσωματωθεί στο μοντέλο.

Ένα χαρακτηριστικό ιδιαίτερο της γενικευμένης έκφρασης T_{wu} , που την διαχωρίζει από τις αντίστοιχες των Soave και Mathias-Corpean, είναι η γραμμική συσχέτιση της $\alpha(T)$ ως προς το ω . Οι κανονικοί παραφινικοί υδρογονάνθρακες, οι οποίοι κυρίως περιλαμβάνονται στα πετρελαϊκά ρευστά και των οποίων τα δεδομένα χρησιμοποίησε ο Twu, παρουσιάζουν γραμμική αύξηση του ω με τον αριθμό ατόμων άνθρακα. Από αυτό προκύπτει ότι μία γραμμική συσχέτιση είναι καταλληλότερη για την έκφραση του ελκτικού όρου ως προς το ω , και πιθανώς να επιτρέπει την καλύτερη ικανότητα πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης σε υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους. [Twu et al., 1994]

Επιπλέον, αν παρατηρήσουμε το διάγραμμα της Εικόνας 3 θα παρατηρήσουμε πως, ακόμα και για ανηγμένες θερμοκρασίας αρκετά χαμηλότερες από το $T_r=0.7$ όπου έχει οριστεί ο ακεντρικός παράγοντας ω , δηλαδή σε θερμοκρασίες πιο κοντά στο τριπλό σημείο, οι τιμές της γραμμικής συσχέτισης της έκφρασης του ελκτικού όρου ως προς το ω βρίσκονται σε συμφωνία με τις πειραματικές τιμές του $\alpha(T)$. Αυτό σημαίνει πως η συγκεκριμένη συσχέτιση μπορεί να είναι χρησιμοποιηθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια για την πρόρρηση της ισορροπίας σε συστήματα υδρογονανθράκων με μεγαλύτερο μοριακό βάρος, κάτι που αποτελεί σαφές πλεονέκτημα της γενικευμένης έκφρασης T_{wu} .

Ιδιαίτερα σημαντική είναι η ικανότητα πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης σε συνθήκες πέραν του κρίσιμου σημείου. Στις συνθήκες του κοιτάσματος, αλλά και κατά την μεταφορά και την επεξεργασία του φυσικού αερίου, αέρια όπως το μεθάνιο (CH_4), το αιθάνιο (C_2H_6), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και το άζωτο (N_2) βρίσκονται σε υπερκρίσιμη κατάσταση.

Ιδιαίτερα η σωστή πρόβλεψη της συμπεριφοράς του CH₄ στις συνθήκες αυτές είναι κομβική, αφού αυτό αποτελεί το κύριο συστατικό των φυσικών αερίων και gas condensates, και συνεπώς επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης σε τέτοια συστήματα.

Για την υπερκρίσιμη περιοχή, ο Soave χρησιμοποιεί την ίδια έκφραση του ελκτικού όρου της PR που έχει προκύψει για τις τάσεις ατμών των υποκρίσιμων ρευστών (εξίσωση [12]), ενώ και οι Mathias-Coreman αποκόβουν τον δεύτερο και τρίτο όρο της συνάρτησης [14], και συνεπώς για την υπερκρίσιμη περιοχή χρησιμοποιούν μία έκφραση ίδια με αυτή του Soave. Ο Twu, απεναντίας, δίνει όπως αναφέραμε μία συσχέτιση για την υπερκρίσιμη έκφραση του ελκτικού όρου από προσαρμογή σε σταθερές Henry του μεθανίου και του υδρογόνου. Στην παρούσα εργασία, αναπτύχθηκε μία καινούργια συσχέτιση για την έκφραση του ελκτικού όρου του Twu στην υπερκρίσιμη περιοχή, πραγματοποιώντας προσαρμογή σε δεδομένα τάσεων διαφυγής του υπερκρίσιμου CH₄.

4.2.5 Κανόνες ανάμειξης – Μοντέλα EoS-G^E

Για την επιτυχή εφαρμογή των καταστατικών εξισώσεων σε μίγματα, απαιτείται επιπλέον των εκφράσεων που παρουσιάστηκαν παραπάνω η χρήση συγκεκριμένων κανόνων ανάμειξης για τον υπολογισμό των παραμέτρων a και b του μίγματος από τα επιμέρους συστατικά του μίγματος. Οι συμβατικοί κανόνες ανάμειξης van der Waals ενός ρευστού μπορούν να εφαρμοστούν σε μίγματα υδρογονανθράκων παρόμοιου μεγέθους, ωστόσο σε πραγματικά συστήματα, όπως τα φυσικά αέρια και τα συμπυκνώματα αερίων, η εφαρμογή τους δεν οδηγεί σε αξιόπιστα αποτελέσματα, λόγω της έντονης ασυμμετρίας των συστημάτων αυτών. Για την επέκταση σε μίγματα που διαφέρουν σημαντικά ως προς το είδος των αλληλεπιδράσεων ή το μέγεθος των μορίων προτείνεται χρήση μη μηδενικών δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης k_{ij} που υπολογίζονται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα.

Τα τελευταία χρόνια, για την βελτίωση των κανόνων ανάμειξης γίνεται χρήση μοντέλων περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E), αλλιώς μοντέλων συντελεστού ενεργότητας, στην θέση των συμβατικών κανόνων ανάμειξης για τις καταστατικές εξισώσεις. Τα μοντέλα που προκύπτουν ονομάζονται μοντέλα τύπου EoS-G^E. Για να γίνει συνδυασμός της καταστατικής με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας, πραγματοποιείται υπολογισμός της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E) από την καταστατική εξίσωση στη θερμοκρασία του συστήματος και μια πίεση αναφοράς. Στην συνέχεια, εξισώνεται η τιμή της G^E που λαμβάνεται από την καταστατική με την αντίστοιχη από το μοντέλο συντελεστού ενεργότητας στην ίδια θερμοκρασία και υπολογίζεται μια σχέση για τον ενεργειακό όρο της καταστατικής εξίσωσης.

Τα μοντέλα EoS-G^E παρέχουν την δυνατότητα καλύτερης απεικόνισης της μη ιδανικότητας των μιγμάτων, καθώς λαμβάνουν υπόψη φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά την ανάμειξη, καθώς και τις ασυμμετρίες λόγω της δομής του μορίου κάθε ουσίας. Ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα μοντέλα EoS-G^E τα οποία χρησιμοποιούν το μοντέλο της UNIFAC για την εξαγωγή των κανόνων ανάμειξης, καθώς σε συνδυασμό με μία καταστατική εξίσωση γενικευμένων παραμέτρων το μοντέλο που προκύπτει γίνεται καθαρό εργαλείο πρόρρησης για πραγματικά συστήματα. [Voutsas, Magoulas and Tassios, 2004]

4.2.6 Η UNIFAC και το ο κανόνας ανάμειξης UMR

4.2.6.1 UNIFAC

Η UNIFAC [Friendslud et al. 1975] αποτελεί ένα μοντέλο G^E τοπικής σύστασης, το οποίο έχει προκύψει από το αντίστοιχο της UNIQUAC, [Abrams and Prausnitz, 1975]. Τα μοντέλα τοπικής σύστασης θεωρούν πως το σύνολο των αλληλεπιδράσεων ενός μορίου σε ένα δυαδικό σύστημα προέρχεται από το άθροισμα των επιδράσεων σε αυτό των γειτονικών μορίων του, τα οποία σε ένα δυαδικό σύστημα μπορεί να είναι τύπου 1-1 (2-2), εάν το μόριο το οποίο επιδρά στο εξεταζόμενο είναι ίδιο με αυτό, ή τύπου 1-2 (2-1) εάν το γειτονικό μόριο είναι διαφορετικού τύπου. Επιπλέον, καθώς κάθε μόριο μπορεί να έχει γύρω του ένα διαφορετικό συνδυασμό όμοιων και ανόμοιων μορίων, θεωρείται πως το σύνολο των αλληλεπιδράσεων για ένα τύπο μορίου αποτελεί το άθροισμα των τοπικών αλληλεπιδράσεων σε διάφορα σημεία του ρευστού τα οποία έχουν τοπικές συστάσεις διαφορετικές από το σύνολο του μίγματος. [Τασιός, 2001]

Η διαφοροποίηση της UNIFAC είναι ότι βασίζεται στην ιδέα της συνεισφοράς των ομάδων. Σύμφωνα με την προσέγγιση αυτή, οι ιδιότητες ενός ρευστού μπορούν να υπολογιστούν από το άθροισμα των συνεισφορών των χαρακτηριστικών ομάδων που περιλαμβάνονται στην χημική του δομή. [Τασιός, 2001]

Έτσι, το μοντέλο UNIFAC δίνει την δυνατότητα να εκφραστούν οι δυαδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών χαρακτηριστικών ομάδων αντί για αλληλεπιδράσεις μορίων, μέσω μίας έκφρασης τοπικής σύστασης όμοιας με αυτήν της UNIQUAC. Σύμφωνα με το μοντέλο της UNIFAC, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για ένα μίγμα δίνεται ως άθροισμα δύο όρων, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$G^E = G_{AC}^{E,Comb} + G_{AC}^{E,res} \quad [21]$$

Όπου $G^{E,comb}$ είναι ο συνδυαστικός όρος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, που αντικατοπτρίζει τις διαφορές στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων, και $G^{E,res}$ ο υπολειμματικός όρος, ο οποίος αναφέρεται στις διαφορές ανάμεσα στις ενέργειες αλληλεπίδρασης των συστατικών του δείγματος.

Ο συνδυαστικός όρος αποτελεί, με την σειρά του, άθροισμα δύο ακόμα όρων:

$$G^E = G_{AC}^{E,FH} + G_{AC}^{E,SG} \quad [22]$$

Όπου $G^{E,FH}$ και $G^{E,SG}$ είναι οι συνεισφορές Florry-Huggins (FH) και Staverman-Guggenheim (SG) αντίστοιχα.

4.2.6.2 Universal Mixing Rule (UMR)

Με βάση τα παραπάνω, προτάθηκε ένας κανόνας ανάμειξης, που δεν χρησιμοποιεί τον όρο $G^{E,FH}$ αλλά μόνο τον όρο $G^{E,SG}$ από το συνδυαστικό τμήμα της UNIFAC [Hansen et al., 1992], καθώς και τον υπολειμματικό όρο $G^{E,res}$. Ο κανόνας ανάμειξης αυτός ονομάζεται Universal Mixing Rule ή αλλιώς UMR, και προσφέρει δυνατότητα εφαρμογής της καταστατικής εξίσωσης για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ακόμα και σε συστήματα με μεγάλες ασυμμετρίες. [Voutsas, Magoulas and Tassios, 2004]

Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά το μοντέλο UMR:

$$a = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i a_i \quad [23]$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad [24]$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i^{1/s} + b_j^{1/s})^s}{2} \quad [25]$$

Όπου:

x_i το γραμμομοριακό κλάσμα υγρής φάσης του συστατικού i ,

$$a = \frac{a}{bRT}$$

a , b η ελκτική και η απωστική παράμετρος της καταστατικής εξίσωσης για το μίγμα, a_i και b_i οι αντίστοιχες παράμετροι για τα καθαρά συστατικά, και b_{ij} η απωστική παράμετρος αλληλεπίδρασης δύο συστατικών i και j ,

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων,

A μία παράμετρος που αναφέρεται στην εκάστοτε καταστατική εξίσωση, και εν προκειμένω για την Peng- Robinson είναι ίση με 0.53,

s είναι μια σταθερά, η οποία στην συγκεκριμένη περίπτωση λαμβάνει τιμή $s=2$,

$G_{AC}^{E,SG}$ είναι ο όρος Staverman- Guggenheim (SG) και

$G_{AC}^{E,res}$ είναι το υπολειμματικό τμήμα της UNIFAC.

Ο όρος Staverman-Guggenheim και το υπολειμματικό τμήμα της δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις, όπως αυτές προκύπτουν από την UNIFAC:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} \quad [26]$$

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad [27]$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left(1 - \ln \sum_m \theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right) \quad [28]$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad [29]$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad [30]$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad [31]$$

$$X_m = \frac{\sum_j x_j v_m^{(j)}}{\sum_j \sum_1^{n_{go}} v_n^{(j)} x_j} \quad [32]$$

Όπου:

r_i και r_j είναι η συνεισφορά όγκου για τα συστατικά i και j αντίστοιχα,

q_i και q_j είναι η συνεισφορά επιφάνειας για τα συστατικά i και j αντίστοιχα,

$v_m^{(i)}$ και $v_n^{(j)}$ είναι οι φορές που περιλαμβάνονται τα τις ομάδες m και n σε κάθε συστατικό i και j αντίστοιχα,

n_{go} είναι ο συνολικός αριθμός των διαφορετικών ομάδων που περιλαμβάνονται στο σύστημα.

Τέλος, ισχύει ότι:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{U_{nm}}{RT}\right) \quad [33]$$

Η U_{nm} είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφορετικών ομάδων της UNIFAC, και εκφράζεται γενικά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, συνήθως γραμμικές ή δευτεροβάθμιες.

Μια καταστατική που χρησιμοποιεί τους κανόνες ανάμειξης UMR κάνει χρήση των συντελεστών της UNIFAC. Ωστόσο, για μη συμπυκνώσιμα αέρια συστατικά που δεν περιέχονται στην UNIFAC, όπως CH_4 , N_2 , CO_2 , C_2H_6 , πρέπει να διαμορφωθούν νέες ομάδες, και εν συνεχεία υπολογίζονται οι συντελεστές αλληλεπίδρασης με τις ήδη υπάρχουσες ομάδες της UNIFAC, για το κάθε μοντέλο ξεχωριστά.

4.2.6.3 Τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

Συνδυασμός του κανόνα ανάμειξης UMR με την κλασική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με την έκφραση του Soave για τον ελκτικό όρο (εξισώσεις [12] και [13]), όπως παρουσιάστηκε στις εξισώσεις οδηγεί στο μοντέλο UMR-PRU, το οποίο έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ. Επιπλέον, στο ίδιο εργαστήριο έχει αναπτυχθεί το μοντέλο UMR-NEW, το οποίο χρησιμοποιεί την PR-EoS σε συνδυασμό με την έκφραση των Mathias-Corpean. Στο μοντέλο αυτό χρησιμοποιείται η μη γενικευμένη μορφή της MC, δηλαδή λαμβάνονται συγκεκριμένες σταθερές για κάθε συστατικό.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε ένα καινούργιο μοντέλο, το UMR-TWU, στο οποίο χρησιμοποιείται και πάλι η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson, ενώ επιλέχτηκε η γενικευμένη έκφραση του Twu για την έκφραση του ελκτικού όρου, όπως αυτή περιγράφηκε στις σχέσεις [19] και [20] και στον Πίνακα 1, αλλά με τροποποίησή της για την υπερκρίσιμη περιοχή, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Στην συνέχεια της εργασίας

παρουσιάζεται αναλυτικά η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την ανάπτυξη του μοντέλου UMR-TWU.

5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ UMR-TWU

5.1 Πρόρρηση ιδιοτήτων καθαρών συστατικών

5.1.1 Πειραματικά δεδομένα

Το πρώτο βήμα, προκειμένου να αναπτυχθεί ένα μοντέλο EoS-G^E, το οποίο θα πραγματοποιεί ακριβείς υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού για πολυσυστατικά συστήματα, είναι να διερευνηθεί η ικανότητα της χρησιμοποιούμενης καταστατικής εξίσωσης για πραγματοποίηση υπολογισμών ισορροπίας στα καθαρά συστατικά. Ειδικότερα, ενδιαφέρει η ικανότητα πρόρρησης, κυρίως, των τάσεων ατμών, καθώς και των όγκων υγρής φάσης κατά την ισορροπία.

Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε σε πρώτο στάδιο της παρούσας μελέτης πρόρρηση των τάσεων ατμών και των υγρών όγκων για ένα μεγάλο εύρος υδρογονανθράκων, με την καταστατική εξίσωση Twu-PR. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν οι ίδιοι υπολογισμοί για τις καταστατικές εξισώσεις PR-MC, τόσο με συγκεκριμένες σταθερές για κάθε συστατικό όσο και με την γενικευμένη έκφραση των Mathias-Coreman, καθώς και με την κλασική PR, προκειμένου να μπορεί να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των διαφορετικών εκφράσεων για τον ελκτικό όρο.

Επιλέχτηκε ένα σύνολο παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων με μεγάλο εύρος αριθμών ατόμων άνθρακα, προκειμένου να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί τάσεων ατμών και υγρών όγκων. Για τις επιλεγμένες ενώσεις αντλήθηκαν δεδομένα για τα T_c, P_c και ω από την βάση δεδομένων του DIPPR (Daubert et al., 1994) ώστε να χρησιμοποιηθούν από τις καταστατικές εξισώσεις. Καθώς τα επιλεγμένα δεδομένα για τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα χρησιμοποιήθηκαν στις επιλεγμένες καταστατικές εξισώσεις και για την συνέχεια της παρούσας εργασίας, προτιμήθηκε αυτά να προέρχονται από την ίδια βάση δεδομένων προκειμένου να υπάρχει εσωτερική συνοχή μεταξύ των αποτελεσμάτων.

Για τα πειραματικά δεδομένα των τάσεων ατμών και υγρών όγκων για την κάθε ένωση χρησιμοποιήθηκε και πάλι η βάση δεδομένων του DIPPR, όπου και δίνονται σχέσεις των τάσεων ατμών και των υγρών όγκων, ξεχωριστές για κάθε ουσία, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι εξισώσεις αυτές έχουν προκύψει μετά από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα που το DIPPR έχει λάβει από διάφορους πειραματιστές των οποίων οι πειραματικές μέθοδοι έχουν αξιολογηθεί και θεωρούνται έγκυρες. Η σχέση, που χρησιμοποιήθηκε από το DIPPR για την εξαγωγή των δεδομένων τάσεων ατμών δίνεται παρακάτω:

$$P^S(T) = \exp\left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E\right) \quad [35]$$

Κατ' αντιστοιχία, η σχέση που προτείνεται από το DIPPR για τα δεδομένα υγρού όγκου δίνεται στην συνέχεια:

$$V_l(T) = \left(A/(B^{(1+(1-\frac{T}{c})^D)})\right)/1000)^{-1} \quad [36]$$

Όπου:

T η θερμοκρασία σε K,

A, B, C, D, E είναι εμπειρικές σταθερές, ξεχωριστές για κάθε συστατικό.

Με χρήση των σχέσεων [33] και [34] αναπαρήχθησαν για κάθε συστατικό 20 πειραματικά σημεία τάσεων ατμών και υγρών όγκων, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από $T=1.1 \cdot T_{TP}$ μέχρι και $T=0.99 \cdot T_C$, προκειμένου να γίνει έλεγχος από το τριπλό σημείο μέχρι και το κρίσιμο σημείο για κάθε ένωση. Η τιμή της θερμοκρασίας τριπλού σημείου της κάθε ένωσης αντλήθηκαν επίσης από την βάση δεδομένων του DIPPR. Το εύρος θερμοκρασίας επιλέχτηκε με τον τρόπο τέτοιο, ώστε να περιγράφεται η συμπεριφορά των ενώσεων σε όλο το εύρος της διφασικής ισορροπίας. Το τριπλό σημείο δεν συμπεριλήφθηκε στην μελέτη αυτή, καθώς εκεί γίνεται εμφάνιση ισορροπίας στερεού-υγρού-ατμού, και συνεπώς απαιτείται η χρήση σχέσεων ισορροπίας για την στερεή φάση. Καθώς οι καταστατικές εξισώσεις δεν μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, δεν συμπεριλήφθηκαν οι θερμοκρασίες πολύ κοντά στο τριπλό σημείο. Αντίστοιχα, δεν συμπεριλήφθηκε ούτε το κρίσιμο σημείο, καθώς εκεί ξεκινάει η υπερκρίσιμη περιοχή και η απότομη κλίση της καμπύλης P-V δημιουργεί οδηγεί σε λανθασμένο υπολογισμό του όγκου.

Όλοι οι υδρογονάνθρακες, οι οποίοι συμπεριλαμβάνονται στην παρούσα μελέτη, τα εύρη θερμοκρασιών στις οποίες αυτοί πραγματοποιήθηκαν εκφρασμένα σε απόλυτη και ανηγμένη θερμοκρασία, καθώς και οι παράμετροι T_C , P_C και ω που επιλέχθηκαν για κάθε μία ένωση, παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 3.

5.1.2 Υπολογισμοί- Αποτελέσματα

Αφού ολοκληρώθηκε η συλλογή πειραματικών δεδομένων και επιλέχθηκαν τα πειραματικά σημεία, πραγματοποιήθηκε πρόρρηση τάσεων ατμών με την καταστατική εξίσωση PR, με χρήση των εκφράσεων του ελκτικού όρου του Twu, τόσο με την κλασική της μορφή όσο και με την τροποποιημένη του Gmehling, των Mathias-Copeman εξειδικευμένων και γενικευμένων παραμέτρων, καθώς και του Soave. Οι σταθερές c_1 , c_2 , c_3 της έκφρασης ελκτικού όρου mathias-copeman [Mathias and Copeman, 1983] που χρησιμοποιήθηκαν δίνονται στον Πίνακα 4. Σημειώνεται ότι για κάποια από τα καθαρά συστατικά δεν ήταν διαθέσιμες οι σταθερές αυτές, οπότε και δεν πραγματοποιήθηκαν για αυτές υπολογισμοί με την PR-MC.

Για την επίλυση του προβλήματος εύρεσης των τάσεων ατμών από τις εξισώσεις [5] και [7] χρησιμοποιήθηκε ειδικό πρόγραμμα σε κώδικα Fortran. Για κάθε ένωση υπολογίστηκε η τάση ατμών για κάθε διαφορετική έκφραση του ελκτικού όρου, στο εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος, καθώς και το επί τοις εκατό σφάλμα της τάσης ατμών από την σχέση:

$$ADP = \frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} * 100 \quad [37]$$

Όπου ADP (Absolute Deviation of Pressure) το απόλυτο επί τοις εκατό σφάλμα, P_{calc} η τάση ατμών όπως υπολογίστηκε από την καταστατική εξίσωση PR, και P_{exp} η πειραματική τιμή της τάσης ατμών. Τα αποτελέσματα φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 5.

Με αναλυτική επίλυση της εξίσωσης [7] μέσω του ίδιου προγράμματος, υπολογίστηκαν οι τιμές των υγρών όγκων στην ισορροπία για τα καθαρά συστατικά. Στην συνέχεια υπολογίστηκε το σφάλμα του υπολογισμού, μέσω της σχέσης:

$$ADV_l = \frac{V_l^{calc} - V_l^{exp}}{V_l^{calc}} * 100 \quad [38]$$

Όπου ADV_l (Absolute Deviation of Pressure) το απόλυτο επί τοις εκατό σφάλμα στον υπολογισμό του όγκου, V_l^{calc} ο υγρός όγκος όπως υπολογίστηκε από την καταστατική εξίσωση PR, και V_l^{exp} η πειραματική τιμή του υγρού όγκου. Τα αποτελέσματα φαίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 6.

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν γενικότερα πρόβλημα στον υπολογισμό της πυκνότητας υγρής φάσης. Η PR-EoS δεν αποτελεί εξαίρεση, αν και δίνει γενικώς καλύτερα αποτελέσματα από την SRK για τους υγρούς όγκους. [Peng and Robinson, 1977] Για τον λόγο αυτό, στην εργασία μας εξετάσαμε και την καταστατική εξίσωση VTPR (Volume-Translated Peng-Robinson). Το μοντέλο αυτό τροποποιεί την PR-EoS, προσθέτοντας στον όρο του όγκου μία σταθερή παράμετρο c , η οποία ονομάζεται διορθωτικός παράγοντας. Η εξίσωση VTPR δίνεται από την σχέση:

$$P = \frac{RT}{v + c - b} + \frac{a}{(v + c)(v + c + b) + b(v + c - b)} \quad [39]$$

Με τον διορθωτικό παράγοντα να δίνεται από την διαφορά του πειραματικού και υπολογισμένου όγκου σε $T_r=0.7$:

$$c = V_l^{exp} - V_l^{calc} \quad [40]$$

Πίνακας 3- Εύρη θερμοκρασίας πειραματικών σημείων και T_c , P_c , ω για καθαρά συστατικά-υδρογονάνθρακες

Component	T (K)	T_r	T_c (K)	P_c (bar)	ω
methane	101.20- 188.65	0.53-0.99	190.56	45.990	0.0115
Ethane	101.66- 302.27	0.33-0.99	305.32	48.720	0.0995
propane	115.40- 366.13	0.32-0.99	369.83	42.480	0.1523
i-butane	129.05- 404.06	0.32-0.99	408.14	36.480	0.1770
n-butane	150.14- 420.87	0.35-0.99	425.12	37.960	0.2002
neopentane	284.56-429.44	0.66-0.99	433.78	31.992	0.1964
i-pentane	149.80-455.83	0.33-0.99	460.43	33.812	0.2275
n-pentane	160.59-465.00	0.35-0.99	469.70	33.700	0.2515
cy-pentane	214.68-506.64	0.42-0.99	511.76	45.023	0.1943
2,2-DM-butane	207.99-483.89	0.43-0.99	488.78	30.806	0.2339
2,3-DM-butane	182.54-494.98	0.37-0.99	499.98	31.268	0.2475
3-M-pentane	172.49-499.39	0.34-0.99	504.43	31.240	0.2737
n-hexane	212.54-502.52	0.42-0.99	507.60	30.250	0.3013
cy-hexane	308.52-548.00	0.56-0.99	553.54	40.748	0.2118
M-cy-pentane	194.21-527.46	0.36-0.99	532.79	37.845	0.2302
2-M-hexane	194.42-525.07	0.37-0.99	530.37	27.338	0.3282
3-M-hexane	193.91-529.90	0.37-0.99	535.25	28.138	0.3216
2,4-DM-pentane	192.42-514.52	0.37-0.99	519.79	27.368	0.3018
2,2-DM-pentane	188.41-515.30	0.37-0.99	520.50	27.733	0.2879
benzene	308.52-556.54	0.55-0.99	562.16	48.980	0.2108
n-heptane	201.39-534.80	0.38-0.99	540.20	27.400	0.3495
2-M-heptane	205.79-554.04	0.38-0.99	559.64	24.845	0.3769
3-M-heptane	217.51-558.03	0.39-0.99	563.67	25.463	0.3716
cy-heptane	300.82-598.26	0.50-0.99	604.30	38.402	0.2430
M-cy-heptane	191.38-566.47	0.33-0.99	572.19	34.714	0.2350
Toluene	199.95-585.87	0.34-0.99	591.79	41.086	0.2641
n-octane	253.47-563.01	0.45-0.99	568.70	24.900	0.3996
2-M-octane	234.25-580.88	0.40-0.99	586.75	22.900	0.4217
3-M-octane	232.59-584.25	0.40-0.99	590.15	23.406	0.4125
2,2-DM-heptane	225.94-571.03	0.40-0.99	576.80	23.500	0.3899
2,6-DM-heptane	213.28-573.21	0.37-0.99	579.00	23.000	0.3927
cy-octane	325.03-633.60	0.51-0.99	640.00	34.800	0.2904
m-xylene	266.54-610.88	0.43-0.99	617.05	35.412	0.3260
p-xylene	321.13-610.10	0.53-0.99	616.26	35.108	0.3259
e-benzene	224.36-611.00	0.37-0.99	617.17	36.094	0.3036
o-xylene	288.23-624.07	0.46-0.99	630.37	37.342	0.3127
n-nonane	259.24-589.69	0.44-0.99	595.65	23.056	0.4377
n-decane	282.90-611.52	0.46-0.99	617.70	21.100	0.4923
n-hendecane	288.77-632.61	0.46-0.99	639.00	19.500	0.5303
n-dodecane	305.09-651.42	0.47-0.99	658.00	18.200	0.5764
n-tridecane	310.63-668.25	0.46-0.99	675.00	16.800	0.6174
n-tetradecane	322.59-686.07	0.47-0.99	693.00	15.700	0.6430
n-pentadecane	327.80-700.92	0.47-0.99	708.00	14.800	0.6863
n-hexadecane	336.75-715.77	0.47-0.99	723.00	14.000	0.7174
n-heptadecane	341.54-728.64	0.47-0.99	736.00	13.40	0.7697
n-octadecane	348.06-739.53	0.47-0.99	747.00	12.700	0.8114
n-eicosane	357.83-760.32	0.47-0.99	768.00	11.600	0.9069
n-tetracosane	347.30-795.96	0.44-0.99	804.00	9.800	1.0710
n-octacosane	412.93-823.68	0.50-0.99	832.00	8.500	1.2375
n-hexatriacontane	459.57-865.26	0.53-0.99	874.00	6.8000	1.5260

Πίνακας 4- Σταθερές Mathias-Coreman για τα καθαρά συστατικά

Component	C ₁	C ₂	C ₃
methane	-	-	-
ethane	0.52005	0.00430	0.10292
propane	0.61838	-0.16071	0.48785
i-butane	0.65617	-0.13870	0.50392
n-butane	0.67123	-0.03803	0.21886
neopentane	0.67267	-0.17915	0.81460
i-pentane	0.71582	-0.10058	0.38314
n-pentane	0.75063	-0.10734	0.38707
cy-pentane	0.65461	0.02574	0.19252
2,2-DM-butane	0.69886	0.11190	-0.06355
2,3-DM-butane	0.72927	0.01322	0.18875
3-M-pentane	0.81181	-0.42693	1.21385
n-hexane	0.83470	-0.31803	1.02085
cy-hexane	0.68054	-0.06898	0.57648
M-cy-pentane	0.74952	-0.39012	1.16613
2-M-hexane	0.86840	-0.21384	0.72840
3-M-hexane	0.86124	-0.23903	0.78278
2,4-DM-pentane	0.82681	-0.18480	0.71080
2,2-DM-pentane	-	-	-
benzene	0.68309	-0.10519	0.66711
n-heptane	0.86479	0.07156	0.06692
2-M-heptane	0.93270	-0.21540	0.77470
3-M-heptane	0.92772	-0.27605	0.94295
cy-heptane	0.73833	-0.22055	0.87688
M-cy-heptane	-	-	-
toluene	0.76465	-0.09737	0.42565
n-octane	0.96331	-0.25630	0.88640
2-M-octane	-	-	-
3-M-octane	-	-	-
2,2-DM-heptane	-	-	-
2,6-DM-heptane	-	-	-
cy-octane	0.70573	0.27206	-0.18774
m-xylene	0.86653	-0.18740	0.49412
p-xylene	0.87223	-0.31779	0.80879
e-benzene	0.82853	-0.18209	0.65157
o-xylene	0.84452	-0.20510	0.61154
n-nonane	1.04122	-0.22919	0.64752
n-decane	1.06818	-0.07245	0.43641
n-hendecane	1.15590	-0.30621	0.94119
n-dodecane	1.20587	-0.32361	1.07634
n-tridecane	1.29116	-0.53347	1.48318
n-tetradecane	1.29426	0.02029	0.10428
n-pentadecane	1.41472	-0.63890	1.60314
n-hexadecane	1.43076	-0.45415	1.19557
n-heptadecane	1.46392	-0.45071	1.65812
n-octadecane	1.54389	-0.70593	1.69458
n-eicosane	1.78174	-1.48886	3.12278
n-tetracosane	-	-	-
n-octacosane	0.52005	0.00430	0.10292
n-hexatriacontane	0.61838	-0.16071	0.48785

Πίνακας 5- Σφάλματα στην πρόρρηση τάσεων ατμών με την PR-EoS

Component	Αριθμός σημείων	Σημεία μη σύγκλισης	AADP(%)				
			PR-Twu	PR-Twu (gmehling)	PR-MC	PR-MC (generalized)	PR-Soave
Methane	18	0	0.4	0.4	-	0.3	0.8
ethane	19	0	1.2	2.4	0.7	1.9	2.9
Propane	18	1	3.1	5.0	3.0	3.1	8.6
i-butane	19	0	10.0	13.5	7.4	10.4	19.6
n-butane	19	0	2.2	1.0	0.6	1.7	3.4
neopentane	18	0	0.5	0.4	0.3	0.2	0.3
i-pentane	18	1	4.9	5.1	4.3	4.7	9.5
n-pentane	19	0	2.3	2.6	2.7	2.0	7.0
cy-pentane	18	0	0.8	1.0	0.3	0.7	2.8
2,2-DM-butane	18	0	0.9	1.0	1.5	0.5	2.2
2,3-DM-butane	18	1	1.3	1.3	1.7	0.6	5.4
3-M-pentane	17	2	3.8	4.4	3.5	3.5	9.9
n-hexane	18	0	1.6	1.8	1.4	1.8	4.6
cy-hexane	18	0	0.6	0.3	0.5	0.3	0.5
M-cy-pentane	17	2	1.1	1.8	2.6	1.5	6.6
2-M-hexane	18	1	1.4	1.9	1.2	2.2	8.0
3-M-hexane	18	1	1.6	2.0	1.3	1.3	6.9
2,4-DM-pentane	18	1	0.8	0.9	0.8	1.4	6.7
2,2-DM-pentane	18	1	2.4	2.2	-	1.0	5.4
Benzene	18	0	0.9	0.6	0.6	0.7	1.0
n-heptane	19	0	1.8	2.0	2.2	0.9	5.7
2-M-heptane	18	1	2.4	3.1	2.2	2.1	7.1
3-M-heptane	17	2	2.2	2.8	1.9	0.8	4.8
cy-heptane	18	0	0.8	0.8	0.9	0.6	0.5
M-cy-heptane	18	1	7.3	9.1	6.8	8.5	16.9
Toluene	19	0	3.7	4.0	3.6	3.3	9.4
n-octane	18	0	1.2	2.1	0.5	0.6	2.6
2-M-octane	18	1	1.7	1.7	-	2.1	6.7
3-M-octane	17	2	2.2	3.0	-	1.4	6.2
2,2-DM-heptane	17	2	0.7	1.3	-	2.3	7.2
2,6-DM-heptane	18	1	4.0	3.3	-	6.9	13.3
cy-octane	18	0	2.3	2.8	-	2.0	1.7
m-xylene	18	0	2.6	3.1	0.5	1.8	0.9
p-xylene	18	0	3.3	3.8	1.9	2.9	2.4
e-benzene	18	1	1.8	1.9	0.9	0.9	5.6
o-xylene	18	0	1.8	2.3	0.5	1.2	1.2
n-nonane	18	0	0.8	1.5	3.3	1.7	4.3
n-decane	18	0	1.7	2.7	1.2	1.0	3.2
n-hendecane	18	0	0.7	1.9	0.7	2.1	5.3
n-dodecane	18	0	1.3	2.6	0.6	2.0	4.9
n-tridecane	18	0	0.6	2.0	1.0	3.1	6.4
n-tetradecane	18	0	1.0	0.8	3.7	4.5	7.6
n-pentadecane	18	0	0.8	1.9	4.7	4.4	7.8
n-hexadecane	18	0	1.7	1.6	3.3	6.0	10.4
n-heptadecane	18	0	0.7	2.6	3.2	5.3	9.9
n-octadecane	18	0	0.9	3.0	3.8	5.7	11.3
n-eicosane	18	0	2.7	4.9	2.8	7.0	14.5
n-tetracosane	18	0	6.6	8.0	-	11.7	24.0
n-octacosane	17	1	6.5	8.2	11.0	11.0	32.1
n-hexatriacontane	16	2	13.9	14.9	-	16.4	67.1
TOTAL	898	25	2.0	2.6	2.1	2.6	6.1

Πίνακας 6- Υπολογισμοί υγρών όγκων με την PR-EoS

Component	Αριθμός σημείων	Σημεία μη σύγκλισης	AADV _i (%)				
			PR-Twu	PR-Twu (gmehling)	PR-MC	PR-MC (generalized)	PR-Soave
Methane	18	0	8.3	8.3	-	8.3	8.2
ethane	19	0	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
Propane	18	1	5.7	5.6	5.7	5.6	5.5
i-butane	19	0	5.7	5.7	5.8	5.7	5.6
n-butane	19	0	4.7	4.8	4.7	5.7	4.7
neopentane	18	0	5.7	5.7	5.6	5.7	5.7
i-pentane	18	1	5.2	5.2	4.3	4.7	5.0
n-pentane	19	0	4.2	4.2	4.1	4.1	4.0
cy-pentane	18	0	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
2,2-DM-butane	18	0	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
2,3-DM-butane	18	1	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3
3-M-pentane	17	2	4.5	4.5	4.5	4.5	4.3
n-hexane	18	0	3.7	3.7	3.6	3.6	3.7
cy-hexane	18	0	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
M-cy-pentane	17	2	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
2-M-hexane	18	1	4.1	4.1	4.0	4.0	3.9
3-M-hexane	18	1	5.0	4.8	4.7	4.6	4.6
2,4-DM-pentane	18	1	4.4	4.4	4.3	4.3	4.3
2,2-DM-pentane	18	1	4.3	4.3	-	4.2	4.2
Benzene	18	0	4.6	4.7	4.6	4.6	4.6
n-heptane	19	0	4.8	4.8	4.8	4.7	4.7
2-M-heptane	18	1	6.0	6.0	5.9	5.8	5.8
3-M-heptane	17	2	5.4	5.4	5.4	5.3	5.4
cy-heptane	18	0	5.3	5.3	5.2	5.3	5.4
M-cy-heptane	18	1	4.6	4.6	4.6	4.5	4.4
Toluene	19	0	4.3	4.3	4.2	4.2	4.1
n-octane	18	0	6.4	6.4	6.3	6.2	6.4
2-M-octane	18	1	6.1	6.1	-	5.9	6.0
3-M-octane	17	2	6.3	6.3	-	6.1	6.2
2,2-DM-heptane	17	2	3.8	3.8	-	3.7	3.7
2,6-DM-heptane	18	1	5.7	5.7	-	5.5	5.5
cy-octane	18	0	4.2	4.2	-	4.1	4.1
m-xylene	18	0	6.0	6.0	5.9	5.9	6.0
p-xylene	18	0	6.5	6.5	6.4	6.3	6.4
e-benzene	18	1	4.7	4.7	4.6	4.6	4.6
o-xylene	18	0	4.3	4.2	4.2	4.1	4.2
n-nonane	18	0	6.9	6.9	6.6	6.7	6.9
n-decane	18	0	8.7	8.7	8.7	8.4	8.7
n-hendecane	18	0	10.4	10.4	10.2	10.2	10.5
n-dodecane	18	0	11.3	11.3	11.2	11.0	11.3
n-tridecane	18	0	12.9	13.0	12.7	12.6	13.1
n-tetradecane	18	0	15.4	15.4	15.1	15.1	15.5
n-pentadecane	18	0	16.2	16.3	15.8	15.8	16.4
n-hexadecane	18	0	17.2	17.2	16.9	16.8	17.4
n-heptadecane	18	0	17.1	17.1	17.0	16.6	17.3
n-octadecane	18	0	18.0	18.1	17.9	17.5	18.3
n-eicosane	18	0	18.7	18.8	18.2	18.0	19.0
n-tetracosane	18	0	20.2	20.3	-	19.2	20.5
n-octacosane	17	1	21.4	21.5	-	20.3	22.2
n-hexatriacontane	16	2	20.5	20.6	-	19.1	21.9
TOTAL	898	25	7.3	7.3	7.2	7.2	7.3

Πίνακας 7- Υπολογισμοί υγρών όγκων με την VTPR-EoS

Component	Αριθμός σημείων	Σημεία μη σύγκλισης	AADV _i (%)				
			PR-Twu	PR-Twu (gmehling)	PR-MC	PR-MC (generalized)	PR-Soave
methane	18	0	3.6	3.6	-	3.7	3.7
ethane	19	0	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
Propane	18	1	4.3	4.2	4.2	4.2	4.1
i-butane	19	0	4.2	4.1	4.1	4.1	4.0
n-butane	19	0	3.8	3.8	3.8	4.9	3.8
neopentane	18	0	4.2	4.3	4.2	4.2	4.2
i-pentane	18	1	4.4	4.3	4.3	4.3	4.2
n-pentane	19	0	5.0	4.9	4.9	4.9	4.8
cy-pentane	18	0	4.3	4.3	4.3	4.3	4.3
2.2-DM-butane	18	0	3.5	3.6	3.6	3.5	3.5
2.3-DM-butane	18	1	3.6	3.6	3.6	3.5	3.6
3-M-pentane	17	2	4.2	4.1	4.1	4.1	4.0
n-hexane	18	0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
cy-hexane	18	0	4.0	4.1	4.1	3.98	4.0
M-cy-pentane	17	2	3.8	3.8	3.7	3.8	3.8
2-M-hexane	18	1	4.7	4.7	4.6	4.6	4.6
3-M-hexane	18	1	5.2	5.2	5.1	5.1	5.1
2.4-DM-pentane	18	1	4.1	4.2	4.1	4.1	4.1
2.2-DM-pentane	18	1	4.0	4.0	-	3.9	3.9
Benzene	18	0	5.9	5.9	5.9	5.8	5.8
n-heptane	19	0	5.4	5.4	5.4	5.3	5.3
2-M-heptane	18	1	5.7	5.7	5.7	5.5	5.5
3-M-heptane	17	2	5.3	5.3	5.2	5.2	5.2
cy-heptane	18	0	3.6	3.6	3.5	3.5	4.0
M-cy-heptane	18	1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.0
Toluene	19	0	7.2	7.2	7.1	7.1	7.0
n-octane	18	0	5.3	5.3	5.3	5.2	5.3
2-M-octane	18	1	4.3	4.3	-	4.1	4.2
3-M-octane	17	2	4.8	4.8	-	4.6	4.7
2.2-DM-heptane	17	2	3.9	4.0	-	3.8	3.8
2.6-DM-heptane	18	1	4.9	4.9	-	4.7	4.7
cy-octane	18	0	3.8	3.8	-	3.7	3.7
m-xylene	18	0	7.3	7.3	7.2	7.2	7.3
p-xylene	18	0	7.7	7.7	7.6	7.6	7.6
e-benzene	18	1	6.7	6.7	6.6	6.6	6.6
o-xylene	18	0	5.9	5.9	5.8	5.8	5.9
n-nonane	18	0	4.5	4.5	4.5	4.3	4.5
n-decane	18	0	4.4	4.4	4.4	4.2	4.4
n-hendecane	18	0	4.7	4.7	4.5	4.4	4.7
n-dodecane	18	0	4.19	4.2	4.1	4.0	4.2
n-tridecane	18	0	4.1	4.2	4.0	4.0	4.2
n-tetradecane	18	0	4.9	4.9	4.7	4.6	5.1
n-pentadecane	18	0	4.5	4.5	4.3	4.3	4.5
n-hexadecane	18	0	4.5	4.6	4.4	4.4	4.5
n-heptadecane	18	0	5.4	5.5	5.4	5.4	5.3
n-octadecane	18	0	6.1	6.2	6.0	6.1	6.0
n-eicosane	18	0	7.4	7.5	7.5	7.4	7.5
n-tetracosane	18	0	9.1	9.1	-	9.0	8.5
n-octacosane	17	1	10.4	10.4	-	10.9	10.1
n-hexatriacontane	16	2	12.4	12.4	-	13.1	11.7
TOTAL	898	25	4.8	4.8	4.7	4.7	4.7

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν υπολογισμοί με την VTPR EoS, χρησιμοποιήθηκε η σχέση που προτάθηκε από τον Ahlers και υπολογίζει το c συναρτήσει του κρίσιμου παράγοντα συμπιεστότητας z_c . [Ahlers, Yamaguchi and Gmehling, 2004] Έτσι, προκύπτει η σχέση:

$$c = -0.252 \frac{RT_c}{P_c} (1.5448z_c - 0.4024) \quad [41]$$

Η τιμή του z_c για κάθε υδρογονάνθρακα λαμβάνεται ως συνάρτηση του ω από την παρακάτω σχέση: [Magoulas and Tassios, 1990]

$$z_c = 0.289 - 0.0701\omega - 0.0207\omega^2 \quad [42]$$

Η παραπάνω γενίκευση ισχύει με μεγάλη ακρίβεια για όλους τους υδρογονάνθρακες που εξετάστηκαν με λιγότερα από 20 άτομα στην ανθρακική αλυσίδα. Για υδρογονάνθρακες μεγαλύτερου μοριακού βάρους, ωστόσο, η συσχέτιση αυτή οδηγεί σε σημαντική αύξηση του σφάλματος υγρού όγκου με την εξίσωση VTPR. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν για τις ουσίες αυτές πειραματικές τιμές των κρίσιμων συντελεστών συμπιεστότητας z_c , οι τιμές των οποίων αντλήθηκαν από την βάση δεδομένων του DIPPR [Daubert et al., 1994].

Με βάση τις σχέσεις [32], [34] και [35] υπολογίστηκαν οι υγροί όγκοι από την VTPR EoS. Τα σφάλματα των υπολογισμών δίνονται στον Πίνακα 7.

5.1.3 Σχολιασμός – Σύγκριση των εκφράσεων του ελκτικού όρου

Στους Πίνακες 5,6 και 7 φαίνονται αναλυτικά τα σφάλματα των υπολογισμών ισορροπίας των καθαρών συστατικών για όλες τις διαφορετικές εξισώσεις PR, καθώς και ο αριθμός των πειραματικών σημείων εκείνων, όπου δεν υπήρξε σύγκλιση. Η δυσκολία στην σύγκλιση εντοπίζεται σε όλες τις περιπτώσεις στην χαμηλότερη ή και στις δύο χαμηλότερες θερμοκρασίες, και οφείλεται στην αδυναμία της καταστατικής εξίσωσης να πραγματοποιήσει υπολογισμούς κοντά στο τριπλό σημείο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Τα σημεία μη σύγκλισης προφανώς δεν συμπεριλήφθηκαν στον υπολογισμό του σφάλματος.

5.1.3.1 Τάσεις ατμών

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 5, στην πρόρρηση των τάσεων ατμών η κλασσική έκφραση του ελκτικού όρου του Twu δίνει κατά μέσο όρο το μικρότερο σφάλμα, ενώ παρόμοιο σφάλμα λαμβάνεται και από την έκφραση των mathias-coreman με παραμέτρους για κάθε συστατικό. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η έκφραση του Soave παρουσιάζει σαφώς μεγαλύτερο σφάλμα, 3 φορές μεγαλύτερο από την αντίστοιχη του Twu. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως τόσο η γενικευμένη Twu όσο υπολογίζει την τάση ατμών με σφάλμα ίσο με την mathias-coreman ειδικών παραμέτρων, κάτι που την κάνει ένα πολλά υποσχόμενο εργαλείο πρόρρησης των τάσεων ατμών.

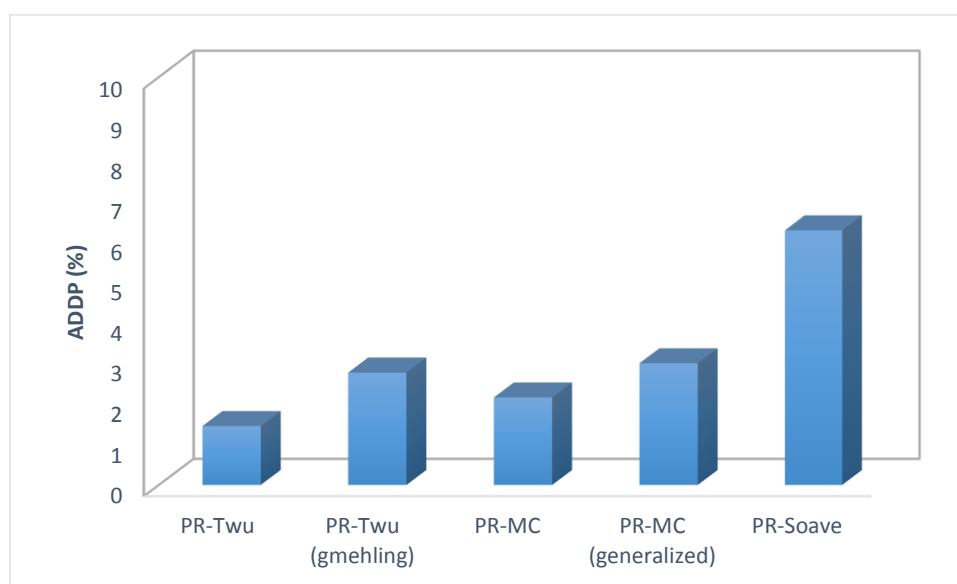
Σε ότι αφορά την τροποποιημένη Twu που προτάθηκε από τον gmehling, αυτή φαίνεται να υστερεί ελαφρώς στον υπολογισμό της τάσης ατμών σε σχέση με την κλασσική Twu. Το

γεγονός αυτό οφείλεται στην ομάδα των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των παραμέτρων L,M και N στην κάθε περίπτωση . Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η κλασική έκφραση Twu βασίστηκε αποκλειστικά σε υδρογονάνθρακες για τον σκοπό αυτό, κάνοντας κυρίως κανονικών αλκανίων, που αποτελούν την πλειονότητα των ενώσεων που εξετάζονται στην περίπτωση αυτή. Αντίθετα, ο Gmehling χρησιμοποίησε μια ποικιλία ενώσεων διαφορετικού τύπου, όπως εξηγήθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Συνεπώς, γίνεται φανερό πως η κλασική Twu αποτελεί την καλύτερη επιλογή για υπολογισμούς τάσεων ατμών σε υδρογονάνθρακες. Καθώς στην συγκεκριμένη εργασία αναπτύσσεται ένα μοντέλο με σκοπό την χρήση σε πετρελαϊκά ρευστά, τα οποία περιλαμβάνουν σχεδόν αποκλειστικά υδρογονάνθρακες, θα επιλεγούν οι κλασικές παράμετροι L,M,N έκφρασης του ελκτικού όρου του Twu για την χρήση στο μοντέλο UMR-TWU, και θα αποτελέσει το επίκεντρο της σύγκρισης που πρόκειται να ακολουθήσει.

Στην συνέχεια ακολουθεί μια πιο λεπτομερής σύγκριση μεταξύ των διαφορετικών σχέσεων του ελκτικού όρου. Για τον σκοπό αυτό, υπολογίστηκαν τα συνολικά μέσα σφάλματα για κάθε διαφορετικό τύπο υδρογονανθράκων: κανονικές παραφίνες, παραφίνες διακλαδισμένης αλυσίδας, ναφθενικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Τα μέσα σφάλματα για κάθε διαφορετικό τύπο υδρογονάνθρακα φαίνονται στα διαγράμματα που ακολουθούν.

5.1.3.1.1 Κανονικά αλκάνια

Στο Διάγραμμα 2 βλέπουμε τα σφάλματα στα κανονικά αλκάνια.

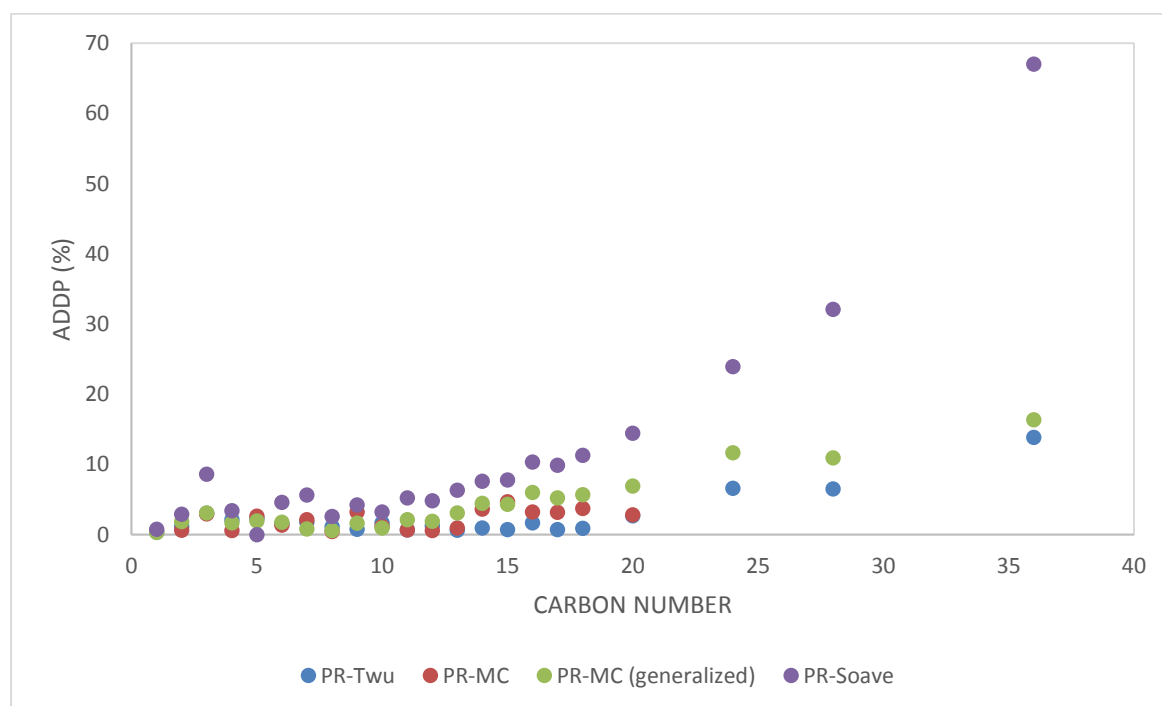


Διάγραμμα 2- Μέσα σφάλματα τάσεων ατμών αλκανίων για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου

Η PR-Twu δίνει στην περίπτωση αυτή το μικρότερο σφάλμα από όλες τις εξισώσεις, το οποίο είναι μικρότερο του 2%. Τα καλά αποτελέσματά της οφείλονται βασικά στο γεγονός πως για την γενίκευση της έκφρασης του Twu χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, δεδομένα σχεδόν αποκλειστικά από κανονικούς υδρογονάνθρακες, μέχρι και το κανονικό εικοσάνιο. Συνεπώς είναι λογικό να γίνεται πολύ καλή πρόρρηση της τάσης ατμών από την Twu στα συστήματα κανονικών

υδρογονανθράκων. Μεγαλύτερα είναι τα σφάλματα στην τάση ατμών που δίνονται από τις εκφράσεις των mathias-corpeman, με την έκφραση με παραμέτρους ξεχωριστές για κάθε συστατικό να παρέχει καλύτερους υπολογισμούς τάσεων ατμών από την γενικευμένη έκφραση. Κάτι τέτοιο είναι αναμενόμενο, αφού η γενικευμένη έκφραση για οποιαδήποτε έκφραση του ελκτικού όρου αναμένεται γενικά να υστερεί σε σχέση με την αντίστοιχη σχέση που δίνεται για κάθε επιμέρους συστατικό. Επιπλέον, η γενικευμένη mathias-corpeman έχει προκύψει από δεδομένα όχι μόνο υδρογονανθράκων αλλά και άλλων ενώσεων, όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, κάτι που επίσης επηρεάζει την ποιότητα των αποτελεσμάτων. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί το γεγονός ότι για τις ενώσεις με περισσότερα των 20 άτομα άνθρακα δεν διατίθενται οι σταθερές c_1 , c_2 και c_3 , και συνεπώς δεν υπολογίζεται η τάση ατμών με την component-specific mathias-corpeman για τις ενώσεις αυτές. Η έλλειψη των σταθερών αυτών για τους υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, καθώς και η δυσκολία εύρεσης ακριβών πειραματικών δεδομένων για τον υπολογισμό τους, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για την συγκεκριμένη έκφραση, και γενικότερα για τις μη γενικευμένες εκφράσεις του ελκτικού όρου.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η μεταβολή του σφάλματος στην τάση ατμών συναρτήσει του μεγέθους των κανονικών αλκανίων. Στο Διάγραμμα 3 φαίνεται η εξέλιξη του σφάλματος της τάσης ατμών συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα της ανθρακικής αλυσίδας (Carbon Number) για τις εκφράσεις του ελκτικού όρου του Twu, των Mathias-Corpeman (component-specific και generalized) και του Soave.



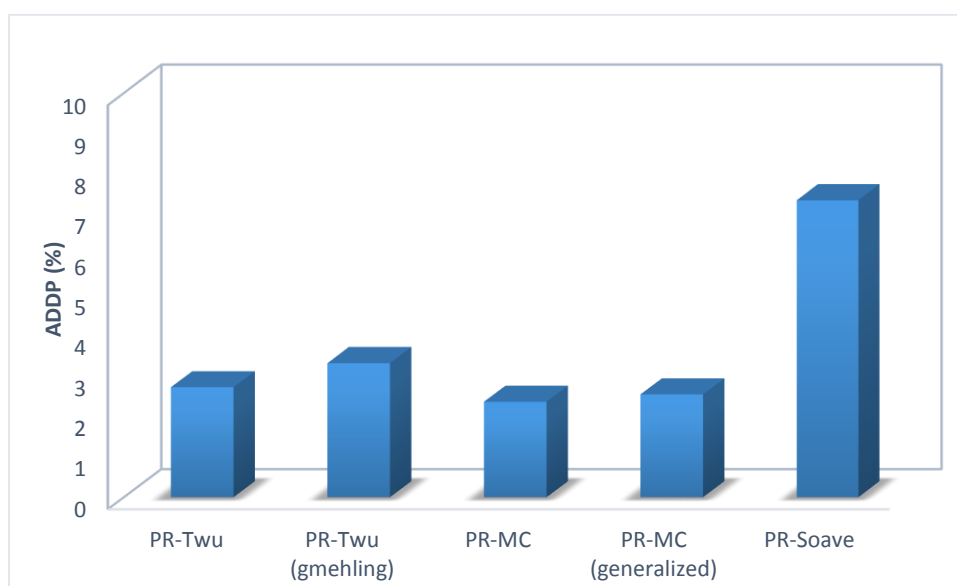
Διάγραμμα 3- Μεταβολή του σφάλματος της τάσης ατμών ως προς τον αριθμό ατόμων άνθρακα της ανθρακικής αλυσίδας για κανονικά αλκάνια

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, σε χαμηλούς αριθμούς ατόμων άνθρακα τα σφάλματα είναι μικρότερα για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου, με την κλασσική PR να παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερο σφάλμα. Από τα 10 άτομα άνθρακα και έπειτα αρχίζει να παρουσιάζεται αύξηση στο σφάλμα της τάσης ατμών, ειδικά για την κλασσική PR

και την γενικευμένη PR-MC, ενώ στα 18 άτομα άνθρακα οι υπάρχει ξεκάθαρη διαφορά μεταξύ των υπολογισμένων σφαλμάτων των μοντέλων, με την κλασική PR να ξεπερνάει το 10% σφάλμα. Μέχρι και τα 20 άτομα άνθρακα η Twu φαίνεται να δίνει συνολικά το μικρότερο σφάλμα για την τάση ατμών. Για αριθμό ατόμων άνθρακα μεγαλύτερο του 20 δεν υπάρχουν, όπως προαναφέρθηκε, τιμές για την PR-MC, συνεπώς δίνονται τιμές μόνο των άλλων 3 εκφράσεων του ελκτικού όρου, με την Twu να παρουσιάζει την καλύτερη πρόρρηση για τα βαρύτερα συστατικά.

5.1.3.1.2 Αλκάνια διακλαδισμένης αλυσίδας

Στο Διάγραμμα 4 φαίνεται το μέσο σφάλμα στις τάσεις ατμών για τα διακλαδισμένα αλκάνια για όλες τις διαφορετικές εκφράσεις του ελκτικού όρου.



Διάγραμμα 4- Μέσα σφάλματα τάσεων ατμών κυκλοαλκανίων για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου

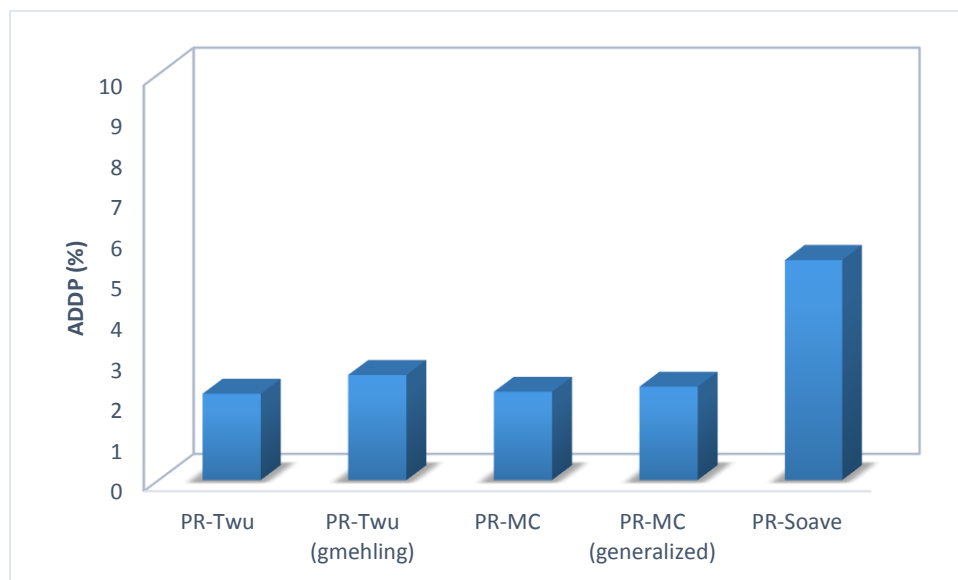
Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται ότι το μικρότερο σφάλμα δίνεται από την mathias-corpena, ενώ πολύ καλά αποτελέσματα λαμβάνονται τόσο με την γενικευμένη mathias-corpena όσο και με την Twu. Τα σφάλματα για αυτές τις εκφράσεις του ελκτικού όρου κυμαίνονται κοντά στο 2%. Πολύ μεγαλύτερο είναι το σφάλμα που δίνεται από την έκφραση του Soave, από την οποία λαμβάνεται σφάλμα της τάξης του 7%.

Για τους διακλαδισμένους υδρογονάνθρακες, παρατηρήθηκε μεγάλη διαφορά στο σφάλμα ανάλογα με την ασυμμετρία του μορίου. Χαρακτηριστική είναι η διαφορά στο σφάλμα μεταξύ ενώσεων ίδιου αριθμού ατόμων άνθρακα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν το 2,2-διμεθυλο-βουτάνιο, το 2,3-διμεθυλο-βουτάνιο και το 3-μεθυλο-πεντάνιο, ενώσεις με 6 συνολικά άτομα άνθρακα αλλά διαφορετικής συμμετρίας. Στο 2,2-διμεθυλο-βουτάνιο, το οποίο αποτελεί ένα ιδιαίτερα συμμετρικό μόριο, τα σφάλματα όλων των μοντέλων είναι πολύ χαμηλά. Αντίθετα για το 3-μεθυλο-πεντάνιο, που στερεοχημικά παρουσιάζει ασυμμετρία λόγω της ομάδας μεθυλίου στην ανθρακική αλυσίδα, το σφάλμα όλων των μοντέλων, είναι μεγαλύτερο. Την πιο έντονη εξάρτηση από τέτοιου είδους ασυμμετρίας φαίνεται να έχουν οι υπολογισμοί με την κλασική PR. Γενικότερα, η έκφραση

του Soave παρουσιάζει πρόβλημα στους υδρογονάνθρακες διακλαδισμένης αλυσίδας σε σχέση με τις υπόλοιπες εκφράσεις.

Κυκλοαλκάνια

Στο Διάγραμμα 5 δίνονται οι τα σφάλματα των τάσεων ατμών για τα κυκλοαλκάνια για κάθε διαφορετική έκφραση του ελκτικού όρου.

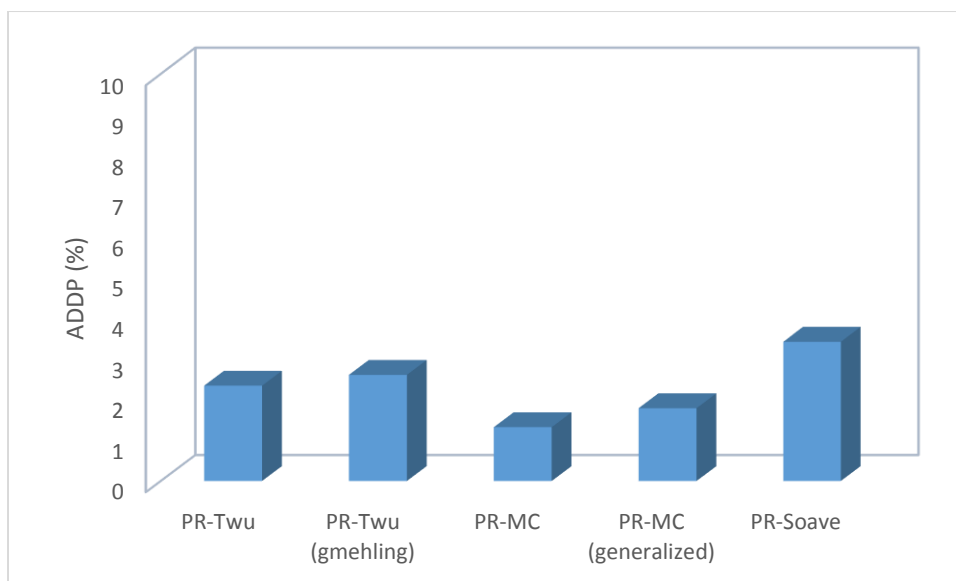


Διάγραμμα 5- Μέσα σφάλματα τάσεων ατμών κυκλοαλκανίων για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου

Και σε αυτή την περίπτωση η PR-Twu υπολογίζει την τάση ατμών με σφάλμα παρόμοιο τόσο με την PR-MC όσο και με την γενικευμένη PR-MC, ενώ η κλασσική PR παρουσιάζει σχεδόν το διπλάσιο σφάλμα.

5.1.3.1.3 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Στο Διάγραμμα 6 δίνονται οι τα σφάλματα των τάσεων ατμών για τα κυκλοαλκάνια για κάθε διαφορετική έκφραση του ελκτικού όρου.



Διάγραμμα 6- Μέσα σφάλματα τάσεων ατμών αρωματικών υδρογονανθράκων για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου

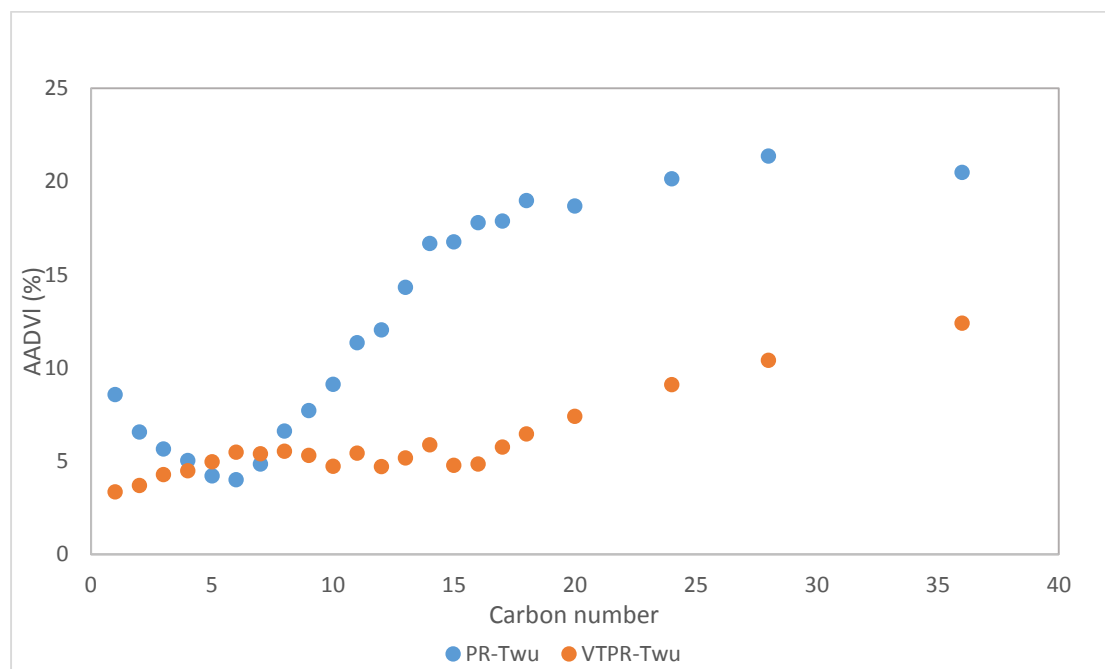
Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, η πιο καλή πρόρρηση σε τάσεις ατμών δίνεται από την Mathias-Correman, της οποίας το σφάλμα δεν ξεπερνά το 1%. Λίγο χειρότερο σφάλμα δίνεται από την γενικευμένη μορφή της, ενώ η PR-Twu και η κλασσική PR δίνουν σφάλμα στο 2% και 3% αντίστοιχα, με την έκφραση του Soave να δίνει και πάλι τα χειρότερα αποτελέσματα, αν και η διαφορά σε αυτή την περίπτωση δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντική.

5.1.3.2 Υγροί Όγκοι

Με βάση αποτελέσματα που παρουσιάζονται στους Πίνακες 6 και 7 για το σφάλμα υπολογισμού των υγρών όγκων, φαίνεται πως η επιλογή της έκφρασης του ελκτικού όρου δεν επηρεάζει παρά σε ελάχιστο βαθμό τα αποτελέσματα στον υπολογισμό του όγκου. Κάτι τέτοιο ήταν αναμενόμενο και με βάση την θεωρία που αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, αφού σε μία κυβική καταστατική εξίσωση δύο παραμέτρων, όπως η Peng-Robinson, η τιμή του όγκου εξαρτάται βασικά από την απωστική παράμετρο b , που αφορά τον όγκο που δεσμεύουν τα μόρια, και ελάχιστα επηρεάζεται από την τιμή του a . Η ίδια συμπεριφορά εμφανίζεται και στην εξίσωση VTPR, κάτι το οποίο είναι επίσης αναμενόμενο αφού ο ελκτικός όρος δεν μεταβάλλεται μεταξύ της κανονικής και της διορθωμένης ως προς τον όγκο εξίσωσης.

Αν παρατηρηθεί προσεκτικά ο Πίνακας 6, θα φανεί πως για ουσίες με ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα το σφάλμα στον υπολογισμό του υγρού όγκου είναι παρόμοιο. Κρίνεται, λοιπόν, απαραίτητο να παρατηρηθεί η μεταβολή στο σφάλμα των υγρών όγκων με βάση τον αριθμό ατόμων άνθρακα, ώστε να φανεί σε ποιο βαθμό αυτός επηρεάζει τους υπολογισμούς.

Για τον λόγο αυτό δίνεται στο Διάγραμμα 7 η μεταβολή του σφάλματος του όγκου των κανονικών αλκανίων συναρτήσει του Αριθμού Ατόμων Άνθρακα. Σημειώνεται ότι, καθώς η έκφραση του ελκτικού όρου δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα στην περίπτωση αυτή, η επιλογή της δεν έχει ιδιαίτερη σημασία, οπότε επιλέχτηκε ως αντιπροσωπευτική η εξίσωση PR-Twu για την δημιουργία του διαγράμματος. Στο ίδιο σχήμα δίνεται και η μεταβολή του σφάλματος με την εξίσωση VTPR-Twu, προκειμένου να γίνει κατανοητή η επίδραση του παράγοντα διόρθωσης στον υπολογισμό του όγκου για διάφορα μεγέθη της ανθρακικής αλυσίδας.



Διάγραμμα 7- Σφάλμα υπολογισμού υγρού όγκου συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα με τις καταστατικές εξισώσεις PR και VTPR

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα, ο όγκος εμφανίζεται με την μεγαλύτερη ακρίβεια σε χαμηλούς αριθμούς ατόμων άνθρακα για τα κανονικά αλκάνια. Για περισσότερα από 5 άτομα άνθρακα το σφάλμα αρχίζει να μεγαλώνει με χρήση της PR-Twu και ξεπερνάει το 10% για 10 άτομα άνθρακα, ενώ με την VTPR-Twu το σφάλμα παραμένει χαμηλότερο του 10% για μέχρι και 20 άτομα άνθρακα. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει πως η εξίσωση VTPR αποτελεί την καλύτερη επιλογή για τον υπολογισμό των υγρών όγκων σε σχέση με την συμβατική PR. Πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί πως οι υπολογιζόμενες τιμές του υγρού όγκου με την VTPR εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα του κρίσιμου συντελεστή συμπίεστος, z_c . Η γενικευμένη έκφραση ως προς το ω που δίνεται στην σχέση [42] δίνει πολύ καλά αποτελέσματα για το z_c για μέχρι και 20 άτομα άνθρακα, ωστόσο για αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους χάνει την ισχύ της, και συνεπώς απαιτείται η χρήση αξιόπιστων πειραματικών τιμών z_c .

5.1.4 Συμπεράσματα

Με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η έκφραση του ελκτικού όρου του Twu σε συνδυασμό με την Peng-Robinson EoS είναι ένα ικανό εργαλείο πρόρρησης των τάσεων ατμών καθαρών συστατικών για υδρογονάνθρακες κάθε τύπου. Κρίνεται, επίσης, πως οι παράμετροι L,M,N της γενικευμένης έκφρασης που αρχικά

είχαν προταθεί από τον Twu είναι πιο κατάλληλες από τις αντίστοιχες που προτάθηκαν από τον Gmehling.

Συγκριτικά με τις υπόλοιπες διαθέσιμες εκφράσεις του ελκτικού όρου, η PR-Twu δίνει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα από την κλασική PR με την έκφραση του Soave, και δίνει σφάλματα τάσης ατμών παρόμοια με την αντίστοιχη καταστατική που κάνει χρήση της έκφρασης των Mathias-Coreman, κάτι ιδιαίτερα σημαντικό καθώς η τελευταία χρησιμοποιεί ειδικές σταθερές για κάθε ξεχωριστό συστατικό, κάτι που εκ των πραγμάτων προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια. Παράλληλα, η μη ύπαρξη των σταθερών c_1, c_2 και c_3 για αρκετούς από τους υδρογονάνθρακες μεγάλου αριθμού ατόμων άνθρακα, καθώς και η δυσκολία εξαγωγής τους λόγω έλλειψης πειραματικών δεδομένων καθιστά μία γενικευμένη έκφραση όπως είναι η Twu πολύ μεγάλης σημασίας για την εφαρμογή στην πρόρρηση μιγμάτων υδρογονανθράκων, που πρόκειται να εξεταστεί στην συνέχεια της εργασίας. Η γενικευμένη έκφραση των Mathias-Coreman αποτελεί μία επίσης αξιόλογη επιλογή για τον υπολογισμό των τάσεων ατμών καθαρών συστατικών, ωστόσο γενικότερα η Twu φέρνει καλύτερα αποτελέσματα. Ωστόσο, η χρήση της γενικευμένης σχέσης των Mathias-Coreman είναι απαραίτητη για την εξαγωγή παραμέτρων σε συστατικά μεγαλύτερου μοριακού βάρους, και χρησιμοποιήθηκε σε μεταγενέστερο στάδιο της παρούσας εργασίας σε πρόρρηση ισορροπίας δυαδικών μιγμάτων με υδρογονάνθρακες μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

Τέλος, σε ότι αφορά τον υπολογισμό των υγρών όγκων, δεν παρατηρήθηκε διαφορά με την χρήση διαφορετικών εκφράσεων του ελκτικού όρου σε σχέση με την κλασική PR-EoS. Οι υγροί όγκοι φαίνεται να εξαρτώνται σχεδόν αποκλειστικά από την απωστική παράμετρο b της καταστατικής εξίσωσης, για την βελτίωση της οποίας απαιτείται χρήση κάποιου συντελεστή διόρθωσης για τον όγκο στα καθαρά συστατικά. Το κομμάτι αυτό δεν εξετάζεται στην παρούσα διπλωματική, όπου από εδώ και πέρα χρησιμοποιείται αποκλειστικά η PR-EoS χωρίς διόρθωση του όγκου.

5.2 Υπερκρίσιμο Μεθάνιο- Συσχέτιση Τάσεων Διαφυγής

5.2.1 Υπολογισμός νέων σταθερών L,M,N για την έκφραση του ελκτικού όρου για το μεθάνιο στην υπερκρίσιμη περιοχή

Η έκφραση του ελκτικού όρου του Twu περιλαμβάνει, όπως αναφέρθηκε στο θεωρητικό μέρος, δύο set τιμών για τις σταθερές L,M,N των συναρτήσεων $\alpha^{(0)}$ και $\alpha^{(1)}$, τα οποία αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες στην υποκρίσιμη και την υπερκρίσιμη περιοχή αντίστοιχα. Οι σταθερές για την υπερκρίσιμη Twu έχουν προκύψει, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα της σταθεράς του Henry για το μεθάνιο και το υδρογόνο. [Twu et. al.,1994]

Όπως αναφέρθηκε, ιδιαίτερη σημασία για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων σε πολυσυστατικά συστήματα έχει η σωστή πρόβλεψη της συμπεριφοράς του μεθανίου, το οποίο στις συνήθεις συνθήκες του κοιτάσματος και της μεταφοράς του φυσικού αερίου είναι υπερκρίσιμο ρευστό. Συνεπώς, για υπολογισμούς που αφορούν το μεθάνιο χρησιμοποιούνται οι σταθερές L,M,N της υπερκρίσιμης κατάστασης. Σημαντικό μειονέκτημα των υφιστάμενων σταθερών είναι πως στην εξαγωγή τους χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα διαλυτότητας σε υγρούς υδρογονάνθρακες τόσο του μεθανίου όσο και του υδρογόνου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μία έκφραση η οποία είναι γενικευμένη ως προς δύο

συστατικά εντελώς διαφορετικά μεταξύ τους. Κατά συνέπεια, εφαρμογή της έκφρασης του Twu στην υπερκρίσιμη περιοχή ως έχει θα έχει περιορισμένες δυνατότητες πρόρρησης για το μεθάνιο, συγκριτικά με μία έκφραση η οποία έχει βασιστεί αποκλειστικά σε δεδομένα κάποιας υπερκρίσιμης ιδιότητας του μεθανίου. [Floter et al., 1998]

Με βάση την λογική αυτή, υπολογίστηκαν εκ νέου τις σταθερές L,M,N για το μεθάνιο σε $T_r > 1$. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκε προσαρμογή σε δεδομένα τάσεων διαφυγής του καθαρού μεθανίου, με εφαρμογή μίας μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων για βελτιστοποίηση της σχέσης [18] μέσω των παραμέτρων L,M,N. Ως αντικειμενική συνάρτηση της ρουτίνας ελαχιστοποίησης επιλέχτηκε η σχέση:

$$F = \sum \left| \frac{f^{exp} - f}{f^{exp}} \right| * 100 = \min \quad [43]$$

Όπου

f^{exp} η πειραματική τιμή της τάσης διαφυγής [Wagner et al., 1996]

f η υπολογισμένη τάση διαφυγής από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson.

Από την εφαρμογή της βελτιστοποίησης αυτής προέκυψαν οι καινούργιες σταθερές L,M,N του ελκτικού όρου του Twu για το καθαρό μεθάνιο για $T_r > 1$, οι οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

Πίνακας 8- Σταθερές L,M,N του ελκτικού όρου Twu για το μεθάνιο σε $T_r > 1$

Alpha parameter	α
L	-0.028613
M	1.467900
N	-1.540661

Έτσι, λοιπόν, διαμορφώνεται μία νέα μορφή της PR-Twu EoS, στην οποία για την υποκρίσιμη περιοχή χρησιμοποιούνται οι γενικευμένες παράμετροι του Twu, όπως δίνονται στον Πίνακα 1, ενώ για την υπερκρίσιμη περιοχή εφαρμόζονται οι ειδικές παράμετροι που προέκυψαν από δεδομένα τάσης διαφυγής του μεθανίου, όπως φαίνονται στον Πίνακα 8. Η νέα αυτή καταστατική εξίσωση, η οποία πλαίσια της εργασίας αυτής ονομάζεται PR-Twu-fuga, θα χρησιμοποιηθεί στην συνέχεια της εργασίας αυτής σε όλους τους υπολογισμούς που αφορούν το μεθάνιο. Η νέα αυτή συνάρτηση αναμένεται να πραγματοποιεί βελτιωμένη πρόρρηση των ιδιοτήτων του μεθανίου στην υπερκρίσιμη περιοχή.

5.2.2 Πρόρρηση ιδιοτήτων υπερκρίσιμου μεθανίου

Για να διαπιστωθεί η ικανότητα της νέας έκφρασης του ελκτικού όρου για πρόρρηση των ιδιοτήτων του μεθανίου, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί των τάσεων ατμών και των υγρών όγκων, καθώς και των τάσεων διαφυγής και των όγκων στην υπερκρίσιμη περιοχή, για το μεθάνιο. Για τον υπολογισμό της τάσης διαφυγής χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις [10] και [11] ώστε να υπολογιστούν οι συντελεστές τάσης διαφυγής, και μέσω αυτών οι τάσεις διαφυγής. Το εύρος θερμοκρασίας που εξετάστηκε ήταν μεταξύ τριπλού και κρίσιμου σημείου για τις τάσεις ατμών και τους υγρούς όγκους, ενώ για τις υπερκρίσιμες ιδιότητες εξετάστηκαν θερμοκρασίες μεταξύ 200-620 K και πιέσεις από 0.25-500 bar. Τα δεδομένα

για τον όγκο στην υπερκρίσιμη περιοχή αντλήθηκαν από το NIST [Linstrom and Mallard, 2013]. Για να μπορεί να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων στην υπερκρίσιμη περιοχή, έγινε χρήση 3 διαφορετικών καταστατικών εξισώσεων, της κλασσικής PR, της PR-Twu, που χρησιμοποιεί την έκφραση του Twu για την υπερκρίσιμη περιοχή, και της PR-Twu που χρησιμοποιεί την τροποποιημένη έκφραση του ελκτικού όρου για το μεθάνιο. Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα συνολικά μέσα σφάλματα των υπολογισμών για κάθε εξίσωση:

Πίνακας 9- Μέσο σχετικό σφάλμα τάσεων ατμών, υγρών όγκων κα τάσεων

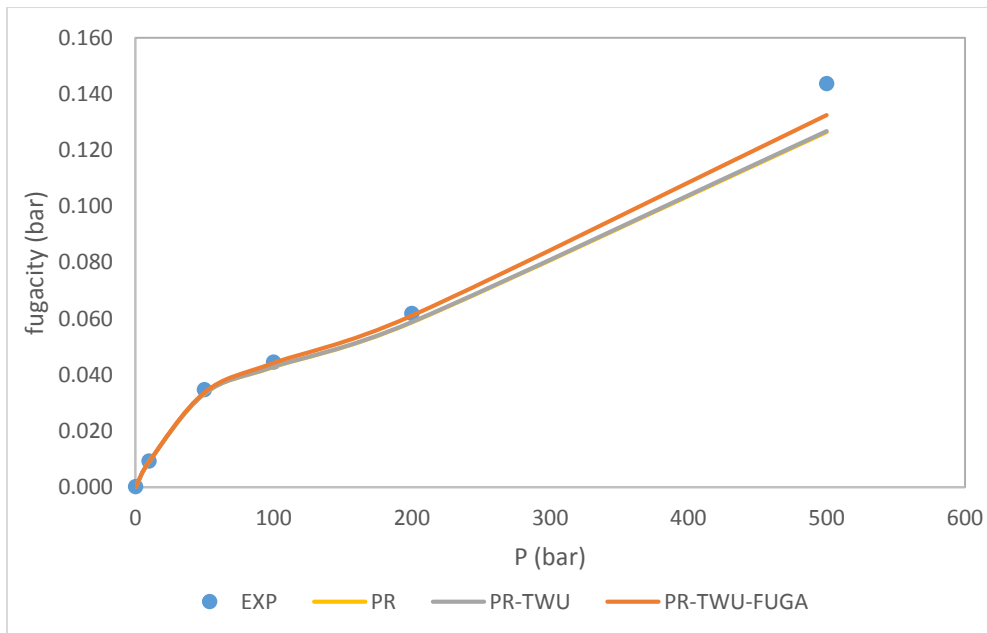
Equation of State	AADP%	AADV%	AAfug%	AADV%
PR	1.03	8.36	2.64	3.62
PR-Twu	0.77	8.36	2.59	3.56
PR-Twu-fuga	0.77	8.36	0.96	2.38

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9, το σφάλμα της PR-Twu με τον νέο ελκτικό όρο για το μεθάνιο στον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής είναι σημαντικά μικρότερο των άλλων δύο καταστατικών, και είναι μικρότερο του 1%, ενώ τόσο η PR-Twu όσο και η κλασσική PR δίνουν σφάλμα μεγαλύτερο του 2.5%. Παρότι σε καμία εξίσωση το σφάλμα δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικό, η βελτιωμένοι υπολογισμοί από την νέα PR-Twu σε υπερκρίσιμες ιδιότητες είναι πιθανό να έχουν σημαντική επίπτωση σε πολυσυστατικά συστήματα που περιλαμβάνουν υπερκρίσιμο μεθάνιο και εκτείνονται σε μεγάλες πιέσεις.

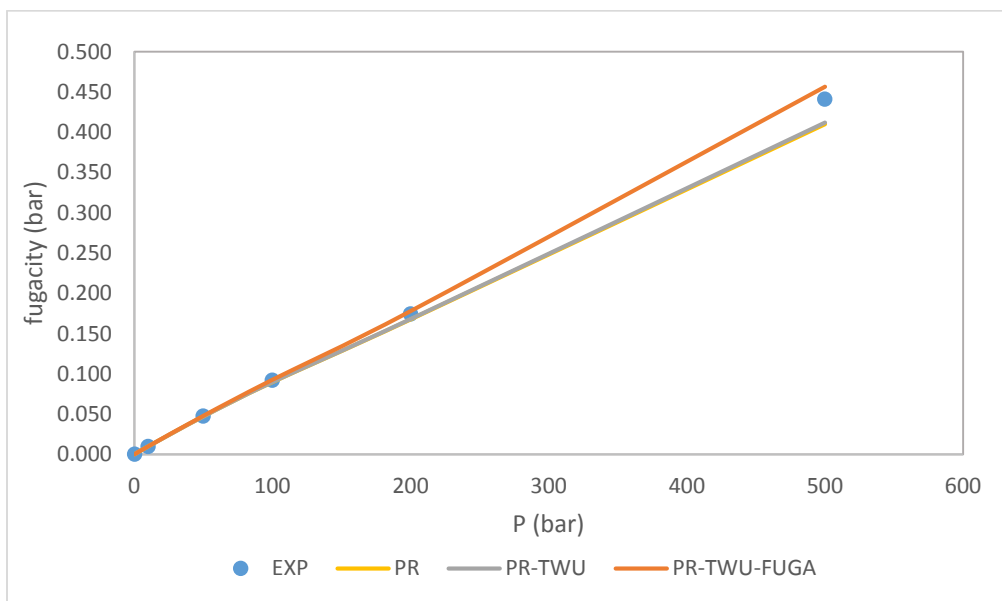
Όσον αφορά τους υπερκρίσιμους όγκους, το σφάλμα των υπολογισμών είναι αισθητά μικρότερο για την PR-Twu με τον τροποποιημένο ελκτικό όρο του μεθανίου σε σχέση με τις άλλες δύο εξισώσεις, δίνοντας σφάλμα κοντά στο 2.5% σε σύγκριση με το 3.5% της PR-Twu και της κλασσική PR. Άρα στην περίπτωση του υπερκρίσιμου μεθανίου ο υπολογισμός του όγκου επηρεάζεται και από την επιλογή της έκφρασης του ελκτικού όρου, σε αντίθεση με την υποκρίσιμη κατάσταση.

Σημειώνεται ότι για την περιοχή των θερμοκρασιών μικρότερων της κρίσιμης, οι PR-Twu και την τροποποιημένη για το μεθάνιο PR-Twu χρησιμοποιούν την ίδια έκφραση για τον ελκτικό όρο, δηλαδή εκείνη του Twu για $T_r < 1$. Καθώς στα αποτελέσματα του Πίνακα 9 φαίνεται ότι τα σφάλματα των τάσεων ατμών μεταξύ των δύο εκφράσεων του Twu είναι ίδια, επιβεβαιώνεται η ορθότητα των υπολογισμών μας για την περιοχή πριν το κρίσιμο σημείο. Αντίστοιχα, τα σφάλματα στους υγρούς όγκους είναι ίδια για όλες τις εξισώσεις, κάτι που είναι αναμενόμενο αφού δεν επηρεάζονται από την έκφραση για το α.

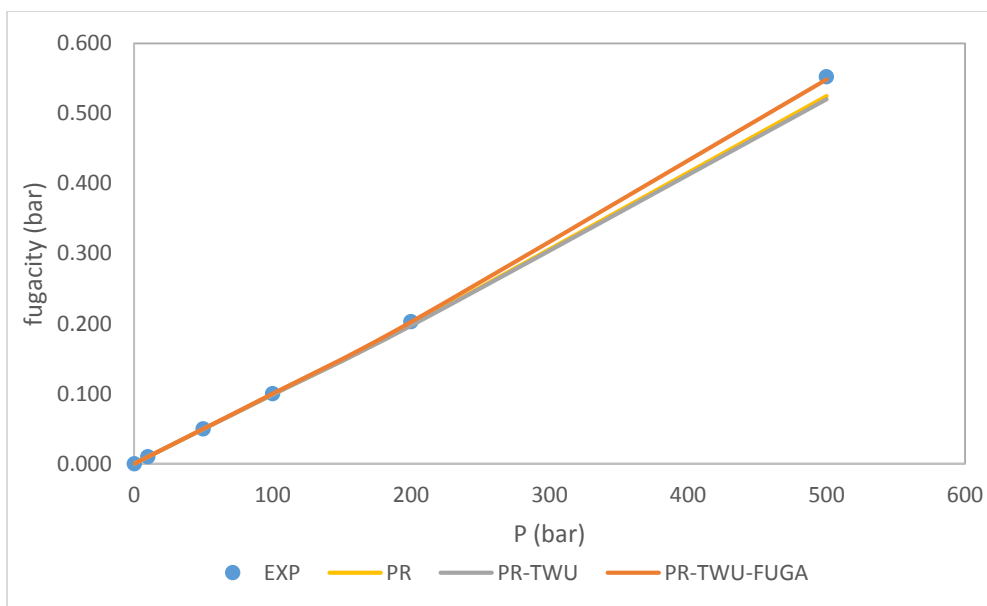
Σημαντικό είναι να παρατηρηθεί και η μεταβολή του σφάλματος στην τάση διαφυγής. Στην συνέχεια παρατίθενται κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα, που δείχνουν τα αποτελέσματα στους υπολογισμούς της τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης, σε δεδομένη θερμοκρασία, για κάθε μία από τις τρεις καταστατικές εξισώσεις που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, επιλέγονται ενδεικτικά οι θερμοκρασίες $T=200K, 350K$ και $500K$.



Διάγραμμα 8- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε T=200K



Διάγραμμα 9- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε T=350K



Διάγραμμα 10- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε $T=500K$

Στα παραπάνω διαγράμματα φαίνεται πως η πρόρρηση της τάσης διαφυγής γίνεται δυσκολότερη με αύξηση της πίεσης. Σε χαμηλές πιέσεις, μέχρι και 200 bar, όλες οι καταστατικές υπολογίζουν την τάση διαφυγής με πολύ μικρή απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα. Σε μεγαλύτερες πιέσεις, ωστόσο, το σφάλμα σημαντικότερο, με την PR-Twu με την τροποποιημένη για το μεθάνιο έκφραση του ελκτικού όρου να παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά από τις PR-Twu και η κλασική PR στην περιοχή των υψηλών πιέσεων.

Αντίστροφη συμπεριφορά εμφανίζεται ως προς την θερμοκρασία. Πιο συγκεκριμένα, σε $T=200K$, δηλαδή πολύ κοντά στο κρίσιμο σημείο, το σφάλμα της τάσης διαφυγής για όλες τις καταστατικές είναι συνολικά μεγαλύτερο. Όσο η θερμοκρασία αυξάνει, ωστόσο, το σφάλμα μειώνεται σημαντικά, και για $T=500K$ η καμπύλη της τροποποιημένης PR-Twu συμπίπτει ακριβώς με τα πειραματικά δεδομένα τάσεων διαφυγής ακόμα και στην μέγιστη τιμή πίεσης, $P=600$ bar.

5.2.3 Συμπεράσματα

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, γίνεται φανερό πως η τροποποιημένη PR-Twu που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο αυτό αποτελεί ισχυρό εργαλείο για την πρόρρηση των υπερκρίσιμων ιδιοτήτων του μεθανίου. Η βελτίωση της πρόρρησης των τάσεων διαφυγής είναι σημαντική, και φαίνεται να είναι εντονότερη σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και χαμηλές πιέσεις. Επιπλέον, παρατηρήθηκε βελτίωση και στην πρόρρηση των υπερκρίσιμων όγκων. Συνολικά, η PR-Twu με τον τροποποιημένο ελκτικό όρο για το μεθάνιο δίνει βελτιωμένη πρόρρηση της συμπεριφοράς του μεθανίου στην περιοχή ενδιαφέροντος, και για αυτό το λόγο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί στην συνέχεια της παρούσας διπλωματικής για την μελέτη των δυαδικών και στην συνέχεια των πολυσυστατικών μιγμάτων του μεθανίου.

5.3 Δυαδικά Συστήματα- Κανόνες ανάμειξης για το μοντέλο UMR-TWU

5.3.1 Οι ομάδες των αερίων στο UMR-TWU

Αφού ολοκληρώθηκε η μελέτη της PR-TWU ΕoS στα καθαρά συστατικά, διαμορφώθηκαν και παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό οι κανόνες ανάμειξης του μοντέλου UMR-TWU ώστε αυτό να εφαρμοστεί σε μίγματα υδρογονανθράκων, που είναι ο στόχος της παρούσας εργασίας. Για τον σκοπό αυτό, έπρεπε να βρεθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών ομάδων συνεισφοράς, οι οποίες περιλαμβάνονται στα φυσικά αέρια και στα συμπυκνώματα αερίων που πρόκειται να μελετηθούν.

Το μοντέλο UMR-TWU, όπως εξηγήθηκε εκτενώς στην παρουσίαση της θεωρίας, εμπεριέχει το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων original UNIFAC το οποίο απαιτεί δυαδικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις διαφορετικές ομάδες που περιέχονται σε ένα δυαδικό μίγμα.

Για τα συμπυκνώσιμα συστατικά οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης αντλήθηκαν από τους πίνακες της UNIFAC. Για τα μη συμπυκνώσιμα αέρια, δηλαδή τα CH₄, C₂H₆, CO₂ και N₂ τα οποία στο φυσικό αέριο συναντώνται πάντοτε σε υπερκρίσιμη κατάσταση, θεωρήθηκαν ξεχωριστές ομάδες οι οποίες δεν εμπεριέχονται στους πίνακες της UNIFAC και για το χειρισμό τους απαιτείται υπολογισμός των συντελεστών αλληλεπίδρασης με όλες τις ομάδες της UNIFAC. [Louli et al.,2007]

Το σύνολο των ομάδων που απαιτούνται για την μελέτη φυσικών αερίων:

- Η ομάδα των αλκανίων, η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες -CH₃, -CH₂, -CH και -C που εμφανίζονται στην ανθρακική αλυσίδα των αλκανίων,
- Η ομάδα των κυκλοαλκανίων, η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες -cCH₂ και -cCH της κλειστής ανθρακικής αλυσίδας,
- Η ομάδα των αρωματικών ενώσεων, η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες του βενζολικού δακτυλίου -ACH, -AC, καθώς και τις υποομάδες του δακτυλίου του μεθυλομένου βενζολικού δακτυλίου ή δακτυλίου του τολουολίου -ACCH₃, -ACCH₂ και -ACCH και
- Οι ομάδες των αερίων, οι οποίες περιλαμβάνουν τα αέρια CH₄, C₂H₆, CO₂ και N₂ αντίστοιχα.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων των αλκανίων, των κυκλοαλκανίων και των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι καθορισμένες και περιλαμβάνονται στους πίνακες της κλασικής UNIFAC, την οποία χρησιμοποιούμε. Για τις ομάδες των αερίων πραγματοποιήθηκαν στο κεφάλαιο αυτό υπολογισμοί για την εύρεση των ενεργειών αλληλεπίδρασης με όλες τις υπόλοιπες ομάδες, καθώς και μεταξύ των ομάδων των αερίων, προκειμένου αυτές να ενσωματωθούν στον συνολικό πίνακα του μοντέλου UMR-TWU, ο οποίος περιλαμβάνει όλες τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων των διαφόρων συστατικών των φυσικών αερίων και συμπυκνωμάτων αερίων.

5.3.2 Δυαδικές ενεργειακές παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC

Όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4 για το UMR, οι ενέργειες αλληλεπίδρασης U_{mn} και U_{nm} μεταξύ δύο ομάδων συνεισφοράς m και n είναι παράμετροι εκείνες, των οποίων οι εκφράσεις απαιτείται να υπολογιστούν σε ένα δυαδικό σύστημα προκειμένου να μπορεί να εφαρμοστεί ο κανόνας ανάμειξης. Για την εύρεση των αλληλεπιδράσεων των ομάδων

αερίων με τα αντίστοιχα των αλκανίων, των κυκλοαλκανίων και των αρωματικών, χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία μια τροποποιημένη έκφραση, η οποία δίνει μία δευτεροβάθμια συσχέτιση των ενεργειών αλληλεπίδρασης με την θερμοκρασία, [Hansen et al., 1992]. Η σχέση αυτή παρουσιάζεται στην συνέχεια:

$$U_{mn} = A_{mn} + B_{mn}(T - 298.15) + C_{mn}(T - 298.15)^2 \quad [44]$$

Για την εύρεση των σταθερών A_{mn} , B_{mn} , C_{mn} καθώς και των αντίστοιχων παραμέτρων των αντίστροφων αλληλεπιδράσεων A_{nm} , B_{nm} , C_{nm} , πραγματοποιήθηκε προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα πίεσης ισορροπίας και γραμμομοριακών κλασμάτων αέριας φάσης δυαδικών συστημάτων. Χρησιμοποιήθηκαν για κάθε ομάδα αντιπροσωπευτικές ενώσεις διαφορετικού αριθμού ατόμων άνθρακα, και πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση των παραμέτρων της σχέσης [44] μέσω μιας μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, με στόχο την ελαχιστοποίηση μίας συνάρτησης ελαχιστοποίησης της μορφής:

$$F = \sum_{i=1}^{NP} \left(100 \cdot \left| \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right| + 100 \cdot |y_i^{exp} - y_i^{calc}| \right) \quad [45]$$

Όπου P_i^{exp} και P_i^{calc} είναι η πειραματική και η υπολογισμένη πίεση ισορροπίας αντίστοιχα, και y_i^{exp} και y_i^{calc} η πειραματική και υπολογισμένη σύσταση αέριας φάσης αντίστοιχα. Η εργασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλες τις διαφορετικές ομάδες των αερίων, οπότε και προέκυψαν συσχετίσεις του κάθε αερίου με όλες τις διαφορετικές ομάδες υδρογονανθράκων.

5.3.3 Αποτελέσματα- Σχολιασμός

Για την εξαγωγή των παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα ισορροπίας πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δεδομένες θερμοκρασίες και συστάσεις υγρής φάσης. Τα πειραματικά δεδομένα αυτά αντλήθηκαν από την βάση δεδομένων του μοντέλου UMR-PRU [Loui et al, 2007], ώστε να υπάρχει πλήρης αντιστοιχία στον τρόπο διαμόρφωσης και στους υπολογισμούς για τα τρία μοντέλα. Δοκιμάστηκαν διάφορα set παραμέτρων για κάθε επιμέρους ομάδα συστημάτων τα οποία εξετάστηκαν ως προς τα συνολικά σφάλματα και τα σφάλματα των επιμέρους συστημάτων, καθώς και από την συμπεριφορά των υπολογιζόμενων ενεργειών αλληλεπίδρασης ως προς την θερμοκρασία. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση των παραμέτρων είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού απαιτείται να περιγράφεται με ορθό τρόπο η επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στο μίγμα.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών ισορροπίας φάσεων για τα δυαδικά συστήματα για το UMR-TWU με τα επιλεγμένα sets για κάθε σύστημα, καθώς και τα αντίστοιχα αποτελέσματα για τα μοντέλα UMR-NEW και UMR-PRU. Σημειώνεται ότι τα μέσα σφάλματα των μοντέλων UMR-PRU και UMR-NEW αντλήθηκαν από το αρχείο του Εργαστηρίου Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς. Παρατίθενται σε κάθε σχετικό πίνακα σφαλμάτων το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που εξετάστηκαν, τα σφάλματα πίεσης AADP (%), οι απολυτες διαφορές πειραματικής και υπολογισμένης σύστασης αέριας φάσης Δy , καθώς και ο αριθμός των πειραματικών σημείων πίεσης NP-P και σύστασης αέριας φάσης NP-y από τα οποία προέκυψαν τα σφάλματα για κάθε μοντέλο. Ο αριθμός των σημείων είναι διαφορετικός για τις συστάσεις και τις πιέσεις, καθώς σε πολλά πειραματικά σημεία πίεσης δεν υπάρχουν διαθέσιμες

πειραματικές τιμές σύστασης αέριας φάσης. Επιπλέον, δίνονται τα διαγράμματα P-x-y για κάποια χαρακτηριστικά επιμέρους συστήματα σε κάθε ομάδα συστημάτων, ώστε να φανεί η συμπεριφορά του μοντέλου UMR-TWU σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις και για συστήματα με συστατικά διαφορετικού μεγέθους.

5.3.3.1 Αλκάνια

5.3.3.1.1 CH₄/αλκάνια

Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του μεθανίου με τα αλκάνια είναι οι σημαντικότερες του μοντέλου UMR-TWU, καθώς αντιπροσωπεύουν ένα πολύ σημαντικό μέρος της σύστασης των φυσικών αερίων και των συμπυκνωμάτων αερίων. Για την εξαγωγή των παραμέτρων του μεθανίου χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη PR-Twu για το μεθάνιο, όπως αναπτύχθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Τα σφάλματα των τριών μοντέλων δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 10.

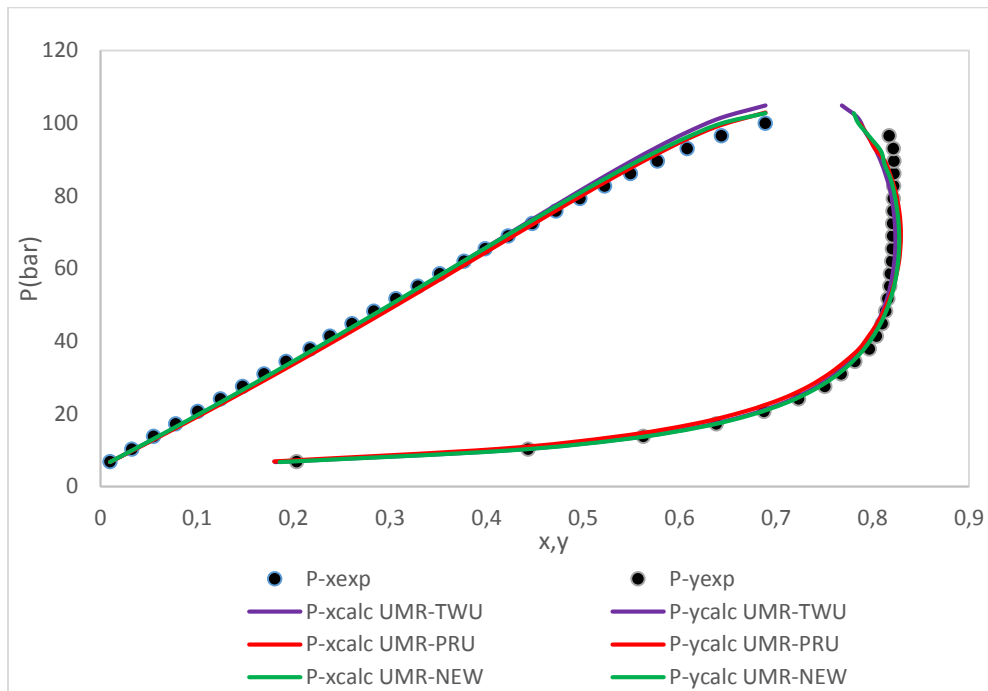
Από τα μέσα σφάλματα προκύπτει ότι τα μοντέλα υπολογίζουν την ισορροπία φάσεων σε δυαδικά μίγματα με παρόμοια ακρίβεια. Το UMR-TWU και το UMR-NEW έχουν σχεδόν ίδιο σφάλμα πίεσης, με το UMR-PRU να δίνει ελαφρώς χειρότερα αποτελέσματα, ενώ στα γραμμομοριακά κλάσματα αέριας φάσης το UMR-TWU είναι και πάλι ελαφρώς καλύτερο. Σε κάθε περίπτωση, οι διαφορές είναι πολύ μικρές για τα εξεταζόμενα συστήματα.

Πέρα από τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των παραμέτρων, είναι σημαντική η δυνατότητα ενός μοντέλου να πραγματοποιεί προεκβολή σε πιο ασύμμετρα συστήματα από αυτά στα οποία έγινε προσαρμογή δεδομένων. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για κάποια συστήματα μεθανίου-αλκανίου μεγάλης αλυσίδας, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 11. Στον πίνακα αυτόν φαίνεται ότι το μοντέλο UMR-TWU υστερεί στα πιο ασύμμετρα συστήματα στα οποία πραγματοποιείται προεκβολή, δηλαδή στα μεθάνιο-εικοσιοκτάνιο και μεθάνιο-τριανταεξάνιο. Το χαμηλότερο μέσο σφάλμα του UMR-TWU σε σχέση με το UMR-NEW προέρχεται από την πολύ καλή πρόβλεψη του συστήματος μεθάνιο-εικοσιτετράνιο, κάτι που αποτελεί ασφαλώς παράξενη συμπεριφορά. Σε κάθε περίπτωση, το UMR-PRU προσφέρει τα καλύτερα αποτελέσματα για το σύνολο των συστημάτων που εξετάστηκε.

Στην συνέχεια, παρατίθενται ενδεικτικά τα διαγράμματα για P-x-y για 3 δυαδικά συστήματα, τα συστήματα του μεθανίου με το προπάνιο (CH₄/C₃H₈), το κανονικό πεντάνιο (CH₄/nC₅) και το κανονικό δεκαεξάνιο (CH₄/nC₁₆). Παρατηρείται πως το σφάλμα της πίεσης μεγαλώνει καθώς αυξάνει η τιμή της πίεσης που ισορροπίας του πειραματικού σημείου, κάτι που είναι φανερό σε όλα τα επιμέρους συστήματα. Αξιοσημείωτο είναι, επίσης πως το σφάλμα πίεσης μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας για το ίδιο σύστημα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα διαγράμματα του συστήματος μεθανίου-κανονικού δεκαεξανίου, καθώς αποτελεί το πιο ασύμμετρο σύστημα που χρησιμοποιήθηκε για την υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Σημειώνεται πως για το σύστημα αυτό δεν δίνονται δεδομένα σύστασης αέριας φάσης. Για T=293.15K, το UMR-TWU δίνει σαφώς χειρότερα αποτελέσματα με αύξηση της πίεσης, ενώ το UMR-NEW δίνει την καλύτερη πρόβλεψη για την πίεση (Διάγραμμα 14). Ωστόσο, για T=542.65K (Διάγραμμα 15) η πρόβλεψη της πίεσης ισορροπίας βελτιώνεται σημαντικά με το UMR-TWU, δίνοντας μεγαλύτερη ακρίβεια υπολογισμού από το UMR-NEW, ενώ το UMR-PRU φαίνεται να αποκλίνει από τις πειραματικές τιμές με αύξηση της πίεσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι αξιοσημείωτη, καθώς το σύστημα μεθανίου-κανονικό δεκαεξανίου αποτελεί το πιο ασύμμετρο σύστημα που περιλαμβάνεται στην προσαρμογή των παραμέτρων για τις

αλληλεπιδράσεις μεθανίου-αλκανίου. Σημειώνεται ότι στα συστήματα με συστατικά μεγαλύτερου μοριακού βάρους ενδιαφέρει ιδιαίτερα να γίνεται καλή πρόρρηση της ισορροπίας σε μεγάλες θερμοκρασίες για την ικανοποιητική πρόβλεψη των σημείων δρόσου του διαγράμματος φάσεων. Η διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων ανάμεσα αποδίδεται κυρίως στην διαφορετική έκφραση του ελκτικού όρου για την T_{wu} , η οποία φαίνεται να οδηγεί σε βελτίωση των αποτελεσμάτων ιδιαίτερα σε μεγάλες θερμοκρασίες.



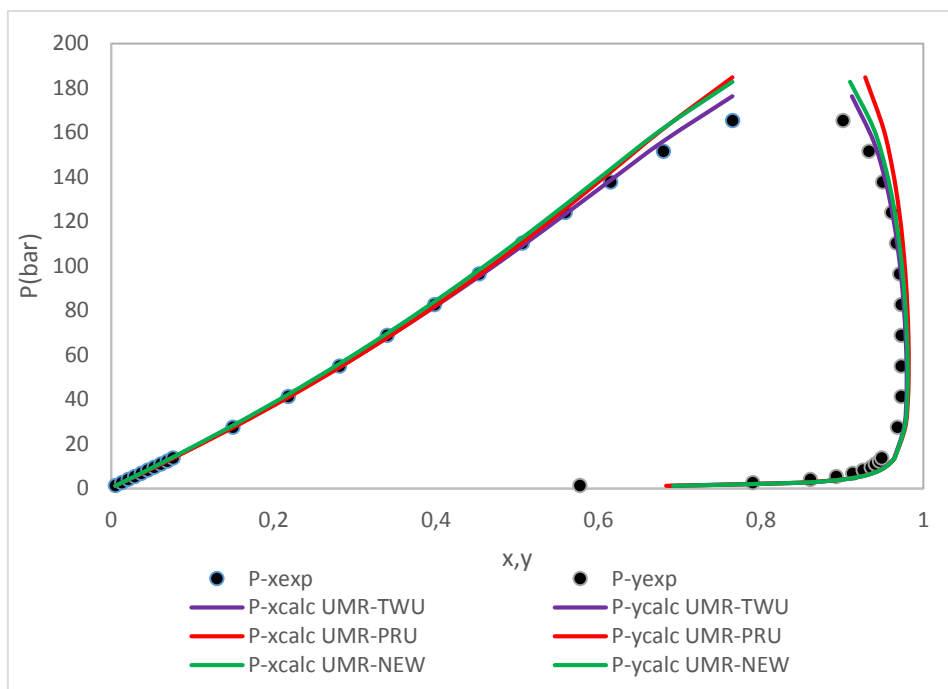
Διάγραμμα 11- Διάγραμμα P-x-y σε $T=277.59\text{K}$ για το σύστημα μεθανίου-προπανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

Πίνακας 10- Μέσα σφάλματα πίεσης ισορροπίας και σύστασης αέριας φάσης για τα μοντέλα UMR-TWU,UMR-NEW και UMR-PRU σε συστήματα μεθανίου-αλκανίου

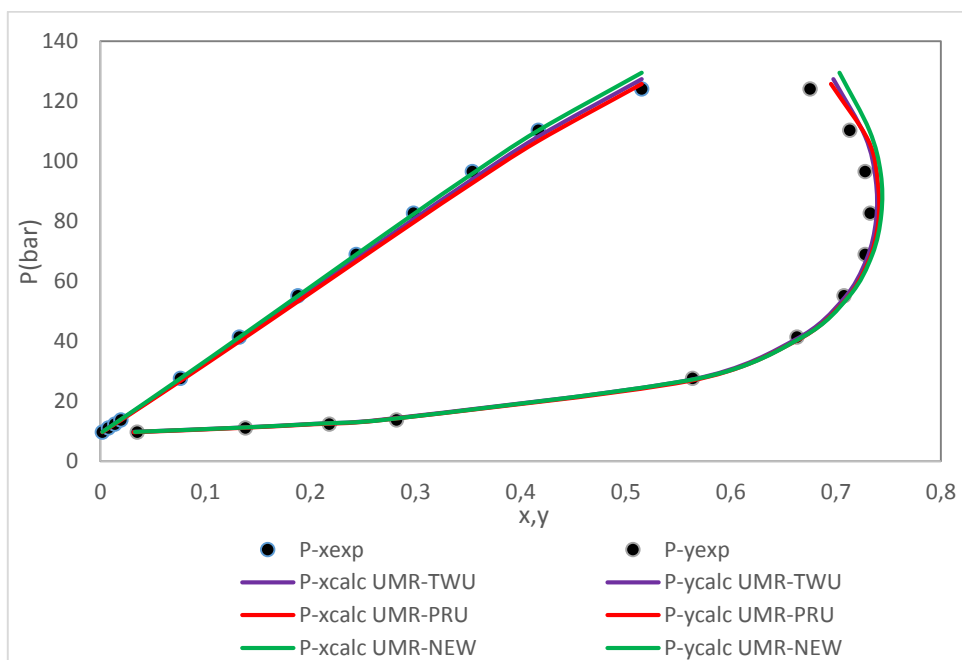
System	T-range (K) P-range (bar)		UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-PRU			
			NP-P	NP-γ	AADP (%)	Δγ*100	NP-P	NP-γ	AADP (%)	Δγ*100	NP-P	NP-γ	AADP (%)	Δγ*100
CH ₄ /C ₃	214-361	1.9-100	128	128	3.3	1.5	128	128	3.5	1.4	128	128	3.8	1.5
CH ₄ /nC ₄	211-411	1.4-131.3	196	196	5.1	1.5	197	197	5.1	1.6	197	197	5.6	1.6
CH ₄ /nC ₅	224-461	1.4-165.5	516	516	2.4	1.0	520	520	2.3	1.2	520	520	2.7	1.3
CH ₄ /nC ₆	210-423	1.4-201.5	184	155	4.3	1.1	184	156	5.2	1.1	184	156	6.8	1.3
CH ₄ /nC ₇	278-511	13.8-248.8	88	88	2.0	0.7	88	88	2.8	0.7	88	88	3.6	1.0
CH ₄ /nC ₈	248-423	10.1-70.9	47	26	2.7	0.4	47	33	1.3	0.3	47	33	2.9	0.4
CH ₄ /nC ₉	248-423	10.1-323.2	117	54	4.3	0.7	117	20	3.2	1.0	117	20	4.0	1.6
CH ₄ /nC ₁₀	244-444	1.4-362	165	146	6.5	0.3	165	149	5.6	0.4	165	149	5.1	0.5
CH ₄ /nC ₁₁	283-339	13.3-407.9	26	-	10.0	-	26	-	7.3	-	26	-	6.3	-
CH ₄ /nC ₁₆	293-543	20.3-686.1	36	14	10.0	0.3	41	14	10.0	0.5	41	14	8.5	0.6
CH ₄ /iC ₄	311-344	5.52-110.3	38	38	2.7	1.2	38	38	3.3	1.1	38	38	3.3	1.2
CH ₄ /iC ₅	344-450	27.6-68.9	26	26	11.4	5.4	29	29	10.5	5.5	29	29	10.9	5.4
TOTAL	-	-	1567	1387	4.1	1.1	1580	1372	4.0	1.2	1580	1372	4.4	1.3

Πίνακας 11- Μέσα σφάλματα πίεσης ισορροπίας και σύστασης αέριας φάσης για τα μοντέλα UMR-TWU,UMR-NEW και UMR-PRU – προεκβολή σε αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους

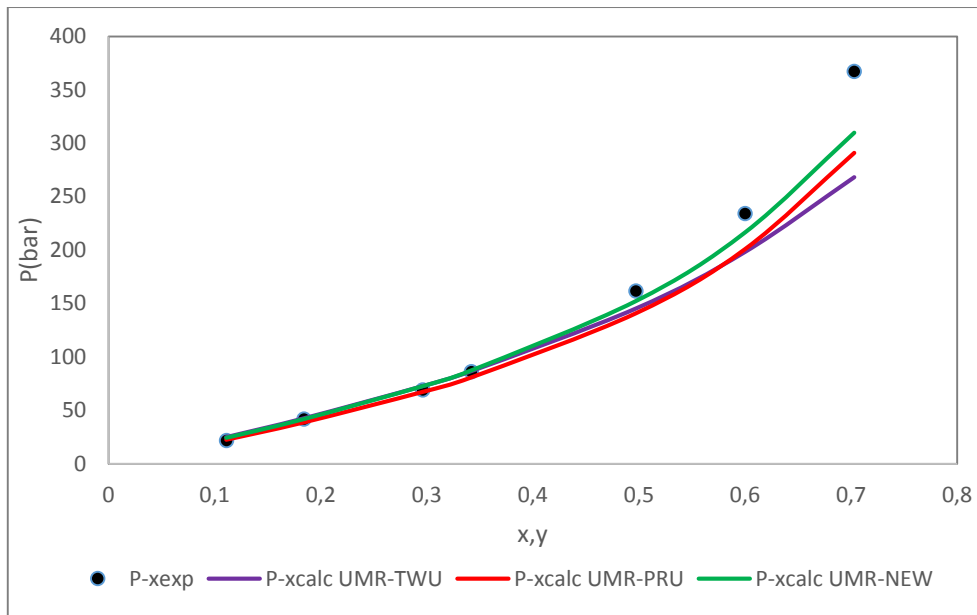
System	T-range (K) P-range (bar)		UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-PRU			
			NP-P	NP-γ	AADP (%)	Δγ*100	NP-P	NP-γ	AADP (%)	Δγ*100	NP-P	NP-γ	AADP (%)	Δγ*100
CH ₄ /nC ₁₈	323-448	20-96	24	-	19.1	-	24	-	18.6	-	24	-	15.3	-
CH ₄ /nC ₂₄	330-440	201-843	112	9	13.1	0.3	112	9	17.7	0.3	112	9	15.9	0.6
CH ₄ /nC ₂₈	348-424	9.3-77.4	19	-	41.2	-	19	-	35.1	-	19	-	33.2	-
CH ₄ /nC ₃₆	346-453	8.4-77.8	64	-	20.2	-	64	-	18.3	-	64	-	17.8	-
TOTAL	-	-	219	9	18.3	0.3	219	9	19.5	0.3	219	9	17.9	0.6



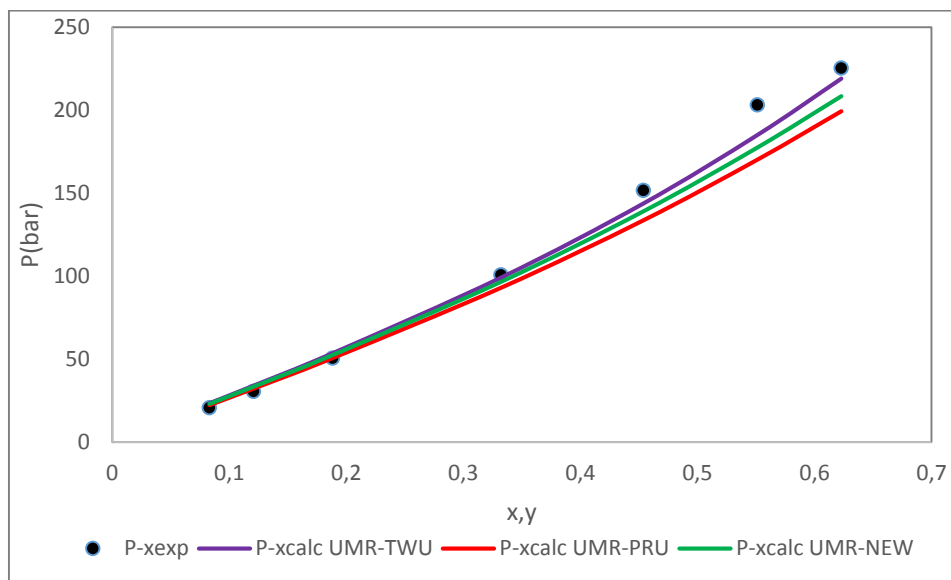
Διάγραμμα 12- Διάγραμμα P-x-y σε $T=283.15K$ για το σύστημα μεθανίου-κανονικού πεντανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



Διάγραμμα 13- Διάγραμμα P-x-y σε $T=394.26K$ για το σύστημα μεθανίου-κανονικού πεντανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



Διάγραμμα 14- Διάγραμμα P-x-y σε $T=293.15K$ για το σύστημα μεθανίου-κανονικού δεκαεξανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



Διάγραμμα 15- Διάγραμμα P-x-y σε $T=542.65K$ για το σύστημα μεθανίου-κανονικού δεκαεξανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

5.3.3.1.2 C₂H₆/αλκάνια

Τα αποτελέσματα στα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για τα συστήματα αιθανίου-αλκανίου παρουσιάζονται στον Πίνακα 12. Από τα συνολικά σφάλματα προκύπτει πως το UMR-PRU έχει και πάλι το μικρότερο σφάλμα σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα. Η διαφορά δεν είναι σημαντική, ωστόσο οφείλεται βασικά στο πιο ασύμμετρο σύστημα σύστημα στο οποίο πραγματοποιήθηκε προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα, δηλαδή το σύστημα αιθάνιο-εικοσάνιο, όπου το UMR-PRU δίνει σφάλμα 3% χαμηλότερο από τα άλλα 2 sets. Αυτό εκδηλώνεται και στα συστήματα στα οποία έγινε προεκβολή, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 13, όπου το σφάλμα του UMR-PRU ως προς την πίεση είναι το μικρότερο από τα τρία μοντέλα. Πρέπει να σημειωθεί, βέβαια, πως στο σύστημα αιθάνιο-σαραντατετράνιο, το βαρύτερο σύστημα όπου πραγματοποιήθηκε προεκβολή, τα αποτελέσματα είναι εντελώς ανάποδα, με το UMR-TWU να έχει το μικρότερο σφάλμα από τα υπόλοιπα μοντέλα και το UMR-PRU το υψηλότερο. Με βάση και τα υπόλοιπα αποτελέσματα είναι δύσκολο να εξηγηθεί η συμπεριφορά αυτή, η οποία βέβαια μπορεί και να οφείλεται σε προβληματικές τιμές των κρίσιμων δεδομένων για το κανονικό σαραντατετράνιο, ή και σε σφάλμα των πειραματικών δεδομένων.

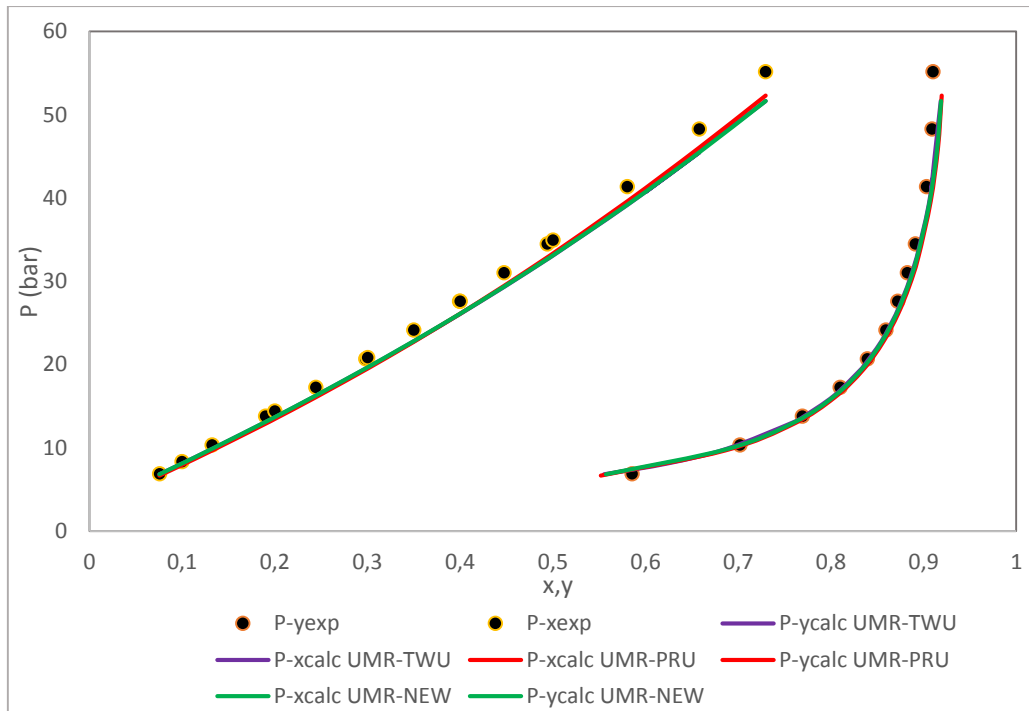
Στην συνέχεια παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-γ για τα επιμέρους συστήματα αιθανίου-αλκανίου για τα μοντέλα UMR. . Γίνεται φανερό πως οι επιλεγμένες παράμετροι που προέκυψαν για το μοντέλο UMR-TWU οδηγούν σε καλή πρόρρηση της ισορροπίας για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα. Από τα διαγράμματα που παρουσιάζονται, προκύπτει ότι για το σύστημα αιθάνιο-αλκάνιο τα μοντέλα UMR παρέχουν αποτελέσματα παρόμοιας ακρίβειας. Και σε αυτή την περίπτωση, σε μεγάλες πιέσεις τα σφάλματα είναι μεγαλύτερα, χωρίς ωστόσο η διαφορά να είναι ιδιαίτερα σημαντική

Πίνακας 12- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αιθανίου-αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

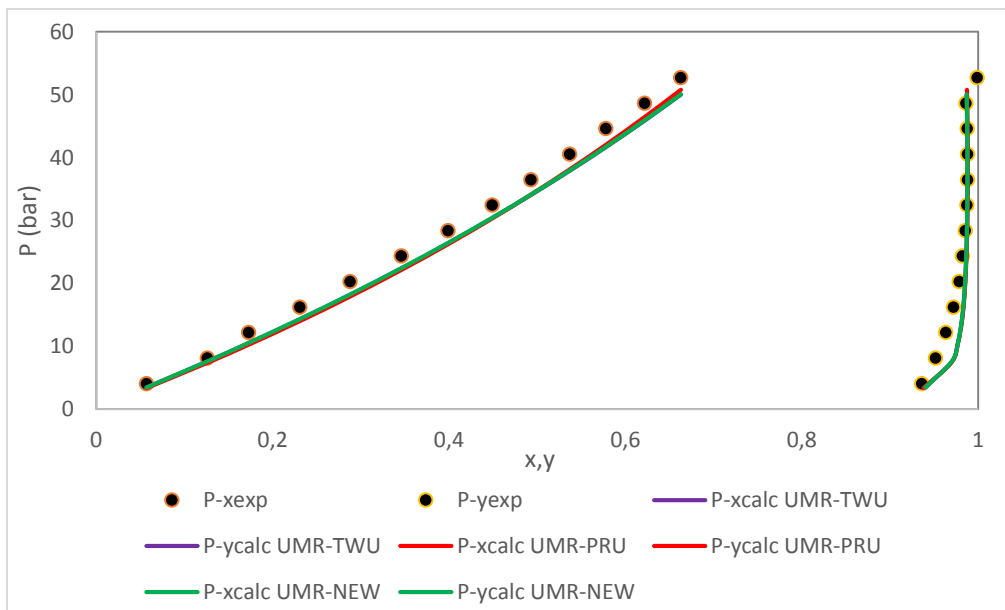
System	T-range (K)	P-range (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-NEW		UMR-TWU	
					AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$
C ₂ H ₆ /C ₃	255 – 367	3.4 - 51.8	76	76	2.8	0.8	2.7	0.8	2.6	0.9
C ₂ H ₆ /nC ₄	260 – 394	1.6 - 55.7	70	70	5.7	1.1	5.8	1.1	5.9	1.1
C ₂ H ₆ /nC ₅	278 - 411	2.4 - 68.3	48	48	4.7	0.9	4.4	0.8	4.5	1.4
C ₂ H ₆ /nC ₆	298-394	3.9 - 54.1	55	7	3.7	0.4	2.8	0.4	3.0	0.4
C ₂ H ₆ /nC ₇	339 – 422	27.6 - 88.2	47	47	1.7	0.6	1.5	0.6	1.5	0.5
C ₂ H ₆ /nC ₈	273 - 373	4.1 - 52.7	64	49	6.3	0.7	5.7	0.7	5.7	0.7
C ₂ H ₆ /nC ₁₀	278 – 411	3.4 - 116.3	112	56	2.8	0.4	2.2	0.4	2.2	0.5
C ₂ H ₆ /nC ₁₁	298 – 318	12.1 - 55.0	19	-	1.2	-	1.1	-	0.9	-
C ₂ H ₆ /nC ₁₂	298 – 373	2.9 - 56.1	46	-	2.1	-	2.5	-	2.5	-
C ₂ H ₆ /nC ₁₆	263 – 321	5.3 - 63.2	34	-	2.9	-	2.6	-	2.5	-
C ₂ H ₆ /nC ₂₀	280 - 400	2.3 - 167.6	119	-	6.0	-	9.9	-	9.1	-
C ₂ H ₆ /i-C ₄	311-394	10.7-53.7	37	37	2.7	1.5	2.4	1.4	2.2	1.5
TOTAL			727	390	3.9	0.8	4.3	0.8	4.2	0.9

Πίνακας 13- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αιθανίου-αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU- προεκβολή

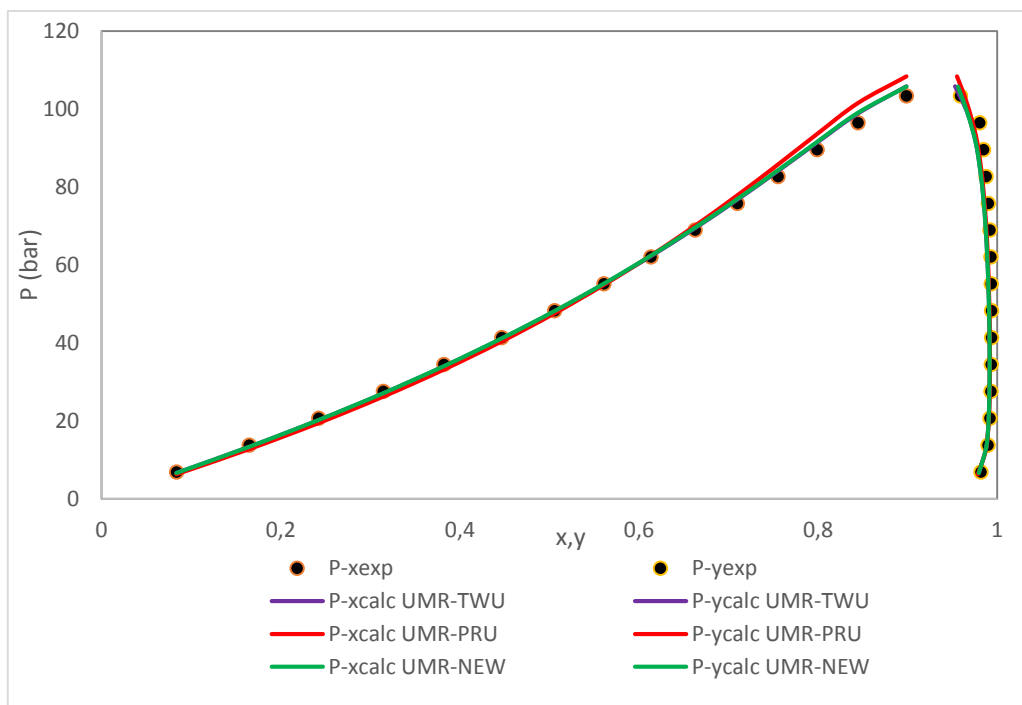
System	T-range (K)	P-range (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-NEW		UMR-TWU	
					AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$
C ₂ H ₆ /nC ₂₄	310-350	4.5-126.5	28	-	8.2	-	11.1	-	14.8	-
C ₂ H ₆ /nC ₃₆	373-423	3.5-48	17	-	7.8	-	10.3	-	16.6	-
C ₂ H ₆ /nC ₄₄	373-423	3.5-32	15	-	17.4	-	13.8	-	10.3	-
TOTAL			74	-	8.4	-	9.4	-	11.5	-



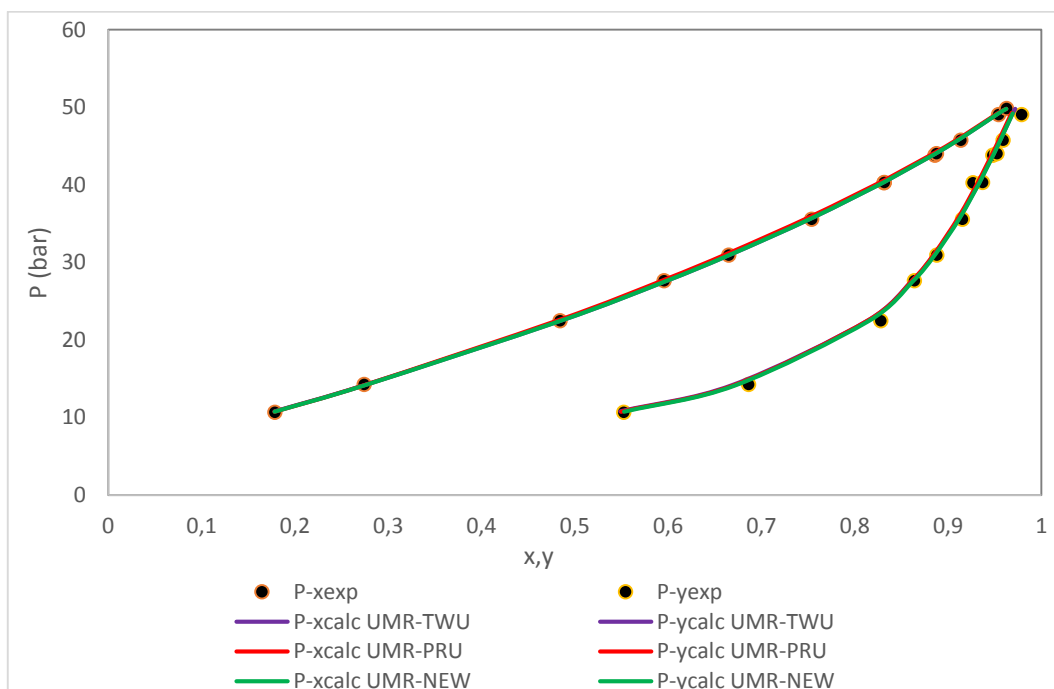
Διάγραμμα 16- Διάγραμμα P-x-y σε T=344.26K για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό πεντάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



Διάγραμμα 17- Διάγραμμα P-x-y σε T=348.15K για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό οκτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



Διάγραμμα 18- Διάγραμμα P-x-y σε $T=377.59K$ για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό δεκάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

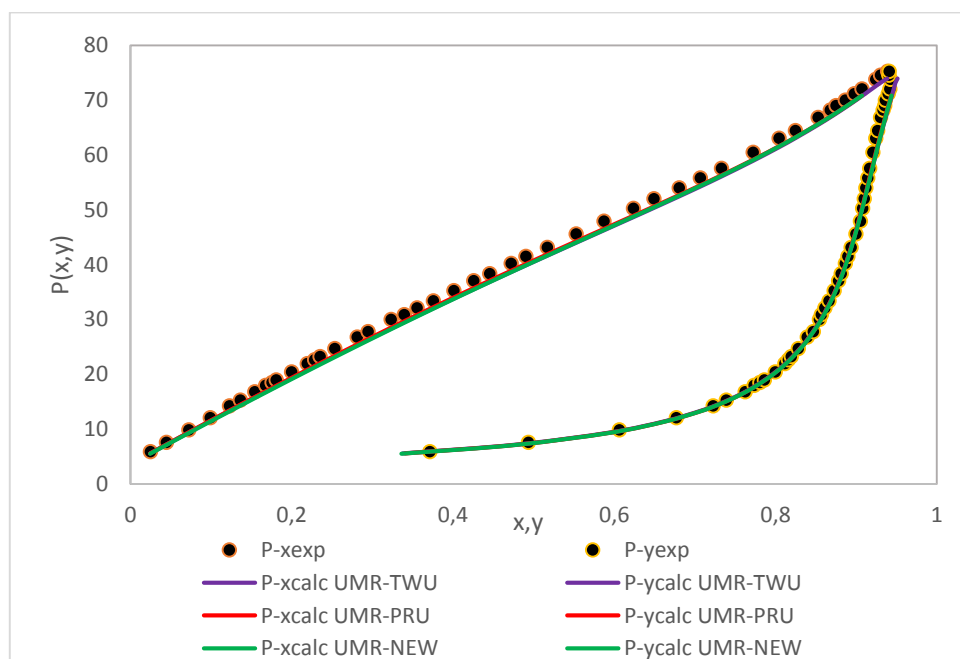


Διάγραμμα 19- Διάγραμμα P-x-y σε $T=311.26K$ για το σύστημα αιθάνιο-ισοβουτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

5.3.3.1.3 CO₂/αλκάνια

Στον Πίνακα 14 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών ισορροπίας για τα συστήματα CO₂-αλκανίου. Και σε αυτή την περίπτωση, τα σφάλματα είναι παρόμοια για τα τρία μοντέλα. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε και στην περίπτωση αυτή προεκβολή σε πιο ασύμμετρα συστήματα, τα αποτελέσματα της οποίας δίνονται στον Πίνακα 15. Το μοντέλο UMR-TWU δίνει πολύ μεγαλύτερο σφάλμα για τα πιο ασύμμετρα συστήματα, το οποίο ξεπερνάει κατά 4% τόσο αυτό του UMR-PRU όσο και αυτό του UMR-NEW, το οποίο πραγματοποιεί την καλύτερη προεκβολή σε πιο ασύμμετρα συστήματα. Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή το μοντέλο μας υστερεί σε σχέση με τα άλλα δύο, και συνεπώς είναι πιθανό να παρουσιάσει προβλήματα σε συστήματα που περιλαμβάνουν σημαντική ποσότητα CO₂ σε συνδυασμό με αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους, τα οποία μπορεί να περιλαμβάνονται σε gas condensates.

Δίνονται στην συνέχεια κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-y για τα συστήματα CO₂-αλκανίου. Πιο συγκεκριμένα, επιλέχτηκαν τα αποτελέσματα για το σύστημα CO₂-κανονικό βουτάνιο, τόσο σε χαμηλή όσο και σε υψηλή θερμοκρασία, καθώς και για τα συστήματα CO₂-κανονικό επτάνιο και CO₂-κανονικό δεκάνιο. Και σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται ταύτιση αποτελεσμάτων για τα τρία μοντέλα.



Διάγραμμα 20- Διάγραμμα P-x-y σε T=311.09K για το σύστημα CO₂ -κανονικό βουτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

Πίνακας 14- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα CO₂-αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-NEW		UMR-TWU	
					AADP (%)	Δy^*100	AADP (%)	Δy^*100	AADP (%)	Δy^*100
CO ₂ /C ₃	254 – 361	3.1 - 64.6	199	199	4.2	1.1	4.6	1.2	4.3	1.2
CO ₂ /nC ₄	250 - 418	2.1 - 80.6	194	194	3.9	1.1	4.4	1.2	4.3	1.2
CO ₂ /nC ₅	273 – 423	1.7 - 96.2	84	84	3.5	1.2	3.7	1.3	4.1	1.3
CO ₂ /nC ₆	298 – 323	4.4 - 84.9	36	36	3.1	0.6	3.4	0.6	3.2	0.6
CO ₂ /nC ₇	311 – 413	1.9 – 134	174	57	2.7	0.6	2.2	0.6	2.0	0.6
CO ₂ /nC ₈	313 – 348	15 - 113.5	20	20	5.8	0.2	6.5	0.2	6.5	0.2
CO ₂ /nC ₉	315- 419	20.3 - 167.7	38	38	3.5	0.5	4.0	0.4	2.4	0.4
CO ₂ /nC ₁₀	278 – 411	3.4 - 172.4	114	103	1.7	0.3	2.1	0.3	1.9	0.3
CO ₂ /nC ₁₁	315 – 418	23.7 - 200.5	42	42	5.8	0.3	5.8	0.3	6.1	0.3
CO ₂ /nC ₁₂	314 - 393	0.93 - 81.8	39	-	4.1	-	4.0	-	4.0	-
CO ₂ /nC ₁₅	313.5	17.0 - 64.2	8	-	4.2	-	2.4	-	2.3	-
CO ₂ /nC ₁₆	308 – 343	6.9 – 258.1	27	19	4.9	0.6	5.6	0.6	4.5	0.5
CO ₂ /nC ₁₉	313 – 333	11.0 - 79.6	34	-	3.1	-	6.9	-	5.5	-
CO ₂ /nC ₂₀	310- 423	5.1 - 335.7	76	-	5.5	-	6.7	-	7.3	-
CO ₂ /2,2,4-mC ₅	278 – 393	12.0 – 111.0	141	-	2.8	-	2.0	-	2.1	-
CO ₂ /2,2-mC ₃	261 - 408	1.7 - 83.2	103	103	4.8	1.0	4.9	1.0	5.5	1.5
CO ₂ /2,2-mC ₆	278 – 408	25.8 – 125.0	115	-	8.0	-	7.7	-	7.2	-
CO ₂ /2-mC ₄	278 – 378	1.5 - 88.9	40	40	4.2	1.4	4.5	1.5	4.8	1.5
CO ₂ /3-mC ₅	293 – 383	28.0 – 111.0	49	-	5.6	-	5.4	-	4.7	-
CO ₂ /iC ₄	250 – 394	3.34 – 74.0	133	133	3.0	0.7	3.3	0.7	3.3	1.0
TOTAL			1666	1068	4.0	0.8	4.2	0.9	4.1	1.0

Πίνακας 15- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα CO₂-αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU-προεκβολή

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-PRU		UMR-NEW		UMR-TWU	
					AADP (%)	Δγ*100	AADP (%)	Δγ*100	AADP (%)	Δγ*100
CO ₂ /nC ₂₁	318-339	9.3-78	25	-	5.9	-	4.7	-	10.0	-
CO ₂ /nC ₂₂	323-374	11.2-69	44	-	8.3	-	7.5	-	11.4	-
CO ₂ /nC ₂₄	373	10.1-50.6	5	-	9.3	-	8.4	-	12.1	-
CO ₂ /nC ₂₈	348-424	8.1-98	21	-	16.0	-	15.3	-	20.7	-
TOTAL			95	-	9.4	-	8.5	-	13.1	-

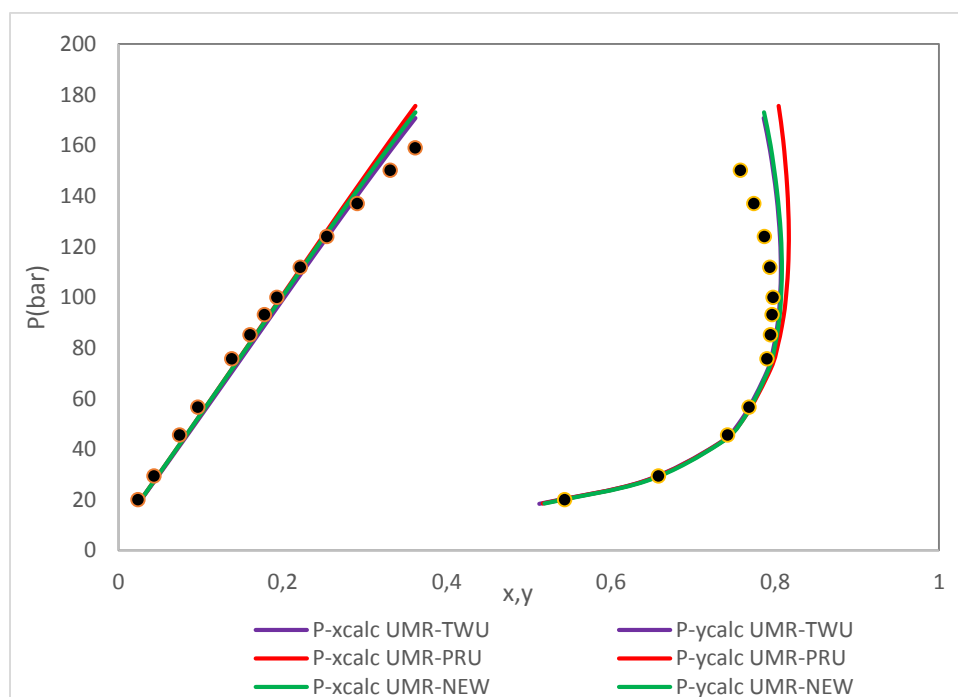
5.3.3.1.4 N₂/αλκάνια

Στον Πίνακα 16 δίνονται τα μέσα σφάλματα των υπολογισμών για τα συστήματα N₂-αλκανίου. Και σε αυτή την περίπτωση τα τρία μοντέλα δίνουν παρόμοια αποτελέσματα στα δυαδικά συστήματα στα οποία πραγματοποιήθηκε προσαρμογή των παραμέτρων. Επιπλέον, δίνονται στον Πίνακα 17 τα μέσα σφάλματα για την προεκβολή σε πιο ασύμμετρα δυαδικά. Εκεί, το UMR-TWU παρουσιάζει το μικρότερο σφάλμα από τα άλλα δύο μοντέλα, με την διαφορά πάντως να είναι λιγότερο από 2% στο για το σφάλμα της πίεσης.

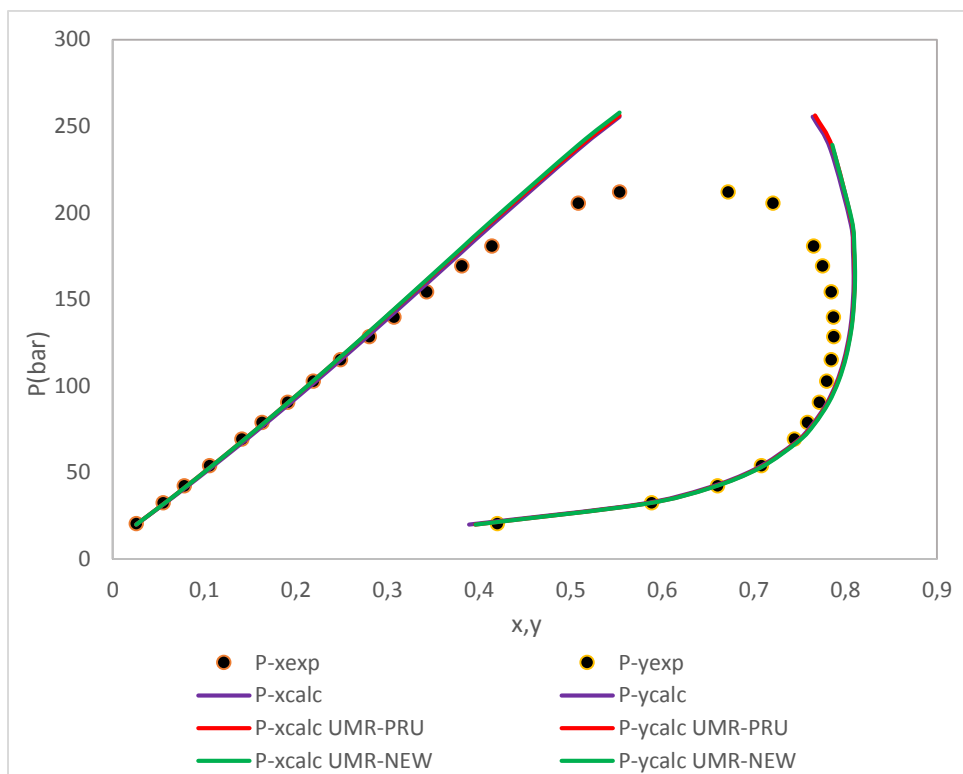
Κάτι που επίσης αξίζει να παρατηρήσουμε στην περίπτωση των συστημάτων N₂-αλκανίου είναι το σημαντικά μεγαλύτερο σφάλμα στα γραμμομοριακά κλάσματα αέριας φάσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι συστηματική τόσο σε ελαφρύτερα όσο και σε πιο ασύμμετρα συστήματα. Ιδιαίτερο πρόβλημα σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα παρουσιάζει το UMR-PRU, για το οποίο το σφάλμα στην σύσταση αέριας φάσης φτάνει σχεδόν το 2%.

Δίνονται στην συνέχεια κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-y για τα συστήματα N₂-αλκανίου. Συγκεκριμένα, επιλέχτηκαν τα συστήματα N₂-προπάνιο και N₂-κανονικό οκτάνιο. Και στις δύο περιπτώσεις φαίνεται σημαντική αύξηση του σφάλματος στην σύσταση αερίου σε μεγάλες πιέσεις. Επιπλέον, η ίδια συμπεριφορά φαίνεται τόσο στο ελαφρύτερο σύστημα σε μία αρκετά χαμηλή θερμοκρασία, όσο και στο βαρύτερο σε πολύ υψηλή θερμοκρασία. Συνεπώς, είναι ασφαλές να υποθέσουμε πως παρόμοια εικόνα θα είχαμε για όλα τα αντίστοιχα διαγράμματα όλων των συστημάτων N₂-αλκανίου.

Από τα επιλεγμένα διαγράμματα προκύπτει ότι το μοντέλο UMR-PRU δίνει ελαφρώς χειρότερη πρόβλεψη της ισορροπίας από τα UMR-NEW και UMR-TWU, που έχουν σχεδόν όμοια αποτελέσματα.



Διάγραμμα 23- Διάγραμμα P-x-y σε T=290K για το σύστημα N₂-προπάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



Διάγραμμα 24- Διάγραμμα P - x - y σε $T=290K$ για το σύστημα N_2 –κανονικό οκτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

Πίνακας 16- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα N₂-αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-NEW		UMR-TWU	
					AADP (%)	Δγ*100	AADP (%)	Δγ*100	AADP (%)	Δγ*100
N ₂ /C ₃	223 - 353	11.9 - 219.1	71	71	5.9	2.8	5.5	1.9	5.5	1.8
N ₂ /nC ₄	253 - 422	7.8 - 206.7	96	96	5.3	3.0	5.2	2.5	5.6	2.5
N ₂ /nC ₅	277 - 378	2.5 - 207.9	42	42	5.9	1.1	5.3	0.7	5.1	0.7
N ₂ /nC ₆	311 - 444	17.2 - 344.7	50	50	7.4	2.4	8.3	1.5	7.9	1.6
N ₂ /nC ₇	305 - 455	55 - 349.4	45	23	6.8	2.1	8.0	2.4	7.7	2.2
N ₂ /nC ₈	253 - 544	2 - 501.4	74	63	4.4	2.1	4.7	1.9	4.5	1.8
N ₂ /nC ₉	322 - 543	19.7 - 497.5	82	70	5.1	1.6	5.9	1.1	5.8	1.2
N ₂ /nC ₁₀	311 - 411	17.2 - 344.7	88	82	10.5	0.3	10.1	0.2	10.3	0.2
N ₂ /nC ₁₂	328 - 367	31 - 346.9	16	-	10.8	-	11.2	-	10.9	-
N ₂ /nC ₂₀	323 - 423	38.3 - 172.3	20	-	10.5	-	10.4	-	10.7	-
N ₂ /iC ₄	255 - 394	4.2 - 207.7	51	51	5.4	2.4	5.2	1.8	4.8	1.9
N ₂ /iC ₅	277-378	1.8-208	47	47	6.0	1.1	5.5	1.0	5.1	1.0
TOTAL			682	595	6.5	1.9	6.6	1.5	6.6	1.5

Πίνακας 17- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα N₂-αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU-προεκβολή

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-NEW		UMR-TWU	
					AADP (%)	Δγ*100	AADP (%)	Δγ*100	AADP (%)	Δγ*100
N ₂ /nC ₂₈	348-424	43-165	19	-	11.9	-	12.0	-	11.6	-
N ₂ /nC ₃₆	373-424	52-180	12	-	21.4	-	22.7	-	19.3	-
TOTAL			31	-	15.6	-	16.2	-	14.6	-

5.3.3.2 Αρωματικά

5.3.3.2.1 CH₄/αρωματικά

Οι αλληλεπιδράσεις του μεθανίου με τις αρωματικές ομάδες είναι επίσης ιδιαίτερα σημαντικές και περίπλοκες, και αποτελούν σημαντικές πηγές σφάλματος για τους υπολογισμούς ισορροπίας σε πολυσυστατικά μίγματα. Παρουσιάζονται στον Πίνακα 18 τα σφάλματα για τις παραμέτρους που προέκυψαν για το μοντέλο UMR-TWU στα συστήματα μεθανίου-αρωματικού υδρογονάνθρακα, καθώς και τα αντίστοιχα σφάλματα για το UMR-NEW και το UMR-PRU.

Από τα σφάλματα προκύπτει ότι το UMR-TWU δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα για τα συστήματα μεθανίου-αρωματικού από το UMR-NEW, τόσο στην πίεση όσο και στην σύσταση αέριας φάσης. Ωστόσο, οι διαφορές δεν είναι σημαντικές, ενώ τα αποτελέσματα διαφοροποιούνται σε κάποιες περιπτώσεις σημαντικά για τις επιμέρους ομάδες.

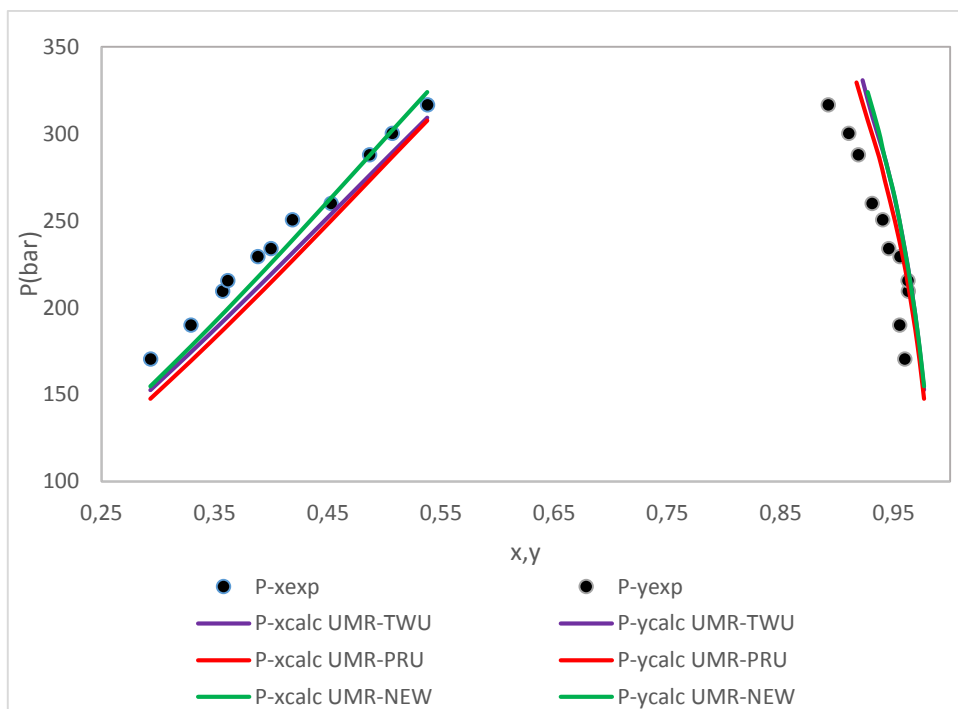
Στην συνέχεια, δίνονται κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-y για τα συστήματα μεθανίου-αρωματικού. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα συστήματα μεθάνιο -βενζόλιο, μεθάνιο -τολουόλιο και μεθάνιο- προπυλο-βενζόλιο. Ιδιαίτερα στο βενζόλιο, παρατηρούνται σημαντικά σφάλματα τόσο στην πίεση όσο (και ιδιαίτερα) στην σύσταση της αέριας φάσης. Αυτό είναι σημαντικό αφού το βενζόλιο αποτελεί ένα από τα βασικά συστατικά των πετρελαϊκών ρευστών. Γενικότερα σε μεγάλες πιέσεις το σφάλμα στα εξεταζόμενα συστήματα φαίνεται να μεγαλώνει σημαντικά, τόσο για τους συμμετρικούς όσο και για τους ασύμμετρους αρωματικούς υδρογονάνθρακες.

Πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό πως οι αρωματικές ομάδες, ειδικά σε συντηγμένους δακτύλιους, δεν περιγράφονται ικανοποιητικά από τις μεθόδους συνεισφοράς των ομάδων λόγω φαινομένων συντονισμού των δακτυλίων τους.

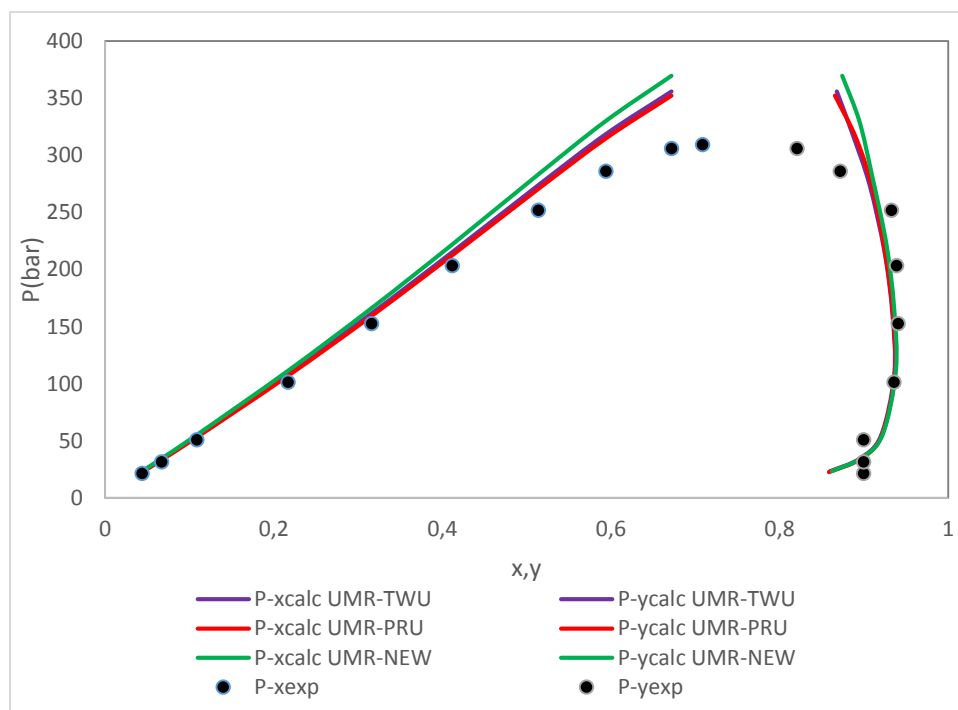
Από τα διαγράμματα που παρουσιάστηκαν προκύπτει πως το μοντέλο UMR-NEW δίνει χειρότερα αποτελέσματα τόσο από το UMR-PRU όσο και το UMR-TWU, ιδιαίτερα σε μεγαλύτερες πιέσεις. Η συμπεριφορά αυτή αντικατοπτρίζει το σφάλμα των μοντέλων που παρουσιάζεται στον Πίνακα 18. Είναι λοιπόν πιθανό σημαντική παρουσία αρωματικών υδρογονανθράκων στα πολυσυστατικά μίγματα να οδηγήσει σε μεγαλύτερα σφάλματα υπολογισμών για το μοντέλο UMR-NEW.

Πίνακας 18- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα μεθανίου-αρωματικού με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

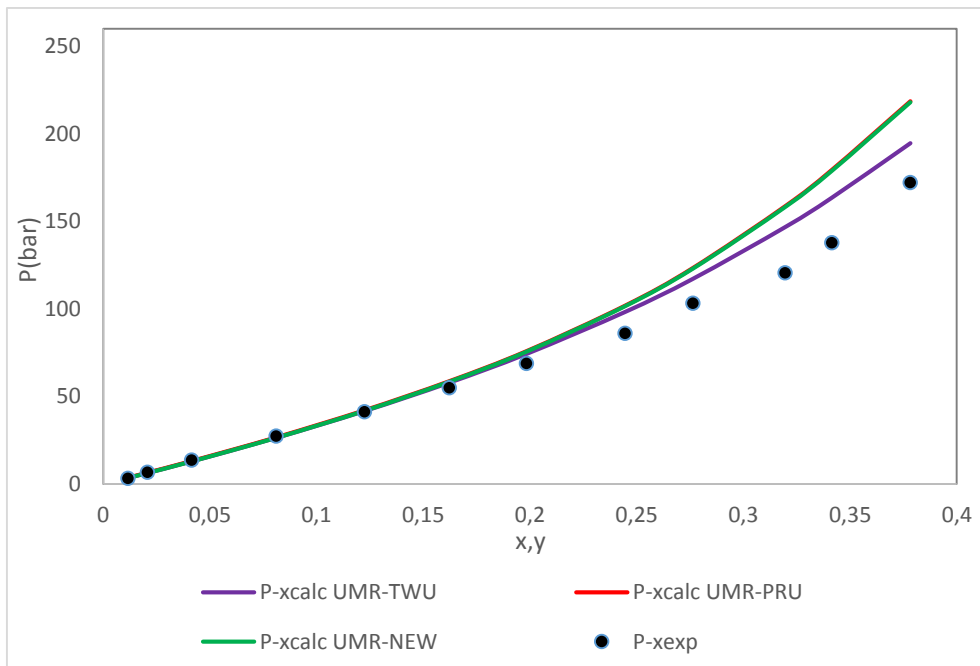
System	UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-PRU			
	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100
CH ₄ /C ₆ H ₆	102	78	6.1	3.2	108	84	6.7	3.4	108	84	7.1	4.6
CH ₄ /naphthalene	12	-	2.0	-	12	-	3.3	-	12	-	7.1	-
CH ₄ /phenathrene	12	-	8.9	-	12	-	13.6	-	12	-	7.1	-
CH ₄ /pyrene	7	-	7.1	-	7	-	9.5	-	7	-	4.3	-
CH ₄ /tetralin	14	14	5.6	0.8	14	14	1.3	0.5	14	14	2.6	0.3
CH ₄ /n-propyl benzene	31	31	6.9	1.4	31	31	6.8	1.4	43	31	10.2	1.4
CH ₄ /mesitylene	32	32	4.3	0.5	32	32	3.2	0.5	31	32	4.1	1.0
CH ₄ /toluene	97	84	6.7	1.3	97	82	7.2	1.5	32	82	7.5	1.4
CH ₄ /m-xylene	43	43	3.9	1.1	43	43	3.9	1.3	97	43	7.3	0.6
TOTAL	350	282	5.9	1.7	356	286	6.2	1.9	356	356	7.1	1.7



Διάγραμμα 25- Διάγραμμα P-x-y σε $T=323.15K$ για το σύστημα μεθάνιο –βενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



Διάγραμμα 26- Διάγραμμα P-x-y σε $T=472.8K$ για το σύστημα μεθάνιο- n-προπυλοβενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



Διάγραμμα 27- Διάγραμμα P-x-y σε $T=255.37K$ για το σύστημα μεθάνιο- τολουόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

5.3.3.2.2 C_2H_6 /αρωματικά

Στον Πίνακα 19 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τα συστήματα αιθανίου-αρωματικού υδρογονάνθρακα. Εδώ, το μοντέλο UMR-PRU δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα ως προς την πίεση. Το μοντέλο UMR-TWU δίνει ελαφρώς μεγαλύτερα σφάλματα πίεσης, προβλέποντας ωστόσο ακριβέστερα τις αλληλεπιδράσεις του αερίου με τα αρωματικά σε σχέση με το μοντέλο UMR-NEW. Σε κάθε περίπτωση, οι διαφορές στα σφάλματα δεν είναι σημαντικές, με τα μέσα σφάλματα να είναι μικρότερα του 5% για την πίεση. Όσον αφορά τα γραμμομοριακά κλάσματα αέριας φάσης, σημειώνεται ότι για το μοντέλο UMR-PRU δεν είναι αντιπροσωπευτικά της σύγκρισής του με τα άλλα δύο μοντέλα, καθώς υπάρχουν σημεία που περιλαμβάνονται στο σφάλμα του UMR-PRU τα οποία έχουν εξαιρεθεί από τα μοντέλα UMR-TWU και UMR-NEW.

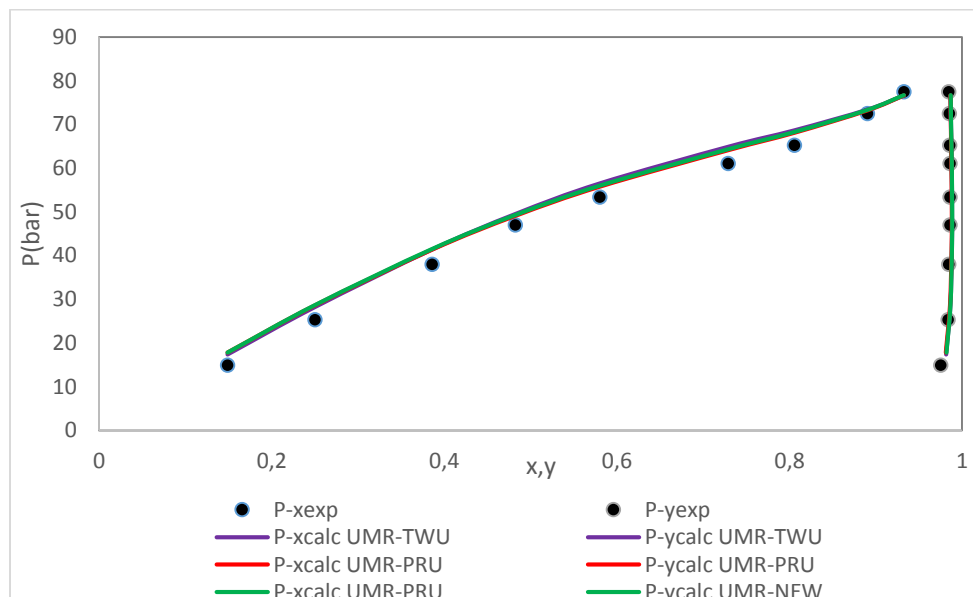
Παρακάτω δίνονται, ενδεικτικά, τα διαγράμματα P-x-y για τα συστήματα αιθάνιο-βενζόλιο και αιθάνιο-ν-προπυλοβενζόλιο. Και στις δύο περιπτώσεις τα τρία μοντέλα φαίνεται να βρίσκονται σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης, με μία μικρή απόκλιση να εμφανίζεται σε πιο μεγάλες πιέσεις. Και στην περίπτωση αυτή, λοιπόν, οι διαφορές μεταξύ των μοντέλων UMR δεν είναι σημαντικές.

Πίνακας 19- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αιθανίου-αρωματικού με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

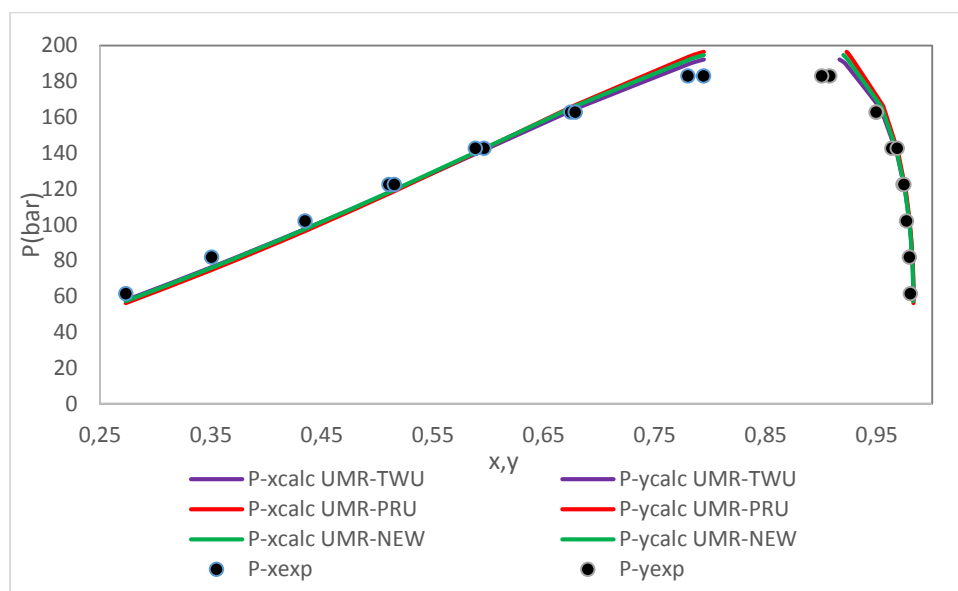
System	UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-PRU			
	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100
C ₂ H ₆ /C ₆ H ₆	45	45	2.5	0.3	45	45	2.4	0.3	45	45	1.6	2.0
C ₂ H ₆ /m-xylene	13	13	3.4	0.2	13	13	3.2	0.2	13	13	3.6	3.3
C ₂ H ₆ /n-propyl benzene	19	19	4.7	0.8	19	19	7.6	0.9	19	19	4.5	4.9
C ₂ H ₆ /n-pentyl benzene	16	16	4.0	0.5	17	17	3.5	0.5	17	17	4.2	3.8
C ₂ H ₆ /1-methyl naphthalene	42	-	4.1	-	42	-	3.1	-	42	-	3.9	3.8
C ₂ H ₆ /2-methyl naphthalene	23	-	5.0	-	24	-	6.3	-	24	-	3.1	5.4
C ₂ H ₆ /mesitylene	23	-	5.5	-	23	-	5.7	-	23	-	4.8	3.7
C ₂ H ₆ /m-xylene	17	-	6.2	-	17	17	11.0	1.1	17	17	4.8	5.8
TOTAL	197	93	4.2	0.4	197	93	4.8	0.6	197	197	3.6	2.0

5.3.3.2.3 CO₂/αρωματικά

Στον Πίνακα 20 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών για τα συστήματα CO₂-αρωματικού υδρογονάνθρακα. Και σε αυτά τα συστήματα, το UMR-TWU έδωσε καλύτερα αποτελέσματα τόσο από το UMR-NEW όσο και από το UMR-PRU, παρότι και πάλι η διαφορά δεν είναι σημαντική. Επιπλέον, παρουσιάζονται τα διαγράμματα P-x-y για τα συστήματα CO₂-βενζόλιο και CO₂-ισοπροπυλοβενζόλιο. Και εδώ τα τρία μοντέλα δίνουν παρόμοια σφάλματα στην πίεση ισορροπίας.



Διάγραμμα 30- Διάγραμμα P-x-y σε T=313.15K για το σύστημα CO₂- βενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW



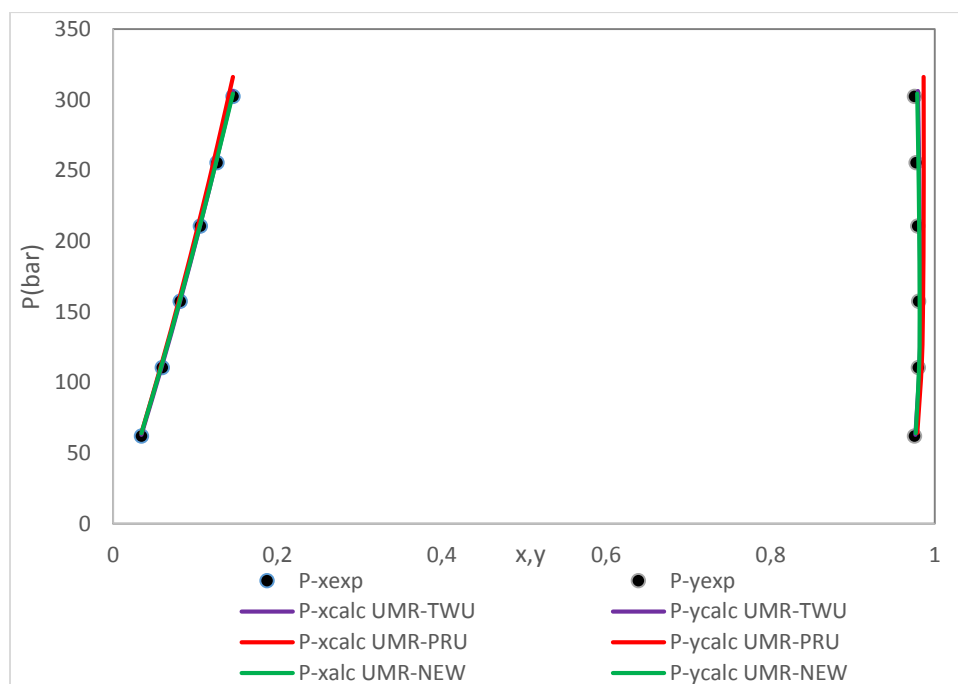
Διάγραμμα 31- Διάγραμμα P-x-y σε T=393.15K για το σύστημα CO₂- ισοπροπυλοβενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

Πίνακας 20- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα CO₂-αρωματικού με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

System	UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-PRU			
	NP-P	NP-γ	AADP*100	Δγ*100	NP-P	NP-γ	AADP*100	Δγ*100	NP-P	NP-γ	AADP*100	Δγ*100
CO ₂ /C ₆ H ₆	120	64	3.1	1.3	120	73	2.8	1.4	120	120	3.1	2.8
CO ₂ /toluene	35	35	2.6	0.6	35	35	3.1	0.6	35	35	4.1	0.6
CO ₂ /m-xylene	21	21	1.7	0.2	61	61	2.6	0.2	61	61	3.5	0.2
CO ₂ /o-xylene	44	44	2.3	0.3	88	88	4.4	0.3	88	88	4.1	0.3
CO ₂ /p-xylene	39	39	3.2	0.2	126	126	3.9	0.2	126	126	4.9	0.6
CO ₂ /Ethylbenzene	19	19	3.6	0.4	50	50	3.9	0.3	50	50	3.5	0.3
CO ₂ /1,3,5-trimethyl benzene	41	41	2.6	0.4	41	41	2.7	0.4	41	41	1.8	0.3
CO ₂ /1,2,4-trimethyl benzene	21	21	1.8	0.2	21	21	1.4	0.2	21	21	2.0	0.1
CO ₂ /isopropylbenzene	46	46	2.4	0.3	46	16	2.8	0.3	46	46	2.5	0.3
CO ₂ /napthalene	17	10	4.8	0.7	19	-	4.2	-	17	17	5.3	-
CO ₂ /1-methylnapthalene	37	28	6.8	0.7	37	29	7.6	0.5	64	64	7.3	0.4
CO ₂ /diphenyl	10	10	2.5	0.0	10	-	1.8	-	10	10	4.8	-
TOTAL	450	378	3.1	0.5	654	540	3.5	0.5	679	679	4.0	0.8

5.3.3.2.4 N_2 /αρωματικά

Στον Πίνακα 21 δίνονται τα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για τα συστήματα N_2 -αρωματικού υδρογονάνθρακα. Τα αποτελέσματα εδώ είναι πρακτικά ίδια για τα όλα τα μοντέλα, με τα σφάλματα να είναι ελαφρώς μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα για το CO_2 . Επιπλέον, παρουσιάζονται τα διαγράμματα P-x-y για το σύστημα N_2 -βενζόλιο.



Διάγραμμα 32- Διάγραμμα P-x-y σε $T=348.15K$ για το σύστημα N_2 -βενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

Πίνακας 21- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα N₂-αρωματικού με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

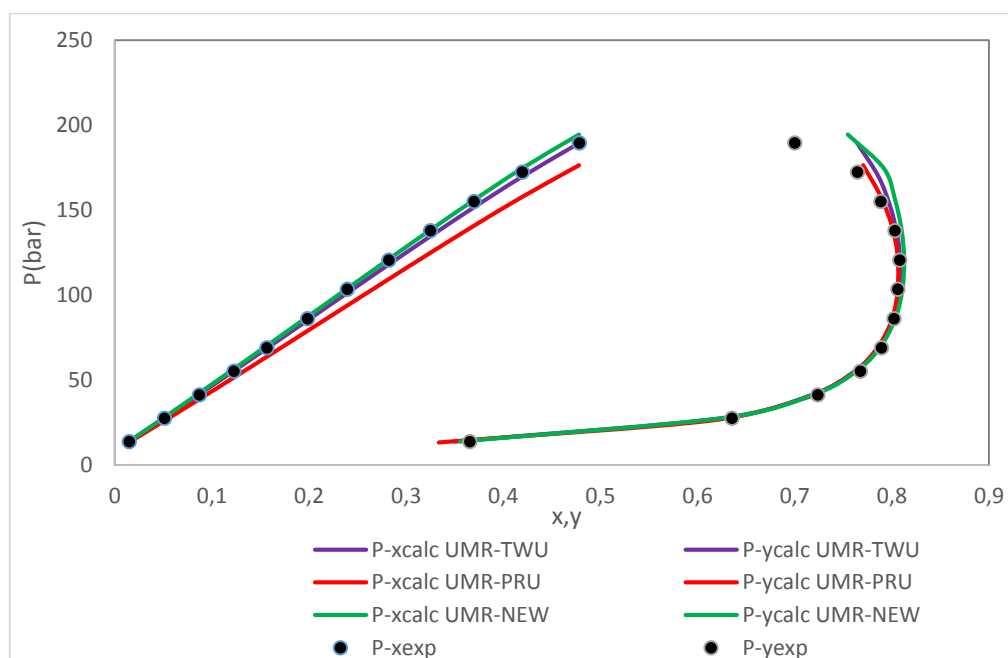
System	UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-PRU			
	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100
N ₂ /Naphthalene	12	12	4.5	-	12	-	4.4	-	12	12	3.0	0.1
N ₂ /C ₆ H ₆	48	33	2.6	3.9	48	33	2.4	2.6	48	48	4.3	2.9
N ₂ /toluene	46	46	5.4	1.1	46	30	5.5	1.2	46	46	5.3	1.5
N ₂ /1-methyl-naphthalene	32	32	7.3	0.1	32	14	8.3	0.1	32	32	7.9	0.1
N ₂ /mesitylene	30	30	6.0	2.5	30	27	6.6	2.9	30	30	5.7	2.8
N ₂ /tetralin	14	14	5.7	0.1	14	14	6.1	0.1	14	14	6.1	0.2
N ₂ /m-xylene	32	32	7.7	1.0	32	32	8.0	1.5	32	32	7.3	1.5
TOTAL	214	199	5.5	1.5	214	150	5.7	1.7	214	214	5.7	1.6

5.3.3.3 Κυκλοαλκάνια

5.3.3.3.1 CH₄/κυκλοαλκάνια

Στον Πίνακα 22 δίνονται τα σφάλματα υπολογισμού των πιέσεων και των συστάσεων αέριας φάσης για τα συστήματα μεθανίου κυκλοαλκανίου, για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU. Παρατηρείται ότι τα μοντέλα UMR-TWU και UMR-NEW έχουν παρόμοιο σφάλμα, ενώ για το UMR-PRU το σφάλμα είναι διπλάσιο του UMR-TWU. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης των κυκλοαλκανίων με τα αέρια χρησιμοποιήθηκαν για το UMR-PRU οι παράμετροι των αλκανίων, κάτι που οδηγεί σε αύξηση του σφάλματος.

Στην συνέχεια παρατίθεται ενδεικτικά το διάγραμμα P-x-y για το σύστημα μεθανίου-κυκλοεξανίου. Βλέπουμε πως και πάλι η καμπύλη του μοντέλου UMR-TWU ακολουθεί ακριβώς τα πειραματικά δεδομένα πίεσης, με το UMR-NEW να δίνει επίσης αρκετά καλά αποτελέσματα. Στην περίπτωση του UMR-PRU το σφάλμα είναι ωστόσο παρατηρείται απόκλιση σε μεγάλες πιέσεις για τις συστάσεις αέριας φάσης.



Διάγραμμα 33- Διάγραμμα P-x-y σε T=444.26K για το σύστημα μεθάνιο-κυκλοεξάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

5.3.3.3.2 C₂H₆/κυκλοαλκάνια

Στον Πίνακα 23 δίνονται τα σφάλματα υπολογισμού των πιέσεων και των συστάσεων αέριας φάσης για τα συστήματα μεθανίου κυκλοαλκανίου, για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU. Και σε αυτή την περίπτωση, το UMR-TWU και το UMR-NEW έχουν παρόμοιο σφάλμα υπολογισμών, ενώ του UMR-PRU είναι σαφώς μεγαλύτερο.

Πίνακας 22- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα μεθανίου-κυκλοαλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

System	UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-PRU			
	NP-P	NP-y	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	NP-P	NP-y	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	NP-P	NP-y	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$
CH ₄ /cyclohexane	83	83	2.3	0.7	83	83	3.0	0.6	83	83	7.3	1.1
CH ₄ /methyl-cyclohexane	24	24	4.0	0.7	24	24	5.2	0.8	24	24	8.3	1.4
CH ₄ /propyl-cyclohexane	31	31	6.4	0.9	31	31	4.3	1.0	31	31	5.8	1.1
TOTAL	138	138	3.5	0.8	138	138	3.7	0.7	138	138	7.1	1.2

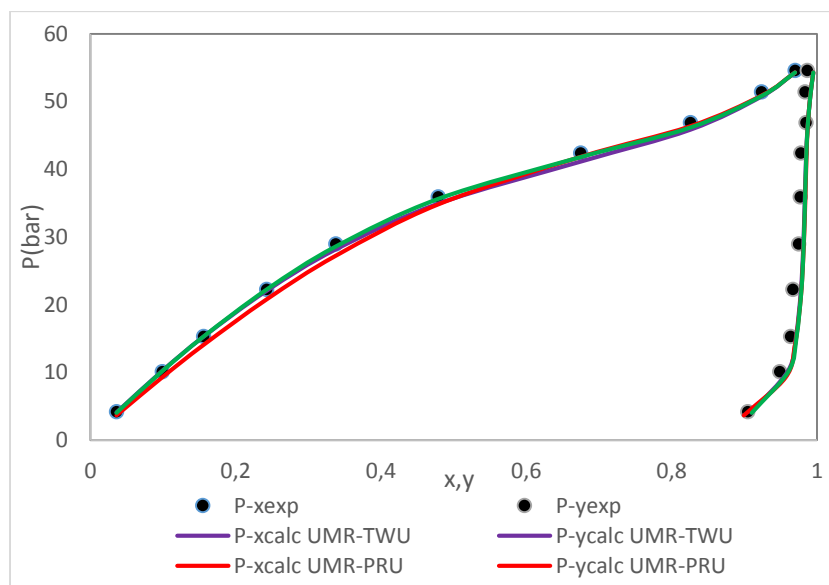
Πίνακας 23- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αιθανίου-κυκλοαλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

System	UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-NEW			
	NP-P	NP-y	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	NP-P	NP-y	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	NP-P	NP-y	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$
C ₂ H ₆ /cyclohexane	51	51	2.8	1.4	51	51	2.8	1.4	51	51	6.9	1.8
C ₂ H ₆ /methyl-cyclohexane	19	19	3.4	0.7	19	19	3.4	0.8	19	19	3.9	0.8
C ₂ H ₆ /propyl-cyclohexane	16	16	2.6	0.4	16	16	2.6	0.4	16	16	6.0	0.4
TOTAL	86	86	2.9	1.0	86	86	2.9	1.1	86	86	6.1	1.3

5.3.3.3 CO₂/κυκλοαλκάνια

Στον Πίνακα 24 δίνονται τα αποτελέσματα των σφαλμάτων πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για τα συστήματα CO₂-κυκλοαλκανίου. Στην περίπτωση αυτή το UMR-TWU δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα από τα τρία μοντέλα, με το UMR-NEW και το UMR-PRU να ξεπερνούν το 5% σφάλμα πίεσης. Πάντως, και στην περίπτωση αυτή τα σφάλματα δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικά για κανένα μοντέλο.

Στην συνέχεια, δίνεται το διάγραμμα P-x-y για το σύστημα CO₂-κυκλοαλκάνιο. Παρατηρείται και εδώ ταύτιση αποτελεσμάτων για τα τρία μοντέλα, τα οποία αναπαράγουν με μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα.



Διάγραμμα 34- Διάγραμμα P-x-y σε T=293.14K για το σύστημα CO₂-κυκλοαλκάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW

5.3.3.4 N₂/κυκλοαλκάνια

Στον Πίνακα 25 (προηγούμενη σελίδα) δίνονται τα αποτελέσματα για τα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για τα συστήματα N₂-κυκλοαλκανίου. Τα σφάλματα της πίεσης στην περίπτωση αυτή είναι πολύ μεγάλα, ξεπερνώντας το 10% και για τα δύο μοντέλα. Βέβαια, μεγάλες αποκλίσεις εμφανίζονται στα επιμέρους συστήματα. Πάντως, τόσο το UMR-TWU όσο και το UMR-NEW παρουσιάζουν παρόμοια αποτελέσματα. Σημειώνεται πως στην περίπτωση του συστήματος N₂-κυκλοαλκανίου δεν διατίθενται τα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για το μοντέλο UMR-PRU.

Πίνακας 24- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα CO₂ -κυκλοαλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

System	UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-NEW			
	NP-P	NP-y	AADP (%)	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP (%)	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP (%)	Δy^*100
CO ₂ /cyclopentane	122	122	1.5	0.8	122	122	1.8	0.9	122	122	6.0	1.0
CO ₂ /cyclohexane	45	45	5.4	0.6	45	45	7.3	0.6	43	43	1.5	0.4
CO ₂ /isopropyl-cyclohexane	100	100	5.0	-	100	-	6.2	-	100	100	6.8	-
CO ₂ /methyl-cyclohexane	106	24	4.3	1.0	122	-	6.9	-	114	114	7.7	-
TOTAL	373	291	3.7	0.5	389	167	5.2	0.8	379	379	6.2	0.4

Πίνακας 25- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα N₂ -κυκλοαλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU

System	UMR-TWU				UMR-NEW			
	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100	NP-P	NP-y	AADP*100	Δy^*100
N ₂ /cyclopentane	31	31	10.6	3.7	61	61	9.5	3.1
N ₂ /cyclohexane	34	26	5.7	3.4	36	28	5.9	3.7
N ₂ /methyl-cyclohexane	19	19	2.4	2.7	21	21	6.4	2.5
N ₂ /ethyl-cyclohexane	40	40	13.8	0.6	41	41	15.2	0.6
N ₂ /propyl-cyclohexane	31	31	14.0	1.0	31	31	13.6	0.9
TOTAL	155	147	10.0	2.1	190	182	10.4	2.2

5.3.3.4 Αέριο-Αέριο

Στον Πίνακα 26 δίνονται τα σφάλματα της πίεσης και της σύστασης αέριας φάσης για τα συστήματα των ομάδων των αερίων, δηλαδή μεταξύ του μεθανίου, αιθανίου, CO₂ και N₂, για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU. Σε όλα τα επιμέρους συστήματα, τα σφάλματα που επιτυγχάνονται με τις επιμέρους παραμέτρους είναι πολύ χαμηλά, με το μεγαλύτερο σφάλμα να δίνεται στα συστήματα N₂-C₂H₆ και N₂-CO₂, κάτι που συμβαδίζει με τα αποτελέσματα για όλα τα συστήματα που περιελάμβαναν το N₂. Πιθανό αίτιο για τα κακά αποτελέσματα είναι η κακή περιγραφή του αζώτου από την έκφραση του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης στην υπερκρίσιμη περιοχή. Τονίζεται ότι στα δυαδικά συστήματα που εξετάζονται το άζωτο βρίσκεται σε κατάσταση υπερκρίσιμου ρευστού, ενώ τα υπόλοιπα αέρια είναι subcritical στις εξεταζόμενες συνθήκες ισορροπίας.

Πίνακας 26- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αερίου-αερίου με τα μοντέλα UMR-NEW και UMR-TWU

System	T Range (K) P Range (bar)		UMR-TWU				UMR-NEW				UMR-PRU			
			NP-P	NP-γ	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	NP-P	NP-γ	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$	NP-P	NP-γ	AADP (%)	$\Delta\gamma^*100$
CH ₄ /C ₂ H ₆	130 - 283	1.8 - 66.6	217	217	1.3	0.4	248	248	1.2	0.4	248	248	1.2	0.4
CH ₄ /CO ₂	153 - 288	11.7 - 85.2	292	292	1.8	1.3	312	269	2.1	1.4	312	312	2.4	2.8
CO ₂ /C ₂ H ₆	222 - 298	6.2 - 66.3	233	183	1.0	0.8	241	192	1.0	0.9	242	242	1.0	4.3
N ₂ /CH ₄	89 - 189	1.0 - 50.3	427	427	0.8	0.5	436	436	0.8	0.5	436	436	0.8	0.5
N ₂ /C ₂ H ₆	120 - 290	3.4 - 134.7	156	146	3.7	0.7	159	149	2.7	0.8	138	138	2.7	4.6
N ₂ /CO ₂	218 - 298	13 - 167.3	154	152	2.6	1.2	200	180	3.0	1.0	200	200	2.9	9.1

5.3.4 Σύνοψη Αποτελεσμάτων για τα δυαδικά συστήματα

Στην παραπάνω ανάλυση περιγράφεται η απόδοση του μοντέλου UMR-TWU, όπως αυτό διαμορφώθηκε από τις παραμέτρους που αναπτύχθηκαν για κάθε σύστημα που εξετάστηκε. Όλες οι παράμετροι A_{mn} , B_{mn} , C_{mn} για τα επιμέρους συστήματα ομάδων που υπολογίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 27.

Πίνακας 27- Συνολικός πίνακας παραμέτρων αλληλεπίδρασης των ομάδων αερίων για το μοντέλο UMR-TWU

n	m	A_{mn} (K)	B_{mn} (-)	$C_{mn}(K^{-1})$	A_{mn} (K)	B_{mn} (-)	$C_{mn}(K^{-1})$
CH ₄	C ₂ H ₆	33.03	-0.0561	0	-24.92	0.0082	0
CH ₄	CO ₂	-170.37	-3.2816	0	440.46	3.3625	0
CO ₂	C ₂ H ₆	79.69	-0.7016	0	126.57	-0.2456	0
N ₂	CH ₄	-67.85	-0.4430	0	127.03	0.4302	0
N ₂	C ₂ H ₆	-207.58	-1.2158	0	446.96	1.8258	0
N ₂	CO ₂	-23.74	-0.3358	0	221.41	-0.3494	0
CH ₄	CH ₂	108.37	0.0923	-0.004790	-157.944	-0.5403	0.005308
CH ₄	cCH ₂	372.65	-0.9386	-0.001541	-253.94	-0.6280	0.005043
CH ₄	ACH	163.60	-1.2637	0.017144	-123.48	-0.2043	-0.005473
CH ₄	ACCH	143.53	1.7744	-0.004259	-150.90	-0.3085	-0.002835
C ₂ H ₆	CH ₂	138.45	0.3686	-0.002033	-130.63	-0.6100	0.003041
C ₂ H ₆	cCH ₂	106.51	-0.1817	0.001544	-94.88	-0.1944	0.001041
C ₂ H ₆	ACH	102.14	-1.1565	0.000755	-58.86	0.4739	0.002349
C ₂ H ₆	ACCH	-186.30	-0.5744	-0.011259	326.31	6.3859	0.033731
CO ₂	CH ₂	58.11	-0.7944	0.006855	98.36	-0.6648	0.000011
CO ₂	cCH ₂	7.10	-0.7927	-0.002791	175.72	-0.0949	0.009080
CO ₂	ACH	68.49	-1.8488	-0.002272	41.11	0.6746	0.009744
CO ₂	ACCH	-182.19	-1.8808	0.008031	545.48	16.5003	0.409249
N ₂	CH ₂	152.41	-0.1509	-0.000338	-22.31	-0.1537	0.000138
N ₂	cCH ₂	180.45	1.2404	-0.009004	-57.52	0.3408	-0.001757
N ₂	ACH	153.93	0.3174	-0.000048	145.34	-0.7367	-0.001617
N ₂	ACCH	114.06	-3.7270	0.006896	209.07	5.2340	-0.000874

6. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

6.1 Μεθοδολογία

Το πιο κρίσιμο βήμα στην αξιολόγηση ενός μοντέλου πρόρρησης ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού χρήσιμου σε εφαρμογές της πετρελαϊκής βιομηχανίας είναι η εφαρμογή του σε πολυσυστατικά μίγματα. Στην παρούσα εργασία, επιδιώκεται να διαπιστωθεί η αξιοπιστία του μοντέλου UMR-TWU, όπως αυτό αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 5, σε πραγματοποίηση υπολογισμών ισορροπίας σε φυσικά αέρια και βαρύτερα πετρελαϊκά ρευστά, καθώς και η σύγκριση των αποτελεσμάτων του με τα αντίστοιχα των μοντέλων UMR-PRU και UMR-NEW. Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για την δημιουργία των διαγραμμάτων φάσης (διάγραμμα P-T) για μια σειρά συνθετικών φυσικών αερίων (Synthetic Natural Gases ή SNG) και πραγματικών αερίων (Real Gases ή RG), καθώς και για κάποια αέρια τα οποία περιέχουν βαρύτερα συστατικά (Synthetic Gas Condensates ή SGC). Για τα SGC, εκτός από την δημιουργία της καμπύλης κόρου, έγινε και υπολογισμός σε διάφορες πιέσεις του ποσοστού υγρού όγκου (Volume Percent Liquid ή VPL), δηλαδή το ποσοστό του αερίου το οποίο υγροποιείται στις εκάστοτε συνθήκες πίεσης για σταθερή θερμοκρασία. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, καθώς και με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των υπολογισμών με την χρήση των μοντέλων UMR-NEW και UMR-PRU. Τελικός στόχος είναι να αξιολογηθεί η αξιοπιστία κάθε μοντέλου για την χρήση του στους παραπάνω υπολογισμούς και να ποσοτικοποιηθεί επακριβώς το σφάλμα που δίνεται από την χρήση του προκειμένου να εφαρμοστεί σε συνδυασμό με το μοντέλο UMR για εφαρμογή στην εξόρυξη, μεταφορά και επεξεργασία μιγμάτων υδρογονανθράκων.

6.2 Αποτελέσματα-Σχολιασμός

6.2.1 Συνθετικά φυσικά αέρια

Στην συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών των διαγραμμάτων φάσης P-T για διάφορα συνθετικά φυσικά αέρια (SNG). Οι συστάσεις των διαφόρων συνθετικών αερίων που εξετάστηκαν φαίνονται στον Πίνακα 28. Τα συστατικά των SNG περιλαμβάνουν κανονικούς υδρογονάνθρακες μέχρι και το δεκάνιο, κάποια διακλαδισμένα αλκάνια, κυκλοαλκάνια μέχρι 8 άτομα άνθρακα, καθώς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες (βενζόλιο και τολουόλιο). Δεδομένα για τα αέρια αυτά αντλήθηκαν από την βιβλιογραφία.

Για κάθε SNG κατασκευάστηκε το διάγραμμα P-T και υπολογίστηκε το σφάλμα θερμοκρασίας για κάθε μοντέλο σε σχέση με τα δοθέντα πειραματικά δεδομένα. Τα μέσα σφάλματα θερμοκρασίας, ο αριθμός πειραματικών σημείων NP, καθώς και η προέλευση των πειραματικών δεδομένων δεδομένα για κάθε SNG, δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 29.

Πίνακας 28- Πίνακας συστάσεων των SNGs που περιλαμβάνονται στην βάση δεδομένων

System	Reference	nitrogen	CO2	methane	ethane	propane	i-butane	n-butane	i-pentane	n-pentane	n-hexane	cy-hexane	benzene	n-heptane	n-octane	n-nonane	n-decane	toluene
SNG1	Bianco et al.,2000	-	-	0.89	0.07	0.04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG2	Morch et al., 2006	-	-	0.93505	0.02972	0.01008	0.01050	0.01465	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG3	Morch et al., 2006	-	-	0.84280	0.10067	0.04028	0.00597	0.01028	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG4	Morch et al., 2006	-	-	0.966130	-	-	0.015270	0.014750	-	0.00385	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG5	Morch et al., 2006	-	-	0.940850	0.044680	-	-	-	-	0.01447	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG6	Morch et al., 2006	-	-	0.93595	0.02630	-	0.01490	0.01490	-	0.00795	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG7	Avila et al., 2002	0.006700	-	0.899584	0.082200	0.009000	0.001100	0.001300	0.000084	0.000032	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG8	Avila et al., 2002	0.004800	-	0.887634	0.085400	0.016800	0.002200	0.002900	0.000182	0.000084	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG9	Avila et al., 2002	0.008620	-	0.864838	0.098320	0.023880	0.001830	0.002310	0.000139	0.000063	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG10	Jarne et al.,2004	0.01559	0.25908	0.69114	0.02620	0.00423	0.00105	0.00104	0.00034	0.00023	0.00110	-	-	-	-	-	-	-
SNG11	Jarne et al.,2004	0.00772	0.01700	0.84446	0.08683	0.03297	0.00293	0.00589	0.00084	0.00086	0.00050	-	-	-	-	-	-	-
SNG12	Avila et al., 2002	0.004100	-	0.964654	0.025100	0.002130	0.001840	0.001970	0.000096	0.000100	0.000010	-	-	-	-	-	-	-
SNG13	Louli et al., 2012	0.003481	-	0.930413	0.029959	0.009649	0.010038	0.013482	-	-	-	0.002978	-	-	-	-	-	-
SNG14	Louli et al., 2012	-	-	0.931211	0.030483	0.009936	0.010323	0.015099	0.002948	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG15	Louli et al., 2012	-	-	0.931757	0.030642	0.010139	0.010266	0.015214	-	-	-	-	-	0.001982	-	-	-	-
SNG16	Louli et al., 2012	-	-	0.839402	0.100159	0.041088	0.006012	0.010314	-	-	-	0.003025	-	-	-	-	-	-
SNG17	Louli et al., 2012	-	-	0.840795	0.09973	0.040365	0.006029	0.010122	-	-	-	-	0.002959	-	-	-	-	-
SNG18	Louli et al., 2012	-	-	0.841136	0.099574	0.041112	0.005762	0.010306	0.000028	0.000078	0.000050	-	-	0.001954	-	-	-	-
SNG19	Avila et al., 2002	0.003130	0.002020	0.904183	0.080380	0.008010	0.000810	0.001230	0.000100	0.000079	0.000047	-	-	0.000011	-	-	-	-
SNG20	Avila et al., 2002	0.006180	0.001870	0.989430	0.000820	0.000650	0.000500	-	0.000170	-	0.000320	-	-	0.000027	0.000033	-	-	-
SNG21	Avila et al., 2002	0.028000	0.002000	0.966159	0.001800	0.001029	0.000499	0.000095	0.000166	-	0.00016	-	-	0.000054	0.000038	-	-	-
SNG22	Avila et al., 2002	0.069000	0.005100	0.881882	0.027200	0.008500	0.001700	0.003200	0.000850	0.000940	0.001190	-	-	0.000258	0.000180	-	-	-
SNG23	Avila et al., 2002	0.056510	0.002840	0.833482	0.075260	0.020090	0.003050	0.005200	0.001200	0.001440	0.000680	-	-	0.000138	0.000110	-	-	-
SNG24	Urlic et al.,2003	-	-	0.814	-	-	-	0.135	-	-	-	-	-	-	-	-	0.051	-
SNG25	Urlic et al.,2003	-	-	0.60	-	-	-	0.31	-	-	-	-	-	-	-	-	0.09	-
SNG26	Zhou et al., 2006	0.02031	0.00403	0.90991	0.02949	0.01513	0.00755	0.00755	0.00299	0.00304	-	-	-	-	-	-	-	-
SNG27	Brown et al.,2009	-	-	0.90232964	0.06867857	0.01710739	-	0.00848019	-	0.00265306	0.00051421	0.00004523	0.00006103	0.00009383	0.00001217	0.00000003	0.00000001	0.00002463
SNG28	Brown et al.,2009	-	-	0.89342524	0.07712323	0.02210435	-	0.00542809	-	0.00132602	0.00031961	0.00005579	0.00004190	0.00011970	0.00001361	0.00001018	0.00000003	0.00003225
SNG29	Brown et al.,2009	-	-	0.92233591	0.06371275	0.01049212	-	0.00158202	-	0.00094631	0.00044041	0.00005919	0.00013980	0.00015750	0.00003220	0.00001585	0.00000005	0.00008588
SNG30	Brown et al.,2009	-	-	0.98688186	0.00705902	0.00459701	-	0.00078210	-	0.00035820	0.00009911	0.00003160	0.00003536	0.00005923	0.00003486	0.00002175	0.00000984	0.00003005
SNG31	Brown et al.,2009	-	-	0.97307083	0.01608110	0.00878105	-	0.00090471	-	0.00053390	0.00029490	0.00005010	0.00009786	0.00007274	0.00002490	0.00001763	0.00001175	0.00005853

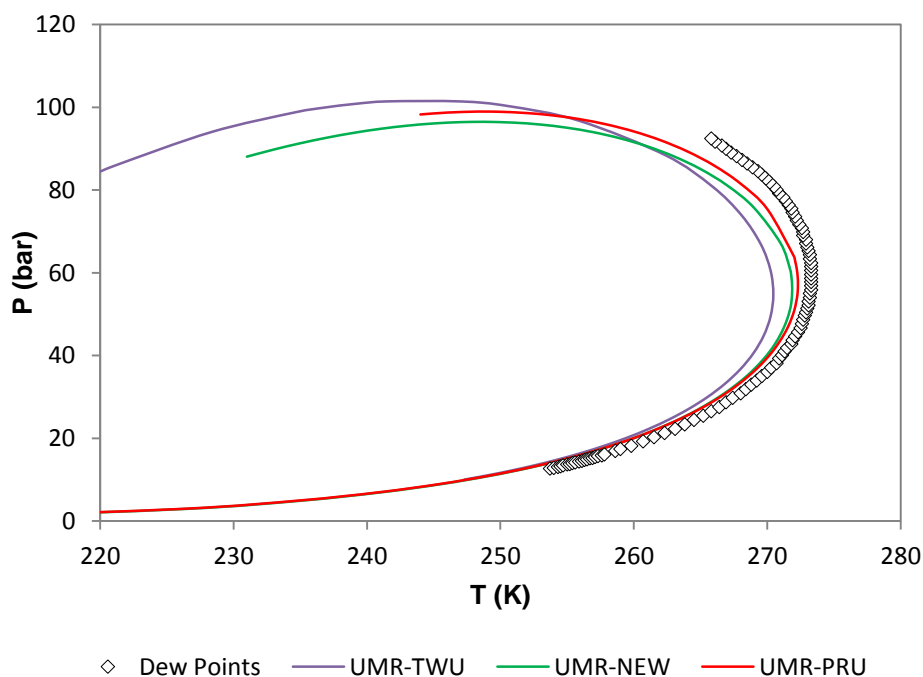
Πίνακας 29- Πίνακας μέσων σφαλμάτων για τα συστήματα SNG

System	T range (K)	P range (bar)	UMR-TWU			UMR-NEW			UMR-PRU		
			NP	ΔT (K)	AADT(%)	NP	ΔT (K)	AADT(%)	NP	ΔT (K)	AADT(%)
SNG1	253.7- 273.3	12.7- 92.5	100	3.0	1.1	100	2.1	0.8	100	1.6	0.6
SNG2	236.6- 253.3	10.4- 89.2	17	3.3	1.3	16	1.9	0.7	17	1.3	0.5
SNG3	236.2- 262.2	10.4- 87	18	2.9	1.1	17	1.8	0.7	17	1.4	0.6
SNG4	241.9- 268.3	6.4- 79.2	16	1.3	0.5	16	1.2	0.4	16	0.6	0.2
SNG5	243.4- 276.8	3- 94.4	23	3.5	1.3	23	2.7	1.0	23	1.8	0.7
SNG6	240.8- 278.4	3.4- 93.2	20	2.5	0.9	20	1.4	0.5	20	0.6	0.2
SNG7	200.3- 226.9	5.4- 66.7	14	2.1	1.0	13	1.3	0.6	14	1.0	0.5
SNG8	202.9- 237.7	2.9- 71.2	19	2.7	1.2	17	1.9	0.8	18	2.1	0.9
SNG9	199.9- 240.8	2.3- 77.7	19	2.2	0.9	19	1.5	0.7	19	1.3	0.6
SNG10	213.6- 252.2	1.2- 60.2	63	0.9	0.4	63	0.7	0.3	63	1.0	0.4
SNG11	217.9- 261.4	1.2 - 81.8	47	2.7	1.1	47	1.3	0.5	47	2.3	0.9
SNG12	203.6- 218.9	4.7- 58.4	12	1.7	0.8	12	0.9	0.4	12	1.4	0.7
SNG13	264.05- 281.35	15.92- 98.82	20	2.7	1.0	20	2.5	0.9	20	2.8	1.0
SNG14	257.25- 280.05	6.2- 102.22	13	2.4	0.9	13	2.2	0.8	13	1.5	0.5
SNG15	253.35- 286.55	10.8- 105.22	18	2.0	0.7	18	2.8	1.0	18	3.7	1.4
SNG16	256.05- 282.05	3.6- 98.6	25	2.8	1.0	24	2.6	1.0	24	2.1	0.8
SNG17	255.15- 277.25	2.9- 95.5	28	3.0	1.1	26	3.5	1.3	27	2.5	0.9
SNG18	261.95- 286.25	5.6- 97.2	26	2.1	0.8	25	2.2	0.8	25	1.7	0.6
SNG19	205.8- 229.1	2.5-69.7	14	2.4	1.1	14	1.9	0.8	14	2.0	0.9
SNG20	204.7- 245.5	2.3- 63.9	18	3.4	1.5	18	2.7	1.2	18	1.9	0.8
SNG21	195.5- 246.5	4.7- 64.1	17	3.2	1.4	17	2.6	1.2	16	1.8	0.8
SNG22	211.6- 277.3	1.9- 106	36	4.8	2.0	35	2.9	1.2	36	2.6	1.1
SNG23	215.7- 273.5	2- 92.3	27	2.2	0.9	26	0.8	0.3	27	1.6	0.6
SNG24	254.04- 362.81	177.1- 228.1	61	28.0	9.3	61	32.7	10.9	61	29.7	9.9
SNG25	410.7- 485.1	93.2- 166.8	25	7.6	1.7	25	7.0	1.6	25	5.6	1.3
SNG26	210.6- 266.38	2.03- 91.77	6	6.0	2.5	6	4.5	1.8	6	6.2	2.5
SNG27	261.75- 267.12	21- 46	4	1.0	0.4	4	0.4	0.2	4	0.8	0.3
SNG28	261.19-264.23	21- 46	4	0.8	0.3	4	0.8	0.3	4	1.0	0.4
SNG29	265.02- 265.6	21- 46	4	0.6	0.2	4	0.5	0.2	4	1.3	0.5
SNG30	264.04- 266.12	21- 46	4	2.0	0.8	4	2.1	0.8	4	1.3	0.5
SNG31	266.96-268.58	21- 46	4	1.5	0.5	4	1.4	0.5	4	0.5	0.2
TOTAL			722	4.9	1.8	711	4.7	1.7	716	4.3	1.5

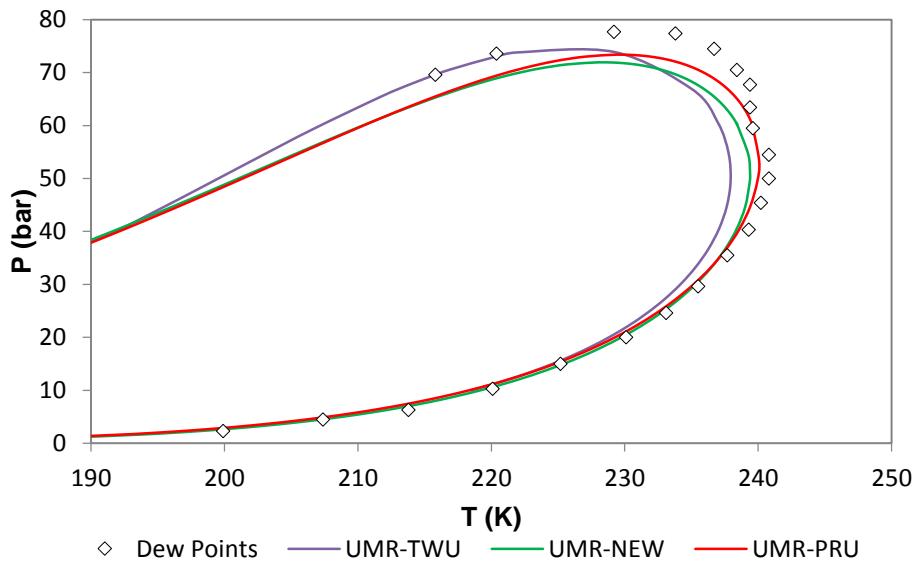
Το σφάλμα θερμοκρασίας στην περίπτωση αυτή υπολογίστηκε από την απόλυτη διαφορά μεταξύ πειραματικής και υπολογισμένης θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση για όλο το εύρος πιέσεων των πειραματικών σημείων. Η θερμοκρασία προτιμήθηκε έναντι της πίεσης για το σφάλμα καθώς εν προκειμένω στα SNG τα περισσότερα πειραματικά σημεία δίνονται κοντά στο σημείο cricoT, δηλαδή την ανώτερη θερμοκρασία δρόσου της καμπύλης κόρου. Είναι, επίσης, σημαντικό να τονιστεί πως ο αριθμός των πειραματικών σημείων που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του σφάλματος είναι διαφορετικός για κάθε μοντέλο. Ο λόγος είναι πως σε πολλές περιπτώσεις τα πειραματικά σημεία για δεδομένη θερμοκρασία αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη πίεση από αυτήν που προβλέπουν τα μοντέλα, και συνεπώς δεν μπορεί να υπολογιστεί σφάλμα θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση για τέτοια σημεία. Η περιοχή στην οποία κυρίως εμφανίζεται το πρόβλημα αυτό είναι τα σημεία κοντά στο cricoP.

Από τον Πίνακα 29 προκύπτει ότι το UMR-PRU δίνει την καλύτερη πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων από τα τρία μοντέλα, ενώ το UMR-TWU στις περισσότερες περιπτώσεις παρουσιάζει το μεγαλύτερο σφάλμα στους υπολογισμούς. Η διαφορά στο σφάλμα είναι έντονη κυρίως στα ελαφρύτερα συστήματα, και ιδιαίτερα σε εκείνα που η περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι πολύ υψηλή. Πρέπει ωστόσο να παρατηρηθεί ότι το UMR-TWU είναι το μοντέλο που προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια το cricondenbar μιας και προβλέπει σωστά την διφασική ισορροπία στα περισσότερα σημεία (722 έναντι 711 και 716 του NEW και PRU αντίστοιχα)

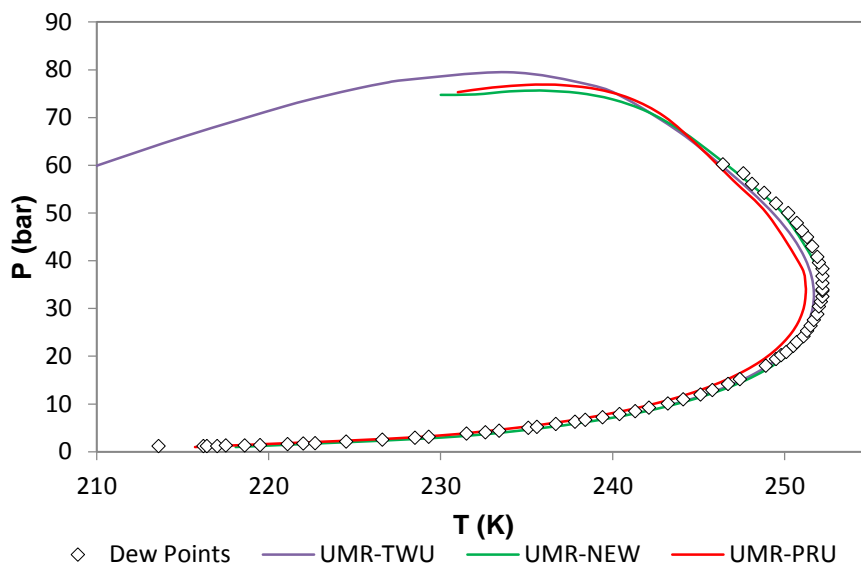
Στην συνέχεια δίνονται τα διαγράμματα φάσης για κάποια χαρακτηριστικά SNG από την βάση δεδομένων που μελετήθηκε. Το σύνολο των διαγραμμάτων φάσης P-T για τα SNG μπορεί να βρεθεί στο Παράρτημα Α.



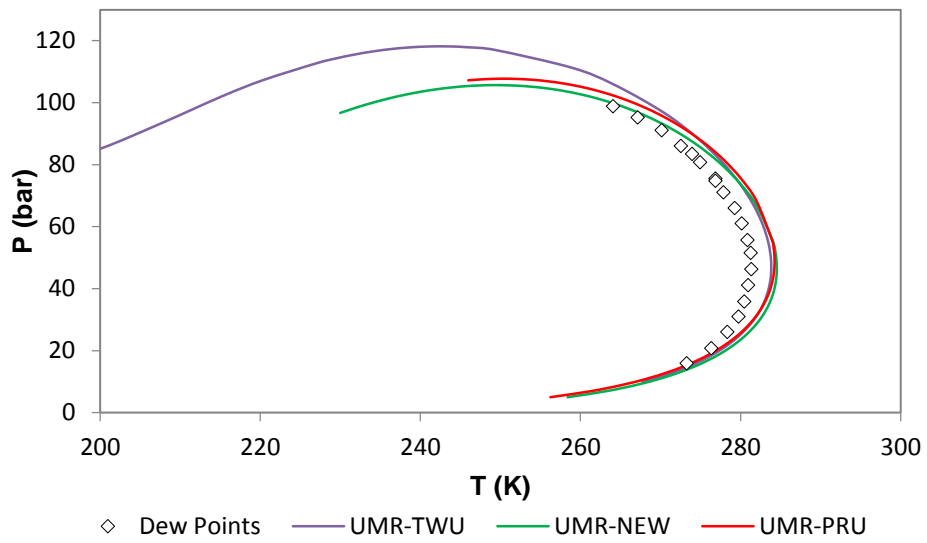
Διάγραμμα 35- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



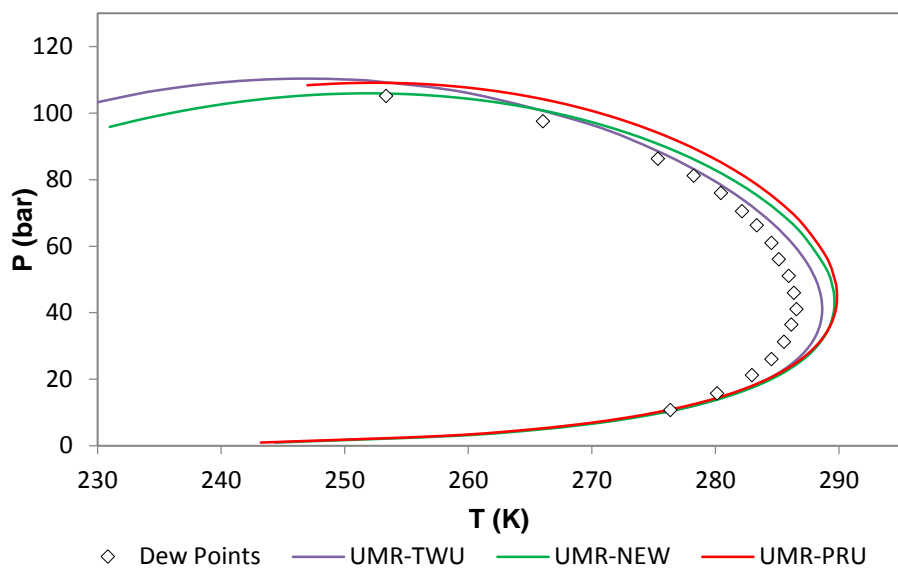
Διάγραμμα 36- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



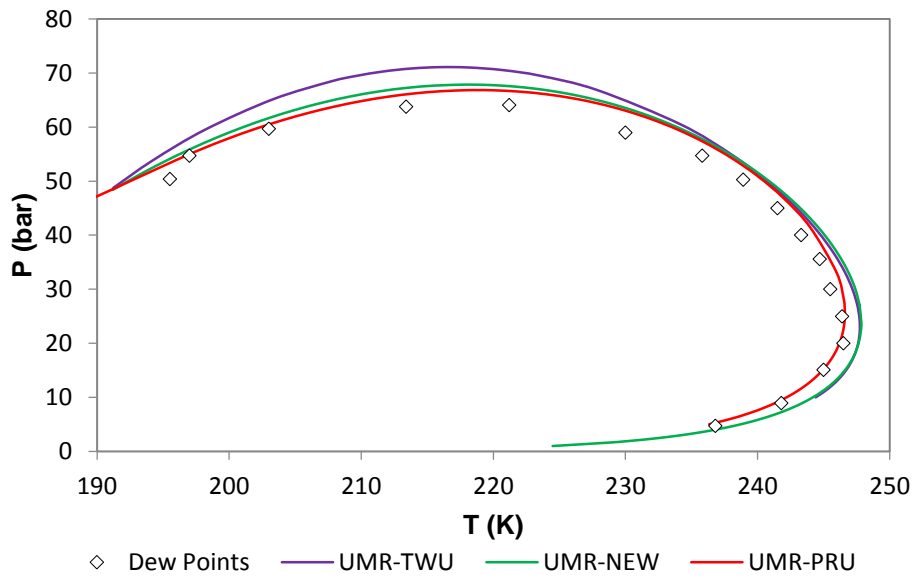
Διάγραμμα 37- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 10 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



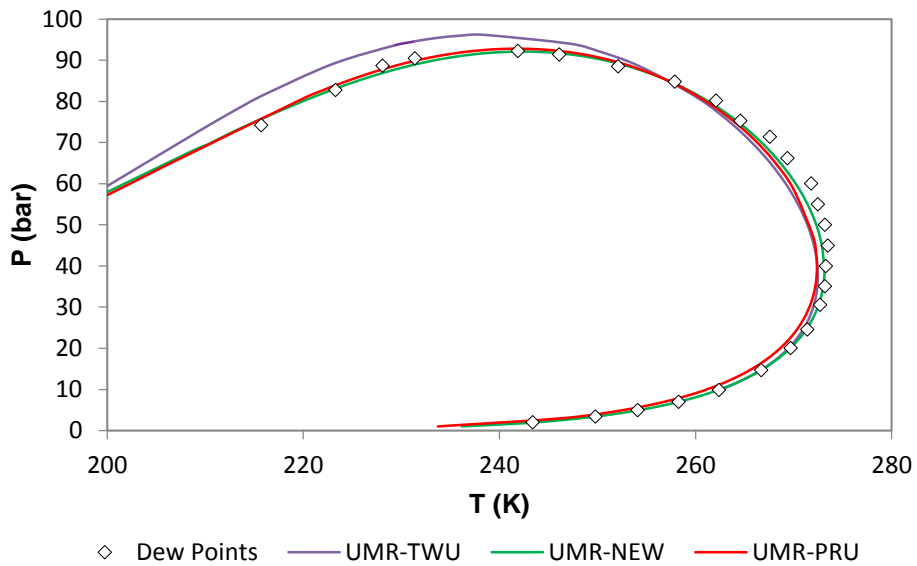
Διάγραμμα 38- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 13 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



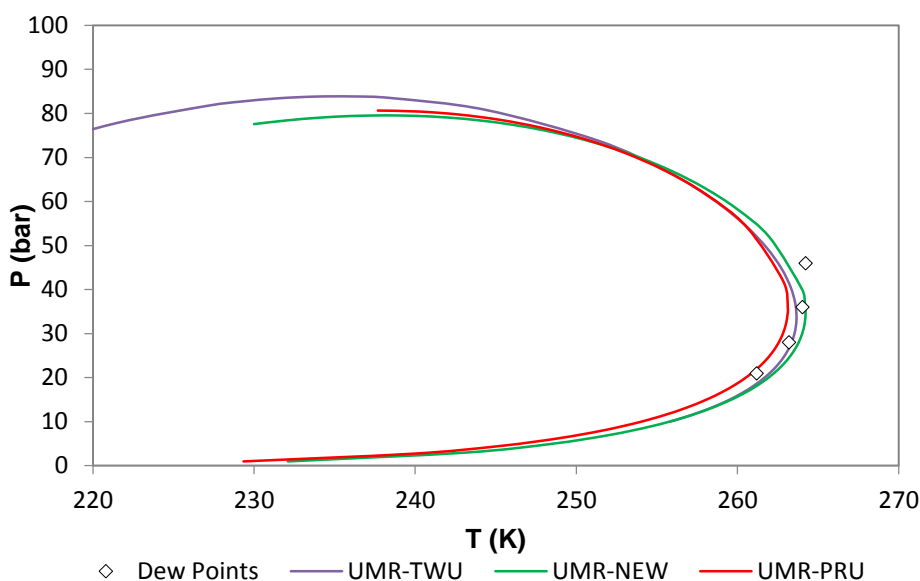
Διάγραμμα 39- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 15 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 40- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 21 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 41- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 23 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 42- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 28 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU

Όπως βλέπουμε, σε συστήματα χωρίς βαριά συστατικά παρατηρείται το UMR-TWU εμφανίζει την τάση να υποεκτιμά τις τιμές των θερμοκρασιών κοντά στο $cricoT$ τόσο σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα όσο και σε σύγκριση με τα άλλα δύο μοντέλα. Η συμπεριφορά αυτή είναι ιδιαίτερα έντονη στα Διαγράμματα 35 και 36, που αντιστοιχούν στα SNG 1 και 9 αντίστοιχα. Κοινό χαρακτηριστικό των διαγραμμάτων αυτών αποτελεί το ότι αποτελούν μίγματα ελαφριών αλκανίων με έως και 5 άτομα άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα τους. Κύρια ευθύνη για την συμπεριφορά του μοντέλου UMR-TWU στα συστήματα αυτά φαίνονται να έχουν οι νέες παράμετροι L,M,N που χρησιμοποιούνται για το μεθάνιο στην υπερκρίσιμη περιοχή, οι οποίες φαίνεται να μην δίνουν καλή περιγραφή σε συστήματα με μικρή ασυμμετρία, όπου το μεθάνιο δεν έχει μεγάλη διαφορά μεγέθους στο μόριό του από το βαρύτερο συστατικό. Η καλύτερη πρόρρηση για τα συστήματα αυτά λαμβάνεται από το μοντέλο UMR-PRU.

Σε αέρια που περιέχουν συστατικά μεγαλύτερου μοριακού βάρους η συμπεριφορά του μοντέλου UMR-TWU διαφοροποιείται, αφού παύει να υποτιμά την θερμοκρασία στο $cricoT$ όσο αυξάνει η συγκέντρωση σε τέτοια συστατικά. Συνεπώς, η παρουσία μεγαλύτερων μορίων αλκανίων στο μίγμα φαίνεται να βελτιώνει σημαντικά την συμπεριφορά του μοντέλου σε σχέση με τα ελαφρύτερα αέρια. Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται να προκύπτει από το γεγονός ότι μειώνεται η παρουσία του μεθανίου που συμπαρασύρεται στην υγρή φάση στο $cricoT$ όσο αυξάνει η σύσταση σε υδρογονάνθρακες μεγαλύτερης αλυσίδας, και συνεπώς το σφάλμα για το μεθάνιο στην περιοχή αυτή καλύπτεται. Μάλιστα, πιθανώς οι νέες παράμετροι του μεθανίου στην περίπτωση αυτή φαίνεται να διορθώνει την πρόρρηση του $cricoT$, καθώς με τις παραμέτρους της γενικευμένης έκφρασης του Twu είχε παρατηρηθεί υπερεκτίμηση του $cricoT$ για ασύμμετρα συστήματα, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς αυτής αποτελούν τα Διαγράμματα 40, 41 και 42 που αντιστοιχούν στα αέρια SNG 21, 23 και 28 αντίστοιχα. Ιδιαίτερα για το SNG 28, βλέπουμε πως το μοντέλο UMR-TWU δίνει

καλύτερη πρόρρηση του cricoT σε σχέση με το UMR-PRU, ενώ υποτιμά ελαφρώς την τιμή της θερμοκρασίας στην περιοχή αυτή σε σχέση με το UMR-NEW.

Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, παρατηρείται υπερεκτίμηση της τιμής της πίεσης με το μοντέλο UMR-TWU σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα. Κύριο αίτιο για την συμπεριφορά αυτή αποτελεί η πρόβλεψη των ιδιοτήτων του μεθανίου, η οποία στην περίπτωση του UMR-TWU έχει τροποποιηθεί μέσω της καινούργιας έκφρασης του ελκτικού όρου που αναπτύξαμε για το μεθάνιο στην υπερκρίσιμη περιοχή στα πλαίσια της εργασίας αυτής. Προκύπτει πως η χρήση δεδομένων τάσης διαφυγής για την εξαγωγή των παραμέτρων οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης προς υψηλότερες πιέσεις. Χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς αυτής είναι τα διαγράμματα των Διαγράμματα 38 και 42 για το SNG 13 και το SNG 28 αντίστοιχα. Αξιοσημείωτο είναι πως στην περίπτωση του Διαγράμματος 37 για το SNG 10 η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται σε μικρότερο βαθμό, όπου και φαίνεται πως η υψηλή συγκέντρωση του CO₂ επηρεάζει την μορφή της καμπύλης στην περιοχή κοντά στο cricoP. Αντίστοιχα, υψηλές συγκεντρώσεις σε N₂ οδηγούν σε αύξηση της τιμής της πίεσης στο τμήμα της καμπύλης δρόσου πριν το cricoP, κάτι που οφείλεται στην καλύτερη περιγραφή του N₂ από την έκφραση του Twu για την υπερκρίσιμη περιοχή.

Συνολικά, βλέπουμε ότι για ένα αρκετά μεγάλο εύρος συστημάτων συνθετικών αερίων το UMR-PRU υπερτερεί ως προς την ικανότητα πρόβλεψης της P-T συμπεριφοράς έναντι των UMR-NEW και UMR-TWU. Ειδικά το UMR-TWU αποτυγχάνει στην πρόρρηση της ισορροπίας ελαφρύτερων συστημάτων, ωστόσο βελτιώνεται σημαντικά όταν εφαρμόζεται σε βαρύτερα SNG. Τέλος, αξιοσημείωτη είναι η μετατόπιση της καμπύλης προς μεγαλύτερες πιέσεις στις χαμηλές θερμοκρασίες κοντά στο σημείο cricoP, η οποία θα μελετηθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στα πραγματικά αέρια και, ιδιαίτερα, στα gas condensates.

6.2.2 Πραγματικά φυσικά αέρια

Στην συνέχεια παρουσιάζονται οι υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν για τα πραγματικά φυσικά αέρια που εξετάστηκαν. Εξετάστηκαν αέρια από δύο διαφορετικές βιβλιογραφικές πηγές, πιο συγκεκριμένα τα αέρια RG1 και RG2 [Avila et al., 2006], και αέρια RG3 έως και RG8 [Skylogianni et al., 2015]. Τα αέρια αυτά περιλαμβάνουν πολύ μεγαλύτερη ποικιλία υδρογονανθράκων διαφορετικού τύπου και μεγέθους, κάτι που αποτελεί την τυπική περίπτωση σύστασης φυσικού αερίου. Για την εύρεση της σύστασης των RG της βάσης δεδομένων της Statoil χρησιμοποιήθηκε μία αναλυτική μέθοδος αέριας χρωματογραφίας.

Στα πραγματικά αέρια είναι πολύ δύσκολο να ταυτοποιηθεί επακριβώς η σύσταση του βαρέος κλάσματος του φυσικού αερίου. Για τον λόγο αυτό, εφαρμόζονται ευρύτατα στην πετρελαϊκή βιομηχανία τεχνικές που καλούνται μέθοδοι χαρακτηρισμού, και για την εφαρμογή των οποίων τα συστατικά του μίγματος χωρίζονται σε δύο κύρια κλάσματα, το ελαφρύ που περιλαμβάνει ενώσεις μέχρι και με 5 (ή κατά περίπτωση 6) άτομα άνθρακα, οι οποίες είναι ακριβώς προσδιορισμένες, και ένα βαρύ κλάσμα το οποίο ονομάζεται C6+ (αντίστοιχα C7+) για το οποίο επιλέγονται ενώσεις γνωστής μοριακής δομής, που ονομάζονται ψευδοσυστατικά, και οι οποίες είναι αντιπροσωπευτικές των ενώσεων με κοινό αριθμό ατόμων άνθρακα. [Νόβακ, 2013]

Για τα RG που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία, χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι χαρακτηρισμού τύπου PNA (Paraffinic, Napthenic, Aromatic), όπου ορίζεται ένα βαρύ κλάσμα C6+ για το οποίο ορίζονται ψευδοσυστατικά παραφινικής, ναφθενικής και αρωματικής φύσεως για κάθε ξεχωριστό υποκλάσμα (C6, C7 κ.λπ.). Στην περίπτωση των

αερίων από RG3 έως RG8, χρησιμοποιήθηκε ένα συστατικό για κάθε τύπο υδρογονάνθρακα για τον χαρακτηρισμό των υποκλάσμων, δηλαδή συνολικά 3 ψευδοσυστατικά για κάθε υποκλάσμα, [Skylogianni et al., 2015]. Για τα RG1 και RG2, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε περιελάμβανε σε κάθε υποκλάσμα δύο ψευδοσυστατικά ναφθενικής και παραφινικής φύσεως, καθώς και έναν αρωματικό υδρογονάνθρακα, [Avila et al., 2006]. Οι συστάσεις όλων των πραγματικών αερίων, καθώς και οι βιβλιογραφικές πηγές για τα πειραματικά δεδομένα των RG, δίνονται αναλυτικά στον Πίνακα 30.

Πίνακας 30- Πίνακας συστάσεων των RGs που περιλαμβάνονται στην βάση δεδομένων

System	RG1	RG2	RG3	RG4	RG5	RG6	RG7	RG8
	Avila et al.,2006	Avila et al.,2006	6-TS18207	6-TS43303	22-TS55802b	11-TS8906a	PO-week 41	PO-week 41
nitrogen	0.02224000	0.03450000	0.0062462	0.0051076	0.0050552	0.0062276	0.007277	0.007152
CO2	0.01047000	0.00615000	0.0169920	0.0189224	0.0178914	0.0167151	0.024195	0.025510
methane	0.84034336	0.83963829	0.8839031	0.8662955	0.8544976	0.8816604	0.830178	0.826725
ethane	0.09333000	0.08654000	0.0534631	0.0619028	0.0708992	0.0548476	0.077930	0.077667
propane	0.02396000	0.02265000	0.0222515	0.0279406	0.0293022	0.0231347	0.037953	0.039010
i-butane	0.00338000	0.00353000	0.0038658	0.0046346	0.0055347	0.0036385	0.005217	0.005366
n-butane	0.00421000	0.00446000	0.0061403	0.0075236	0.0084967	0.0062520	0.009808	0.010647
i-pentane	0.00080000	0.00088000	0.0017903	0.0021094	0.0023616	0.0018616	0.002113	0.002270
n-pentane	0.00060000	0.00075000	0.0016064	0.0018366	0.0021810	0.0017430	0.002181	0.002341
n-hexane	0.00015000	0.00021000	0.0004976	0.0005026	0.0005355	0.0005531	0.000540	0.000569
cy-pentane	0.00003000	0.00004000	0.0001480	0.0001644	0.0001522	0.0001665	0.000131	0.000137
cy-hexane	0.00003600	0.00005433	0.0008713	0.0008656	0.0009285	0.0009323	0.000563	0.000585
benzene	0.00006800	0.00008433	0.0003558	0.0003616	0.0000834	0.0003993	0.000163	0.000177
n-heptane	0.00007500	0.00009833	0.0003293	0.0002974	0.0003923	0.0003304	0.000324	0.000338
n-octane	0.00001897	0.00003020	0.0000495	0.0000394	0.0000718	0.0000408	0.000057	0.000061
n-nonane	0.00000750	0.00001225	0.0000072	0.0000063	0.0000164	0.0000051	0.000012	0.000013
n-decane	0.00000296	0.00000466	-	-	-	0.0000052	0.000005	0.000006
toluene	0.00001427	0.00002110	0.0002286	0.0002088	0.0000480	0.0002199	0.000102	0.000107
m-cy-pentane	0.00000400	0.00002100	-	-	-	-	-	-
cy-heptane	0.00002327	0.00003490	0.0003560	0.0003171	0.0003547	0.0003388	0.000242	0.000249
p-xylene	0.00000650	0.00001035	-	-	-	-	-	-
n-hendecane	0.00000012	0.00000016	-	-	-	-	-	-
n-dodecane	0.00000006	0.00000009	-	-	-	-	-	-
2,2-dm-propane	-	-	0.0001341	0.0001601	0.0001730	0.0001129	0.000255	0.000268
2,2-dm-butane	-	-	0.0000491	0.0000553	0.0000883	0.0000519	0.000030	0.000032
2,3-dm-butane	-	-	0.0000865	0.0000943	0.0001719	0.0000896	0.000063	0.000066
2-m-pentane	-	-	0.0003813	0.0004019	0.0004735	0.0004210	0.000411	0.000435
3-m-pentane	0.00023000	0.00028000	0.0002105	0.0002211	0.0002498	0.0002291	0.000213	0.000224
m-xylene	-	-	0.0000267	0.0000232	0.0000117	0.0000213	0.000021	0.000022
cy-octane	-	-	0.0000098	0.0000078	0.0000242	0.0000075	0.000017	0.000019

Πίνακας 31- Μέσα σφάλματα θερμοκρασίας για τα συστήματα RG της βάσης δεδομένων

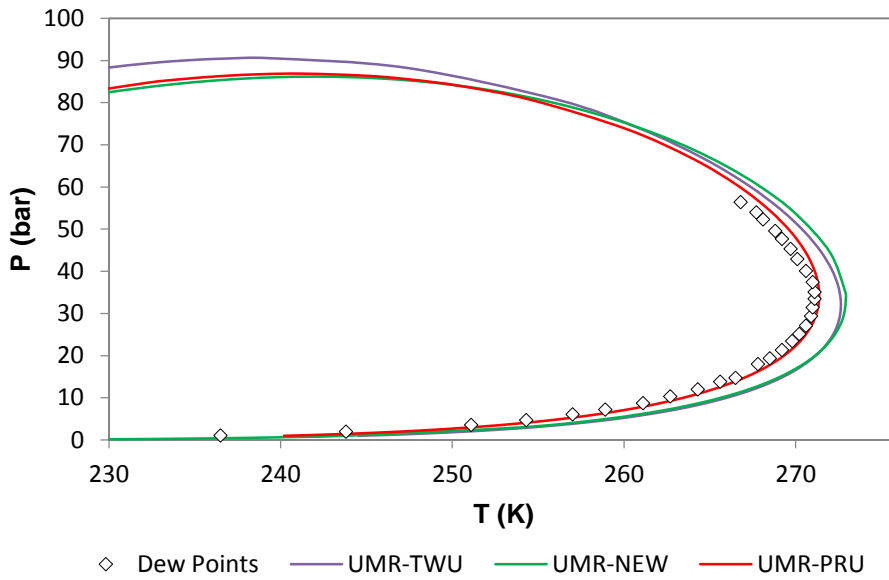
System	T range (K)	P range (bar)	UMR-TWU			UMR-NEW			UMR-PRU		
			NP	ΔT (K)	AADT(%)	NP	ΔT (K)	AADT(%)	NP	ΔT (K)	AADT(%)
RG1	238.7- 266	1.5- 54.9	26	2.4	1.0	26	2.4	0.9	26	0.4	0.2
RG2	236.5- 271.1	1.1- 35.1	30	2.8	1.1	30	2.8	1.1	30	0.9	0.3
RG3	263.65- 291.55	29.9- 108.3	13	2.0	0.7	11	4.1	1.5	11	4.2	1.5
RG4	259.15- 291.15	31.1- 107.6	15	2.0	0.7	12	3.2	1.1	13	3.5	1.3
RG5	262.55- 297.05	50- 109	18	1.2	0.4	14	1.7	0.6	15	2.4	0.9
RG6	261.75- 293.15	30.7- 109.6	12	1.5	0.5	9	2.6	0.9	10	3.0	1.1
RG7	263.71- 291.43	11.91- 105.01	25	1.9	0.7	16	2.6	1.3	17	2.3	1.3
RG8	264.8- 292.42	16.11- 105.91	26	1.5	0.5	18	1.8	1.1	19	1.4	1.0
TOTAL			165	2.0	0.7	136	2.6	1.0	141	1.9	0.8

Στον Πίνακα 31 δίνονται τα μέσα σφάλματα θερμοκρασίας για όλα τα RG. Πιο αναλυτικά, όπως και στην περίπτωση των SNG, δίνονται για κάθε αέριο ο αριθμός των πειραματικών σημείων NP που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή του μέσου σφάλματος, το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων για τις οποίες υπολογίστηκε το σφάλμα, καθώς και η μέση απόλυτη διαφορά πειραματικής και υπολογισμένης θερμοκρασίας αλλά και η μέση ποσοστιαία απόκλιση της διαφοράς αυτής.

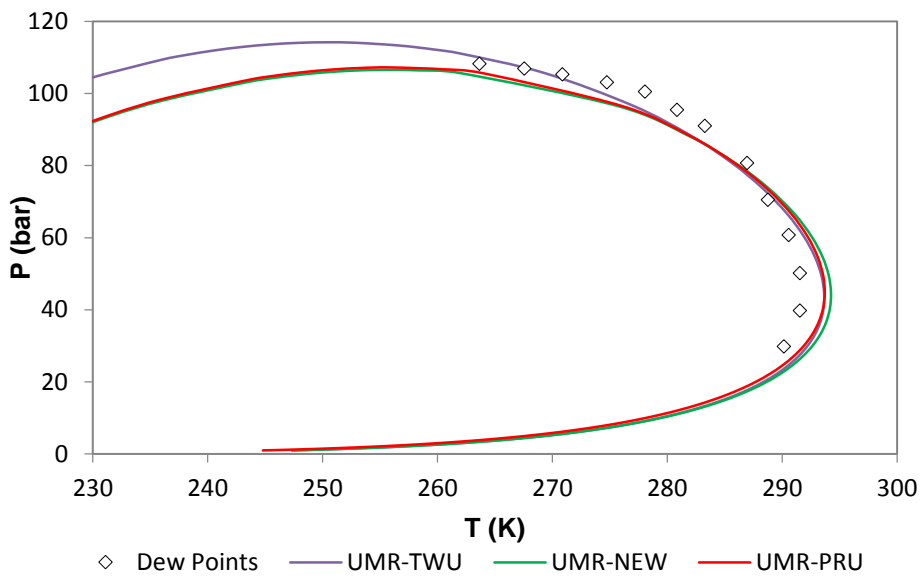
Όπως και στην περίπτωση των SNG, για τα πραγματικά αέρια έχουν εξαιρεθεί κάποια σημεία από τον υπολογισμό του σφάλματος, κυρίως για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-NEW, λόγω του ότι η πειραματική πίεση είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη υπολογισμένη και συνεπώς δεν μπορεί να υπολογιστεί το σφάλμα θερμοκρασίας για δεδομένη πειραματική τιμή πίεσης. Και σε αυτή την περίπτωση τα σημεία εξαίρεσης για το μοντέλο UMR-TWU είναι λιγότερα, κάτι που υποδηλώνει πρόβλεψη μεγαλύτερης πίεσης σημείου δρόσου από τα υπόλοιπα μοντέλα.

Στον Πίνακα 31 φαίνεται ότι στην περίπτωση των πραγματικών αερίων το UMR-TWU δίνει εξίσου καλά αποτελέσματα με το UMR-PRU. Το μεγαλύτερο σφάλμα για το UMR-TWU εμφανίζεται στα αέρια RG1 και RG2, στα οποία το UMR-NEW δίνει πολύ χαμηλό σφάλμα, ενώ το UMR-TWU και το UMR-NEW έχουν πολύ παρόμοια συμπεριφορά. Αντίθετα, στα αέρια RG3 έως RG8 το UMR-TWU παρουσιάζει πολύ μικρότερο σφάλμα από τα άλλα δύο μοντέλα, ενώ το UMR-PRU πηγαίνει χειρότερα και από το UMR-NEW στην περίπτωση αυτή. Σημειώνεται ότι τα RG1 και RG2 περιλαμβάνουν συστατικά με περισσότερα από 10 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα τους, τα οποία στην περίπτωση αυτή εκφράζονται από το κανονικό εντεκάνιο και το κανονικό δωδεκάνιο. Αυτό ασφαλώς επηρεάζει τον υπολογισμό της πίεσης ισορροπίας κοντά στο cricoT, όπου φαίνεται πως το UMR-PRU ανταποκρίνεται καλύτερα στην περίπτωση παρουσίας συστατικών μεγαλύτερων του δεκανίου.

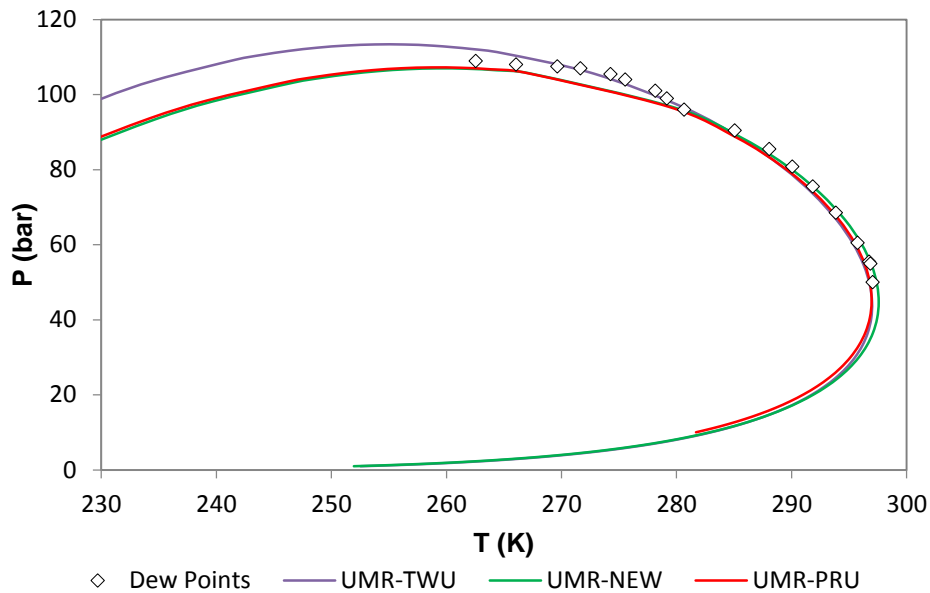
Εν συνεχεία παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα P-T των RG, προκειμένου να συζητηθούν. Συγκεκριμένα, παρατίθενται τα αέρια RG2, RG3, RG5 και RG8.



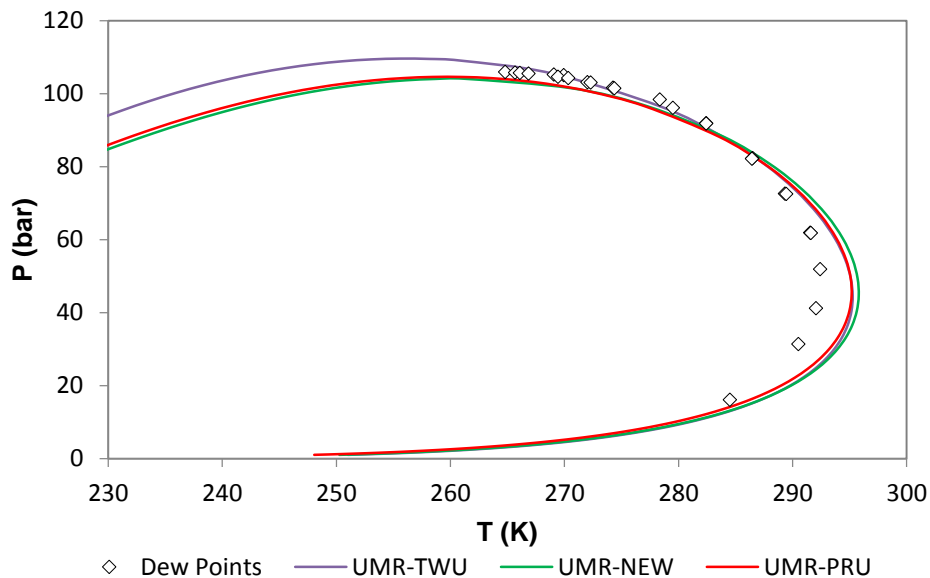
Διάγραμμα 43- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG2 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 44- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 45- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG5 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 46- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG8 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU

Παρατηρούμε ότι η τάση του UMR-TWU να υπερεκτιμά σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα τις τιμές τις πίεσης κοντά στο $cricoP$ συνεχίζεται και στα πραγματικά αέρια. Η συμπεριφορά αυτή είναι χαρακτηριστική της UMR-TWU σε όλα τα αέρια, και φαίνεται πως γίνεται εντονότερη σε βαρύτερα μίγματα. Αυτό αποτελεί, όπως αναφέραμε και στην περίπτωση των SNG, απόρροια της χρήσης της τροποποιημένης έκφρασης του ελκτικού όρου για το μεθάνιο στην υπερκρίσιμη περιοχή. Στην περίπτωση των αερίων RG1 και RG2 δεν υπάρχουν διαθέσιμα σημεία κοντά στο $cricoP$,

και συνεπώς δεν μπορεί να προκύψει συμπέρασμα ως προς το πώς επηρεάζεται το σφάλμα της πίεσης στην περιοχή αυτή. Στην περίπτωση, ωστόσο, των αερίων RG3 έως RG8 φαίνεται ξεκάθαρα πως το UMR-TWU είναι πιο κοντά στις πραγματικές τιμές από το UMR-PRU και UMR-NEW κοντά στο cricoP. Φαίνεται, λοιπόν, πως στην περίπτωση των πολυσυστατικών μιγμάτων η πρόρρηση που προσφέρεται από το μοντέλο UMR-TWU κοντά στο cricoP είναι σαφώς καλύτερη των υπολοίπων μοντέλων. Βέβαια, ρόλο στην παρατηρούμενη συμπεριφορά στα RG3 έως RG8 είναι πιθανό να παίζει και η σημαντικά μεγαλύτερη περιεκτικότητα των αερίων αυτών σε αλκάνια διακλαδισμένης αλυσίδας από 4 έως και 6 άτομα άνθρακα, σε αντίθεση με τα RG1, RG2 τα οποία περιέχουν περισσότερο αιθάνιο. Καθώς δεν υπάρχει εικόνα για την πραγματική συμπεριφορά των αερίων RG1 και RG2 κοντά στο cricoP, δεν μπορεί να προκύψει ένα γενικευμένο συμπέρασμα για την συμπεριφορά του UMR-TWU στην περιοχή αυτή για τα πραγματικά αέρια, καθώς θα πρέπει να εξεταστεί μεγαλύτερο εύρος συστημάτων διαφορετικών συστάσεων.

Όσον αφορά την συμπεριφορά του μοντέλου κοντά στο cricoT, το UMR-TWU εμφανίζει δυσκολία στον υπολογισμό της πίεσης στα αέρια RG1, RG2. Εκεί, η παρουσία βαρύτερων συστατικών οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης προς μεγαλύτερες θερμοκρασίες για δεδομένη πίεση, κάτι που παρατηρείται και στο UMR-NEW. Η συμπεριφορά αυτή θα διερευνηθεί εκτενέστερα στα SGC, όπου θα φανεί κατά πόσον η παρουσία ακόμα βαρύτερων συστατικών στο μίγμα θα επηρεάσει τα αποτελέσματα του cricoT.

6.2.3 Συνθετικά αέρια ταμιευτήρα (gas condensates)

Τα gas condensates αποτελούν τα πιο ασύμμετρα πολυσυστατικά συστήματα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία, καθώς και εκείνα που εμφανίζουν τις πιο ακραίες μορφές ασυμμετρίας λόγω των σημαντικών διαφορών στο μέγεθος των υδρογονανθράκων που περιλαμβάνουν. Για τον λόγο αυτό, η δοκιμή του μοντέλου UMR-TWU στα συστήματα αυτά, και η σύγκρισή του με το UMR-PRU και το UMR-NEW είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού τα υπό εξέταση πολυσυστατικά μίγματα είναι τα δυσκολότερα στην μοντελοποίηση από οποιαδήποτε εξετάστηκαν μέχρι τώρα και αυτά στα οποία εντοπίζονται τα μεγαλύτερα προβλήματα στους υπολογισμούς ισορροπίας με την χρήση καταστατικών εξισώσεων. Η διαφορετική προσέγγιση στην έκφραση του ελκτικού όρου για το μοντέλο UMR-TWU, ιδιαίτερα με την τροποποιημένη έκφραση για τις παραμέτρους του υπερκρίσιμου μεθανίου που προτάθηκαν στο Κεφάλαιο 4, αναμένεται να οδηγήσει επηρεάσει σημαντικά την ικανότητα πρόρρησης της ισορροπίας του UMR-TWU σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα.

Στον Πίνακα 32 παρουσιάζονται οι συστάσεις των SGC τα οποία εξετάστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής, καθώς και οι βιβλιογραφικές πηγές για τα πειραματικά δεδομένα των συστημάτων αυτών.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 32, τα SGC περιλαμβάνουν σαφώς βαρύτερα συστατικά από τα φυσικά αέρια, εμφανίζοντας σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε συστατικά μέχρι και 36 άτομα άνθρακα. Σε τέτοια συστήματα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το φαινόμενο της υγροποίησής των βαρύτερων συστατικών και η απώλειά τους στο κοίτασμα, όπως αναφέρθηκε εκτενώς στο εισαγωγικό κεφάλαιο της εργασίας. Για τον λόγο αυτό, για τα gas condensates πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί τόσο του διαγράμματος φάσεων P-T όσο και των liquid droplets, δηλαδή του ποσοστού του όγκου του μίγματος που βρίσκεται σε υγρή μορφή για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση ισορροπίας (Volume Percent Liquid ή VPL). Στην συνέχεια ακολουθεί αναλυτική παρουσίαση των υπολογισμών αυτών, όπως πραγματοποιήθηκαν για επιλεγμένα συστήματα SGC.

Πίνακας 32- Σύσταση για τα διαφορετικά SGC της βάσης δεδομένων

System	SGC1	SGC2	SGC3	SGC4	SGC5	SGC6	SGC7	SGC8	SGC9	SGC10
	Jensen et al.,2003	Jensen et al.,2003	Jensen et al.,2003	Ungerer et al., 1995	Ungerer et al., 1995	Ungerer et al., 1995	Ungerer et al., 1995	Gozalpour et al.,2003	Gozalpour et al.,2003	Shariati et al.,2002
methane	0.7905	0.7905	0.7905	0.7581	0.7472	0.763	0.756	0.8232	0.8205	0.8031
ethane	-	-	-	0.1132	0.1097	0.114	0.113000	-	-	-
propane	-	-	-	-	-	-	-	0.087100	0.0895	-
n-butane	-	-	-	0.0488	0.0442	0.049000	0.049000	-	-	0.1365
i-pentane	0.0023	0.0023	0.0023	-	-	-	-	-	-	-
n-pentane	0.1999	0.1999	0.1999	-	-	-	-	0.050500	0.0500	-
n-hexane	0.0023	0.0023	0.0023	-	-	-	-	-	-	-
n-heptane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0403
n-octane	-	-	-	0.0268	0.0387	0.027	0.027	-	-	-
toluene	-	-	-	0.0199	0.0272	0.02	0.02	-	-	-
naphthalene	-	0.005	0.003	-	-	-	-	-	-	-
n-decane	-	-	-	-	-	-	-	0.0198	0.0199	0.0141
n-tetradecane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0060
phenanthrene	-	-	-	0.0102	-	-	-	-	-	-
n-hexadecane	-	-	-	0.023	0.033	0.023	0.023	0.0194	0.0201	-
n-tetracosane	0.005	-	0.002	-	-	-	-	-	-	-
n-hexatriacontane	-	-	-	-	-	0.004	0.012	-	-	-

6.2.3.1 Διαγράμματα φάσεων P-T

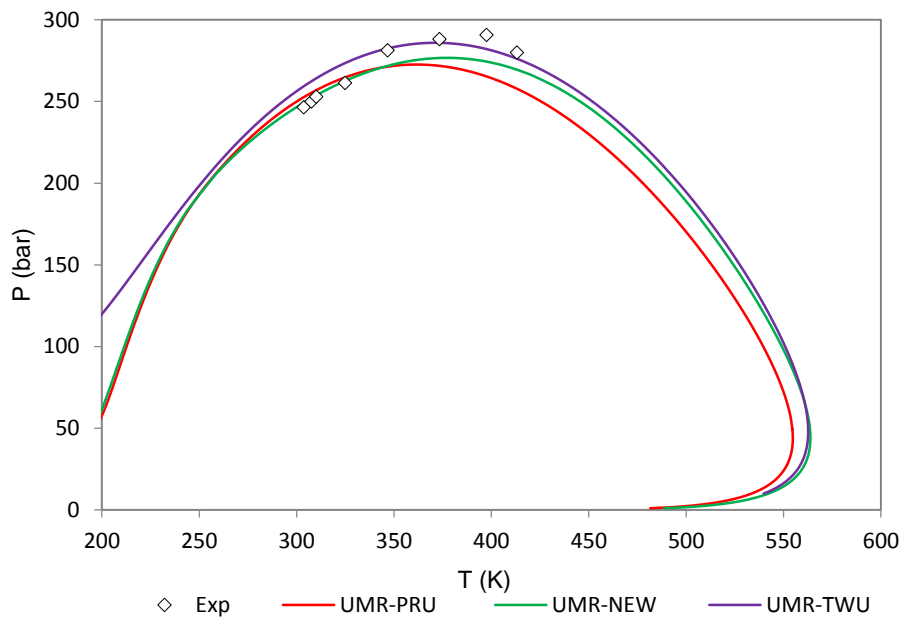
Στον Πίνακα 33 παρατίθενται τα αποτελέσματα των υπολογισμών των μέσων σφαλμάτων πίεσης για κάθε αέριο, στα οποία δίνονται κατά σειρά ο αριθμός των πειραματικών σημείων NP, η μέση απόλυτη διαφορά πίεσης και το μέσο απόλυτο σφάλμα πίεσης για κάθε αέριο, καθώς και το συνολικό μέσο σφάλμα του κάθε μοντέλου. Σημειώνεται πως στην περίπτωση των SGC υπάρχουν πειραματικά δεδομένα κυρίως κοντά στην περιοχή του $c_{10}P$, και άρα η χρήση της απόλυτης διαφοράς της πίεσης είναι ο καλύτερος τρόπος για την διατύπωση του σφάλματος των μοντέλων. Επιπλέον, σημειώνεται πως για τα SGC υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός πειραματικών σημείων που δεν έχουν συνυπολογιστεί στο σφάλμα, λόγω του ότι η πειραματική τιμή θερμοκρασίας για τα σημεία αυτά είναι μικρότερη της κρίσιμης θερμοκρασίας που υπολογίζει το μοντέλο. Αυτό το φαινόμενο παρατηρείται κυρίως σε βαρύτερα πετρελαϊκά ρευστά, καθώς το κρίσιμο σημείο για τα μίγματα αυτά μετατοπίζεται πολύ κοντά στο $c_{10}P$, και συνεπώς οι καμπύλες φυσαλίδας και δρόσου συναντώνται κοντά στην περιοχή θερμοκρασιών που δίνονται οι πειραματικές μετρήσεις. Συνεπώς, πολλές από τις μετρήσεις αυτές αντιστοιχούν σε σημεία φυσαλίδας και όχι σημεία δρόσου, που μέχρι τώρα υπολογίζονταν σε όλα τα πολυσυστατικά συστήματα που εξετάστηκαν. Καθώς για την εύρεση των σημείων φυσαλίδας απαιτείται διαφορετικού τύπου υπολογισμός ισορροπίας, τα σημεία αυτά δεν συμπεριλήφθηκαν στο σφάλμα πίεσης.

Από τον Πίνακα 33 προκύπτει ότι το μοντέλο UMR-TWU έχει το μικρότερο σφάλμα από τα 3 μοντέλα. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί πως το μεγαλύτερο μέρος του σφάλματος για το UMR-TWU προκύπτει από ένα συγκεκριμένο αέριο, το SGC 4, στο οποίο περιλαμβάνεται μεταξύ άλλων το φαιναθρένιο, μια πολυκυκλική αρωματική ένωση με 14 άτομα άνθρακα. Στην περίπτωση του αερίου αυτού φαίνεται πως οι αλληλεπιδράσεις των αρωματικών με τα αέρια και τους κανονικούς υδρογονάνθρακες επηρεάζουν σε σημαντικά αρνητικό βαθμό τα αποτελέσματα του UMR-TWU σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα, ιδιαίτερα για βαρύτερους αρωματικούς υδρογονάνθρακες που δεν έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή των παραμέτρων της καταστατικής εξίσωσης και των κανόνων ανάμειξης. Μεγαλύτερο σφάλμα για το UMR-TWU βλέπουμε και στα SGC 1 και 3, στα οποία επίσης περιλαμβάνονται αρωματικές ενώσεις, συνεπώς το πρόβλημα στην περίπτωση αυτή πιθανότατα σχετίζεται με την πρόρρηση των αρωματικών υδρογονανθράκων.

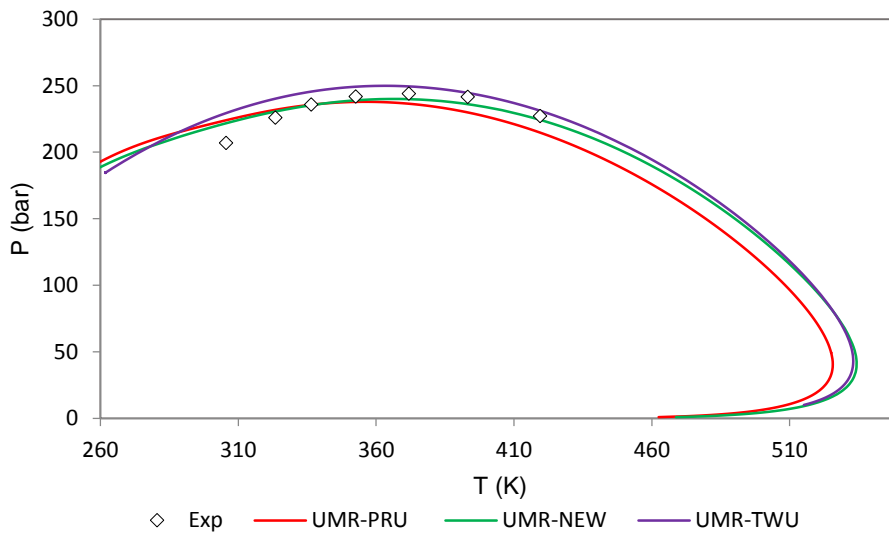
Στα Διαγράμματα 47 έως 51 παρατίθενται κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα P-T για τα SGC προκειμένου να διερευνηθεί λεπτομερέστερα η συμπεριφορά των μοντέλων UMR.

Πίνακας 33- Μέσα σφάλματα πίεσης για τα συστήματα SGC της βάσης δεδομένων

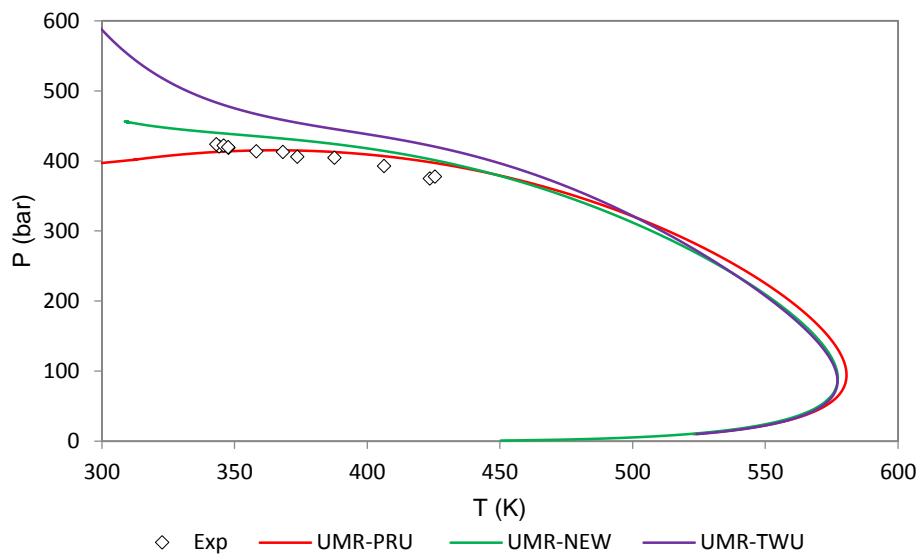
gas	T range (K)	P range (bar)	UMR-PRU			UMR-NEW			UMR-TWU		
			NP	ΔP (bar)	AADP(%)	NP	ΔP (bar)	AADP(%)	NP	ΔP (bar)	AADP(%)
SGC1	303.65- 413.15	246.5- 290.8	8	11.6	4.2	8	6.9	2.5	8	8.0	3.1
SGC2	305.15- 410.45	117.4- 177.3	6	16.2	10.8	8	16.4	10.3	7	15.7	9.9
SGC3	305.65- 419.55	207.2- 244.1	7	8.5	3.7	7	5.1	2.3	7	9.3	4.1
SGC4	344.2- 423.6	375- 421	12	9.6	2.4	12	20.3	5.0	12	51.0	12.5
SGC5	298.55- 423.15	311- 329	3	10.8	3.4	3	21.3	6.6	3	11.5	3.6
SGC6	334.55- 426.05	421- 435	7	87.4	20.3	5	50.8	11.8	7	24.5	5.7
SGC7	335.55- 423.15	490- 536	1	131.3	26.8	-	-	-	-	-	-
SGC8	278.15- 303.15	293.6- 308.1	1	32.8	10.6	2	49.7	16.6	2	12.4	4.1
SGC9	313.15- 383.15	312.5- 319.8	4	21.1	6.7	4	30.4	9.6	4	12.2	3.8
SGC10	287.8- 461.42	14.09- 216.2	19	15.7	16.0	20	21.3	24.3	18	16.1	12.3
TOTAL			68	21.3	9.6	69	20.7	11.8	68	20.9	8.4



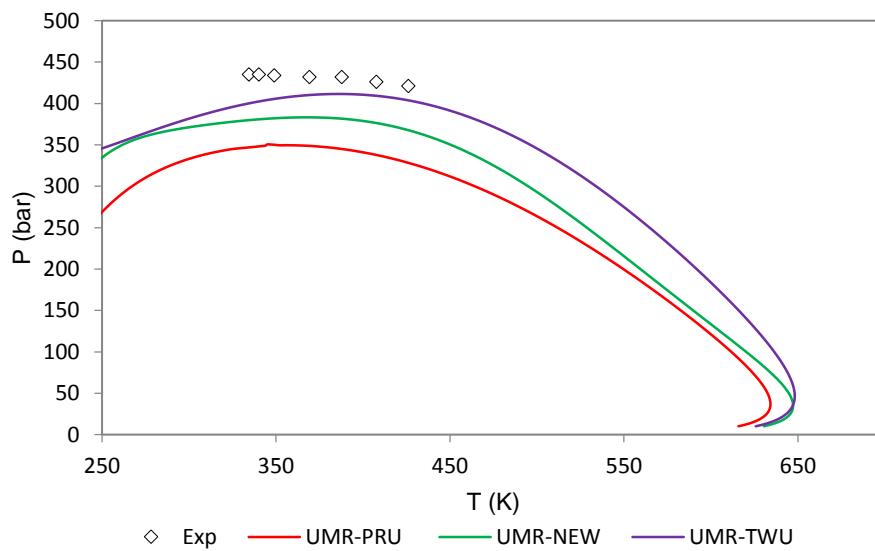
Διάγραμμα 47- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



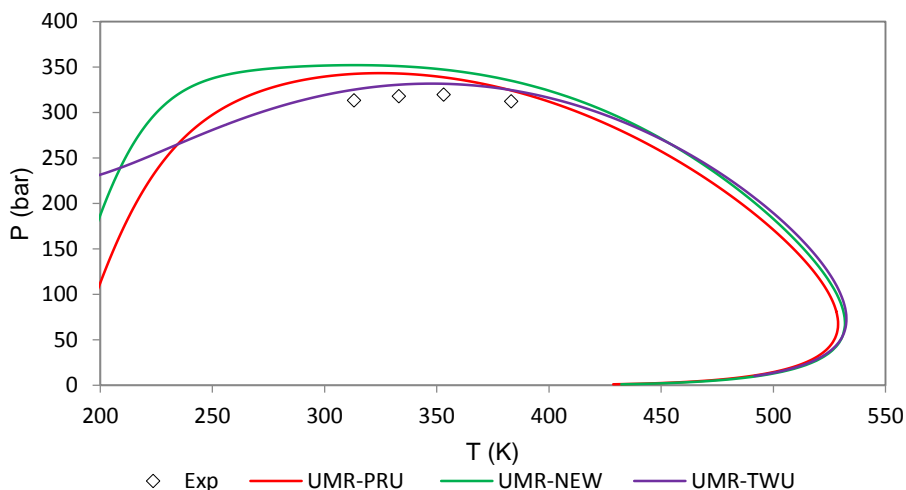
Διάγραμμα 48- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 49- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC4 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 50- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC6 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα 51- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU

Από τα Διαγράμματα 47 έως 51 προκύπτει ότι το UMR-TWU εμφανίζει καλύτερη συμπεριφορά τόσο από το UMR-PRU όσο και από το UMR-NEW στην περιοχή κοντά στο $cricoP$, ιδιαίτερα στα αέρια εκείνα με υψηλότερες συγκεντρώσεις σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Καθώς ο υπολογισμός της πίεσης στο $cricoP$ αποτελεί την πιο σημαντική παράμετρο σχεδιασμού για τα συστήματα εξόρυξης σε κοιτάσματα που περιλαμβάνουν gas condensates, προκύπτει ότι το μοντέλο UMR-TWU είναι το καταλληλότερο για εφαρμογή σε τέτοιες περιπτώσεις.

Μοναδική εξαίρεση, με βάση τα επιλεγμένα διαγράμματα, αποτελεί το SGC4, στο οποίο η καμπύλη της πίεσης του UMR-TWU τείνει στο άπειρο για χαμηλές θερμοκρασίες. Η συμπεριφορά αυτή για το SGC4 πιθανότατα οφείλεται σε εμφάνιση στερεής φάσης σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες, και σχετίζεται με την περιεκτικότητα του αερίου σε φεναθρένιο, μια αρωματική ένωση με 14 άτομα άνθρακα στην αλυσίδα της.

Για θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στο $cricoP$, το UMR-TWU δίνει γενικά χειρότερα αποτελέσματα για την πίεση σε συστήματα που με μικρή περιεκτικότητα σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Χαρακτηριστικά είναι τα διαγράμματα των SGC1 και SGC3 στα Διαγράμματα 47 και 48 αντίστοιχα. Για το SGC1, το οποίο περιλαμβάνει πολύ μικρή ποσότητα κανονικού εικοσιτετρανίου, το UMR-TWU δίνει χειρότερα αποτελέσματα για την πίεση σε θερμοκρασίες μέχρι και τους 300K, ωστόσο σε μεγαλύτερη θερμοκρασία πραγματοποιεί την καλύτερη πρόρρηση και υπολογίζει με μεγάλη ακρίβεια την πίεση στο $cricoP$. Στο SGC3, στο οποίο η βαρύτερη ένωση είναι το ναφθαλένιο, και πάλι σε πολύ μικρή ποσότητα. Όσον αφορά την περιοχή κοντά στο $cricoT$, τα μοντέλα εμφανίζουν πανομοιότυπη συμπεριφορά, με το UMR-PRU να δείχνει μια τάση μετατόπισης της καμπύλης προς τα μέσα στα περισσότερα αέρια σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα.

Με βάση όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, φαίνεται πως το UMR-TWU είναι το καλύτερο από τα τρία μοντέλα στην πρόρρηση της πίεσης ισορροπίας στην πλειονότητα των

συστημάτων SGC. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται κυρίως στην διαφορετική περιγραφή του μεθανίου από έκφραση του ελκτικού όρου του Twu, μέσω της τροποποίησης που προτάθηκε στην εργασία αυτή. Ιδιαίτερα, φαίνεται πως σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες και πιέσεις, απομακρυσμένες από την κρίσιμη θερμοκρασία του μεθανίου, οι οποίες συναντώνται σε συστήματα με βαρύτερους υδρογονάνθρακες, η έκφραση του ελκτικού όρου για το υπερκρίσιμο μεθάνιο ανταποκρίνεται καλύτερα στην πρόρρηση της πίεσης ισορροπίας. Αυτό δικαιολογείται και από τα αποτελέσματα για τις τάσεις διαφυγής του καθαρού μεθανίου που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 4, τα οποία βελτιώνονταν σημαντικά με αύξηση της θερμοκρασίας. Επιπλέον, φαίνεται πως η έκφραση του ελκτικού όρου του Twu είναι καλύτερη για την πρόβλεψη των βαρύτερων υδρογονανθράκων και ιδιαίτερα των κανονικών αλκανίων, που κυρίως περιλαμβάνονται στα gas condensates. Αυτό βέβαια έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα που λάβαμε στα δυαδικά μίγματα μεθανίου-αλκανίων για τα συστήματα στα οποία πραγματοποιήθηκε προεκβολή. Συνεπώς φαίνεται πως η περιγραφή των πολυσυστατικών συστημάτων από το UMR-TWU δεν εξαρτάται μόνο από το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων των επιμέρους δυαδικών συστημάτων, αλλά παίζει σημαντικό ρόλο η γενικότερη περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς από την επιλεγμένη καταστατική εξίσωση.

Στην συνέχεια ακολουθεί αντίστοιχη ανάλυση για τα αποτελέσματα στους υπολογισμούς των liquid droplets σε SGC, προκειμένου να υπάρχει μία συνολική εικόνα για την απόδοση του μοντέλου UMR-TWU σε σχέση με το UMR-PRU και το UMR-NEW στα συστήματα gas condensates.

6.2.3.2 VPL

Το VPL αποτελεί το ποσό του υγρού όγκου που περιέχεται σε ένα μίγμα, και ορίζεται από την παρακάτω σχέση:

$$VPL \cdot 100 = \frac{V_l \cdot L}{V_l \cdot L + V_g \cdot V} \cdot 100 \quad [46]$$

Όπου

V_l, V_g οι μοριακοί όγκοι της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα,

L, V οι γραμμομοριακές ροές της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα.

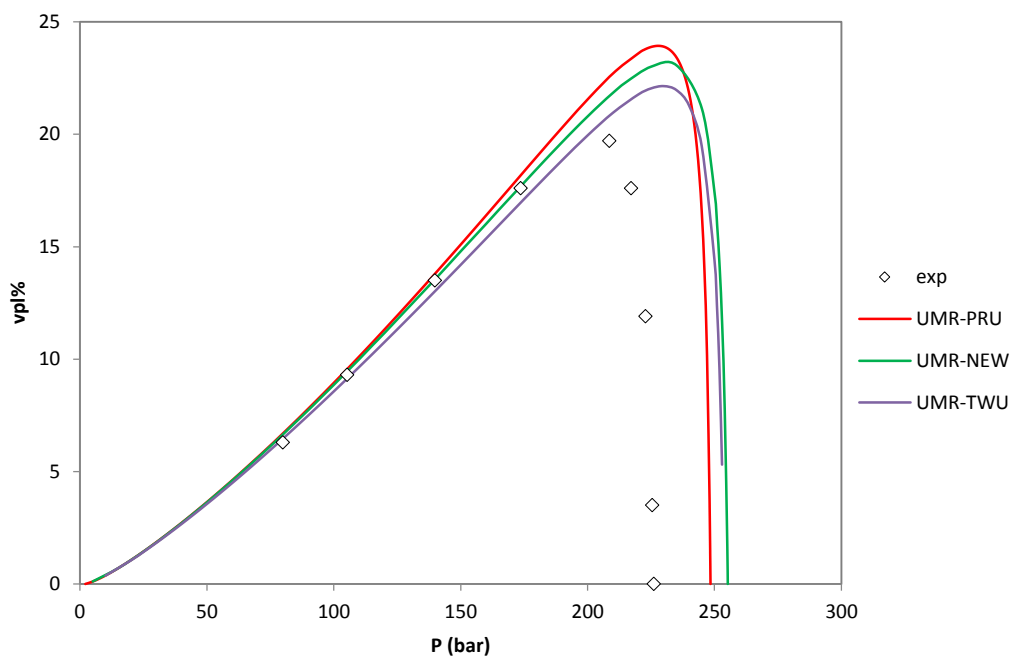
Ο υπολογισμός των liquid droplets είναι ιδιαίτερα σημαντικός στην εξόρυξη των gas condensates, όπως εξηγήθηκε στην εισαγωγή. Κατά συνέπεια, είναι αναγκαίο το μοντέλο που θα επιλεγεί να χρησιμοποιηθεί για εφαρμογές εξόρυξης σε κοιτάσματα στα οποία περιλαμβάνονται τέτοια βαριά μίγματα αερίων να μπορεί να υπολογίσει με αξιοπιστία τόσο το διάγραμμα φάσεων P-T, όσο και τα VPL σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας. Για τον υπολογισμό των VPL απαιτείται η πραγματοποίηση υπολογισμών flash για κάθε τιμή πίεσης της διφασικής περιοχής υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε να βρεθούν οι συστάσεις αέριας φάσης στις συνθήκες αυτές. Επιπλέον, απαιτείται ακριβής υπολογισμός του υγρού όγκου και του αερίου όγκου του μίγματος στην ισορροπία, ώστε να μπορεί να προβλεφθεί το ποσοστό του όγκου που καταλαμβάνει η υγρή φάση σε σχέση με τον συνολικό όγκο του αερίου.

Στον Πίνακα 34 δίνονται οι συστάσεις των αερίων στα οποία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί VPL.

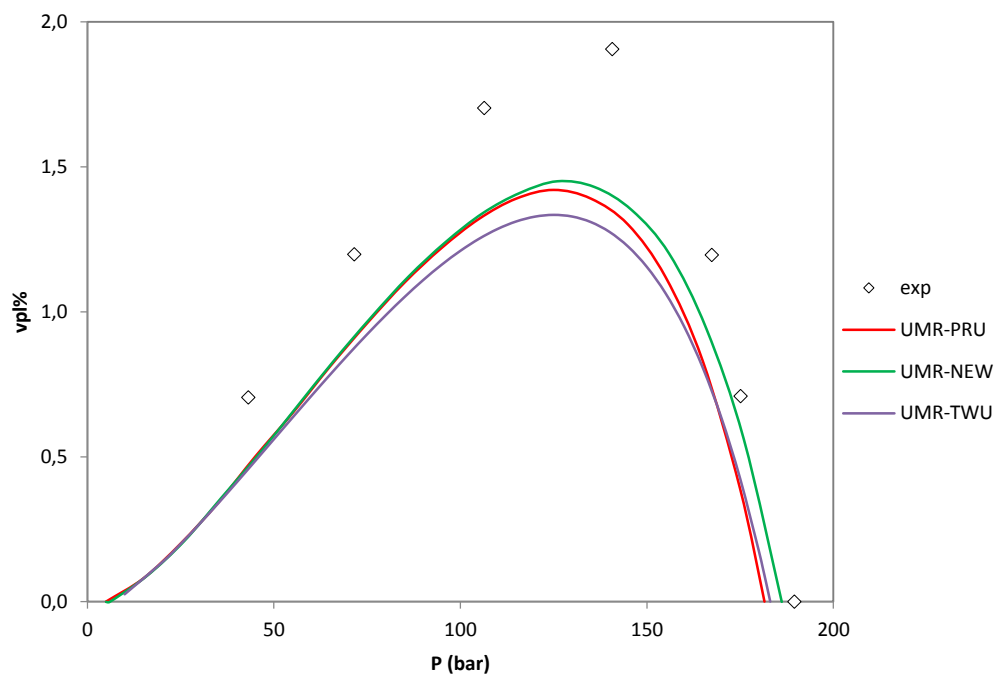
Πίνακας 34- Σύσταση των αερίων της βάσης δεδομένων στα οποία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί VPL

-	nitrogen	CO2	methane	ethane	propane	n-butane	n-pentane	n-heptane	n-octane	toluene	n-decane	n-hexadecane	n-hexatriacontane
VPL1	-	-	0.7635	0.0568	0.0295	-	0.0529	0.0373	-	0.0296	0.0304	-	-
VPL2	-	-	0.6338	0.047	0.0235	-	0.105	0.0742	-	0.0577	0.0588	-	-
VPL3	-	-	0.8511	0.0691	0.0311	-	0.0169	0.013	-	0.0094	0.0094	-	-
VPL4	-	-	0.8069	0.0602	0.0304	-	0.0356	0.0265	-	0.0202	0.0202	-	-
VPL5	-	-	0.8159	0.0595	0.0298	-	0.0339	0.0249	-	0.0187	0.0173	-	-
VPL6	-	-	0.8252	0.0545	0.0292	-	0.0204	0.0136	-	0.0463	0.0108	-	-
VPL7	-	-	0.8097	0.0566	0.0306	-	0.0457	0.033	-	-	0.0244	-	-
VPL8	0.00485	0.00214	0.81336	0.06006	0.03000	-	0.04100	0.02781	-	-	0.02078	-	-
VPL9	0.15041	0.0017	0.64375	0.04149	0.03007	-	0.03048	0.02058	-	0.06562	0.0159	-	-
VPL10	0.12744	0.15059	0.54899	0.03592	0.02583	-	0.02559	0.01732	-	0.05484	0.01348	-	-
VPL11	0.15189	0.00185	0.63876	0.04222	0.03082	-	0.03088	0.02128	-	0.06639	0.01591	-	-
VPL12	-	-	0.8232	-	0.0871	-	0.0505	-	-	-	0.0198	0.0194	-
VPL13	-	-	0.82.32	-	0.0871	-	0.0505	-	-	-	0.0198	0.0194	-
VPL14	-	-	0.8205	-	0.0895	-	0.05	-	-	-	0.0199	0.0201	-
VPL15	-	-	0.8205	-	0.0895	-	0.05	-	-	-	0.0199	0.0201	-
VPL16	-	-	0.8205	-	0.0895	-	0.05	-	-	-	0.0199	0.0201	-
VPL17	-	-	0.8205	-	0.0895	-	0.05	-	-	-	0.0199	0.0201	-
VPL18	-	-	0.756	0.113	-	0.049	-	-	0.027	0.02	-	0.023	0.012

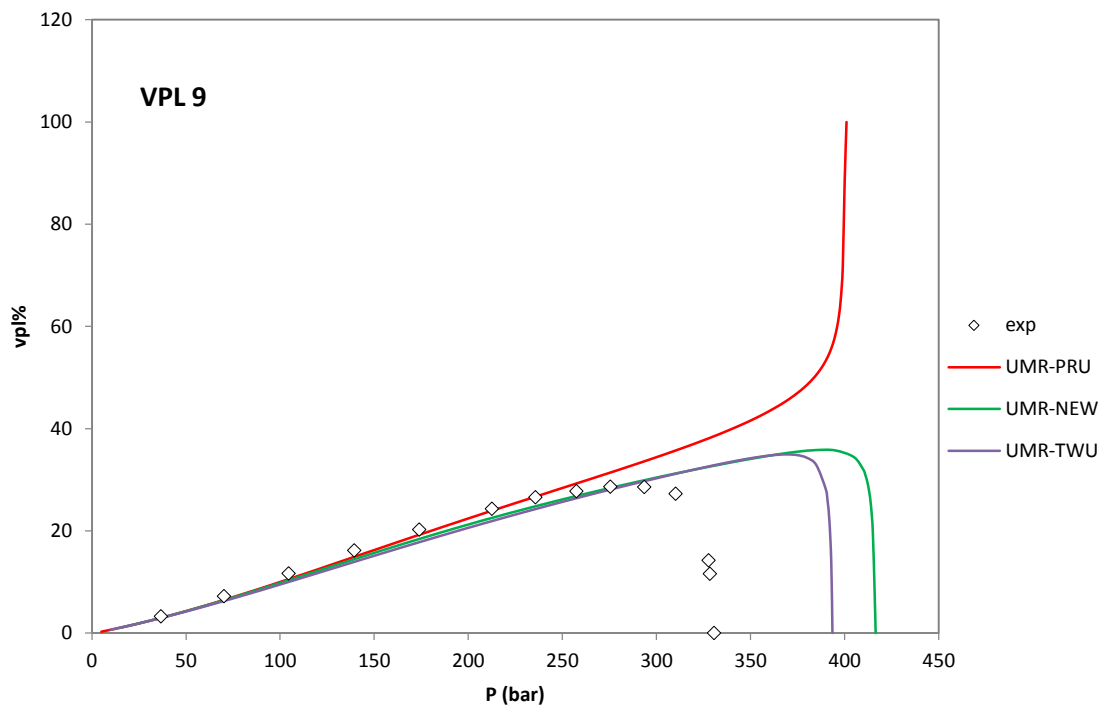
Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα μερικά χαρακτηριστικά διαγράμματα VPL προκειμένου να συζητηθούν:



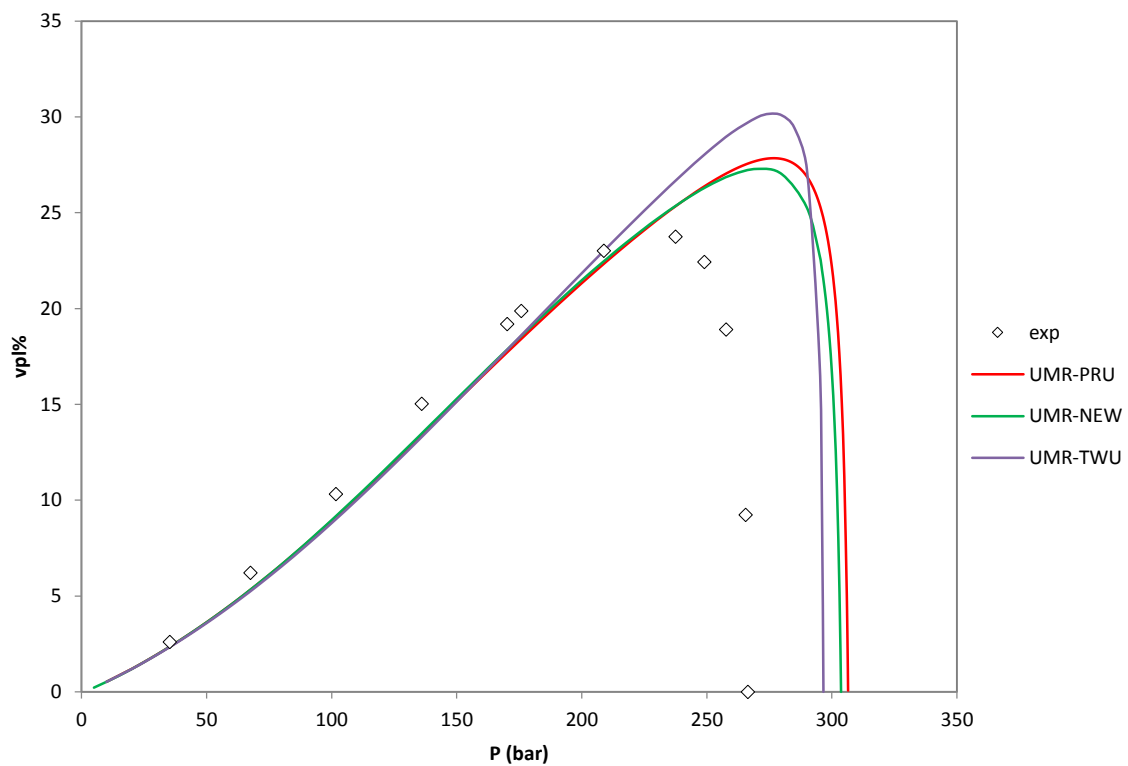
Διάγραμμα 52- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=366.48K$



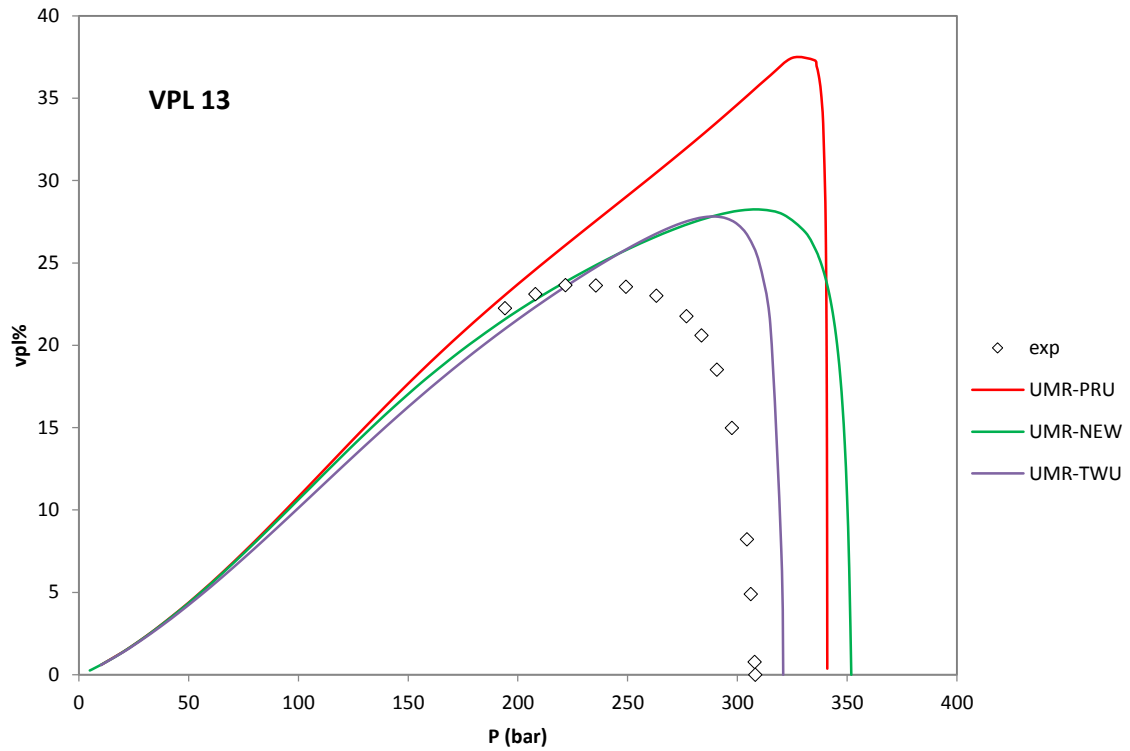
Διάγραμμα 53- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=366.48K$



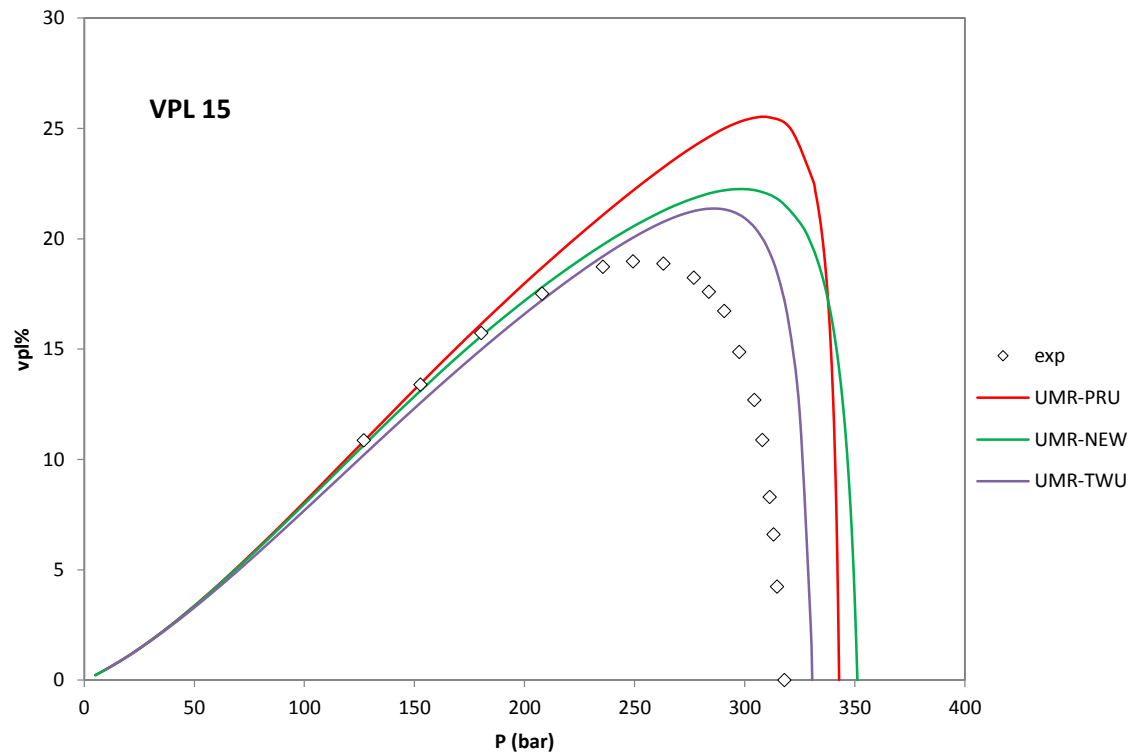
Διάγραμμα 54- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=310.93K$



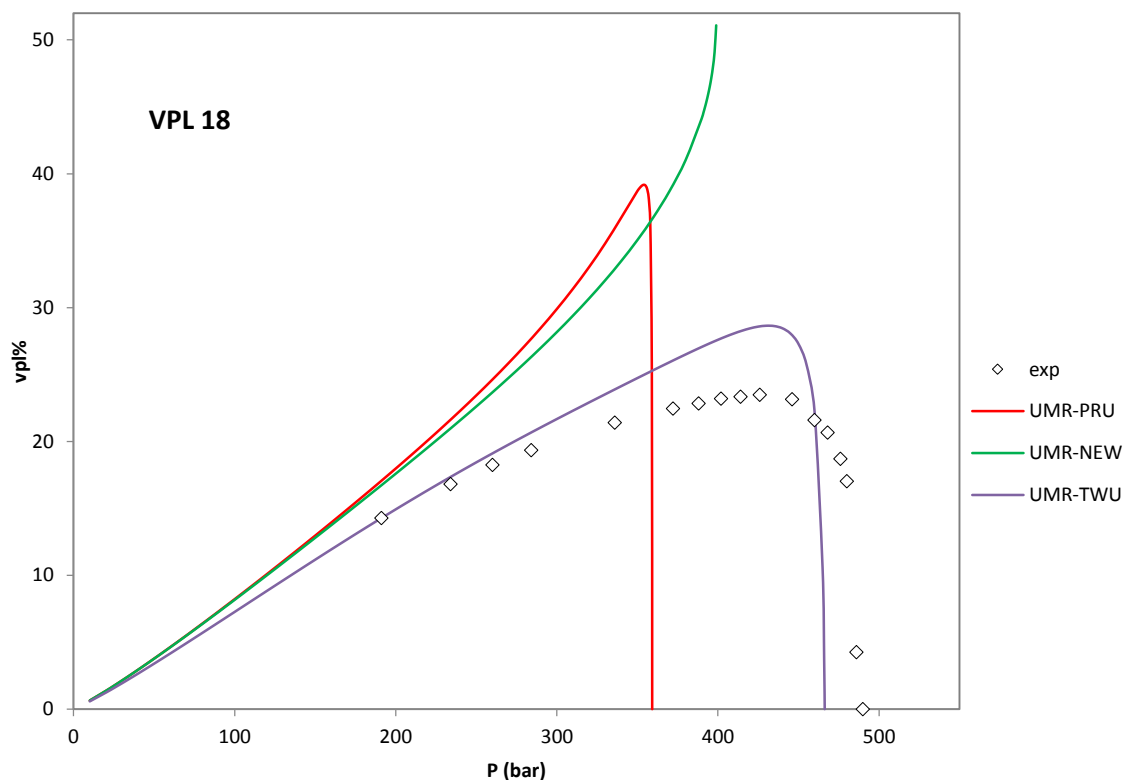
Διάγραμμα 55- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL10 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=310.93K$



Διάγραμμα 56- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL13 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=303.15K$



Διάγραμμα 57- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL15 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=333.15K$



Διάγραμμα 58- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL18 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=423.15K$

Τονίζεται ότι στα διαγράμματα VPL-P η υψηλότερη τιμή πίεσης στην οποία εμφανίζεται υγρή φάση αντιστοιχεί στο ανώτερο σημείο δρόσου της καμπύλης ισορροπίας P-T του αερίου στην θερμοκρασία που εξετάζεται. Στην περίπτωση των gas condensates, το μίγμα εμφανίζει ποσοστό υγρής φάσης σε κάθε τιμή της πίεσης χαμηλότερη του ανώτερου σημείου δρόσου, δηλαδή πρακτικά δεν παρατηρείται κατώτερο σημείο δρόσου στην καμπύλη P-T. Το μέγιστο ποσοστό υδροποίησης εμφανίζεται σε μία ενδιάμεση τιμή της πίεσης, όπως περιγράφηκε και στο θεωρητικό μέρος για τα διαγράμματα φάσεων πετρελαϊκών ρευστών.

Τα διαγράμματα για τα VPL1 και VPL3 παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 52 και 53 αντίστοιχα. Σημειώνεται πως για τα δύο αυτά αέρια περιλαμβάνουν τα ίδια συστατικά, με το βαρύτερο να είναι το κανονικό δεκάνιο, σε διαφορετικές όμως συστάσεις, με το VPL1 να έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε βαρύτερες ενώσεις και μικρότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο. Για τα συστήματα αυτά, το μοντέλο UMR-TWU εμφανίζει μεγαλύτερο σφάλμα στον υπολογισμό των VPL από το UMR-PRU και το UMR-NEW στις χαμηλές πιέσεις. Καθώς, ωστόσο, η πίεση πλησιάζει την τιμή εκείνη όπου η παρουσία υγρής φάσης μεγιστοποιείται, το μοντέλο UMR-TWU δίνει καλύτερα αποτελέσματα από άλλα δύο μοντέλα στην περίπτωση του VPL1, ενώ κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στην περίπτωση του VPL3. Η διαφορετική συμπεριφορά του UMR-TWU στα δύο αέρια αποδίδεται στην χαμηλή σύσταση του VPL3 σε υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους σε σχέση με το VPL1, κάτι που αντικατοπτρίζεται και από τις τιμές του ποσοστού υγρής φάσης στο κάθε αέριο. Σε μεγαλύτερες πιέσεις όλα τα μοντέλα παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά για τα VPL1 και VPL3, με το UMR-PRU να δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από τα άλλα δύο μοντέλα.

Παρόμοια συμπεριφορά εμφανίζεται και για τα VPL9 και VPL10, που παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 54 και 55 αντίστοιχα. Στην περίπτωση αυτή οι συστάσεις των αερίων σε μεθάνιο είναι χαμηλότερες, ενώ περιλαμβάνουν και τα υπερκρίσιμα αέρια N₂ και CO₂. Για τα αέρια αυτά το UMR-TWU δίνει καλύτερα αποτελέσματα καθώς προσεγγίζεται η τιμή της πίεσης σημείου δρόσου σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα, με τις διαφορές να μην είναι ιδιαίτερα σημαντικές.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά των μοντέλων στα VPL13, VPL15 και VPL18, τα διαγράμματα των οποίων παρουσιάζονται στις Εικόνες 56 έως 58. Στην περίπτωση των VPL13 και VPL15 το βαρύτερο συστατικό είναι το δεκαεξάνιο, με το VPL15 να έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα δεκαεξανίου από το VPL13. Στα αέρια αυτά το UMR-TWU εμφανίζει σαφώς καλύτερη συμπεριφορά τόσο από το UMR-PRU όσο και από το UMR-NEW, ιδιαίτερα σε μεσαίες προς μεγάλες πιέσεις, ενώ ακόμα και σε χαμηλότερες πιέσεις που το UMR-TWU υστερεί οι διαφορές με τα άλλα δύο μοντέλα δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Τέλος, από το Διάγραμμα 58 για το VPL18, το οποίο εμπεριέχει στην σύστασή του και τριανταεξάνιο, το UMR-TWU δίνει μακράν τα καλύτερα αποτελέσματα σε όλο το εύρος πιέσεων, με το UMR-PRU και το UMR-NEW να αποτυγχάνουν στον υπολογισμό των VPL για αυτό το ιδιαίτερα ασύμμετρο σύστημα.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το μοντέλο UMR-TWU αποτελεί το καλύτερο μοντέλο πρόρρησης των VPL σε gas condensates, ιδιαίτερα όταν η περιεκτικότητα σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες είναι σημαντική, ειδικά για πολύ ασύμμετρα συστήματα, όπου οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες ξεπερνούν κατά πολύ τα 20 άτομα άνθρακα. Σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα για τα διαγράμματα φάσης των SGC, προκύπτει ότι με βάση τα συστήματα που εξετάστηκαν το UMR-TWU είναι το κατάλληλο μοντέλο για υπολογισμούς σε κοιτάσματα που περιλαμβάνουν σημαντικές ποσότητες βαρύτερων συστατικών, όπως είναι τα κοιτάσματα των gas condensates.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε το μοντέλο UMR-TWU, ένα μοντέλο τύπου EoS- G^E με βάση την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με χρήση της έκφρασης του ελκτικού όρου του Twu, και με εφαρμογή του κανόνα ανάμειξης UMR. Η ανάπτυξη του μοντέλου UMR-TWU βασίστηκε στην μελέτη της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού σε τρία στάδια: μελέτη καθαρών συστατικών, εξαγωγή δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης και μελέτη δυαδικών συστημάτων, και τέλος πρόρρηση σε πολυσυστατικά μίγματα υδρογονάνθρακων. Σε κάθε στάδιο της μελέτης πραγματοποιήθηκε σύγκριση του υπό ανάπτυξη μοντέλου με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-NEW, τα οποία αναπτύχθηκαν στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π.

Σε ό,τι αφορά τα καθαρά συστατικά, μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές καταστατικές εξισώσεις, η κλασσική PR, η PR-MC και η PR-Twu. Η σύγκριση μεταξύ των καταστατικών εξισώσεων έγινε ως προς την πρόρρηση των τάσεων ατμών και των υγρών όγκων για υδρογονάνθρακες μέχρι και 36 άτομα άνθρακα.

Στις τάσεις ατμών, φάνηκε πως η PR-Twu συνολικά δίνει πολύ αξιόπιστα αποτελέσματα, με το μέσο σφάλμα στην τάση ατμών να είναι ίσο με αυτό της PR-MC, και τρεις φορές μικρότερο από το αντίστοιχο της κλασσικής PR. Η διαφορά με την κλασσική PR είναι ιδιαίτερα έντονη στην περιγραφή των διακλαδισμένων αλκανίων και, κυρίως, σε κανονικά αλκάνια με μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα τους, όπου φάνηκε η δυνατότητα καλής προεκβολής των αποτελεσμάτων της PR-Twu σε συστατικά με μεγάλους ακκεντρικούς παράγοντες. Η συμπεριφορά αυτή, σε συνδυασμό με την έλλειψη σταθερών παραμέτρων για την έκφραση Mathias-Coreman σε υδρογονάνθρακες μεγάλου μοριακού βάρους, οδηγεί στο συμπέρασμα πως η PR-Twu αποτελεί ένα πολύ ισχυρό εργαλείο πρόρρησης της τάσης ατμών σε υδρογονάνθρακες που περιλαμβάνονται σε πετρελαϊκά ρευστά.

Όσον αφορά τους υγρούς όγκους, παρόμοια αποτελέσματα ελήφθησαν και με τις τρεις καταστατικές εξισώσεις. Προκύπτει, λοιπόν, πως η μορφή της έκφρασης της θερμοκρασιακής εξάρτησης του ελκτικού όρου δεν επηρεάζει σχεδόν καθόλου τον υπολογισμό, κάτι που επιβεβαιώνεται από την θεωρία, ότι δηλαδή ο όγκος επηρεάζεται από τον απωστικό όρο της καταστατικής.

Για την καταστατική εξίσωση PR-Twu πραγματοποιήθηκε εξαγωγή νέων παραμέτρων για το μεθάνιο στην υπερκρίσιμη περιοχή, με χρήση πειραματικών δεδομένων τάσεων διαφυγής. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών τάσεων διαφυγής και όγκων σε θερμοκρασίες μεγαλύτερης της κρίσιμης προκύπτει πως η μέθοδος αυτή μπορεί να βελτιώσει αισθητά την περιγραφή της συμπεριφοράς του μεθανίου στην υπερκρίσιμη περιοχή.

Στα δυαδικά συστήματα, υπολογίστηκαν οι ενεργειακές δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης της UNIFAC για τις ομάδες αερίων σε σχέση με τους παραφινικούς, ναφθενικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Με βάση αυτές πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε δυαδικά συστήματα αερίου-υδρογονάνθρακα, και συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα των μοντέλων UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU σε κάθε περίπτωση. Όσον αφορά τα αποτελέσματα για τα συστήματα εκείνα, από τα οποία προέκυψαν οι παράμετροι, τα τρία μοντέλα παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά. Φάνηκε λοιπόν πως για τα συγκεκριμένα συστήματα τα σφάλματα είναι ευαίσθητα κυρίως στην μορφή των

παραμέτρων και όχι τόσο στην μορφή της θερμοκρασιακής εξάρτησης για τον ελκτικό όρο της καταστατικής εξίσωσης. Σε συστήματα με συστατικά μεγαλύτερου μοριακού βάρους, όπου πραγματοποιήθηκε προεκβολή, το UMR-TWU έδινε σε πολλές περιπτώσεις χειρότερα αποτελέσματα από το UMR-PRU και το UMR-NEW. Ωστόσο, τα αποτελέσματα αυτά δεν είναι ιδιαίτερα αντιπροσωπευτικά, καθώς για κανένα σύστημα δεν υπήρχαν δεδομένα για τις συστάσεις σημείων δρόσου για τα δυαδικά μίγματα όπου έγινε η προεκβολή. Άρα τα αποτελέσματα αυτά δεν σχετίζονται απαραίτητα με την καλή ή κακή πρόρρηση των σημείων δρόσου σε πολυσυστατικά συστήματα.

Η ανάπτυξη του UMR-TWU ολοκληρώθηκε με την εφαρμογή του σε πολυσυστατικά συστήματα, και την σύγκρισή του με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-NEW. Τα τρία μοντέλα εξετάστηκαν ως προς την πρόρρηση των σημείων δρόσου σε SNG, RG και SGC. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί VPL σε επιλεγμένα συστήματα SGC και για τα τρία μοντέλα.

Σε ό,τι αφορά τα SNG, η πρόβλεψη των σημείων δρόσου από το μοντέλο UMR-TWU διαφέρει από εκείνη των μοντέλων UMR-PRU και UMR-NEW. Χαρακτηριστική είναι η τάση που παρουσιάζει το UMR-TWU να υπερεκτιμά την τιμή της πίεσης στο σημείο cricondenbar σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα, συμπεριφορά που εκδηλώνεται στην πλειοψηφία των SNG. Βασική αιτία για το φαινόμενο αυτό αποτελεί η χρήση των καινούργιων παραμέτρων L,M,N για την έκφραση του ελκτικού όρου του Twu για το μεθάνιο που υπολογίστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Η εφαρμογή των νέων σταθερών αυτών βελτιώνει σημαντικά την ποιότητα των υπολογισμών για το μεθάνιο ιδιαίτερα κοντά στο σημείο cricondenbar, κάτι που ωστόσο δεν μεταφράζεται αυτόματα σε καλύτερη πρόρρηση των μιγμάτων. Ιδιαίτερα σε συστήματα όπου υφίσταται μικρή ασυμμετρία μεταξύ των συστατικών, η πρόρρηση των σημείων δρόσου από το UMR-TWU ήταν σε πολλές περιπτώσεις χειρότερη από εκείνη για το UMR-PRU και το UMR-NEW, ενώ σημαντικές αποκλίσεις παρατηρήθηκαν στην πρόρρηση του σημείου cricondentherm. Για συστήματα με μεγαλύτερες ασυμμετρίες, ωστόσο, η συμπεριφορά αυτή εξαλείφεται, οπότε το μοντέλο UMR-TWU δίνει παρόμοια αποτελέσματα για το cricondentherm με το UMR-PRU και το UMR-NEW, δίνοντας παράλληλα καλύτερη πρόρρηση για το σημείο cricondenbar από όλα τα μοντέλα.

Στην περίπτωση των RG, τα αποτελέσματα έδειξαν πως το UMR-TWU είναι το καλύτερο από τα τρία μοντέλα για την εφαρμογή στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για τα συστήματα αυτά, κάτι που φάνηκε στην πλειονότητα των αερίων που εξετάστηκαν. Σε αυτή την περίπτωση, η ποιότητα των αποτελεσμάτων για το μεθάνιο με την νέα έκφραση του ελκτικού όρου του Twu για το μεθάνιο παίζει τον καθοριστικότερο ρόλο, ιδιαίτερα στην πρόρρηση του σημείου cricondenbar. Επιπλέον, η σημαντική παρουσία αρωματικών ενώσεων και, κυρίως, διακλαδισμένων αλκανίων, στα οποία η καταστατική εξίσωση PR-Twu δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τις PR-MC και PR, βοηθά στην βελτίωση των αποτελεσμάτων στο μοντέλο UMR-TWU. Κρίνεται, ωστόσο, αναγκαία η διερεύνηση την συμπεριφοράς των τριών μοντέλων σε μεγαλύτερο εύρος πραγματικών συστημάτων, και ιδιαίτερα σε συστήματα στα οποία να διατίθενται πειραματικά δεδομένα σε όλο το εύρος της καμπύλης δρόσου, προκειμένου να επιβεβαιωθεί η ανωτερότητα του UMR-TWU σε σχέση με το UMR-PRU και το UMR-NEW στον υπολογισμό των σημείων δρόσου, και ιδιαίτερα του σημείου cricondenbar, για τα συστήματα αυτά.

Σχετικά με την πρόρρηση των σημείων δρόσου για τα SGC, από τα αποτελέσματα προκύπτει πως το UMR-TWU αποτελεί το καλύτερο εργαλείο για την πρόρρηση των

σημείων δρόσου σε μεγάλες πιέσεις και σε μίγματα υδρογονανθράκων με συστατικά μεγάλου μοριακού βάρους. Στα συστήματα αυτά κομβικό ρόλο παίζει η καλή πρόρρηση των ιδιοτήτων των αλκανίων μεγάλων αριθμών ατόμων άνθρακα με χρήση της έκφρασης του ελκτικού όρου της PR-Twu, σε συνδυασμό με την εφαρμογή της υπερκρίσιμης έκφρασης της Twu για το μεθάνιο. Ιδιαίτερα σε συστήματα με μεγάλη ασυμμετρία μεγέθους μεταξύ των μορίων των συστατικών, το UMR-TWU κάνει σαφώς την καλύτερη πρόρρηση των σημείων δρόσου από τα τρία μοντέλα.

Τέλος, οι υπολογισμοί των VPL στα επιλεγμένα συστήματα παρουσίασαν σημαντική ευαισθησία στην τιμή της πίεσης. Σε χαμηλές πιέσεις το μοντέλο UMR-TWU παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα από τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-NEW στον υπολογισμό του ποσοστού του υγρού όγκου του μίγματος. Εντούτοις, σε μεσαίες και μεγάλες πιέσεις, δηλαδή καθώς η τιμή της πίεσης πλησιάζει κοντά στο $cricondenbar$, τα αποτελέσματα του UMR-TWU βελτιώνονταν αισθητά σε σχέση με τις χαμηλές πιέσεις και ήταν ανώτερα των άλλων δύο μοντέλων. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην διαφορά σύστασης της υγρής φάσης σε υψηλότερες πιέσεις, όπου πραγματοποιείται υγροποίηση συστατικών μεγάλου μοριακού βάρους, τα οποία όπως έχει φανεί περιγράφονται καλύτερα από το UMR-TWU. Σημαντική ήταν, επίσης, η βελτίωση της πρόρρησης των liquid droplets από το UMR-TWU καθώς μετακινούμαστε σε συστήματα με μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε υψηλού μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες. Χαρακτηριστικά είναι τα διαγράμματα για τα πιο ασύμμετρα συστήματα που περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες με πάνω από 30 άτομα άνθρακα, το UMR-TWU εμφανίζεται ως το καλύτερο μοντέλο, με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-NEW να αποτυγχάνουν στην ακριβή πρόρρηση του VPL.

Συμπερασματικά, το μοντέλο UMR-TWU που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της εργασίας αυτής αποτελεί ένα ισχυρό εργαλείο πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων φυσικών αερίων και πετρελαϊκών ρευστών. Τα αποτελέσματα που λαμβάνονται για τα σημεία δρόσου και για τα liquid droplets, ιδιαίτερα για εφαρμογή σε υψηλές πιέσεις και σε συστήματα με μεγάλες ασυμμετρίες μεταξύ των συστατικών τους, είναι ανώτερα από εκείνα των μοντέλων UMR-PRU και UMR-NEW. Συνεπώς, το UMR-TWU αποτελεί μία βελτιωμένη εκδοχή των προηγούμενων μοντέλων UMR, με μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής σε πολυσυστατικά μίγματα υδρογονανθράκων, και ιδιαίτερα σε βαρύτερα πετρελαϊκά ρευστά.

8. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Με βάση την παραπάνω μελέτη, γίνεται αντιληπτό τα μοντέλα EoS-G^F, και ιδιαίτερα εκείνα που συνδυάζουν καταστατικές εξισώσεις με την UNIFAC όπως τα μοντέλα UMR, έχουν μεγάλες προοπτικές εφαρμογής στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Για τον λόγο αυτό, αξίζει να διερευνηθούν πιθανοί τρόποι βελτίωσης και διεύρυνσης της εφαρμοσιμότητας των μοντέλων αυτών, ώστε να μπορούν να ανταποκριθούν σε όσο το δυνατόν περισσότερες εφαρμογές τεχνολογικού ενδιαφέροντος για το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο.

Όσον αφορά το μοντέλο UMR-TWU, που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία, η δυνατότητα εφαρμογής του μοντέλου σε μεγαλύτερο εύρος πραγματικών συστημάτων, είναι εμφανής, και είναι κάτι που πρέπει να διερευνηθεί. Η χρήση του μοντέλου UMR-TWU για υπολογισμούς σε μεγαλύτερη ποικιλία πραγματικών φυσικών αερίων, και ιδιαίτερα σε πραγματικά gas condensates θα είχε μεγάλο ενδιαφέρον, ώστε να γίνουν πιο ξεκάθαρα τα όρια εφαρμογής του μοντέλου. Για τον σκοπό αυτό, απαιτείται να ενταχθούν στο μοντέλο UMR-TWU επιπλέον παράμετροι, που αφορούν συστατικά που απαντώνται πολύ συχνά σε πραγματικά συστήματα, όπως το H₂S, το νερό, ενώσεις όπως αλκοόλες και γλυκόλες οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην βιομηχανία για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα φυσικά αέρια στους αγωγούς, καθώς και ο υδράργυρος, η διαχείριση του οποίου αποτελεί ένα από τα βασικά ζητήματα στην επεξεργασία τόσο των φυσικών αερίων όσο και των gas condensates. Ιδιαίτερα για τα πραγματικά gas condensates, είναι ιδιαίτερα σημαντική η εφαρμογή μιας κατάλληλα διαμορφωμένης μεθόδου χαρακτηρισμού, καθώς τα συστήματα αυτά περιλαμβάνουν μεγάλη ποικιλία συστατικών μεγάλου μοριακού βάρους τα οποία δυσχαιρένουν σημαντικά τον ορθό χαρακτηρισμό των συγκεκριμένων μιγμάτων.

Όσον αφορά πιθανές τροποποιήσεις του μοντέλου UMR, ιδιαίτερα ενδιαφέροντα προοπτική φάνηκε να δίνει η χρήση ειδικών παραμέτρων της καταστατικής εξίσωσης στην υπερκρίσιμη περιοχή, πρωτίστως για το μεθάνιο αλλά και δευτερευόντως για τα υπόλοιπα υπερκρίσιμα αέρια που περιλαμβάνονται σε πετρελαϊκά ρευστά. Ιδιαίτερα το N₂ αποτελεί ένα αέριο το οποίο βρίσκεται σχεδόν πάντα σε υπερκρίσιμη κατάσταση όταν συναντάται σε μίγματα πετρελαϊκών ρευστών, και το οποίο πολλές φορές συναντάται σε αυτά σε σημαντική σύσταση. Επιπλέον, ενδιαφέρον θα είχε η προέκταση της μεθοδολογίας αυτής και στις υπόλοιπες εκφράσεις της θερμοκρασιακής εξάρτησης του ελκτικού όρου, πέρα από την Twu. Αξίζει, ακόμη, να γίνει διερεύνηση της εφαρμογής αξιόλογων γενικευμένων εκφράσεων, όπως η γενικευμένη έκφραση mathias-corpeman που παρουσιάστηκε στο θεωρητικό μέρος, οι οποία επίσης περιλαμβάνει και ξεχωριστές παραμέτρους για υπερκρίσιμες συνθήκες.

Ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα εφαρμογής των μοντέλων UMR, αποτελεί η έλλειψη πειραματικών δεδομένων ισορροπίας δυαδικών μιγμάτων για πολύ ασύμμετρα συστήματα, δηλαδή για περιπτώσεις όπου απαιτούνται δεδομένα για υδρογονάνθρακες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας. Παρότι η UNIFAC μπορεί να περιγράψει σε ικανοποιητικό βαθμό την συμπεριφορά των μιγμάτων υδρογονανθράκων με κατάλληλες δυαδικές ενεργειακές παραμέτρους, απαιτεί την πραγματοποίηση συσχετίσεων με βάση πειραματικά δεδομένα, κάτι που δημιουργεί πρόβλημα στην προεκβολή σε βαρύτερα συστήματα. Μία πιθανή λύση στο πρόβλημα αποτελεί η απόπειρα υπολογισμού των ενεργειακών παραμέτρων αλληλεπίδρασης, με εφαρμογή μεθόδων υπολογιστικής χημείας. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται απόπειρες για την σύνδεση των παραμέτρων αυτών με μεγέθη όπως η ελεύθερη ενέργεια διαλυτοποίησης σε ένα δυαδικό μίγμα, η οποία μπορεί να υπολογιστεί

για ένα δυαδικό μίγμα με εφαρμογή μεθόδων προσομοίωσης όπως Monte Carlo, μεθόδους μοριακής δυναμικής και μεθόδους πρώτων αρχών (ab initio), που βασίζονται στην κβαντομηχανική. Τέτοιες μέθοδοι υπολογισμού των παραμέτρων θα μπορούσαν να διευρύνουν τεχνητά την βάση δεδομένων από την οποία προκύπτουν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης, και να αποτελέσουν μία χρήσιμη μέθοδο υπολογισμού των παραμέτρων σε περιπτώσεις που τα πειραματικά δεδομένα είναι ελλιπή, κάνοντας πάντα χρήση της απλής και εύχρηστης μορφής των μοντέλων UMR. [da Silva, 2002]

9. ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

ΣΥΜΒΟΛΑ

α : θερμοκρασιακά εξαρτημένη παράμετρος του ελκτικού όρου της κυβικής καταστατικής εξίσωσης

α_c : ελκτική παράμετρος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης

b : απωστική παράμετρος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης

c : διορθωτικός παράγοντας όγκου

c_1, c_2, c_3 : σταθερές παράμετροι της έκφρασης ελκτικού όρου Mathias-Copeman

f : τάση διαφυγής καθαρού συστατικού

G^E : περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

L, M, N : σταθερές παράμετροι της έκφρασης ελκτικού όρου Twu

P : απόλυτη πίεση

P_c : κρίσιμη πίεση

P_r : ανηγμένη πίεση ως προς κρίσιμη πίεση

R : παγκόσμια σταθερά των αερίων

T : απόλυτη θερμοκρασία

T_c : κρίσιμη θερμοκρασία

T_r : ανηγμένη θερμοκρασία ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία

V : γραμμομοριακός όγκος

x : γραμμομοριακό κλάσμα υγρής φάσης

y : γραμμομοριακό κλάσμα αέριας φάσης

z : συντελεστής συμπιεστότητας καθαρού συστατικού

z_c : κρίσιμος συντελεστής συμπιεστότητας καθαρού συστατικού

ϕ : συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης καθαρού συστατικού

ω : ακκεντρικός παράγοντας

ΔΕΙΚΤΕΣ- ΕΚΘΕΤΕΣ

calc: υπολογισμένη τιμή

exp: πειραματική τιμή

i, j: συστατικό σε μίγμα

l: υγρή φάση

m, n: χαρακτηριστικής ομάδος σε ένα συστατικό

i, j: δείκτης συστατικού σε μίγμα

v: αέρια φάση

ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

AADP: απόλυτο μέσο σφάλμα πίεσης

AADT: απόλυτο μέσο σφάλμα θερμοκρασίας

AADV_i: απόλυτο μέσο σφάλμα όγκου

cricoP: πίεση στο σημείο Cricondenbar

cricoT: θερμοκρασία στο σημείο Cricondentherm

EoS: καταστατική εξίσωση (Equation of State)

EoS-G^E: καταστατική εξίσωση σε συνδυασμό με ένα μοντέλου συντελεστή ενεργότητας για τους κανόνες ανάμειξης

NP: αριθμός πειραματικών σημείων

NP-P: αριθμός πειραματικών σημείων πίεσης

NP-γ: αριθμός πειραματικών σημείων γραμμομοριακής σύστασης αέριας φάσης

PR: η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

PR-MC: η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με την θερμοκρασιακή έκφραση του ελκτικού όρου Mathias-Copeman

PR-Twu: η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με την θερμοκρασιακή έκφραση του ελκτικού όρου Twu

PR-Twu-fuga: η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με την θερμοκρασιακή έκφραση του ελκτικού όρου Twu τροποποιημένου για το μεθάνιο σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες ($T_r > 1$)

RG: πραγματικά φυσικά αέρια

SNG: συνθετικά φυσικά αέρια

SGC: συνθετικά gas condensates

VPL: ποσοστό υγρού όγκου ως προς τον συνολικό όγκο μίγματος (Volume Percent Liquid)

UMR: ο κανόνας ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rule)

UMR-NEW: η καταστατική εξίσωση PR με την έκφραση του ελκτικού όρου Mathias-Coreman, σε συνδυασμό με τον κανόνα ανάμειξης UMR

UMR-PRU: η κλασσική καταστατική εξίσωση PR, σε συνδυασμό με τον κανόνα ανάμειξης UMR

UMR-TWU: η καταστατική εξίσωση PR με την έκφραση του ελκτικού όρου Twu, σε συνδυασμό με τον κανόνα ανάμειξης UMR

ΔP : απόλυτη διαφορά πειραματικής και υπολογισμένης πίεσης

ΔT : απόλυτη διαφορά πειραματικής και υπολογισμένης θερμοκρασίας

Δy : απόλυτη διαφορά πειραματικής και υπολογισμένης σύστασης αέριας φάσης

10. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1- Τυπικό διάγραμμα φάσης φυσικού αερίου, (K.S. Pedersen and P.L. Christensen,2006)	4
Εικόνα 2- Παλινδρομική συμπύκνωση σε μίγματα υδρογονανθράκων, [Rojey, 1997]	5
Εικόνα 3- Εξάρτηση της συνάρτησης του ελκτικού όρου $a(T)$ του T_{wu} από το ω για διάφορες τιμές της ανηγμένης θερμοκρασίας T_r , [Twu et al.,1994]	12

11. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1- Τιμές των παραμέτρων L,M,N που χρησιμοποιούνται για τη γενικευμένη έκφραση του ελκτικού όρου α(T), όπως προτάθηκε από τον Twu για την υποκρίσιμη και την υπερκρίσιμη περιοχή, (Twu et al.,1994).....	12
Πίνακας 2- Τιμές των παραμέτρων L,M,N που χρησιμοποιούνται για τη γενικευμένη έκφραση του ελκτικού όρου α(T), όπως προτάθηκε από τον Gmehling, [Ahlers and Gmehling, 2002]. Για την υπερκρίσιμη περιοχή διατηρήθηκαν οι L,M,N που προτάθηκαν από τον Twu,[Twu et al., 1994]......	13
Πίνακας 3- Εύρη θερμοκρασίας πειραματικών σημείων και TC, PC, ω για καθαρά συστατικά-υδρογονάνθρακες.....	22
Πίνακας 4- Σταθερές Mathias-Coreman για τα καθαρά συστατικά.....	23
Πίνακας 5- Σφάλματα στην πρόρρηση τάσεων ατμών με την PR-EoS.....	24
Πίνακας 6- Υπολογισμοί υγρών όγκων με την PR-EoS.....	25
Πίνακας 7- Υπολογισμοί υγρών όγκων με την VTPR-EoS.....	26
Πίνακας 8- Σταθερές L,M,N του ελκτικού όρου Twu για το μεθάνιο σε $T_r > 1$	35
Πίνακας 9- Μέσο σχετικό σφάλμα τάσεων ατμών, υγρών όγκων κα τάσεων.....	36
Πίνακας 10- Μέσα σφάλματα πίεσης ισορροπίας και σύστασης αέριας φάσης για τα μοντέλα UMR-TWU,UMR-NEW και UMR-PRU σε συστήματα μεθανίου-αλκανίου.....	43
Πίνακας 11- Μέσα σφάλματα πίεσης ισορροπίας και σύστασης αέριας φάσης για τα μοντέλα UMR-TWU,UMR-NEW και UMR-PRU – προεκβολή σε αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους.....	43
Πίνακας 12- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αιθανίου-αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	47
Πίνακας 13- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αιθανίου-αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU- προεκβολή.....	47
Πίνακας 14- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα CO ₂ -αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	52
Πίνακας 15- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα CO ₂ -αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU-προεκβολή.....	53
Πίνακας 16- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα N ₂ -αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	56
Πίνακας 17- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα N ₂ -αλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU-προεκβολή.....	56
Πίνακας 18- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα μεθανίου-αρωματικού με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	58
Πίνακας 19- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αιθανίου-αρωματικού με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	62
Πίνακας 20- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα CO ₂ -αρωματικού με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	64
Πίνακας 21- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα N ₂ -αρωματικού με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	66
Πίνακας 22- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα μεθανίου-κυκλοαλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	68
Πίνακας 23- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αιθανίου-κυκλοαλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	68
Πίνακας 24- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα CO ₂ -κυκλοαλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.....	70

Πίνακας 25- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα N2 - κυκλοαλκανίου με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU	70
Πίνακας 26- Μέσα σφάλματα πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για συστήματα αερίου-αερίου με τα μοντέλα UMR-NEW και UMR-TWU	72
Πίνακας 27- Συνολικός πίνακας παραμέτρων αλληλεπίδρασης των ομάδων αερίων για το μοντέλο UMR-TWU	73
Πίνακας 28- Πίνακας συστάσεων των SNGs που περιλαμβάνονται στην βάση δεδομένων .	75
Πίνακας 29- Πίνακας μέσων σφαλμάτων για τα συστήματα SNG.....	76
Πίνακας 30- Πίνακας συστάσεων των RGs που περιλαμβάνονται στην βάση δεδομένων ...	84
Πίνακας 31- Μέσα σφάλματα θερμοκρασίας για τα συστήματα RG της βάσης δεδομένων	85
Πίνακας 32- Σύσταση για τα διαφορετικά SGC της βάσης δεδομένων	89
Πίνακας 33- Μέσα σφάλματα πίεσης για τα συστήματα SGC της βάσης δεδομένων	91
Πίνακας 34- Σύσταση των αερίων της βάσης δεδομένων στα οποία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί VPL	96

12. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1- Μεταβολή της θερμοκρασιακά εξαρτημένης παραμέτρου της καταστατικής εξίσωσης ως προς την ανηγμένη θερμοκρασία T_r για τις εκφράσεις Twu, Mathias-Corpean και Soave	11
Διάγραμμα 2- Μέσα σφάλματα τάσεων ατμών αλκανίων για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου	28
Διάγραμμα 3- Μεταβολή του σφάλματος της τάσης ατμών ως προς τον αριθμό ατόμων άνθρακα της ανθρακικής αλυσίδας για κανονικά αλκάνια	29
Διάγραμμα 4- Μέσα σφάλματα τάσεων ατμών κυκλοαλκανίων για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου	30
Διάγραμμα 5- Μέσα σφάλματα τάσεων ατμών κυκλοαλκανίων για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου	31
Διάγραμμα 6- Μέσα σφάλματα τάσεων ατμών αρωματικών υδρογονανθράκων για όλες τις εκφράσεις του ελκτικού όρου.....	32
Διάγραμμα 7- Σφάλμα υπολογισμού υγρού όγκου συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα με τις καταστατικές εξισώσεις PR και VTPR	33
Διάγραμμα 8- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε $T=200K$	37
Διάγραμμα 9- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε $T=350K$	37
Διάγραμμα 10- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε $T=500K$	38
Διάγραμμα 11- Διάγραμμα P-x-y σε $T=277.59K$ για το σύστημα μεθανίου-προπανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	42
Διάγραμμα 12- Διάγραμμα P-x-y σε $T=283.15K$ για το σύστημα μεθανίου-κανονικού πεντανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	44
Διάγραμμα 13- Διάγραμμα P-x-y σε $T=394.26K$ για το σύστημα μεθανίου-κανονικού πεντανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	44
Διάγραμμα 14- Διάγραμμα P-x-y σε $T=293.15K$ για το σύστημα μεθανίου-κανονικού δεκαεξανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	45
Διάγραμμα 15- Διάγραμμα P-x-y σε $T=542.65K$ για το σύστημα μεθανίου-κανονικού δεκαεξανίου με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	45
Διάγραμμα 16- Διάγραμμα P-x-y σε $T=344.26K$ για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό πεντάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	48
Διάγραμμα 17- Διάγραμμα P-x-y σε $T=348.15K$ για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό οκτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	48
Διάγραμμα 18- Διάγραμμα P-x-y σε $T=377.59K$ για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό δεκάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	49
Διάγραμμα 19- Διάγραμμα P-x-y σε $T=311.26K$ για το σύστημα αιθάνιο-ισοβουτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	49
Διάγραμμα 20- Διάγραμμα P-x-y σε $T=311.09K$ για το σύστημα CO_2 -κανονικό βουτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	50
Διάγραμμα 21- Διάγραμμα P-x-y σε $T=310.65K$ για το σύστημα CO_2 -κανονικό επτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	51
Διάγραμμα 22- Διάγραμμα P-x-y σε $T=377.6K$ για το σύστημα CO_2 -κανονικό δεκάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	51

Διάγραμμα 23- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=290K για το σύστημα N ₂ –προπάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	54
Διάγραμμα 24- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=290K για το σύστημα N ₂ –κανονικό οκτάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	55
Διάγραμμα 25- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=323.15K για το σύστημα μεθάνιο –βενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	59
Διάγραμμα 26- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=472.8K για το σύστημα μεθάνιο- ν-προπυλοβενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	59
Διάγραμμα 27- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=255.37K για το σύστημα μεθάνιο- τολουόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	60
Διάγραμμα 28- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=413.15 για το σύστημα αιθάνιο-βενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	61
Διάγραμμα 29- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=403.2K για το σύστημα αιθάνιο- ν-προπυλοβενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	61
Διάγραμμα 30- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=313.15K για το σύστημα CO ₂ - βενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	63
Διάγραμμα 31- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=393.15K για το σύστημα CO ₂ - ισοπροπυλοβενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	63
Διάγραμμα 32- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=348.15K για το σύστημα N ₂ -βενζόλιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW	65
Διάγραμμα 33- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=444.26K για το σύστημα μεθάνιο-κυκλοεξάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	67
Διάγραμμα 34- Διάγραμμα P-χ-γ σε T=293.14K για το σύστημα CO ₂ -κυκλοεξάνιο με τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-PRU και UMR-NEW.....	69
Διάγραμμα 35- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	77
Διάγραμμα 36- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	78
Διάγραμμα 37- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 10 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU	78
Διάγραμμα 38- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 13 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU	79
Διάγραμμα 39- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 15 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU	79
Διάγραμμα 40- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 21 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU	80
Διάγραμμα 41- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 23 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU	80
Διάγραμμα 42- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG 28 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU	81
Διάγραμμα 43- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG2 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	86
Διάγραμμα 44- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	86
Διάγραμμα 45- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG5 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	87
Διάγραμμα 46- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG8 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	87

Διάγραμμα 47- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	92
Διάγραμμα 48- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	92
Διάγραμμα 49- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC4 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	93
Διάγραμμα 50- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC6 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	93
Διάγραμμα 51- Διαγράμματα φάσης P-T του SGC9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU.....	94
Διάγραμμα 52- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε T=366.48K.....	97
Διάγραμμα 53- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε T=366.48K.....	97
Διάγραμμα 54- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε T=310.93K.....	98
Διάγραμμα 55- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL10 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε T=310.93K.....	98
Διάγραμμα 56- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL13 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε T=303.15K.....	99
Διάγραμμα 57- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL15 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε T=333.15K.....	99
Διάγραμμα 58- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL18 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε T=423.15K.....	100

13. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abrams, D. S., Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, σσ. 116-128.

Ahlers, J., Gmehling, J. (2002). Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 2. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Assymmetric Systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 3489-3498.

Ahlers, J., Yamaguchi, T., Gmehling, J. (2004). Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 5. Prediction of the Solubility of High-Boiling Compounds in Supercritical Gases with the Group Contribution Equation of State Volume-Translated Peng-Robinson. *Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 6569-6576.

Avila, S., et al., Dew-Point Curves of Natural Gas. Measurement and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. 45(14): p. 5179-5184.

Avila, S., et al., Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 1. Dew-Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and Methanol. Measurement and Correlation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. 41(15): p. 3714-3721.

Avila, S., et al., Thermodynamic properties of synthetic natural gases: Part 4. Dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water: measurement and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 2002. 202(2): p. 399-412.

Blanco, S.a.T., et al., Dew points of ternary methane+ethane+butane and quaternary methane+ethane+butane+water mixtures: measurement and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 2000. 171(1-2): p. 233-242.

Brown, A.S., et al., Measurement of the Hydrocarbon Dew Point of Real and Synthetic Natural Gas Mixtures by Direct and Indirect Methods. *Energy & Fuels*, 2009. 23(3): p. 1640-1650.

Coquelet, C., Chapoy, A., Richon, D. (2004). Development of a New Alpha Function for the Peng-Robinson Equation of State: Comparative Study of Alpha Function Models for Pure Gases (Natural Gas Components) and Water-Gas Systems. *International Journal of Thermophysics*, σσ. 133-158.

Da Silva, E.F. (2002). Modelling of activity coefficients using computational chemistry. *DIK 2099*, Faselikevekter.

Daubert, T.E., Danner, R.P. (1994). Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Data Compilation, in, Hemisphere, New York.

Floter, E., de Loos, T. W., de Swaan Arons, J. (1998). Improved Modelling of the Phase Behavior of Asymmetric Hydrocarbon Mixtures with the Peng-Robinson Equation of State Using a Different Temperature Dependency of the Parameter a . *Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 1651-1662.

Frendenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M. (1975). Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, σ. 1086.

Gozalpour, F., et al., Vapour–liquid equilibrium volume and density measurements of a five-component gas condensate at 278.15–383.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 2003. 206(1–2): p. 95-104.

Hansen, H. K., Goto, B., & Kuhlmann, B. (1992). *SEP 9212*, Institut for Kemiteknik, Lyngby.

Jarne, C., et al., Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 5. Dew Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and with Water and Methanol: Measurement and Correlation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004. 43(1): p. 209-217.

Jensen, M.R., et al., Crystallisation of heavy hydrocarbons from three synthetic condensate gases at high pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 2003. 208(1–2): p. 247-260.

Linstrom, E.P.J., Mallard, W.G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved July 19, 2013). in.

Louli, V., et al. (2012). "Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures." *Fluid Phase Equilibria* 334(0): 1-9.

Magoulas, K., Tassios, D. (1990). "Thermophysical properties of n-Alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones." *Fluid Phase Equilibria*, 1990. 56: p. 119-140.

Mathias, P. M., Copeman, T. W. (1983). Extension of the Peng-Robinson Equation-of-State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria*, σ. 91.

Mørch, Ø., et al., Measurement and modeling of hydrocarbon dew points for five synthetic natural gas mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2006. 239(2): p. 138-145.

Noll, O. (1998). Analyse der Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von Reinstoffen und Mischungen unter Verwendung kubischer Zustandsgleichungen. Ph.D. Thesis, University of Oldenburg, Oldenburg, Germany

Pedersen, K.S., Christensen, P.L. (2006). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. CRC Press.

Peng, D. Y., Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamental*, σσ. 59-64.

Rojey, A., Jaffret, C. (1997). *Natural Gas: Production, Processing, Transport*. Editions Technip, Paris.

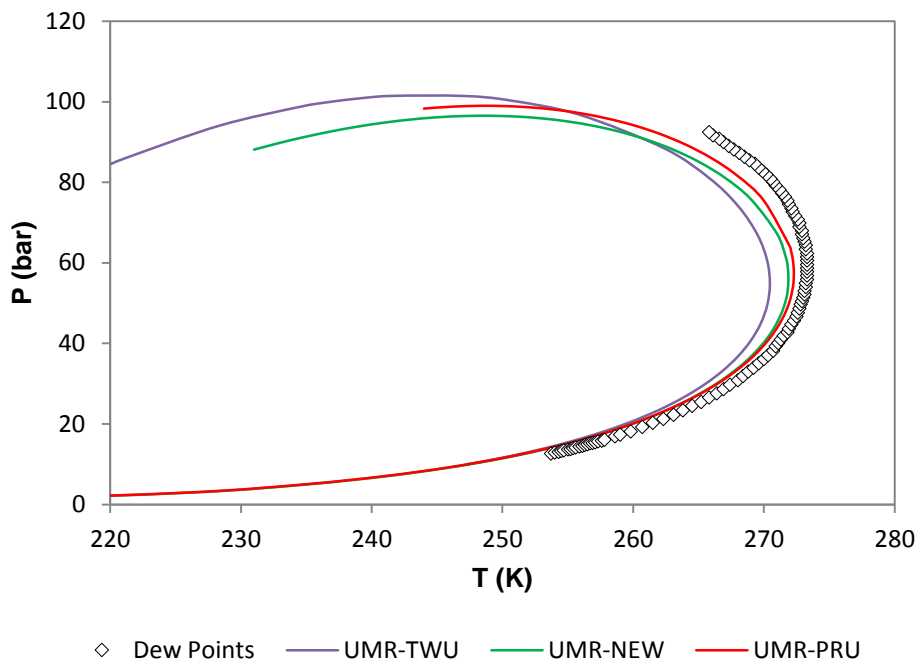
Shariati, A., et al., Experimental phase behavior study of a five-component model gas condensate. *Fluid Phase Equilibria*, 2014. 362(0): p. 147-150.

Skylogianni, E., Novak, N., Louli, V., Pappa, G., Boukouvalas, C., Skouras, S., Solbraa, E., Voutsas, E. (2015). Measurement and prediction of dew points of six natural gases. *Fluid Phase Equilibria*, σσ. 1-8.

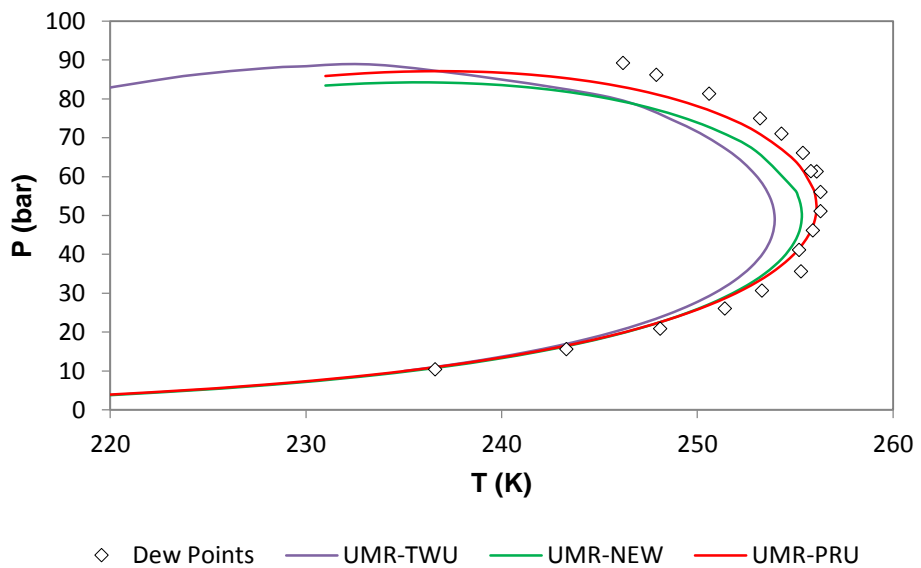
- Soave, G. Equilibrium (1972). Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chemical Engineering Science*, σσ. 1197-1203.
- Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R. and Coon, J. E. (1991). A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, σσ. 33-50.
- Twu, C. H., Coon, J. E., Cunningham, J. R. (1994). A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation. *Fluid Phase Equilibria*, σσ. 49-59.
- Twu, C. H., Coon, J. E., Cunningham, J. R. (1994b). A generalized vapor pressure equation for heavy hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, σσ. 19-31
- Ungerer, P., et al., High pressure-high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon. *Fluid Phase Equilibria*, 1995. 111(2): p. 287-311.
- Urlic, L.E., et al., Phase and Interfacial Tension Behavior of Certain Model Gas Condensates: Measurements and Modeling. *Transport in Porous Media*, 2003. 52(2): p. 141-157.
- Voutsas, E., Magoulas, K., Tassios, D. (2004). Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Assymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 6238-6246.
- Wagner, W., De Reuck, K.M. (1996). Methane, International Thermodynamic Tables of the Fluid State Vol. 13, Blackwell Science, Oxford, UK.
- Zhou, J., et al., (p, Vm, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2006. 38(11): p. 1489-1494.
- Νόβακ, Ν. (2013). *Διπλωματική Εργασία: Ανάπτυξη Μεθόδων Χαρακτηρισμού του Βαρέως C6+ Κλάσματος Μιγμάτων Φυσικού Αερίου*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
- Τασιός, Δ. Π. (2001). *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

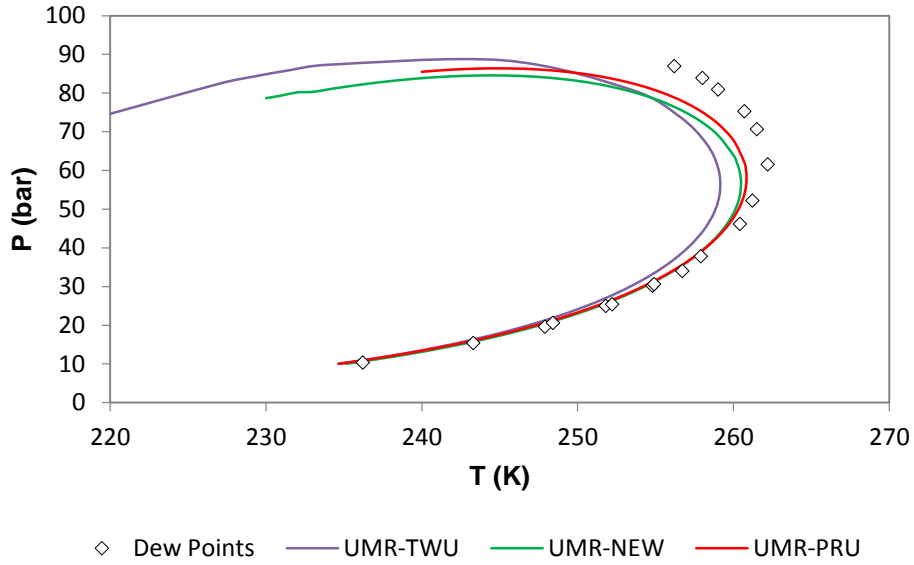
Στο Παράρτημα Α παρατίθενται τα διαγράμματα P-T για το σύνολο των SNG που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως αυτά προέκυψαν για τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.



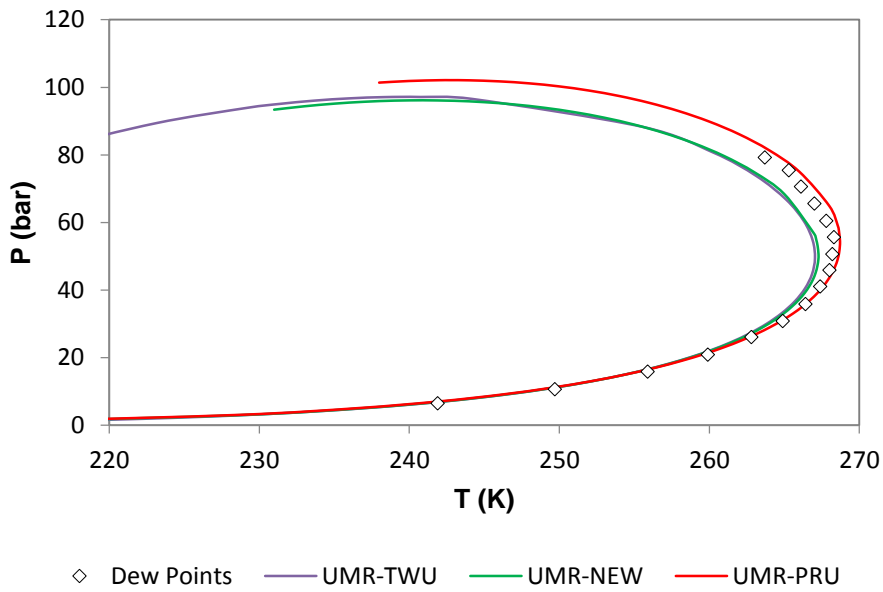
Διάγραμμα A1- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



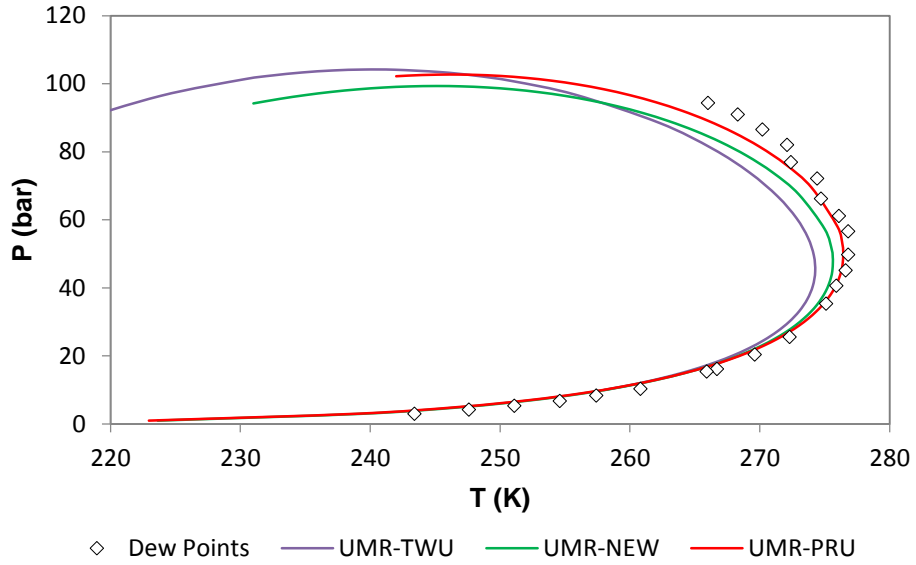
Διάγραμμα A2- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG2 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



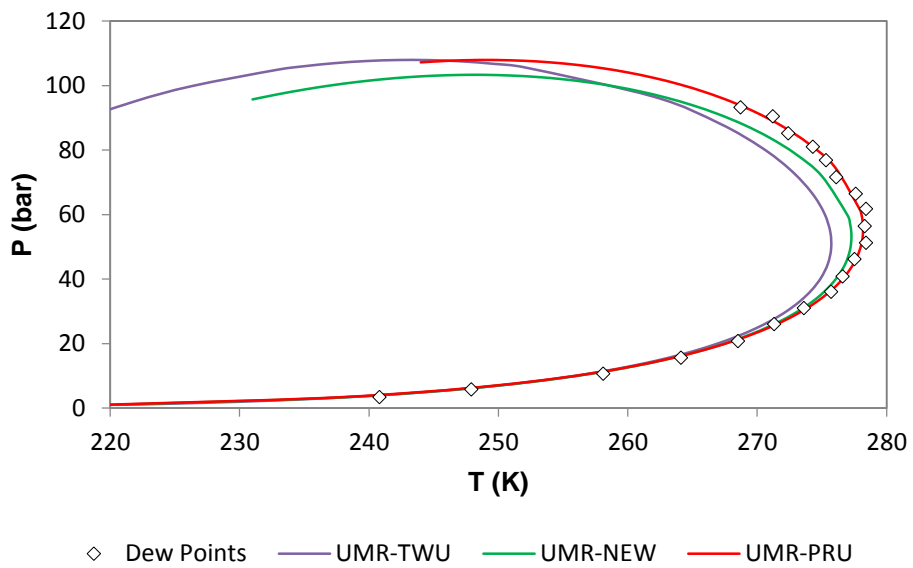
Διάγραμμα A3- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



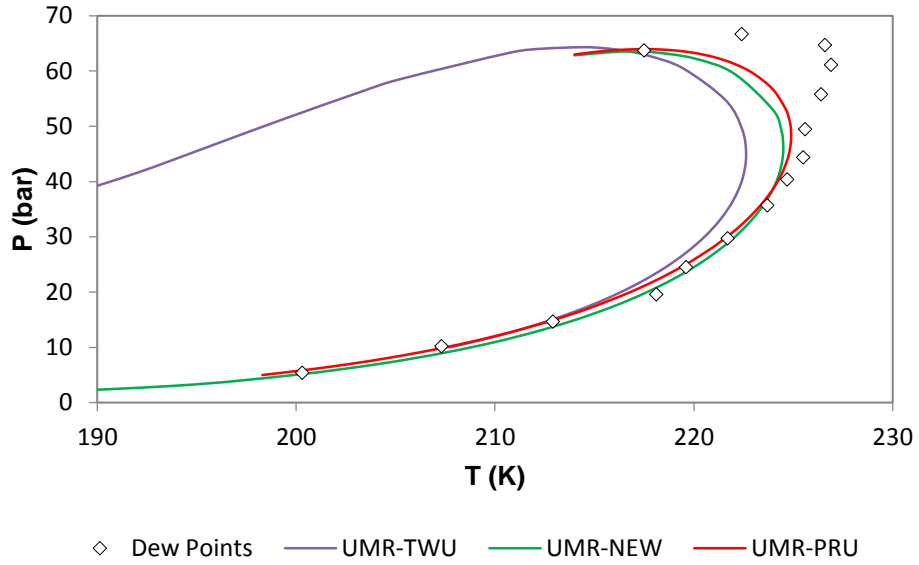
Διάγραμμα A4- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG4 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



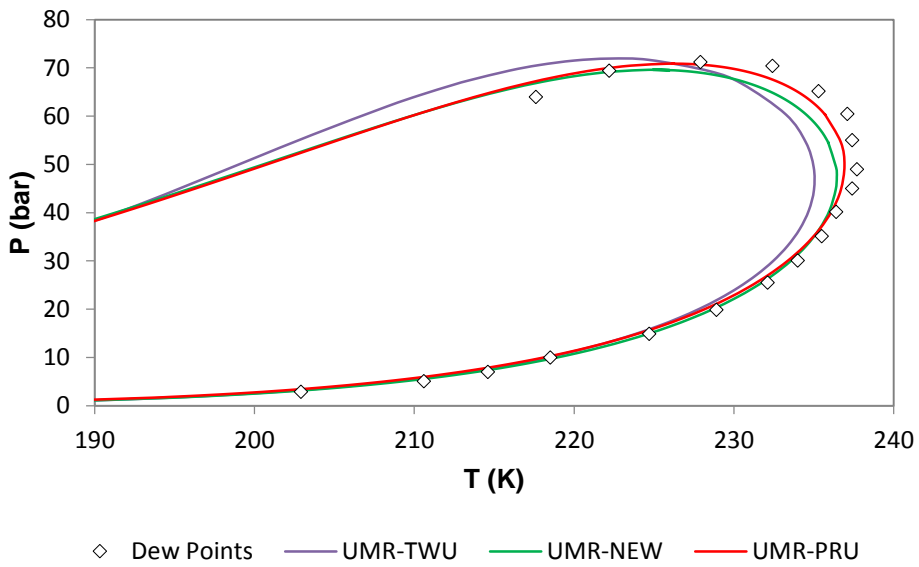
Διάγραμμα A5- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG5 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



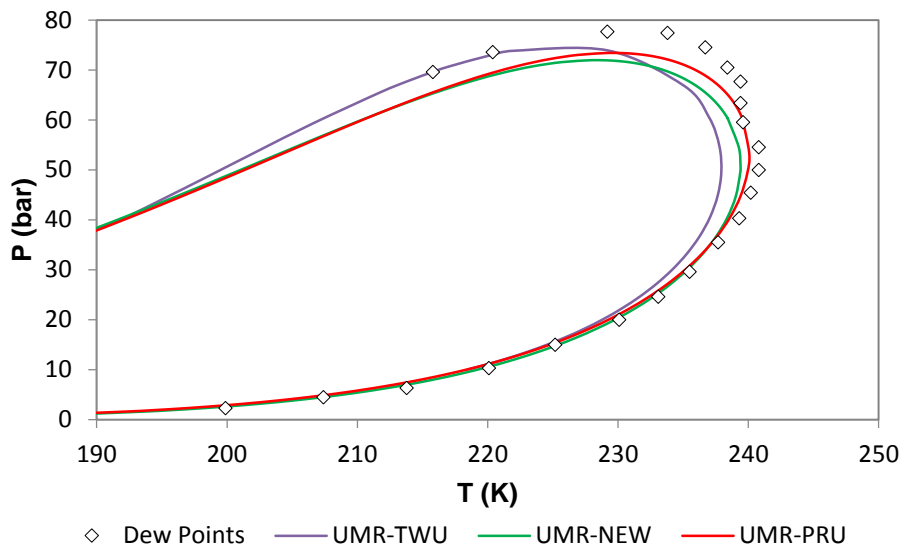
Διάγραμμα A6- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG6 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



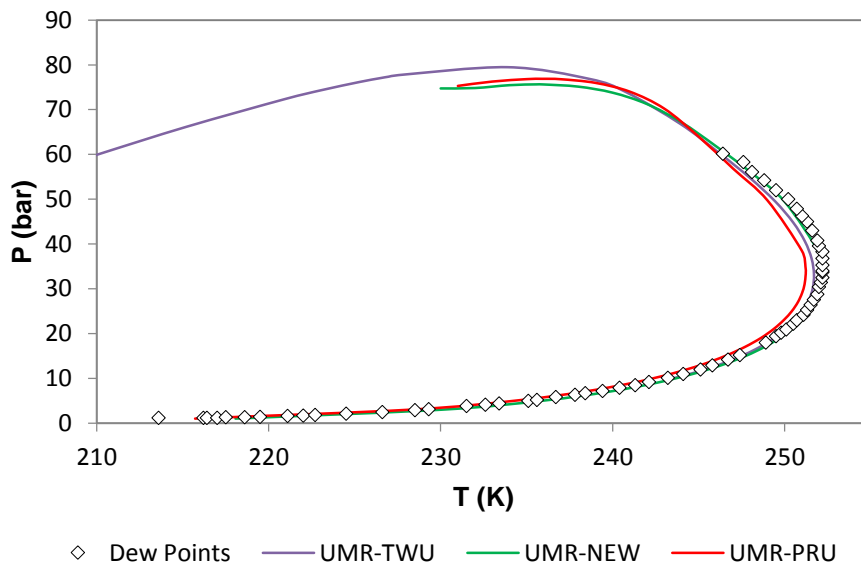
Διάγραμμα A7- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG7 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



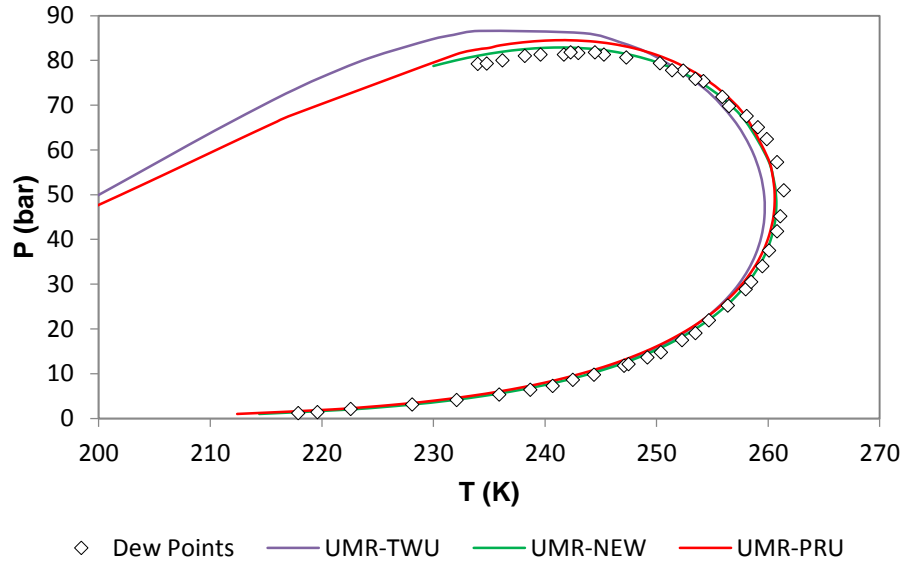
Διάγραμμα A8- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG8 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



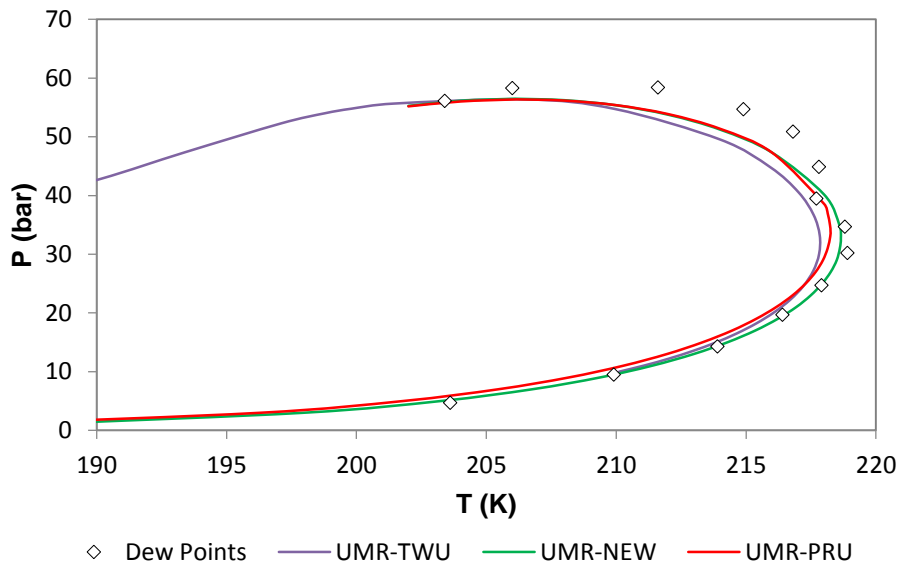
Διάγραμμα A9- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



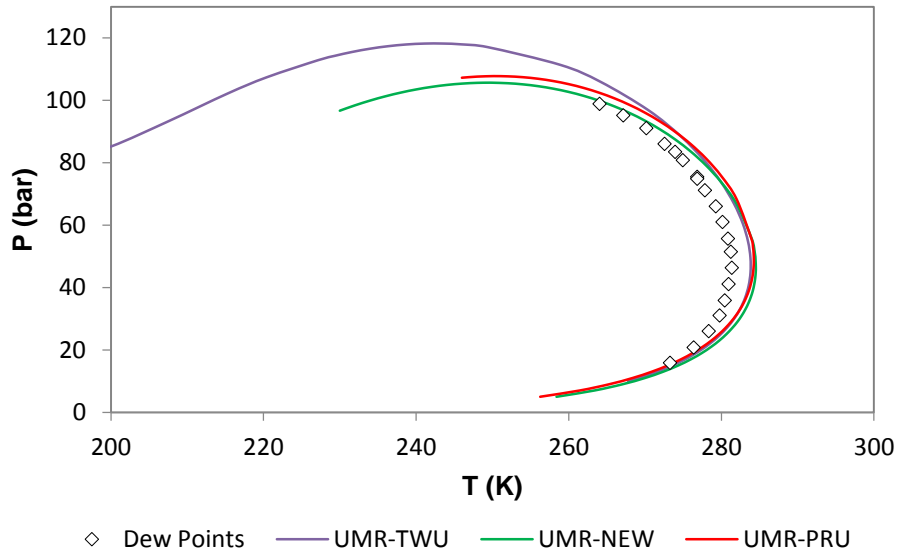
Διάγραμμα A10- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG10 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



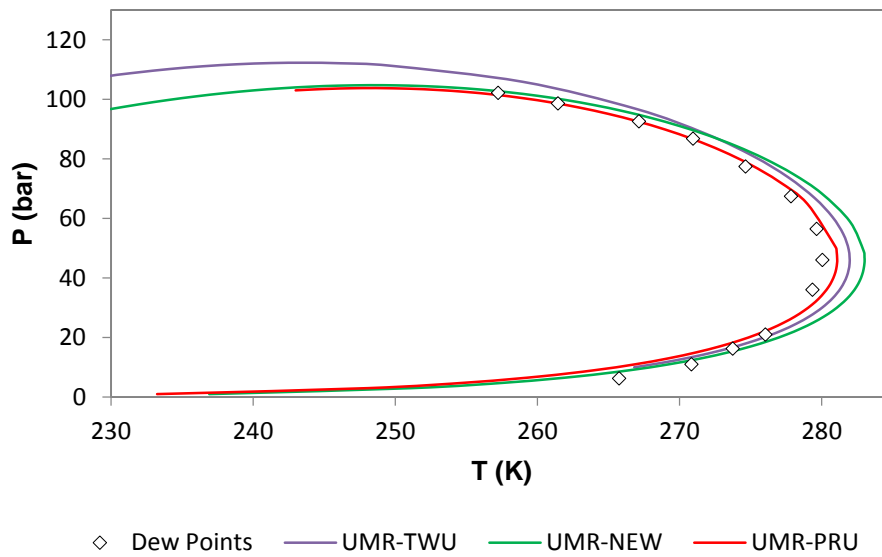
Διάγραμμα A11- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG11 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



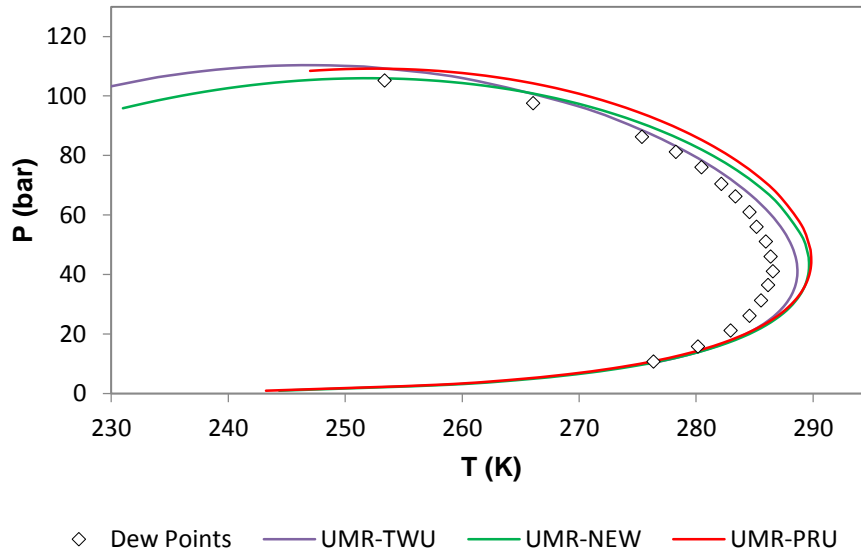
Διάγραμμα A12- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG12 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



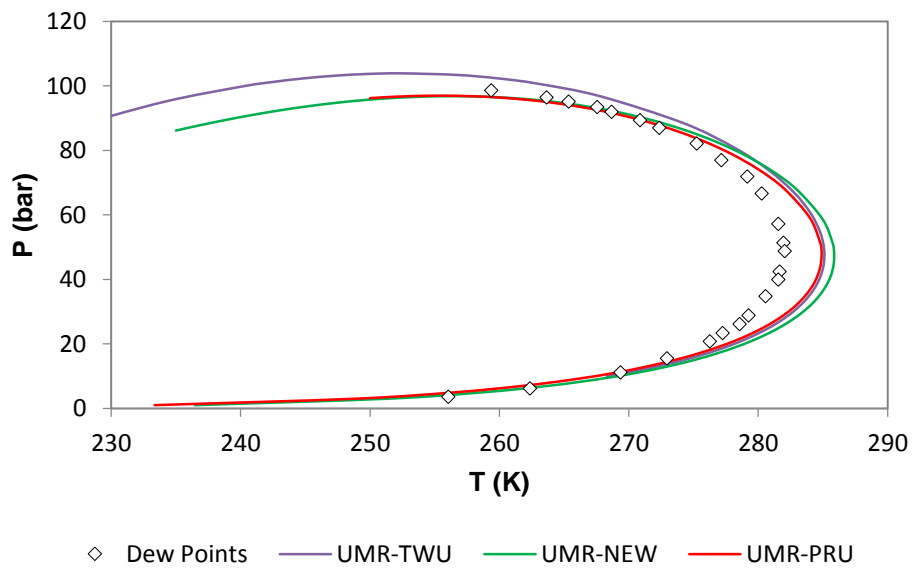
Διάγραμμα A13- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG13 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



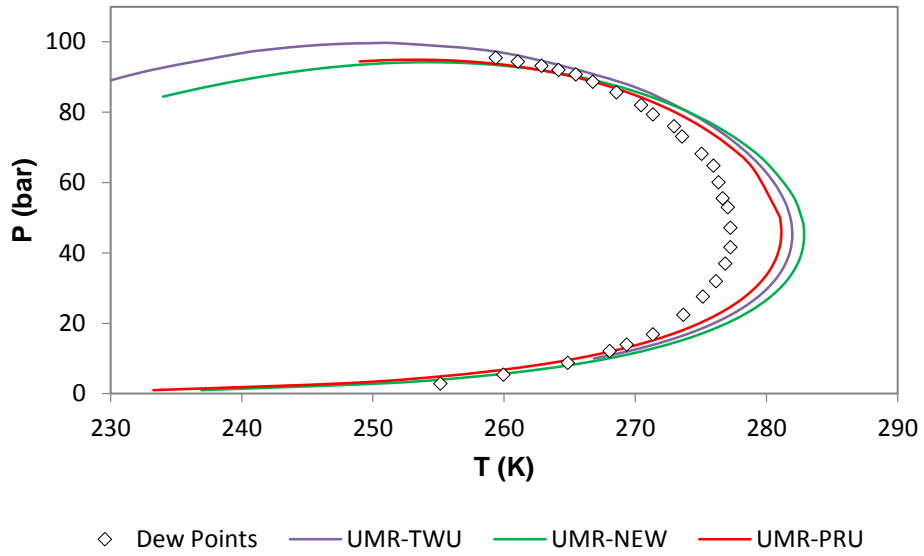
Διάγραμμα A14- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG14 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



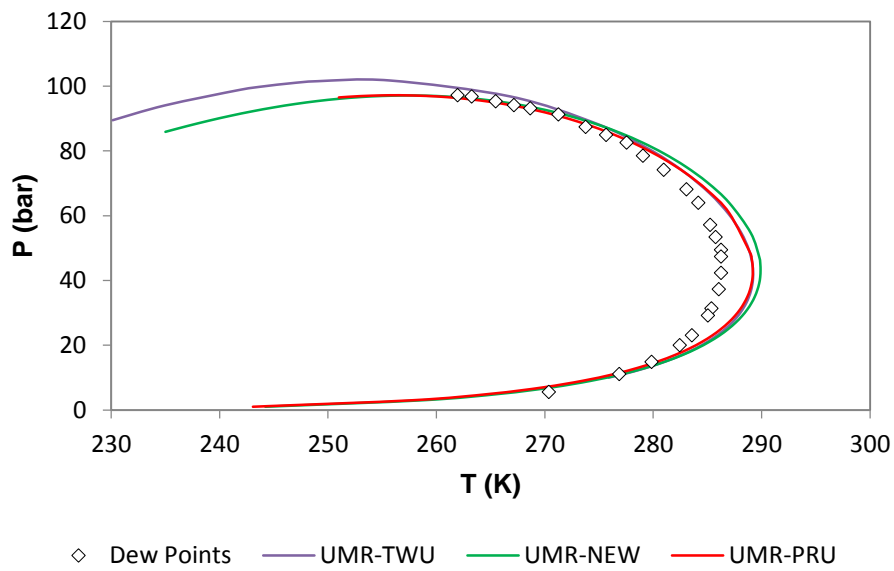
Διάγραμμα A15- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG15 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



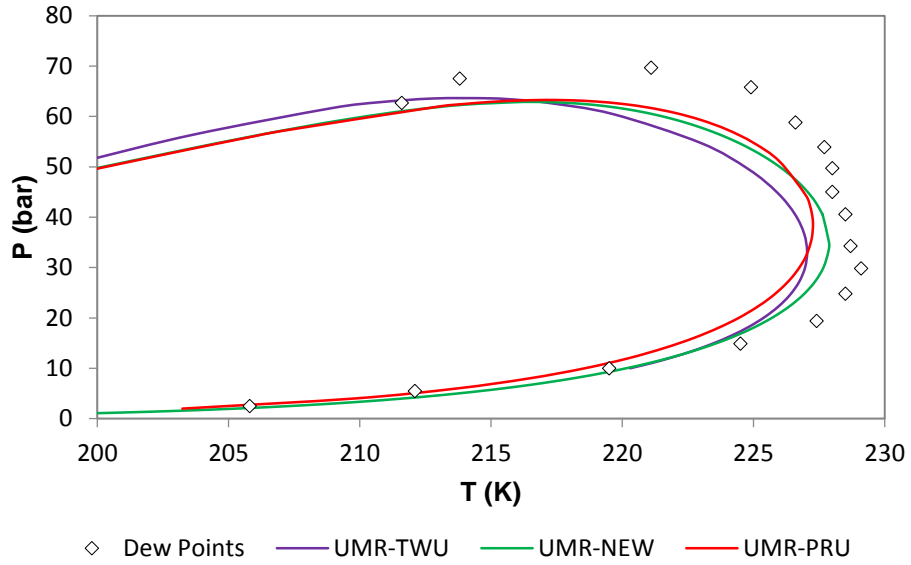
Διάγραμμα A16- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG16 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



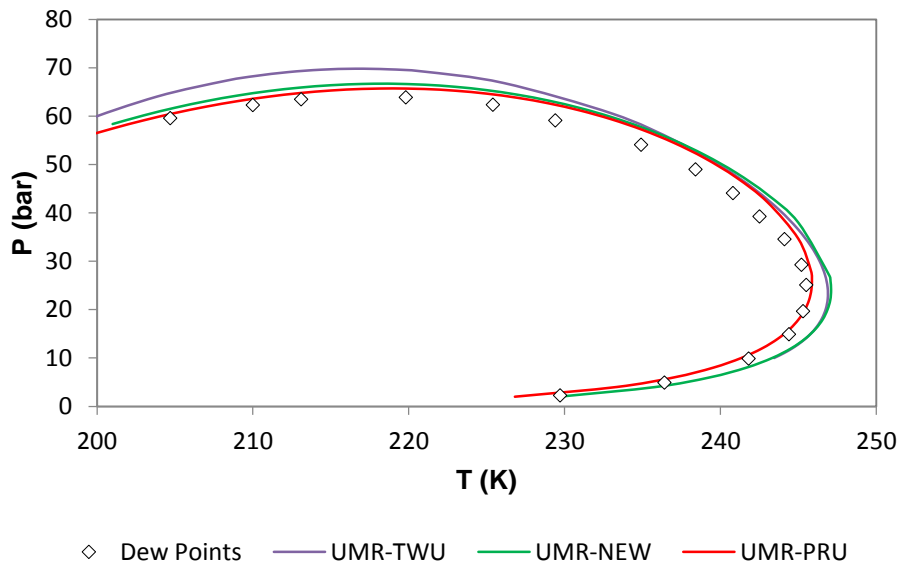
Διάγραμμα A17- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG17 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



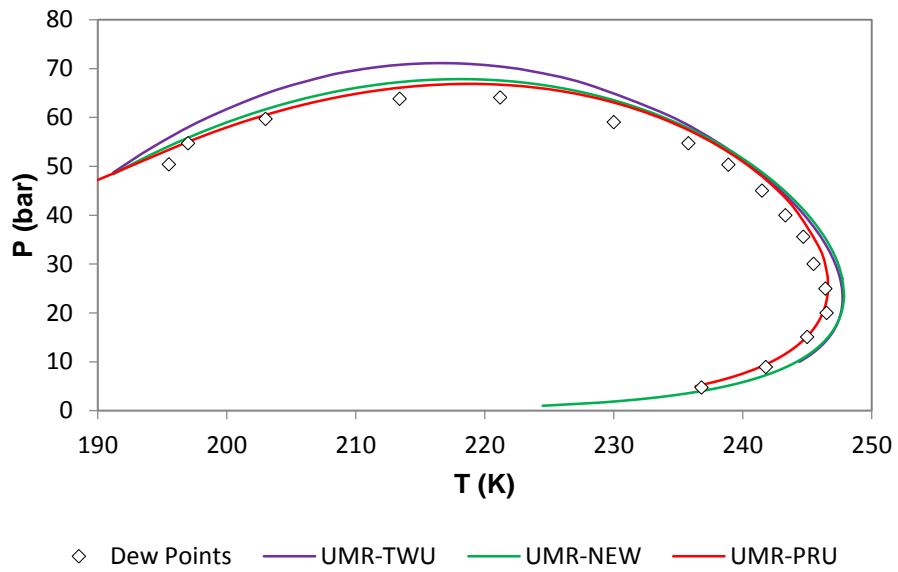
Διάγραμμα A18- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG18 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



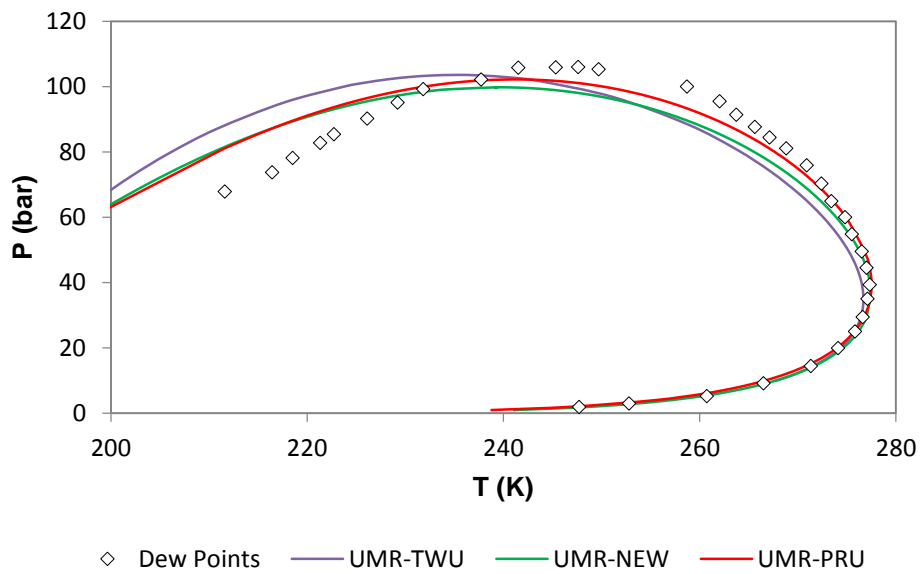
Διάγραμμα A19- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG19 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



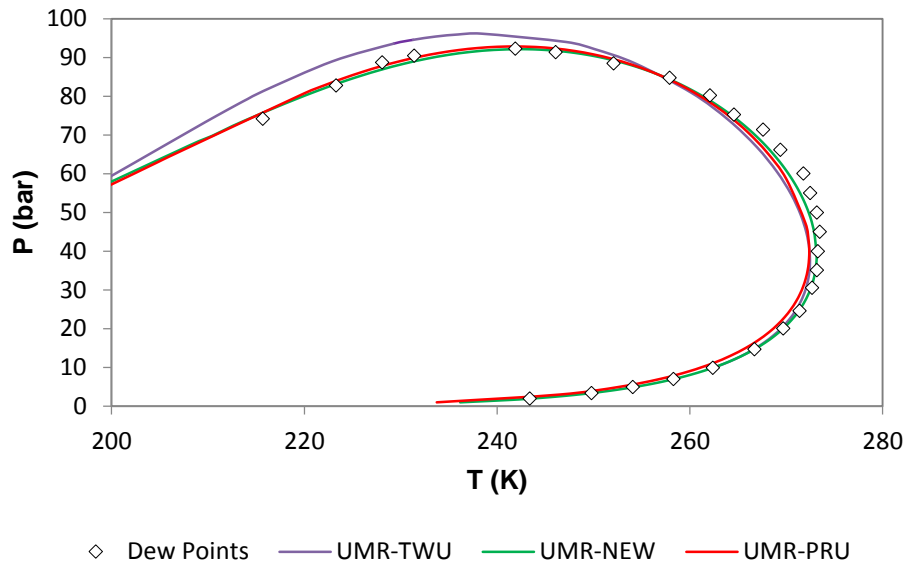
Διάγραμμα A20- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG20 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



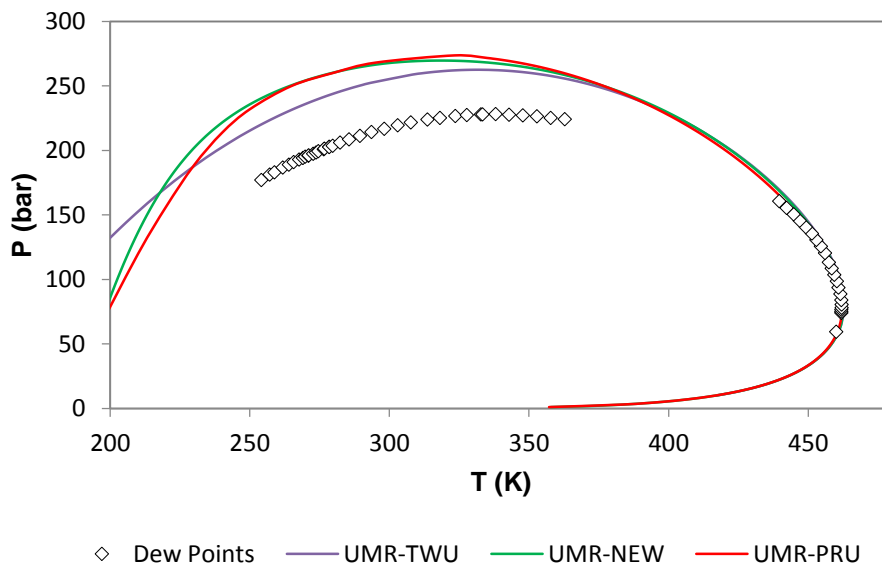
Διάγραμμα A21- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG21 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



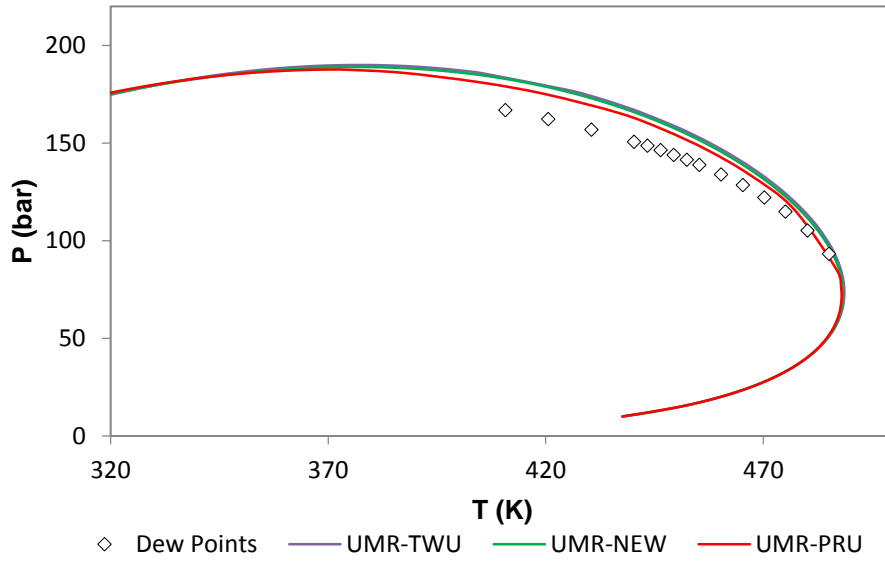
Διάγραμμα A22- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG22 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



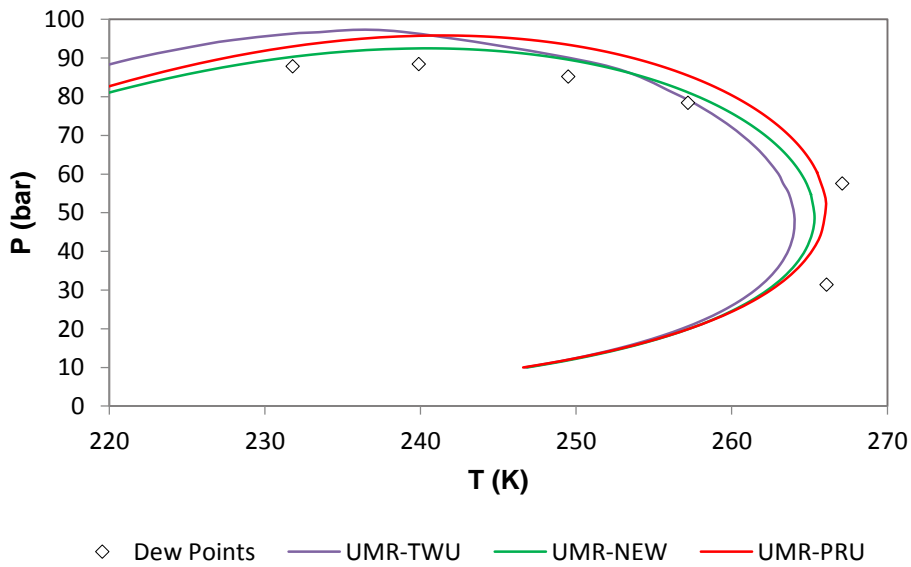
Διάγραμμα A23- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG23 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



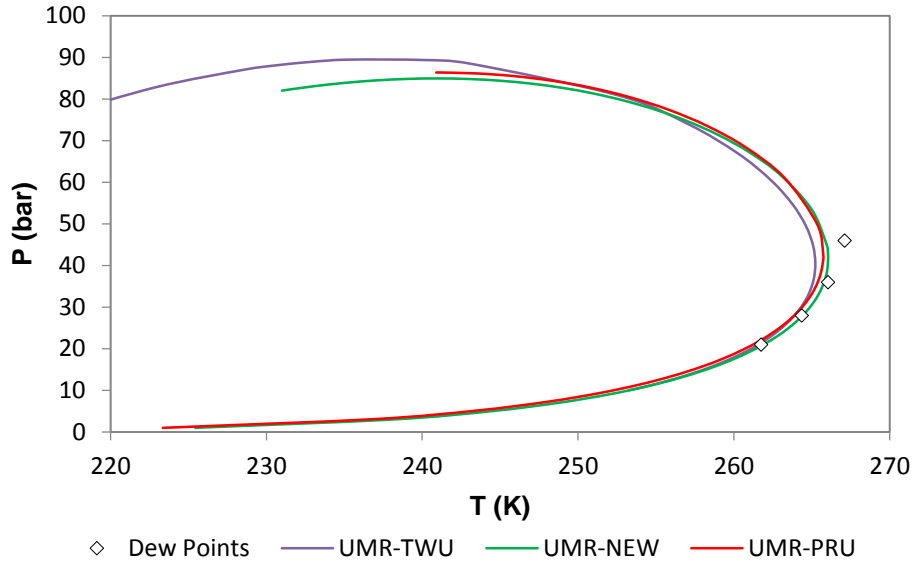
Διάγραμμα A24- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG24 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



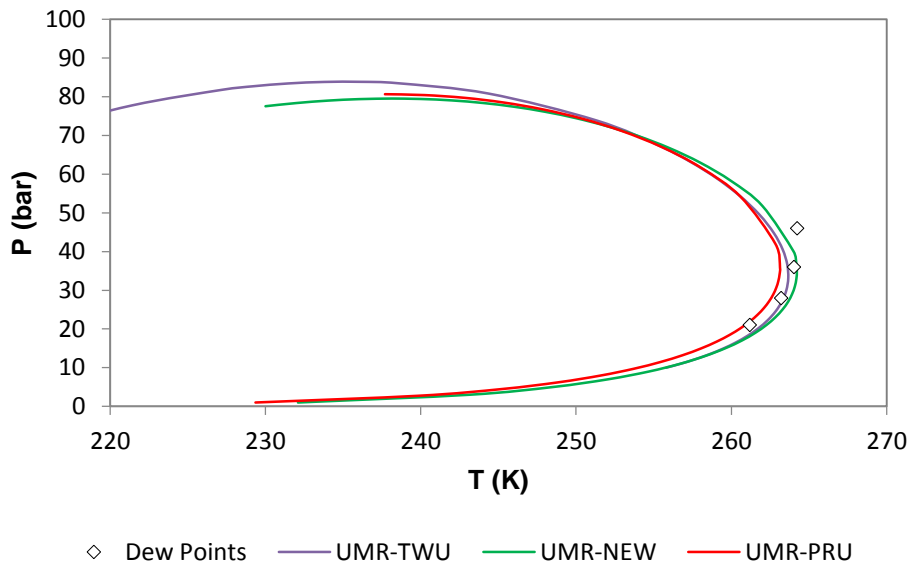
Διάγραμμα A25- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG25 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



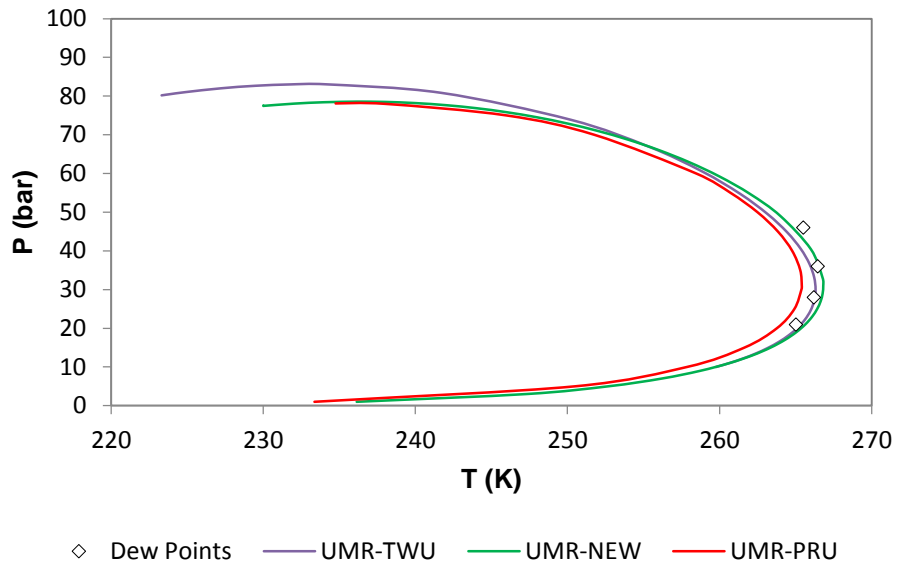
Διάγραμμα A26- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG26 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



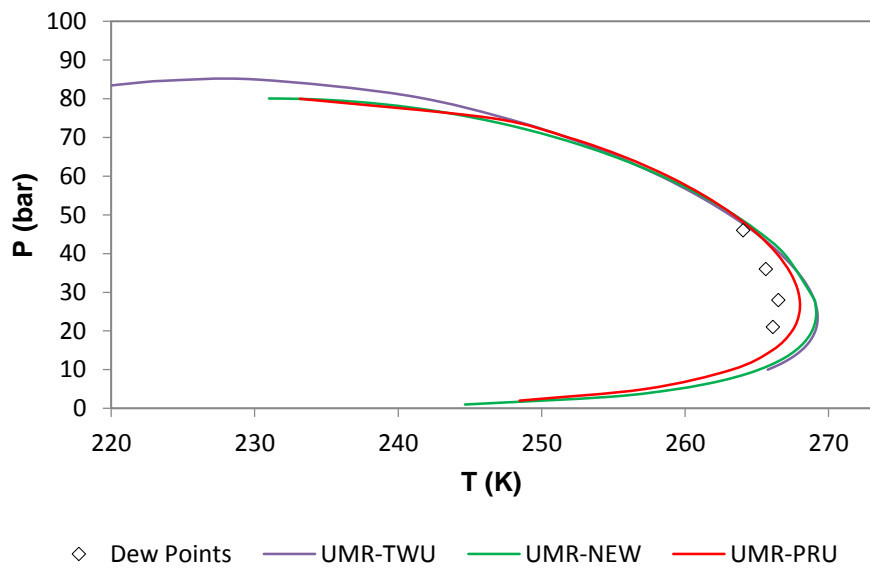
Διάγραμμα A27- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG27 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



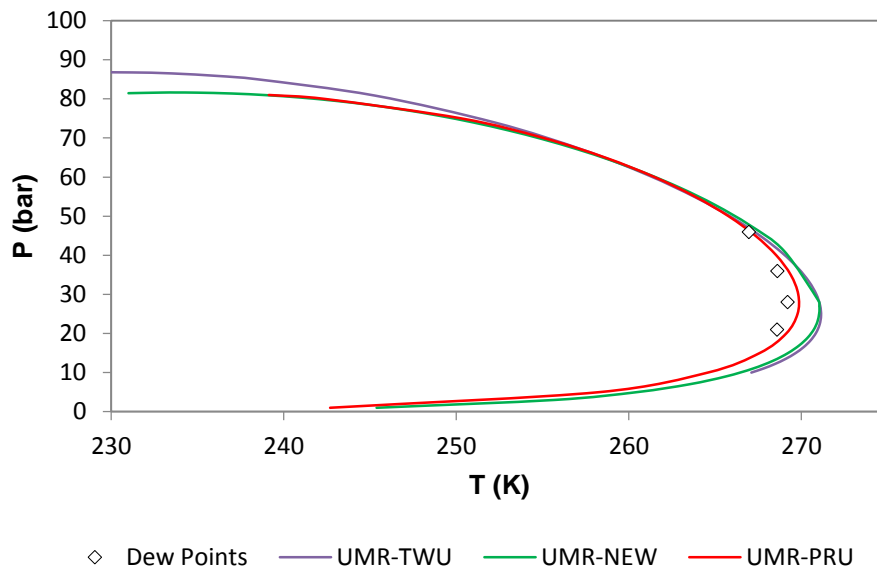
Διάγραμμα A28- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG28 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα A29- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG29 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



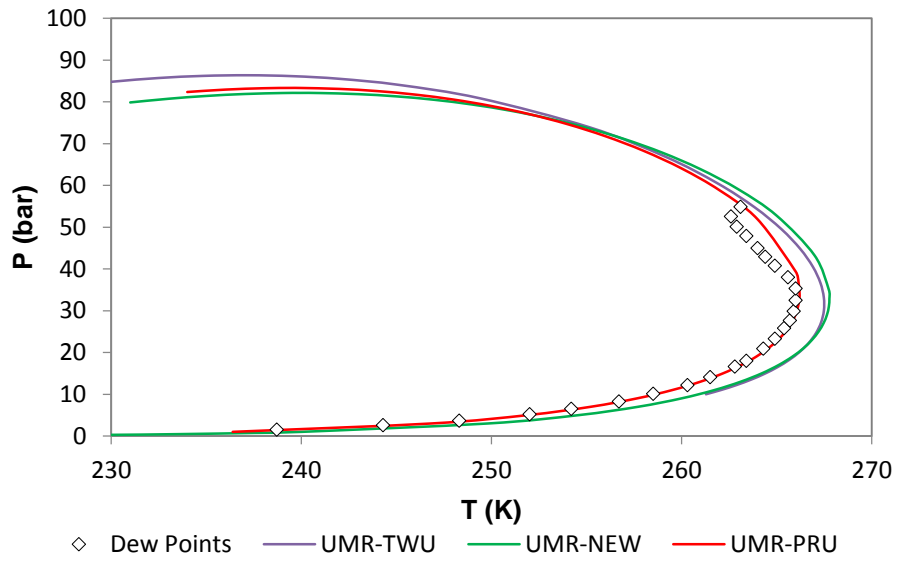
Διάγραμμα A30- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG30 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



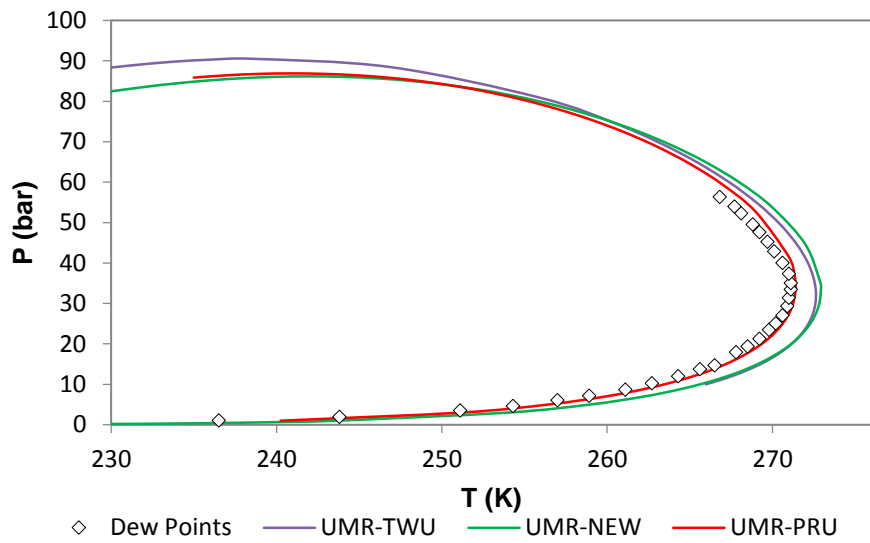
Διάγραμμα A31- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SNG31 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

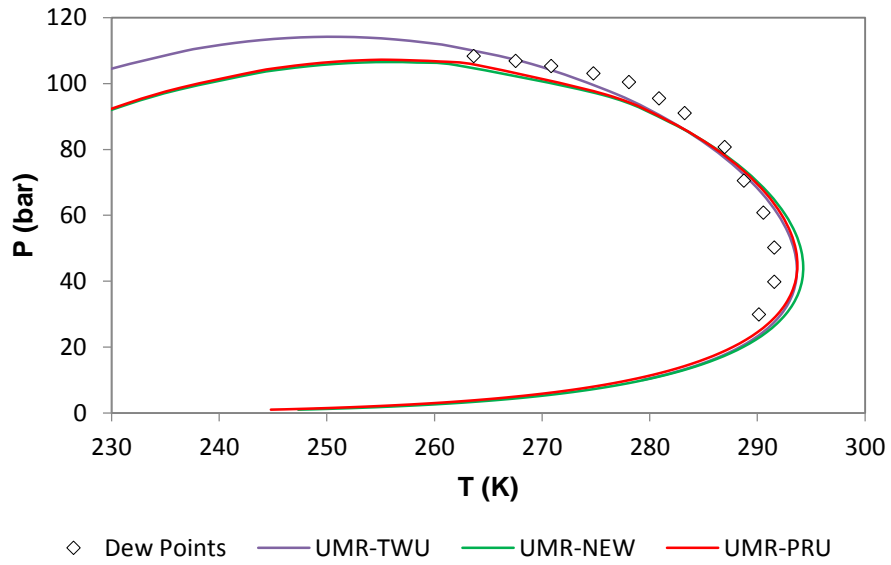
Στο Παράρτημα Β παρατίθενται τα διαγράμματα P-T για το σύνολο των RG που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως αυτά προέκυψαν για τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.



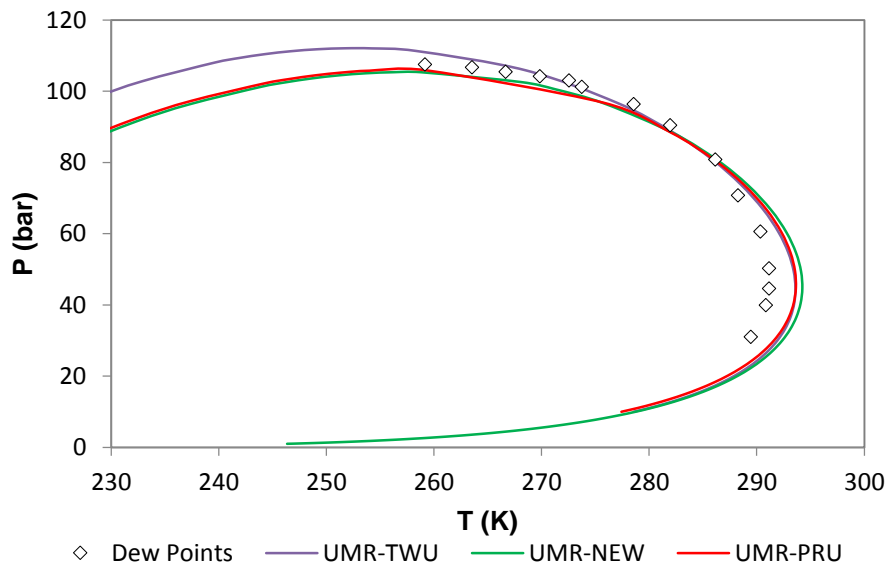
Διάγραμμα B1- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



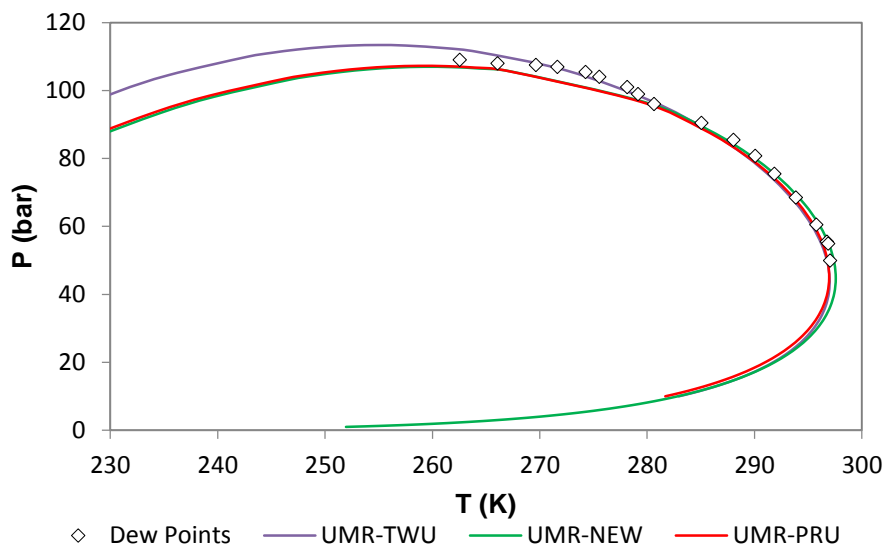
Διάγραμμα B2- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG2 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



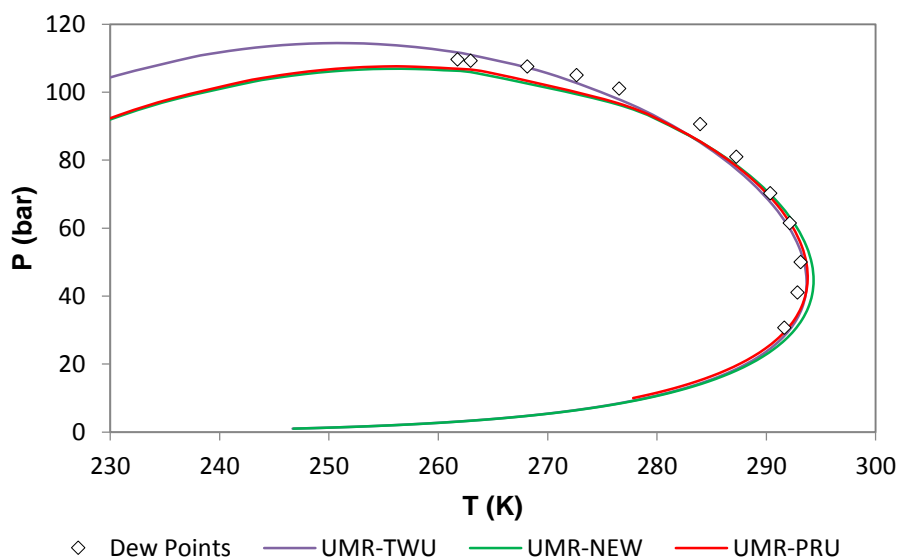
Διάγραμμα B3- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



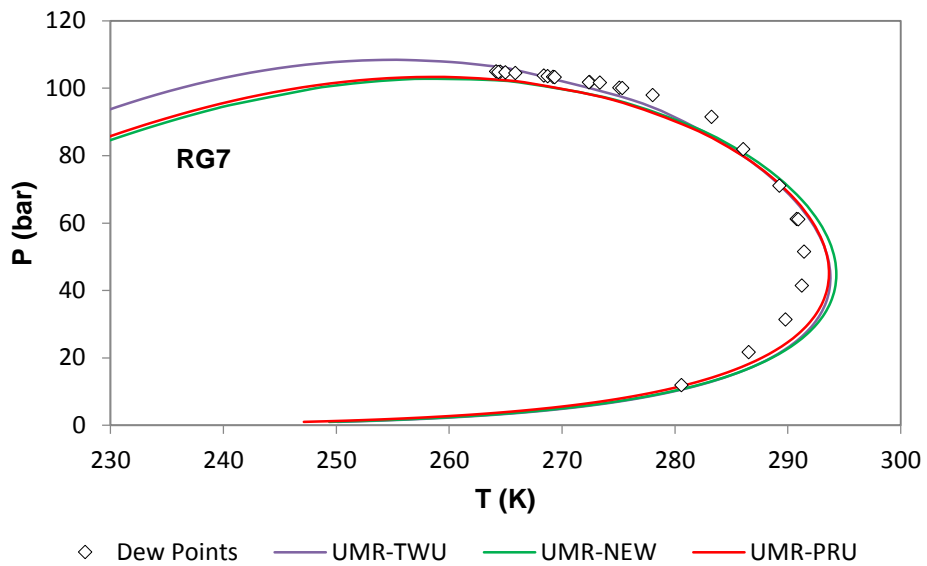
Διάγραμμα B4- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG4 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



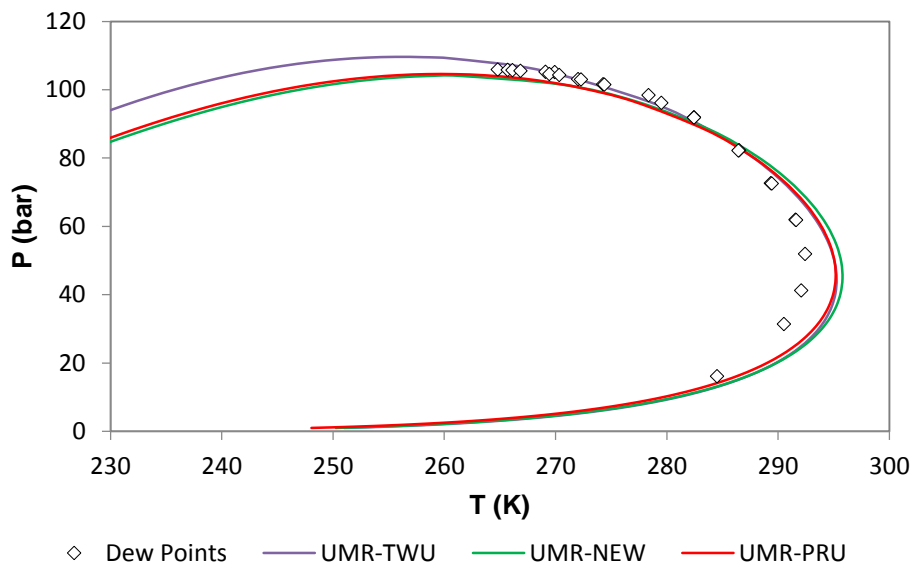
Διάγραμμα B5- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου R5 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα B6- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου R6 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



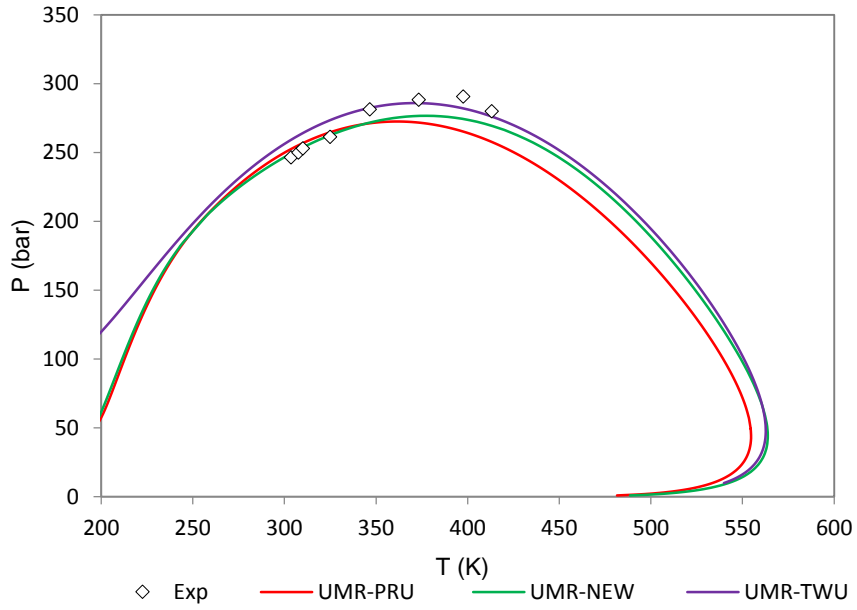
Διάγραμμα B7- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG7 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



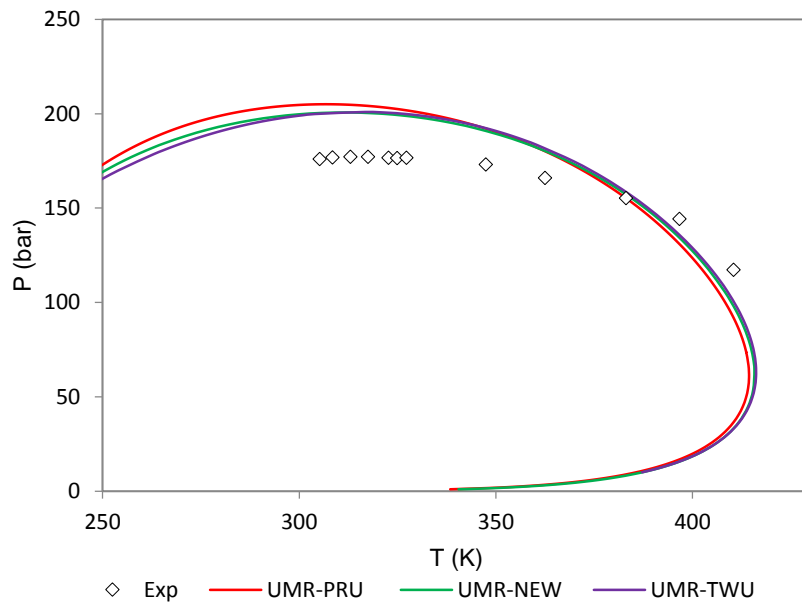
Διάγραμμα B8- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου RG8 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

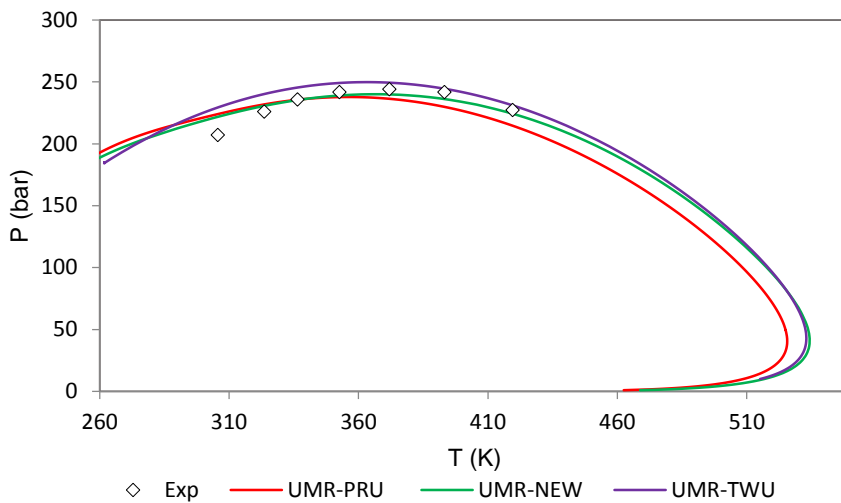
Στο Παράρτημα Γ παρατίθενται τα διαγράμματα P-T για το σύνολο των SGC που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως αυτά προέκυψαν για τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.



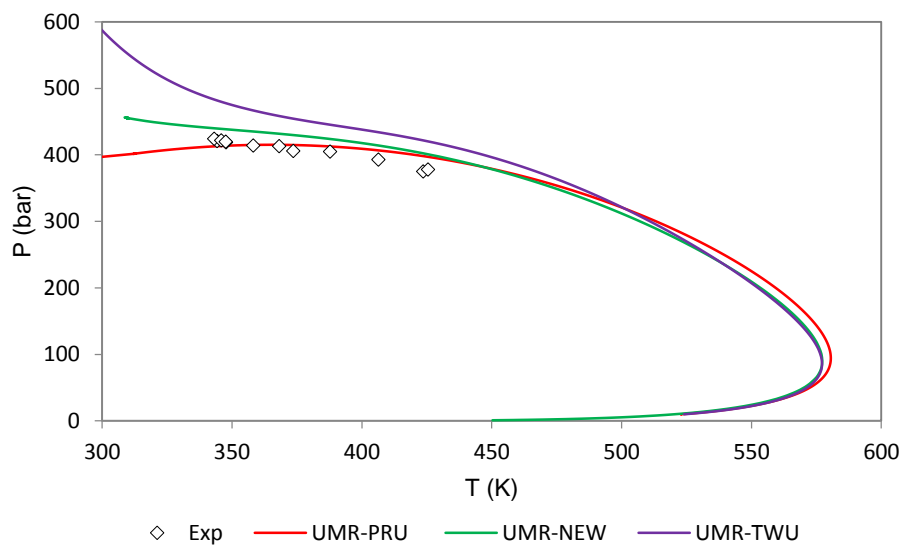
Διάγραμμα Γ1- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGC1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



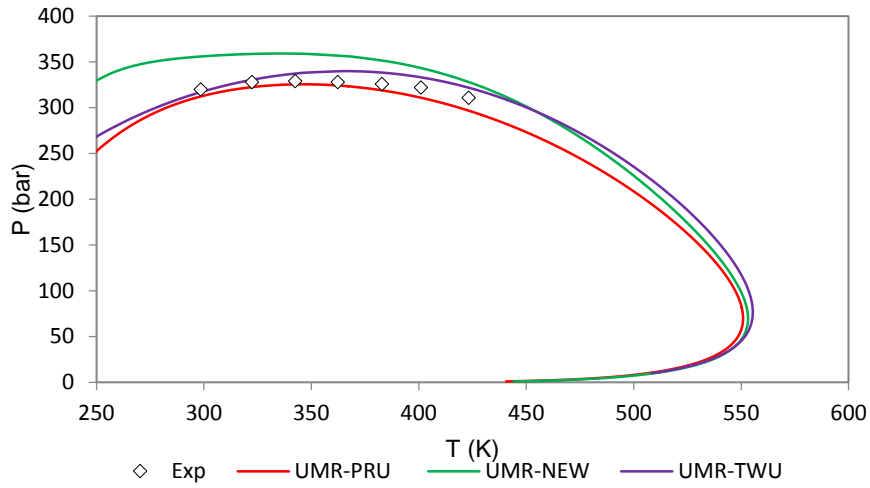
Διάγραμμα Γ2- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGC2 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



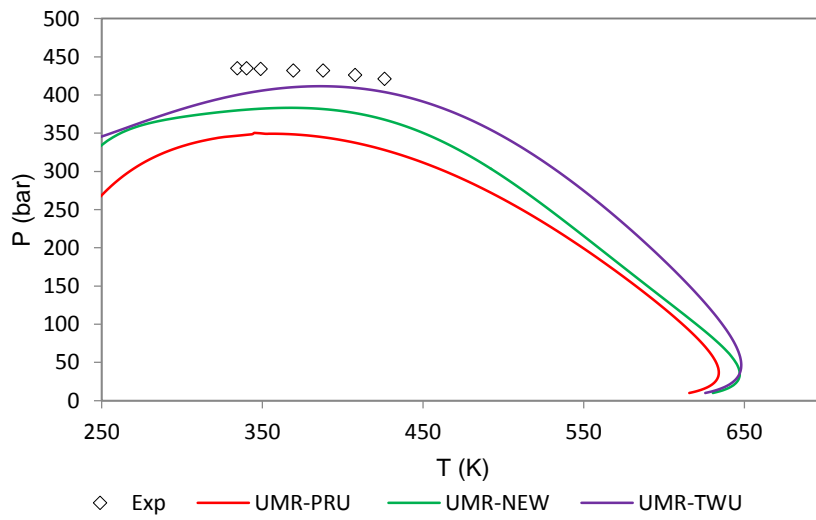
Διάγραμμα Γ3- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGC3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



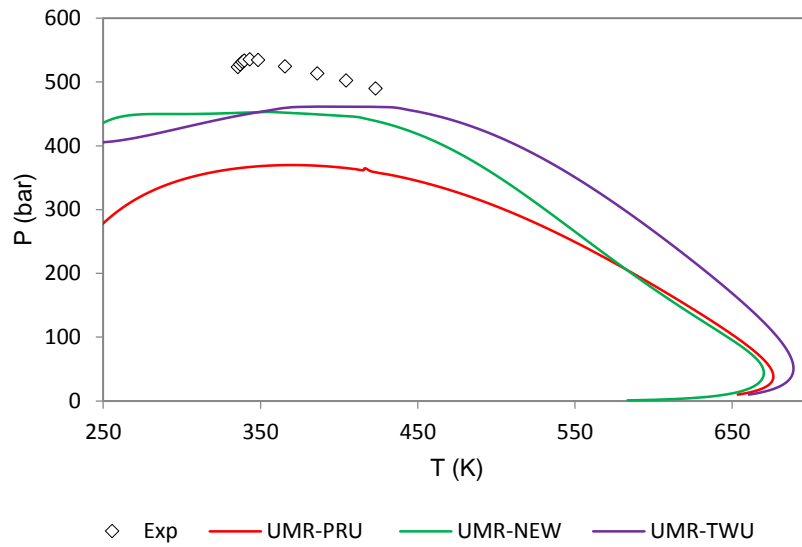
Διάγραμμα Γ4- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGC4 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



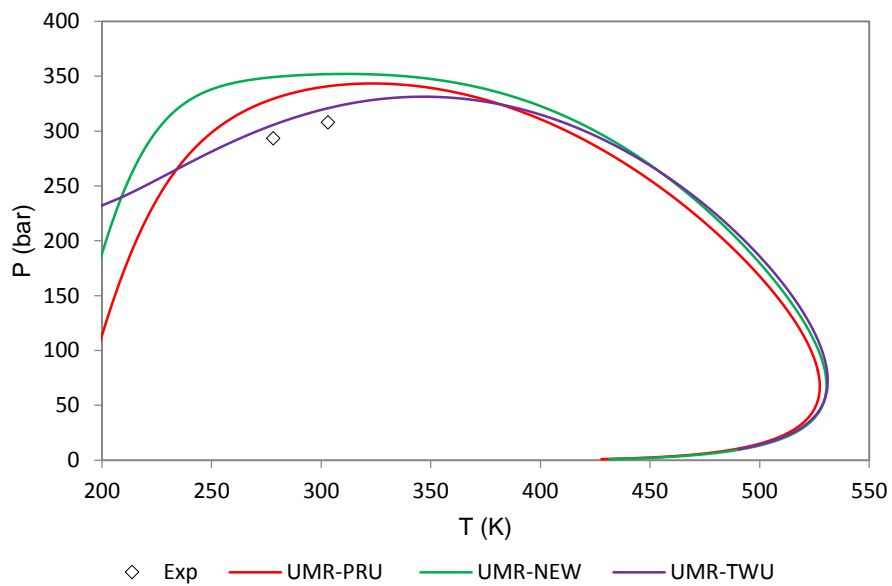
Διάγραμμα Γ5- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGCS5 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



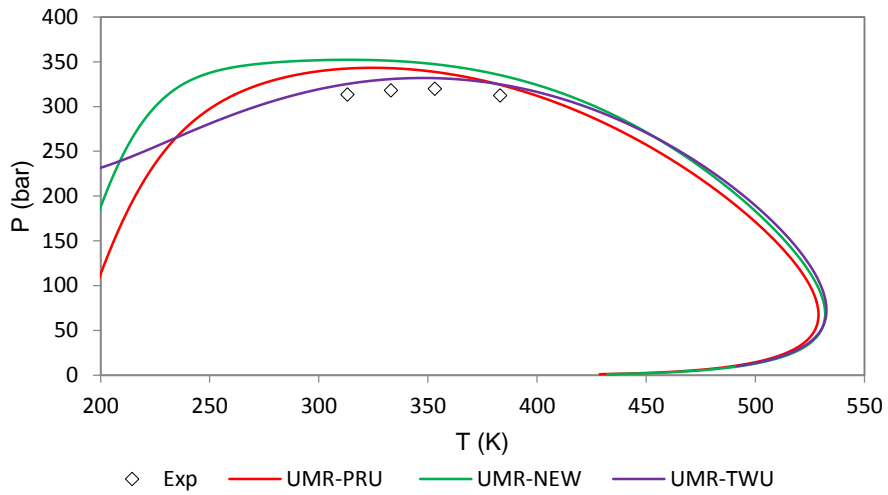
Διάγραμμα Γ6- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGCS6 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



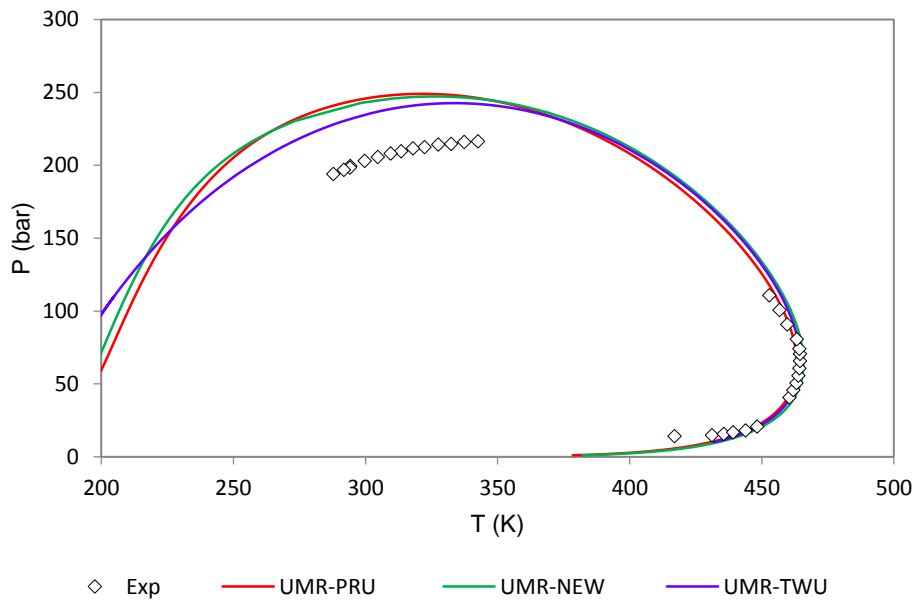
Διάγραμμα Γ7- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGC7 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



Διάγραμμα Γ8- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGC8 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



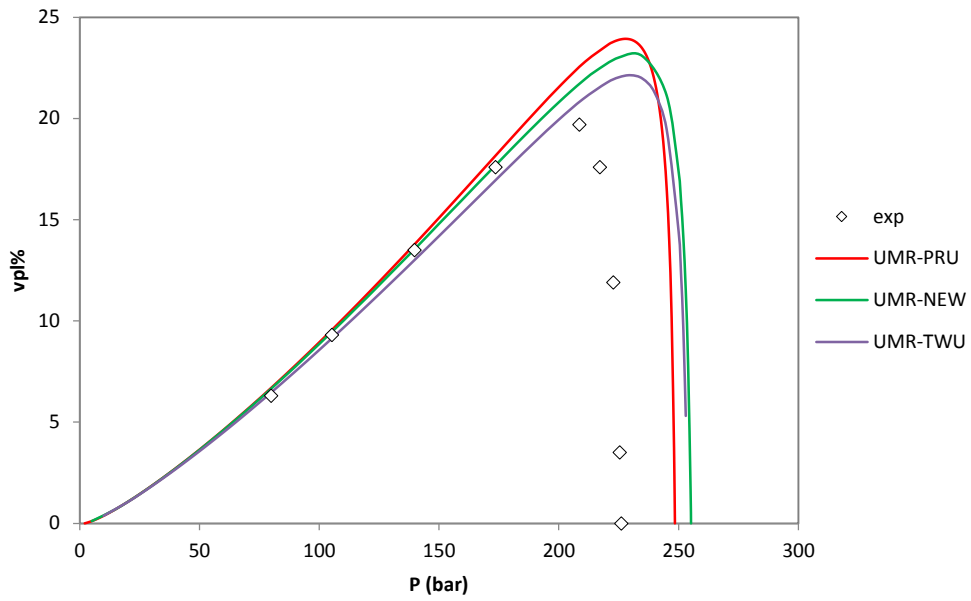
Διάγραμμα Γ9- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGC9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU



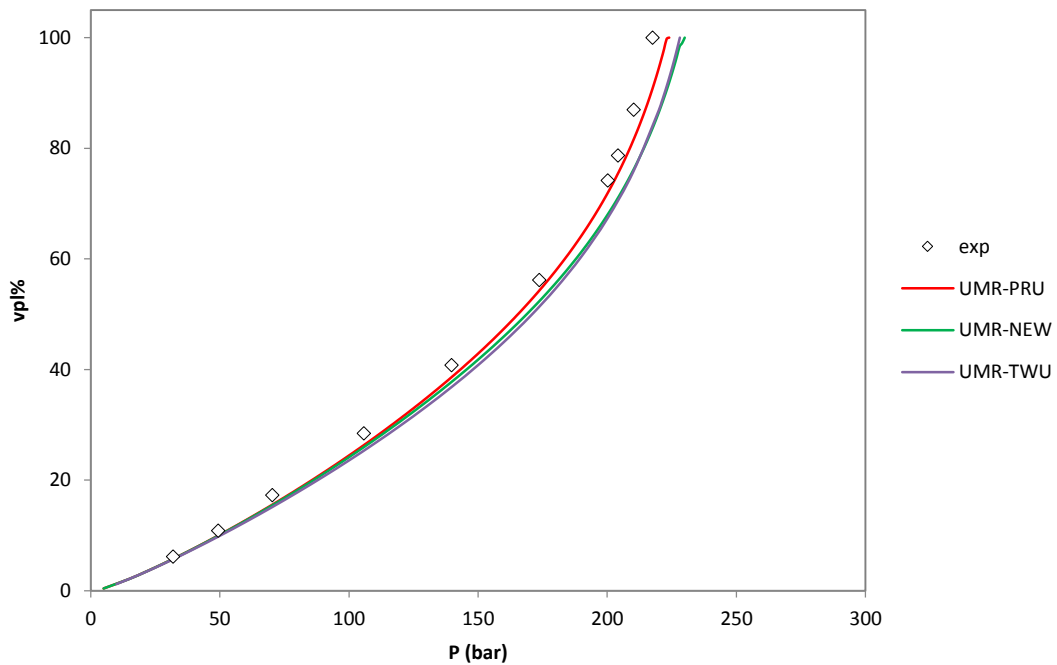
Διάγραμμα Γ10- Διαγράμματα φάσης P-T του αερίου SGC10 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

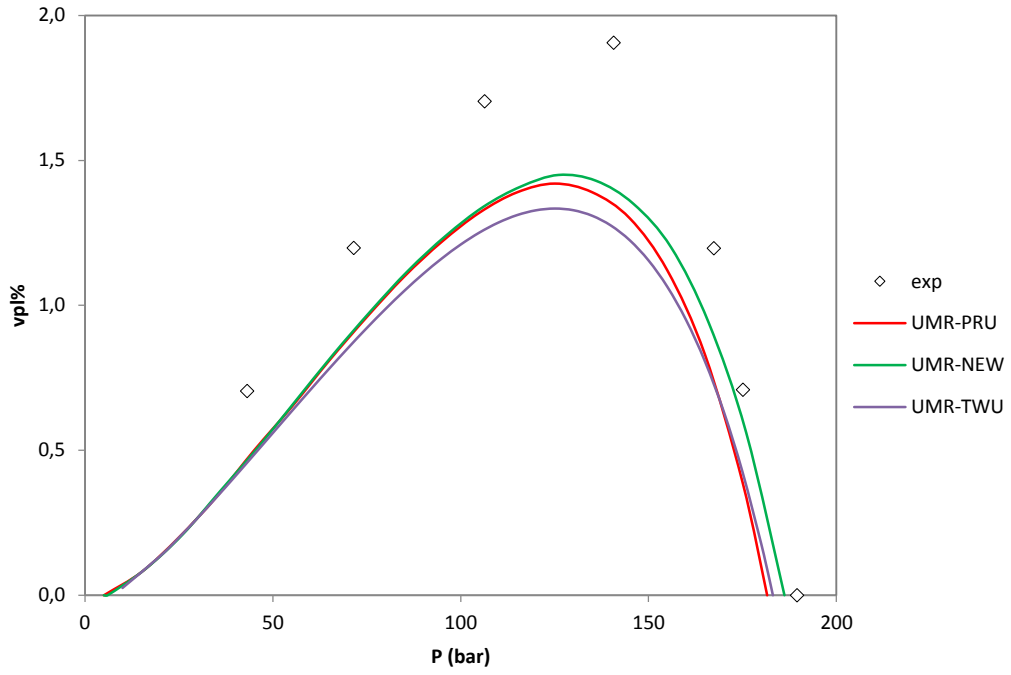
Στο Παράρτημα Δ παρατίθενται τα διαγράμματα των υπολογισμών των VPL για το σύνολο των SGC που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, όπως αυτά προέκυψαν για τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-NEW και UMR-TWU.



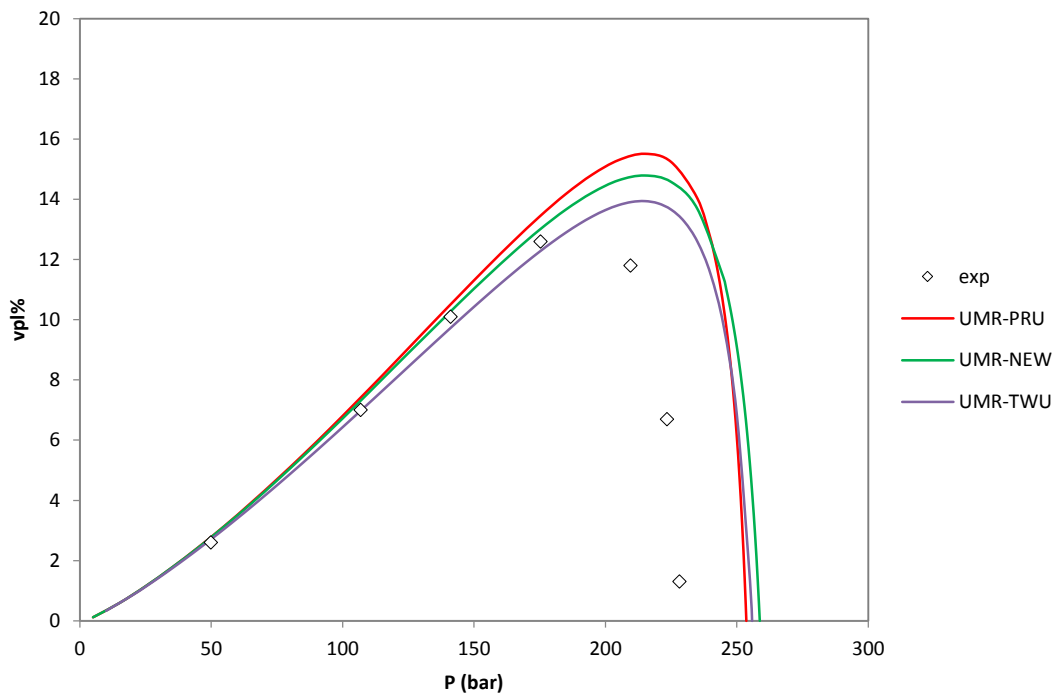
Διάγραμμα Δ1- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL1 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=366.48K$



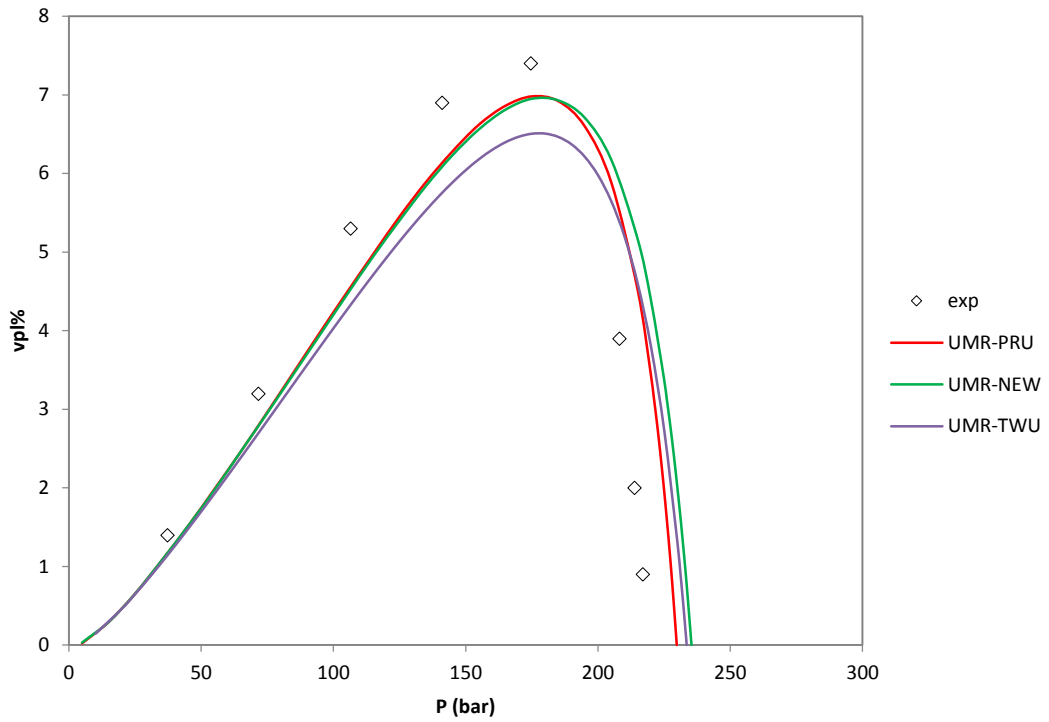
Διάγραμμα Δ2- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL2 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=366.48K$



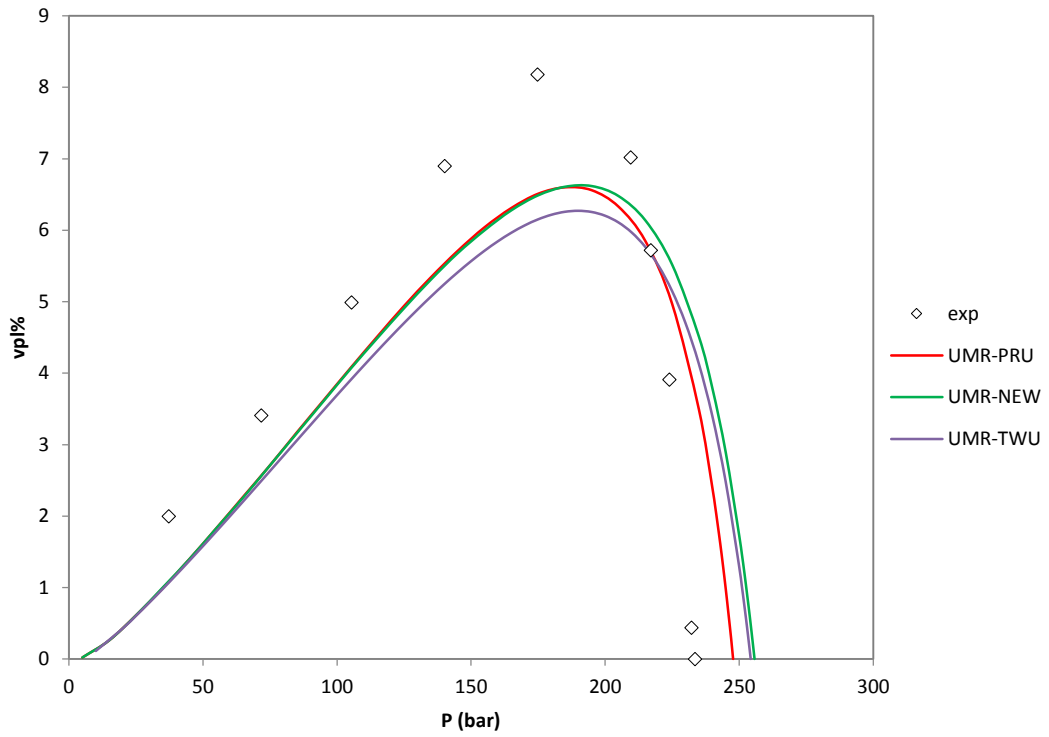
Διάγραμμα Δ3- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL3 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=366.48K$



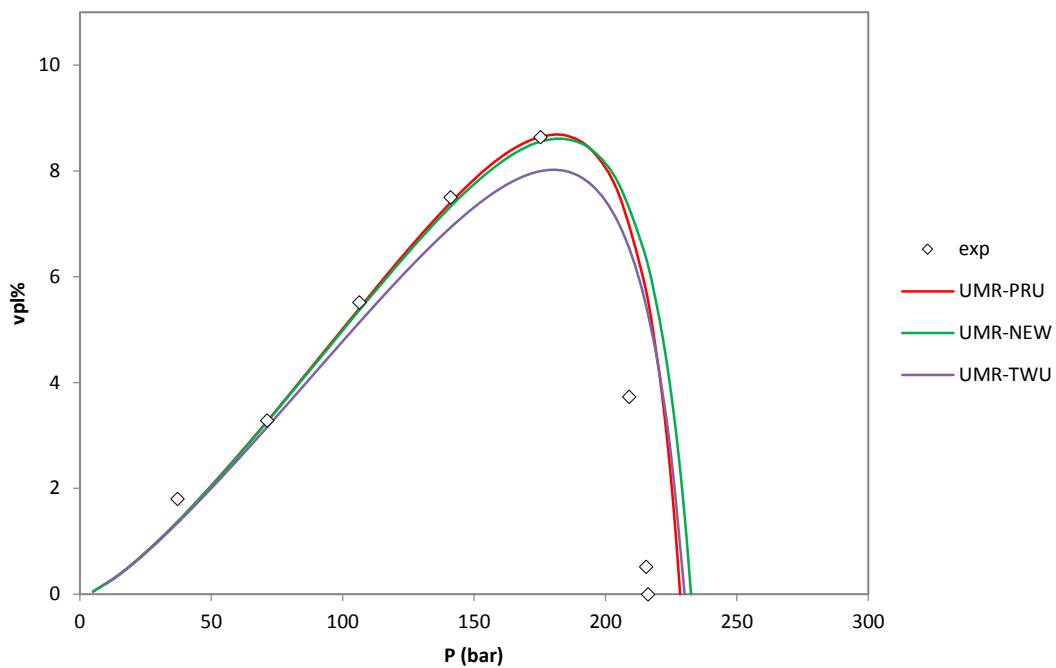
Διάγραμμα Δ4- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL4 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=338.71K$



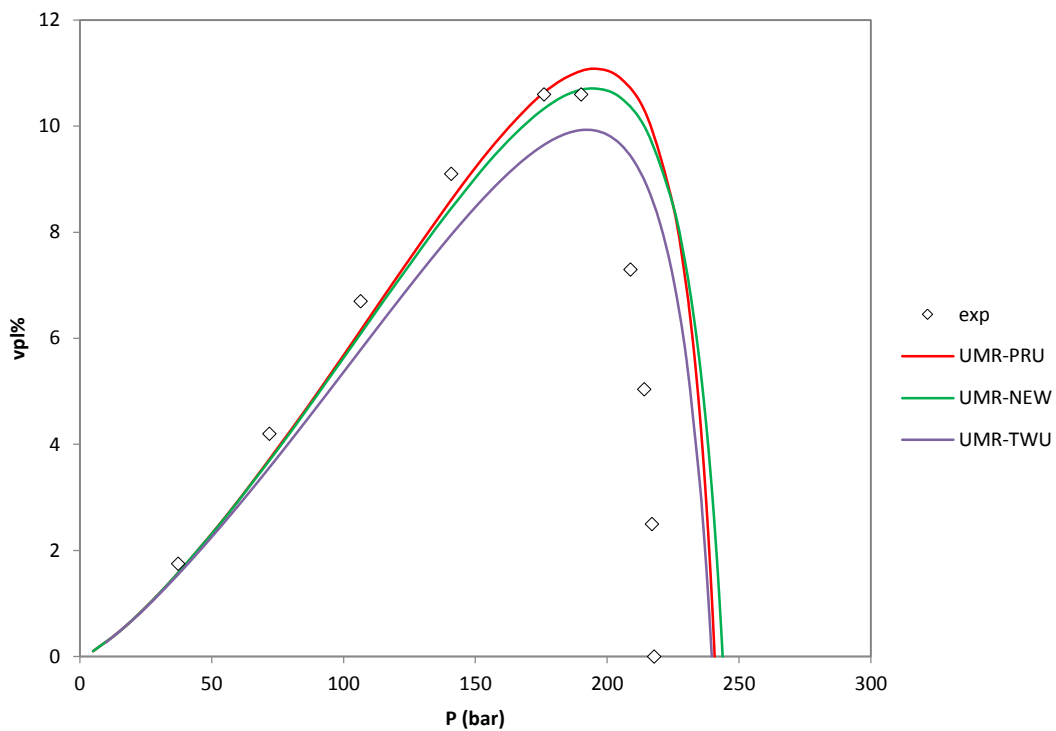
Διάγραμμα Δ5- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL5 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=366.48K$



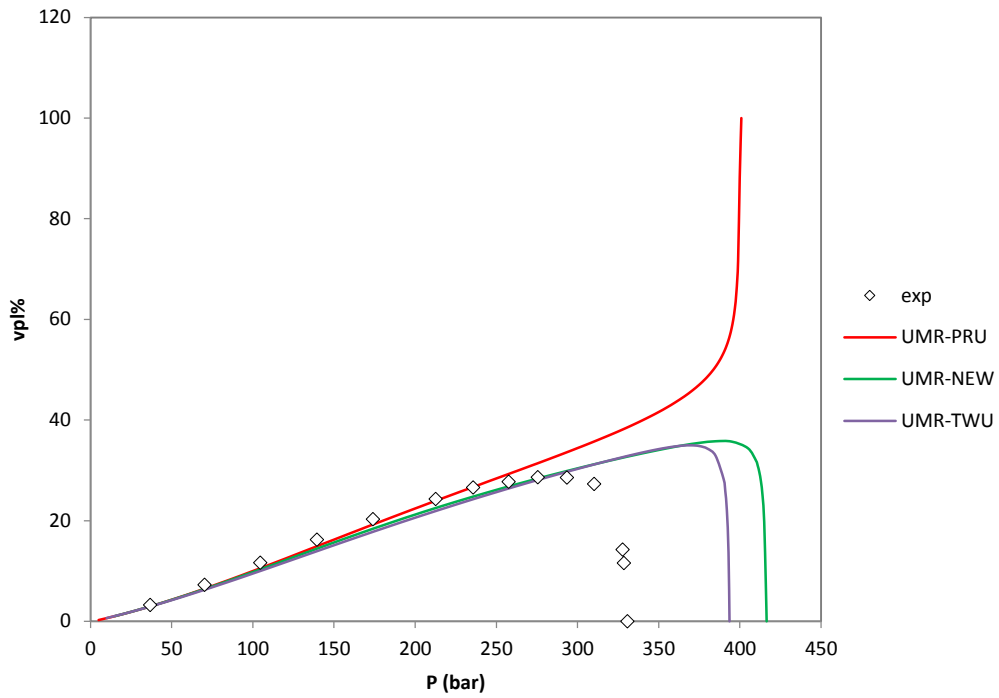
Διάγραμμα Δ6- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL6 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=366.48K$



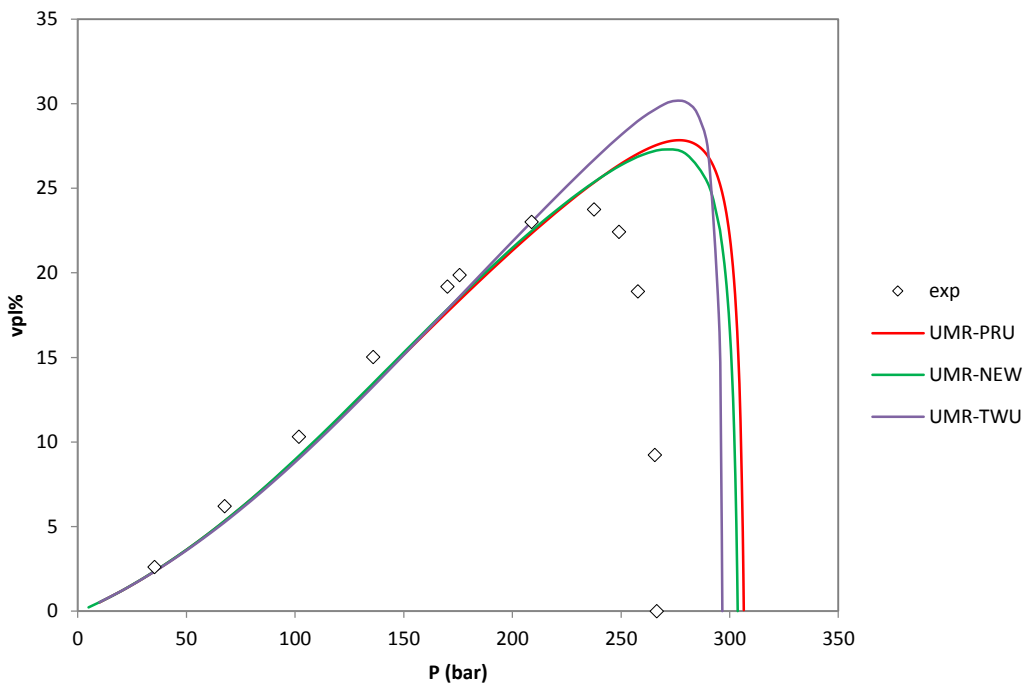
Διάγραμμα Δ7- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL7 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=366.48K$



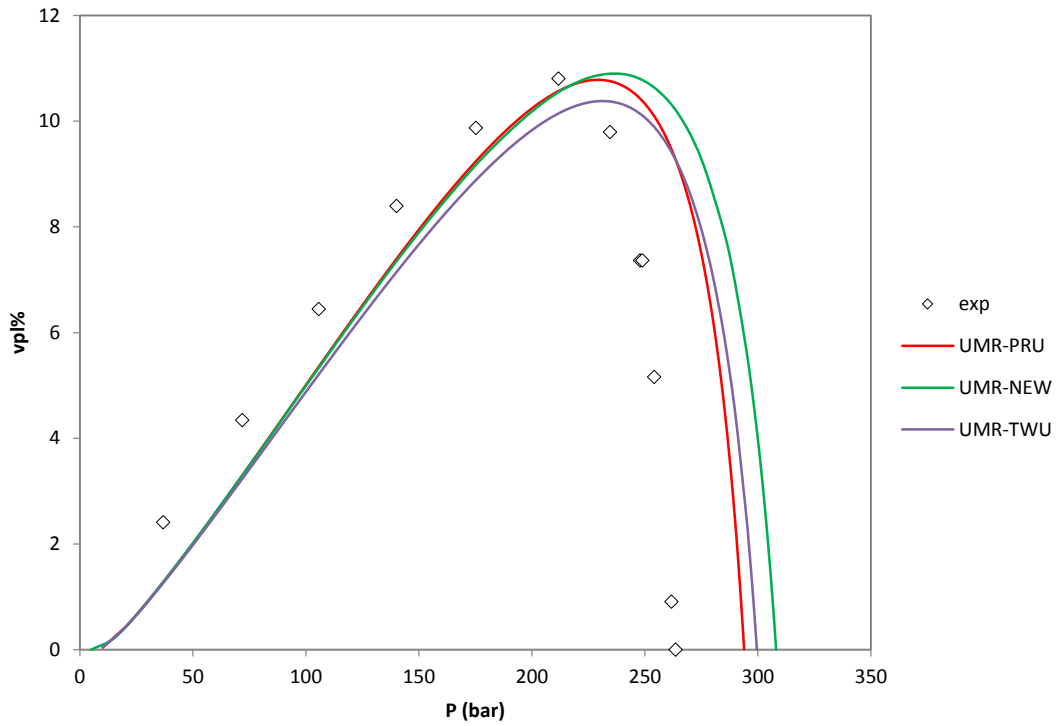
Διάγραμμα Δ8- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL8 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=338.71K$



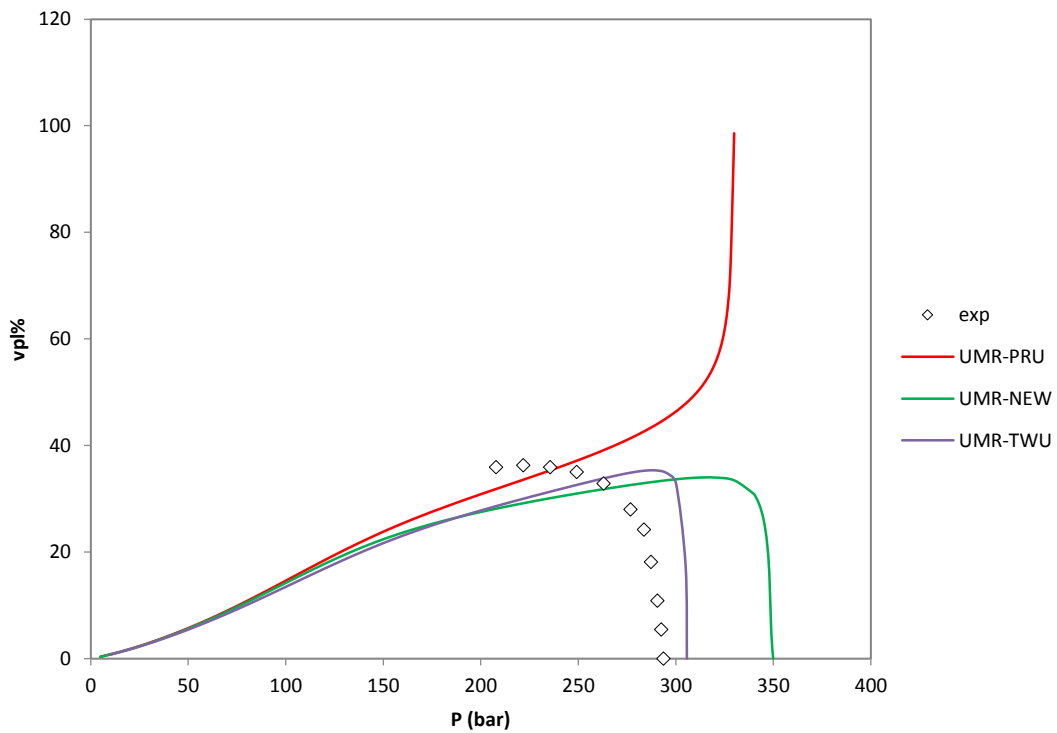
Διάγραμμα Δ9- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL9 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=310.93K$



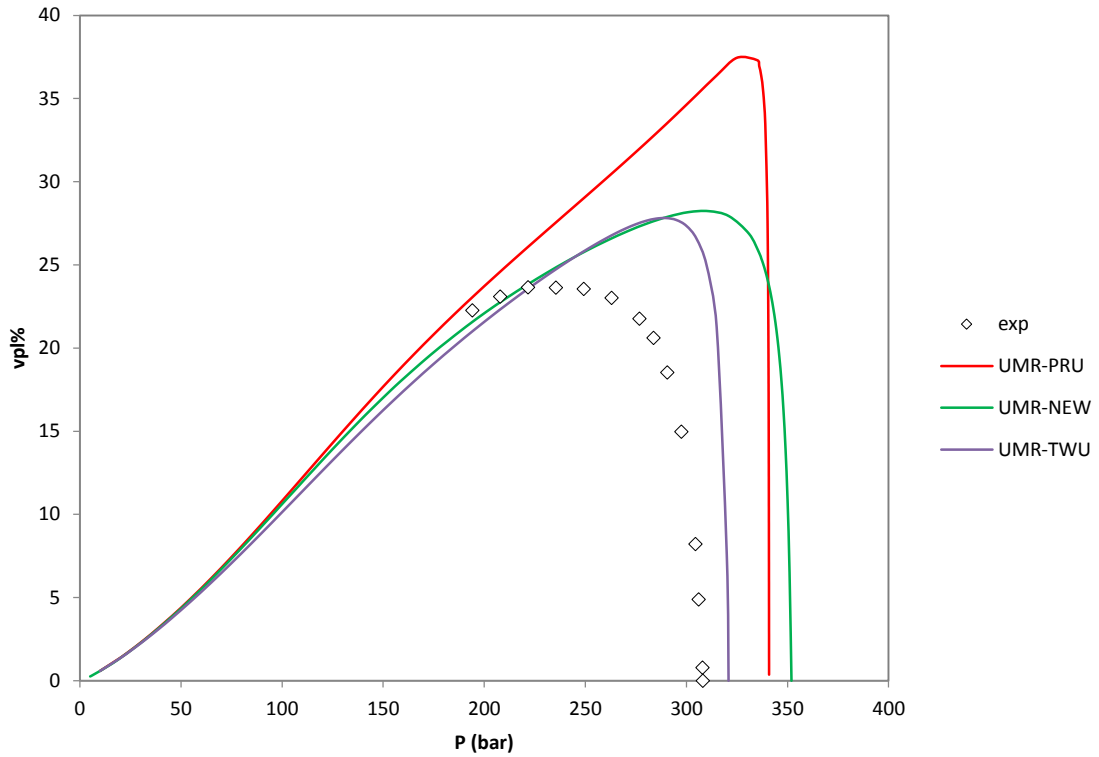
Διάγραμμα Δ10- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL10 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=310.93K$



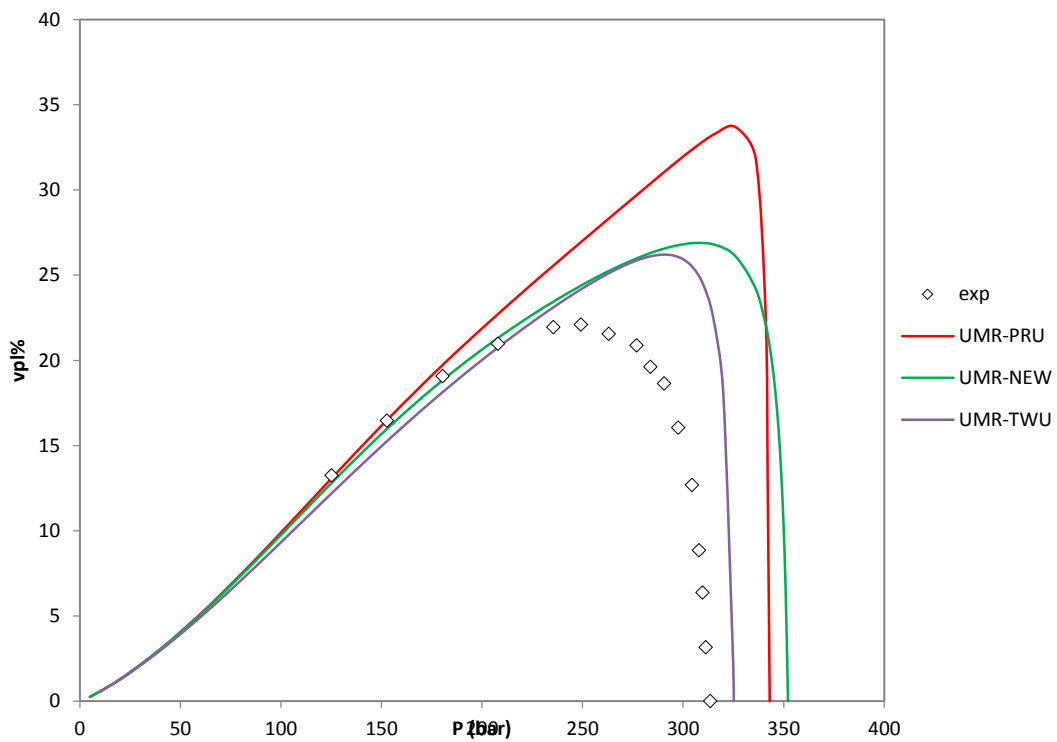
Διάγραμμα Δ11- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL11 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=394.26K$



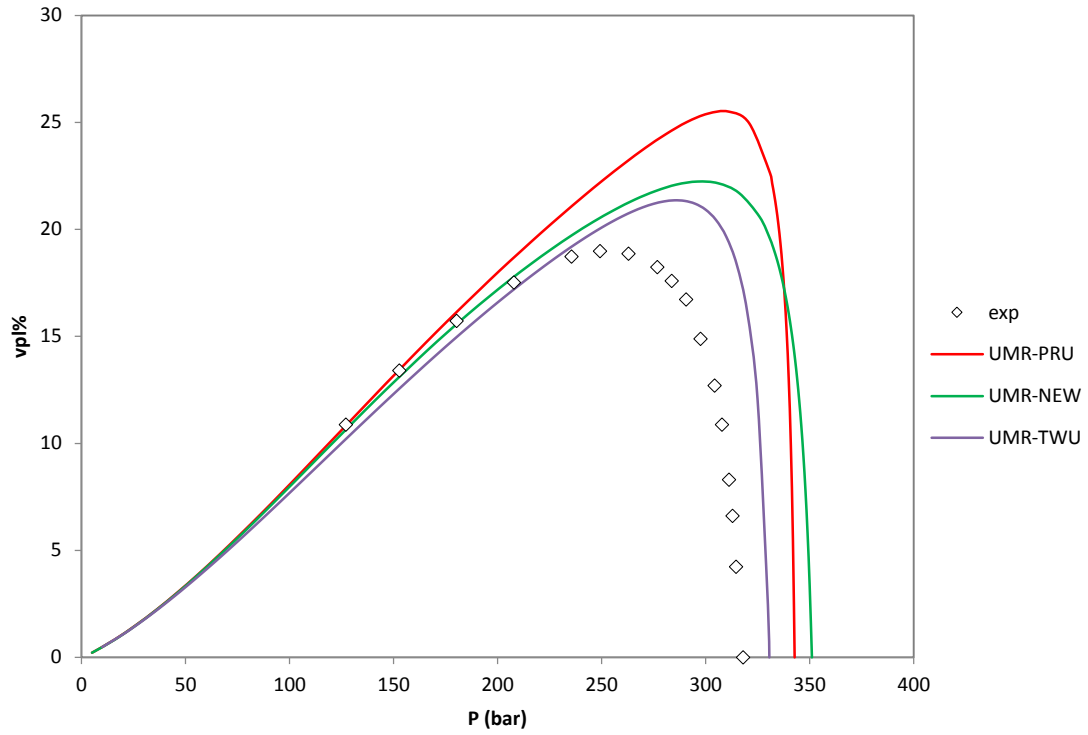
Διάγραμμα Δ12- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL12 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=278.15K$



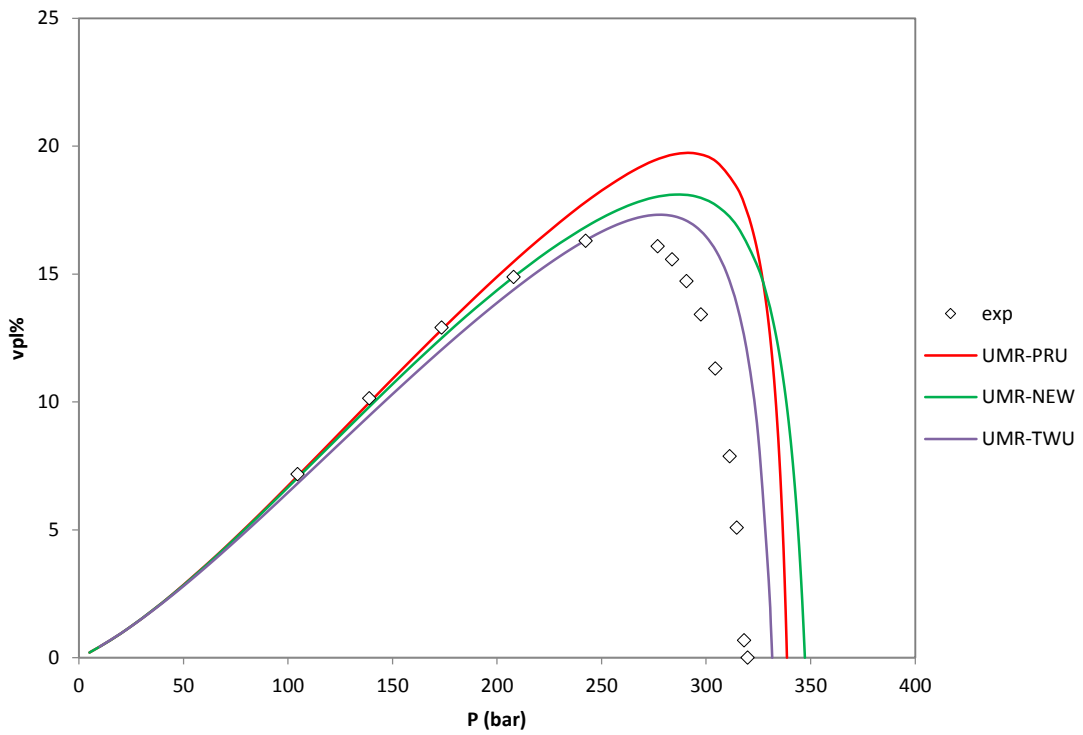
Διάγραμμα Δ13- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL13 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=303.15K$



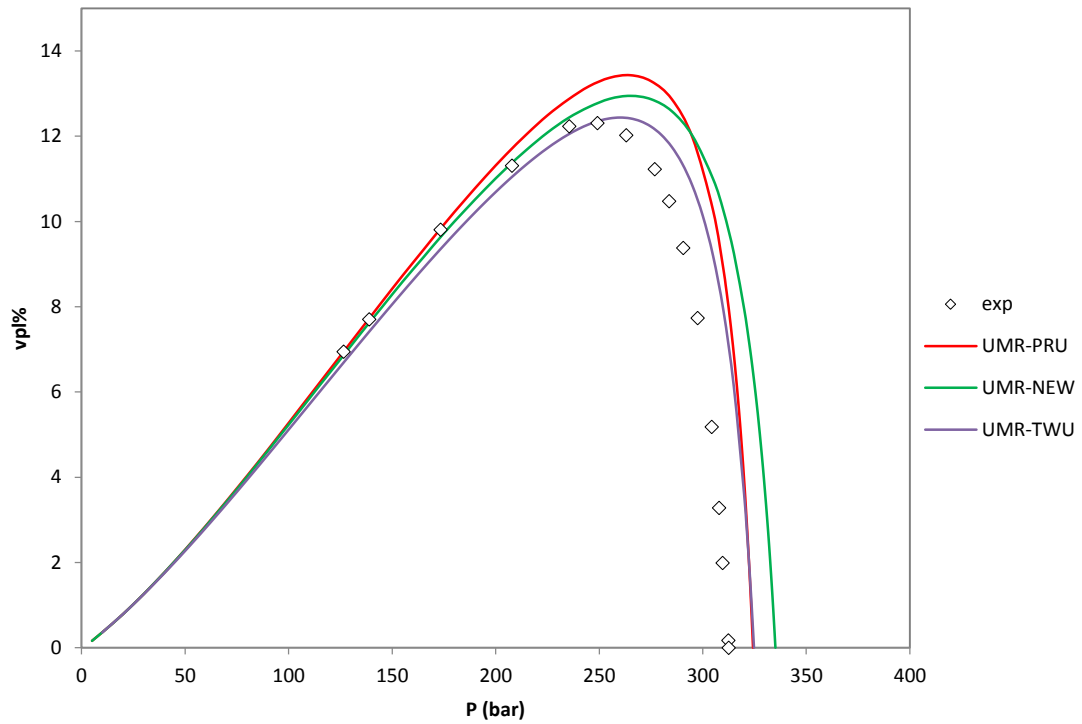
Διάγραμμα Δ14- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL14 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=313.15K$



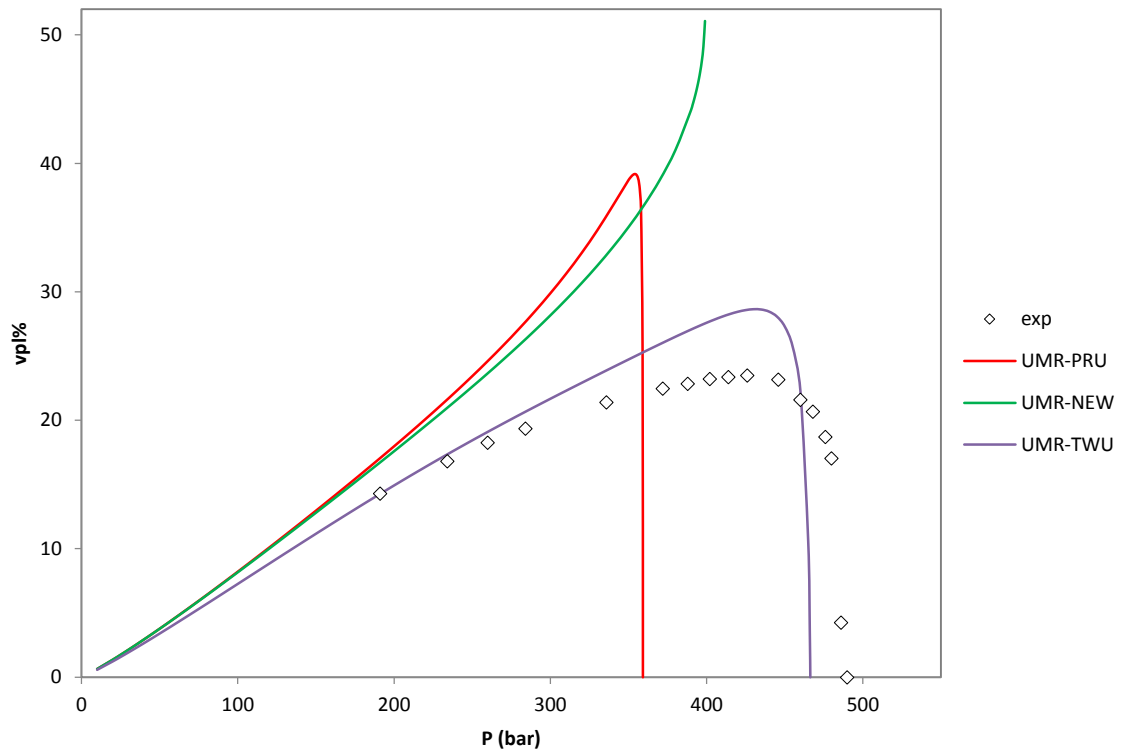
Διάγραμμα Δ15- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL15 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=333.15K$



Διάγραμμα Δ16- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL16 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=353.15K$



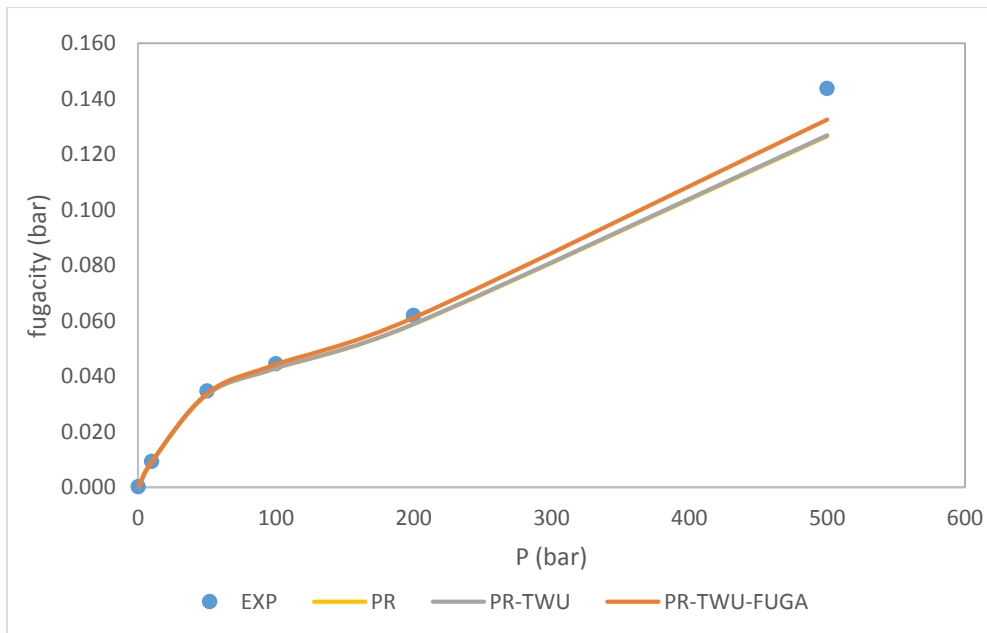
Διάγραμμα Δ17- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος VPL17 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=383.15K$



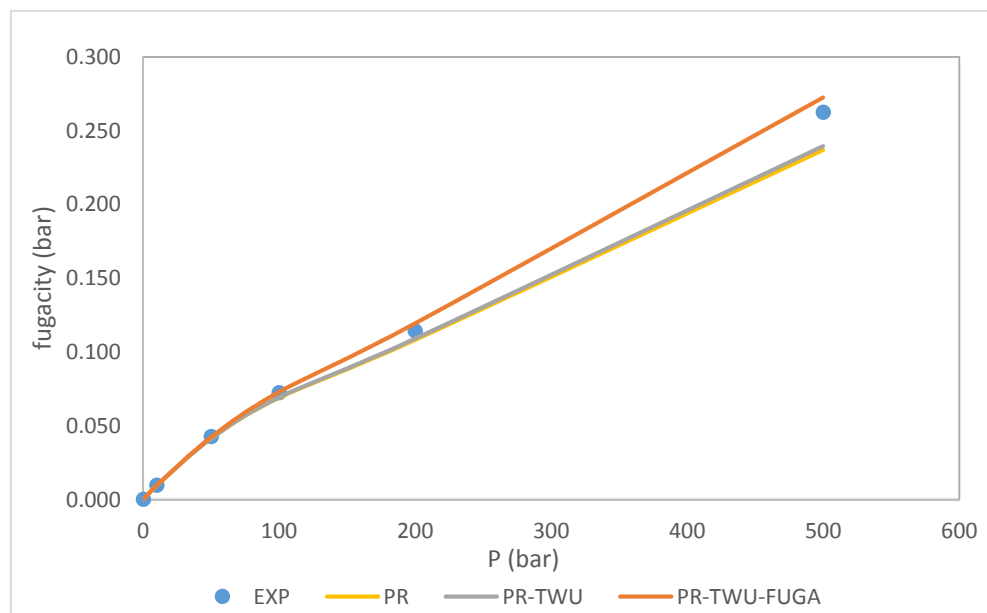
Διάγραμμα Δ18- Διαγράμματα VPL-P του συστήματος Δ18 για τα μοντέλα UMR-TWU, UMR-NEW και UMR-PRU σε $T=423.15K$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

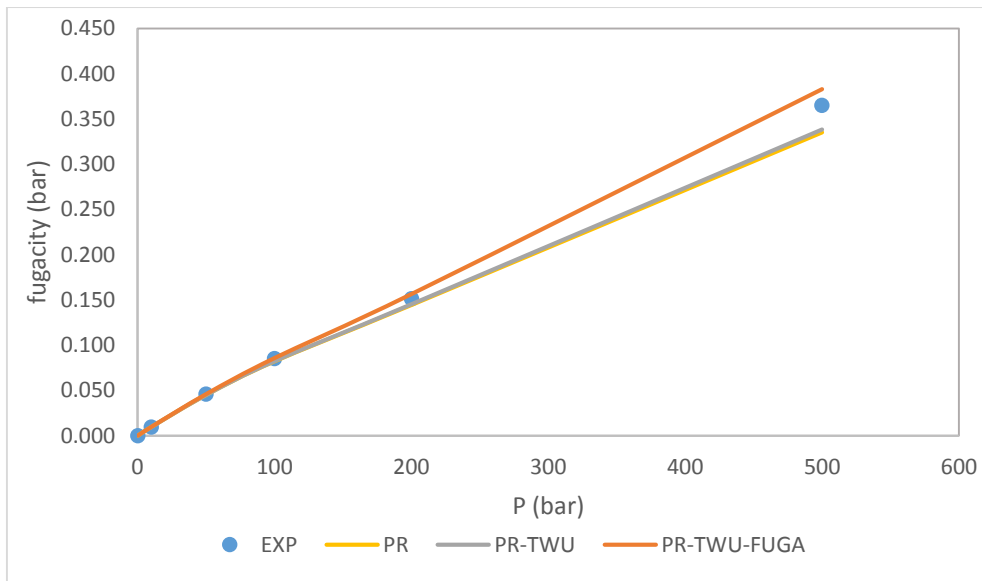
Στο Παράρτημα Ε παρατίθενται τα διαγράμματα των τάσεων διαφυγής ως προς την πίεση, όπως υπολογίστηκαν από τις καταστατικές εξισώσεις PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga για το μεθάνιο για ένα εύρος θερμοκρασιών από $T=200\text{K}$ έως και $T=500\text{K}$.



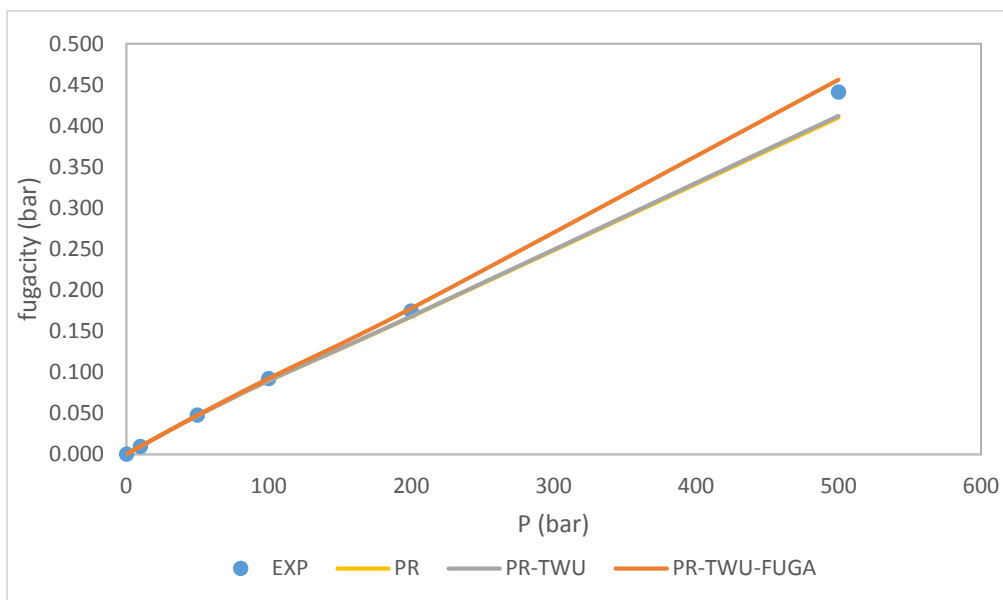
Διάγραμμα E1- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε T=200K



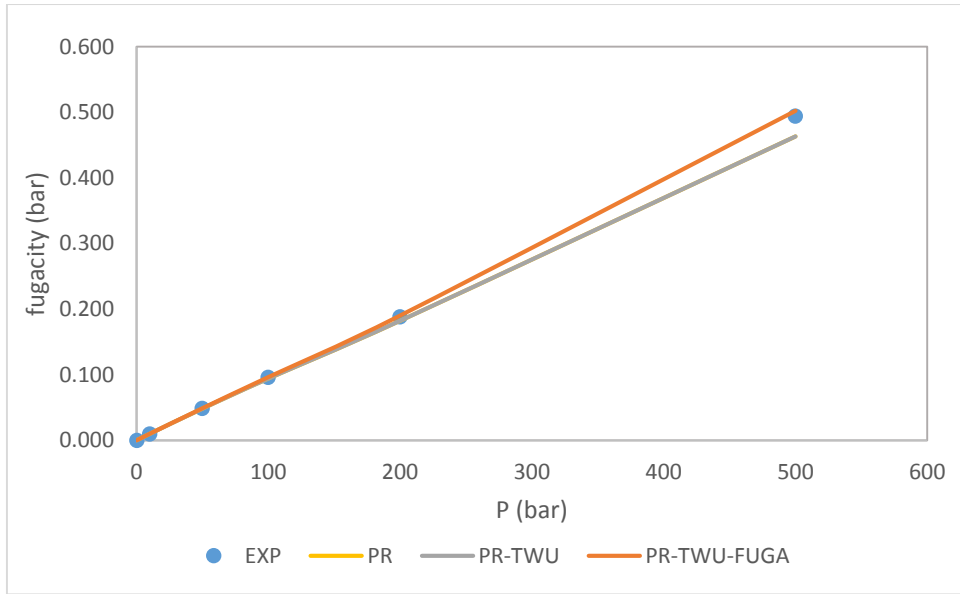
Διάγραμμα E2- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε T=250K



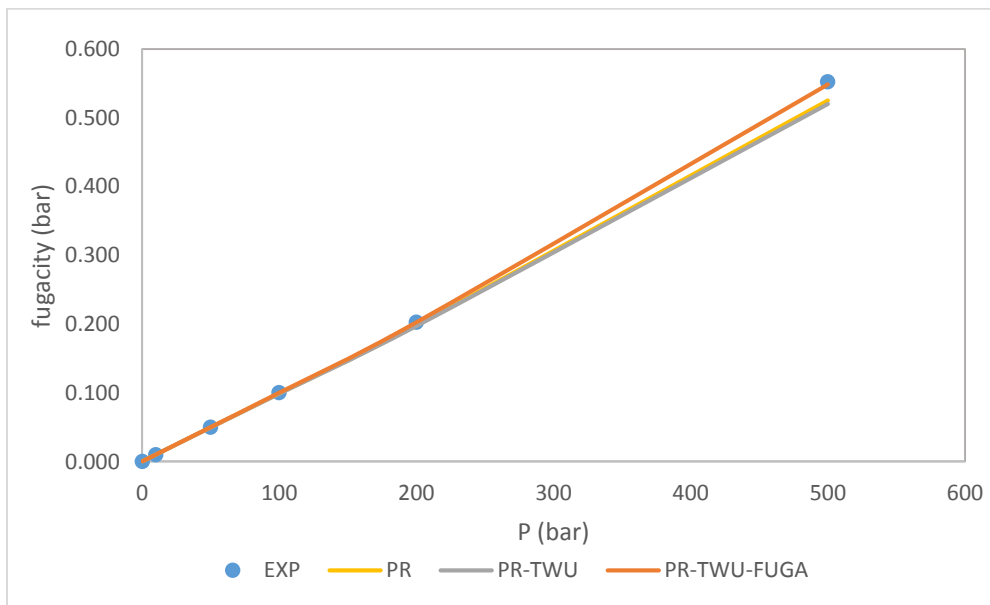
Διάγραμμα E3- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε T=300K



Διάγραμμα E4- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε T=350K



Διάγραμμα E5- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε T=400K



Διάγραμμα E6- Υπολογισμός τάσης διαφυγής συναρτήσει της πίεσης για το μεθάνιο, με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR, PR-Twu και PR-Twu-fuga, σε T=500K

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ

Στο παράρτημα ΣΤ παρουσιάζονται οι βιβλιογραφικές αναφορές, από τις οποίες διαμορφώθηκε η βάση δεδομένων του μοντέλου UMR-PRU, η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη των μοντέλων UMR-NEW και UMR-TWU.

Πίνακας ΣΤ1- Βάση δεδομένων για διαδικά συστήματα που περιλαμβάνουν μεθάνιο

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
CH ₄ / nC3	214 - 361	1.9 - 100.0	128	[1, 2]
CH ₄ / nC4	211 - 411	1.4 - 131.3	197	[3-5]
CH ₄ / nC5	224 - 461	1.4 - 165.5	520	[6-8]
CH ₄ / nC6	210 - 423	1.4 - 201.5	184	[9-11]
CH ₄ / nC7	278 - 511	13.8 - 248.8	88	[12]
CH ₄ / nC8	248 - 423	10.1 - 70.9	47	[13]
CH ₄ / nC9	248 - 423	10.1 - 323.2	117	[13]
CH ₄ / nC10	244 - 444	1.4 - 362	165	[14-17]
CH ₄ / nC12	283 - 339	13.3 - 407.9	27	[18,19]
CH ₄ / nC16	293 - 543	20.3 - 686.1	41	[20,21]
CH ₄ / iC4	311 - 344	5.52 - 110.3	38	[22]
CH ₄ / iC5	344 - 450	27.6 - 68.9	29	[23]
CH ₄ / cC6	294 - 444	13.8 - 275.8	83	[24]
CH ₄ / methylcC6	313 - 473	25.2 - 277.1	24	[25]
CH ₄ / propylcC6	314 - 473	15 - 389.5	31	[25]
CH ₄ / Benzene	313 - 421	6.9 - 374.2	108	[26-30]
CH ₄ / Naphthalene	373 - 423	19.4 - 86.9	12	[27]
CH ₄ / Phenanthrene	383 - 423	20.4 - 107.1	12	[27]
CH ₄ / Pyrene	423	23.5 - 113.0	7	[27]
CH ₄ / Tetralin	462 - 543	20.3 - 253.3	14	[31]
CH ₄ / m-Xylene	311 - 582	4.1 - 201.9	43	[26,32,33]
CH ₄ / n-PropylBenzene	313 - 473	21.4 - 403.0	31	[34]
CH ₄ / Mesitylene	311 - 478	3.4 - 510.8	32	[26,32]
CH ₄ / Toluene	313 - 543	3.4 - 487.5	97	[26,28,35,36]

Πίνακας ΣΤ2- Βάση δεδομένων δυαδικών συστημάτων που περιλαμβάνουν αιθάνιο

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
C ₂ H ₆ / C3	255 – 367	3.4 - 51.8	76	[1]
C ₂ H ₆ / nC4	260 – 394	1.6 - 55.7	85	[2-4]
C ₂ H ₆ / nC5	278 - 411	2.4 - 68.3	96	[5]
C ₂ H ₆ / nC6	298-394	3.9 - 54.1	56	[6,7]
C ₂ H ₆ / nC7	339 – 422	27.6 - 88.2	48	[8]
C ₂ H ₆ / nC8	273 - 373	4.1 - 52.7	64	[9]
C ₂ H ₆ / nC10	278 – 411	3.4 - 116.3	113	[10,11]
C ₂ H ₆ / nC11	298 – 318	12.1 - 55.0	19	[12]
C ₂ H ₆ / nC12	298 – 373	2.9 - 56.1	46	[13,14]
C ₂ H ₆ / nC16	263 – 321	5.3 - 63.2	34	[15]
C ₂ H ₆ / nC20	280 - 400	2.3 - 167.6	131	[16]
C ₂ H ₆ / cC6	233 - 433	6.9 - 68.9	51	[17]
C ₂ H ₆ / methyl-cC6	313 – 393	6 - 91.8	19	[18]
C ₂ H ₆ / propyl-cC6	313 – 393	4.9 - 108.6	16	[18]
C ₂ H ₆ / iC4	311 – 394	10.7 - 53.7	37	[19]
C ₂ H ₆ / Benzene	273 - 413	7.8 - 69.0	45	[20,21]
C ₂ H ₆ / Toluene	313 – 393	9.3 - 99.2	13	[18]
C ₂ H ₆ / m-Xylene	313 – 393	5.1 - 112.1	19	[18]
C ₂ H ₆ / n-Propyl Benzene	313 – 403	4.5 - 120.0	17	[18]
C ₂ H ₆ / n-Pentyl Benzene	298 – 318	5.1 - 53.9	42	[12]
C ₂ H ₆ / 1-Methyl Naphthalene	298 – 318	7.14 - 55.5	24	[12]
C ₂ H ₆ / 2-Methyl Naphthalene	298 – 318	6.76 - 54.5	23	[12]
C ₂ H ₆ / 1,3,5-Trimethyl Benzene	313 – 403	5.0 - 111.2	17	[18]

Πίνακας ΣΤ3- Βάση δεδομένων δυαδικών συστημάτων που περιλαμβάνουν CO₂

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
CO ₂ / C3	254 – 361	3.1 - 64.6	199	[1,2]
CO ₂ / nC4	250 - 418	2.1 - 80.6	210	[3,4]
CO ₂ / nC5	273 – 423	1.7 - 96.2	84	[5]
CO ₂ / nC6	298 – 323	4.4 - 84.9	36	[6,7]
CO ₂ / nC7	311 – 413	1.9 – 134	174	[8,9]
CO ₂ / nC8	313 – 348	15 - 113.5	20	[10]
CO ₂ / nC9	315- 419	20.3 - 167.7	38	[11]
CO ₂ / nC10	278 – 411	3.4 - 172.4	118	[12-15]
CO ₂ / nC11	315 – 418	23.7 - 200.5	42	[11]
CO ₂ / nC12	314 - 393	0.93 - 81.8	39	[16]
CO ₂ / nC15	313.5	17.0 - 64.2	8	[17]
CO ₂ / nC16	308 – 343	6.9 – 258.1	67	[18]
CO ₂ / nC19	313 – 333	11.0 - 79.6	34	[19]
CO ₂ / nC20	310- 423	5.1 - 335.7	76	[20,21]
CO ₂ / 224mC5	278 – 393	12.0 – 111.0	141	[9]
CO ₂ / 22mC3	261 - 408	1.7 - 83.2	113	[22]
CO ₂ / 22mC6	278 – 408	25.8 – 125.0	109	[9]
CO ₂ / 2mC4	278 – 378	1.5 - 88.9	40	[23]
CO ₂ / 3mC5	293 – 383	28.0 – 111.0	49	[9]
CO ₂ / cC5	277 - 404	3.3 - 120.3	122	[9]
CO ₂ / cC6	315 – 347	19.5 - 112.1	43	[24]
CO ₂ / iC4	250 – 394	3.34 – 74.0	133	[3,25]
CO ₂ / ipcC6	293 - 373	10.6 - 169.8	100	[26]
CO ₂ / mcC6	270 - 394	3.81 - 148.9	114	[27,28]
CO ₂ / Benzene	273 - 414	6.1 - 153.9	120	[6,29-31]
CO ₂ / Toluene	311 – 423	3.3 - 152.9	35	[30,32-35]
CO ₂ / m-Xylene	313 - 393	13.3 - 153.6	61	[36,37]
CO ₂ / o-Xylene	313- 393	14.7 - 172.9	88	[36,37]
CO ₂ / p-Xylene	313 - 393	4.6 - 144.0	126	[30,36,37]
CO ₂ / EthylBenzene	313 - 393	24.0 - 160.9	50	[37,38]
CO ₂ / 1,3,5 Trimethyl Benzene	313 - 393	60.9 - 180.9	41	[38]
CO ₂ / 1,2,4 Trimethyl Benzene	313 - 393	60.4 - 160.8	21	[38]
CO ₂ / isopropylBenzene	313 – 393	61.0 - 183.1	46	[38]
CO ₂ / Naphthalene	373 – 423	10.1 - 104.5	17	[39-41]
CO ₂ / 1-MethylNaphthalene	308 - 413	20.0 - 270.8	64	[42-46]
CO ₂ / Diphenyl	373 – 423	10.1 - 50.7	10	[41,43]

Πίνακας ΣΤ4- Βάση δεδομένων δυαδικών συστημάτων που περιλαμβάνουν N₂

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
N ₂ / C3	223 - 353	11.9 - 219.1	71	[1,2]
N ₂ / nC4	253 - 422	7.8 - 206.7	100	[3-6]
N ₂ / nC5	277 - 378	2.5 - 207.9	42	[7]
N ₂ / nC6	311 - 444	17.2 - 344.7	50	[8]
N ₂ / nC7	305 - 455	55 - 349.4	45	[9,10]
N ₂ / nC8	253 - 544	2 - 501.4	85	[10-12]
N ₂ / nC9	322 - 543	19.7 - 497.5	82	[10,13]
N ₂ / nC10	311 - 411	17.2 - 344.7	88	[10,14]
N ₂ / nC12	328 - 367	31 - 346.9	16	[10]
N ₂ / nC20	323 - 423	38.3 - 172.3	20	[15]
N ₂ / iC4	255 - 394	4.2 - 207.7	51	[16]
N ₂ / iC5	278 - 377	1.8 - 207.8	47	[17]
N ₂ / Naphthalene	378 - 411	62.2 - 188.2	12	[18]
N ₂ / Benzene	303 - 410	32.4 - 356.5	48	[10,18,19]
N ₂ / Toluene	313 - 473	22 - 1000	46	[10,20]
N ₂ / 1-methylNaphthalene	344 - 543	20.2 - 254	32	[18,21]
N ₂ / Mesitylene	313 - 473	21 - 998	30	[20]
N ₂ / Tetralin	464 - 544	20.7 - 255.6	14	[22]
N ₂ / m-Xylene	313 - 473	23 - 1001	32	[20]

Πίνακας ΣΤ5- Βάση δεδομένων δυαδικών συστημάτων που περιλαμβάνουν δύο αέρια

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
CH ₄ / C ₂ H ₆	130-283	1.8-66.6	248	[1-5]
CH ₄ / CO ₂	153-288	11.7-85.2	312	[5-9]
CO ₂ / C ₂ H ₆	222-298	6.2-66.3	242	[10-14]
N ₂ / CH ₄	89-189	1.0-50.3	436	[15-19]
N ₂ / C ₂ H ₆	120-290	3.4-134.7	138	[20,21]
N ₂ / CO ₂	218-298	12.8-167.3	200	[8,22-26]

References

CH₄ Binary Systems

- [1] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 42 (1950) 534-539.
- [2] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 1, 4.
- [3] L.R. Roberts, R. H. Wang, A. Azarnoosh, J. J. Mc Ketta, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 4, 484.
- [4] B. H. Sage, B. L. Hicks, W. N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 8, 1085.
- [5] L. C. Kare, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 1, 67-71.
- [6] V. M. Berry, B. H. Sage, *NSRDS-NBS*, 32 (1970).
- [7] L. C. Kare, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 4, 363-367.
- [8] T.-C. Chu, R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 1, 41-44.
- [9] Y.-N. Lin, R. J. J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 4, 402-408.
- [10] J. Shim, J. P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 7 (1962) 1, 3.
- [11] Ph. Marteau, j. Obriot, A. Barreau, V. Ruffier-Meray, E. Behar, *FPE* 129 (1997) 285-305.
- [12] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem. Data* 1 (1956) 1, 29.
- [13] J.P. Kohn, W.F. Bradish, *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964) 1, 5.
- [14] M.P.W.M. Rijkers, M. Malais, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 71 (1992) 143-168.
- [15] H.H. Reamer, R.H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem.* 34 (1942) 12, 1526.
- [16] H.M. Lin, H.M. Sebastian, J.J. Simnick, K.-C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 2, 146-149.
- [17] K.T. Koonce, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964) 4, 490.
- [18] Srinivasa Srivastan, Naif A. Darwish, Khaled A. M. Gasem, and Robert L. Rabinson, Jr., *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 516-520.
- [19] M.P.W.M. Rijkers, V.B. Maduro, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 72 (1992) 309-324.
- [20] M.P.W.M. Rijkers, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilib.* 85 (1993) 335-345.
- [21] H-M Lin, H. M. Sebastian, and K-C Chao, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980).
- [22] R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, *Ind. & Eng. Chem.* 34 (1942) 1008.
- [23] E. H. Amick Jr, W. B. Johnson, B. F. Dodge, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 48 (1952) 3, 65.
- [24] H. H. Reamer, B. H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem. Data Ser.* 3 (1958) 2, 240.
- [25] D. Richon, S. Laugier, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 104.
- [26] D. Legret, D. Richon, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 165.
- [27] N. A. Darwish, K.A.M. Gasem, R.L. Jr Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 781.
- [28] M. Elbishlawi, J. R. Spencer, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 8, 1811-1815.
- [29] H. M. Lin, H. M. Sebastian, J. Simnick, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1979) 231-234.
- [30] Ph. Marteau, J. Obriot, A. Barreau, V. Ruffier-Meray, E. Behar, *FPE* 129 (1997) 285-305.
- [31] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, N.-M. Lin, K.-C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 2, 149-152.
- [32] D.B. Robinson, H.J. Ng, S.S. Huang, GPA, 1979, RR-39.
- [33] J.J. Simnick, H.M. Sebastian, H.M. Lin, *Fluid Phase Equil.* 3 (1979) 145.
- [34] D. Richon, S. Laugier, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 104.
- [35] H.M. Lin, H.M. Sebastian, J. Simnick, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 146.

[36] Y.N. Lin, S.C. Hwang, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 231.

C₂H₄ Binary Systems

- [1] D.E. Maschke, G. Thodos, J. Chem. Eng. Data 7 (1962) 232.
- [2] W.B. Kay, Ind. Eng. Chem. 32 (1940) 353.
- [3] J.G. Dingrani, G. Thodos, Can. J. Chem. Eng. 56 (1978) 616–623.
- [4] V. Lhotak, I. Wichterle, Fluid Phase Equilib. 6 (1981) 229–235.
- [5] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, J. Chem. Eng. Data 5 (1960) 44–50.
- [6] K. Ohgaki, F. Sano, T. Katayama, J. Chem. Eng. Data 21 (1976) 55–58.
- [7] K.A. Gasem, A.M. Raff, N.A. Darwish and R.L. Robinson, J. Chem. Eng. Data 34 (1989), pp. 397–398.
- [8] S.P. Dastur, Diss. Northwestern Univ., 1964
- [9] A.B.J. Rodrigues, D.S. McCaffrey Jr., J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 13 (1968) 164–168
- [10] B.A. Bufkin, R.L. Robinson, S.S. Estrera, K.D. Luks, J. Chem. Eng. Data 31 (1986) 421–423.
- [11] H.H. Reamer, B.H. Sage, J. Chem. Eng. Data 7 (1962) 161–168.
- [12] S.S. Estrera, M.M. Arbuckle, K.D. Luks, Fluid Phase Equilib. 35 (1987) 291–307.
- [13] D. Legret, D. Richon, H. Renon, Ind. Eng. Chem. Fundam. 19 (1980) 122–126.
- [14] M. Meskel-Lesavre, D. Richon, H. Renon, Ind. Eng. Chem. Fundam. 20 (1981), 284–289.
- [15] R. De Goede, C.J. Peters, H.J. Van der Kooi, R.N. Lichtenthaler, Fluid Phase Equilib. 50 (1989) 305–314
- [16] C.J. Peters, J.L. De Roo and R.N. Lichtenthaler, Fluid Phase Equilib. 34 (1987), pp. 287–308
- [17] W.B. Kay, R.E. Albert, Ind. Eng. Chem. Res 48 (1956) 422.
- [18] D. Richon, S. Laugier, H. Renon, J. Chem. Eng. Data 36 (1991) 104–111.
- [19] G.J. Besserer, D.B. Robinson, J. Chem. Eng. Data 18 (1973) 301–304.
- [20] W.B. Kay, T.D. Nevens, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 1952 (48) 108.
- [21] K. Ohgaki, F. Sano, S. Nitta, T. Katayama, J. Chem. Eng. Data 21 (1976) 55.

CO₂ Binary Systems

- [1] V.G. Niesen, J.C. Rainwater, J. Chem. Thermodyn. 22 (1990) 777–795.
- [2] J.H. Kim, M.S. Kim, Fluid Phase Equilib. 238 (2005) 13–19.
- [3] L.A. Weber, Cryogenics 25 (1985) 338–342.
- [4] M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 324–328.
- [5] H. Cheng, M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 319–323.
- [6] K. Ohgaki, T. Katayama, J. Chem. Eng. Data 21 (1976) 53–55.
- [7] Z. Wagner, I. Wichterle, Fluid Phase Equilib. 33 (1987) 109–123.
- [8] W.L. Weng, M.J. Lee, J. Chem. Eng. Data 37 (1992) 213–215.
- [9] F. Mutelet, S. Vitu, R. Privat, J.N. Jaubert, Fluid Phase Equilib. 238 (2005) 157–168.
- [10] J. Yu, S. Wang and Y. Tian, Fluid Phase Equilib. 246 (2006) 6–14.
- [11] L.E. Camacho-Camacho, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Z. Martinez-Ramirez, Fluid Phase Equilib. 259 (2007) 45–50.
- [12] H.H. Reamer, B.H. Sage, J. Chem. Eng. Data 8 (1963) 508–513
- [13] R. Jimenez-Gallegos, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, J. Chem. Eng. Data 51 (2006) 1624–1628.
- [14] G.F. Chou, R.R. Forbert, J.M. Prausnitz, J. Chem. Eng. Data 35 (1990) 26–29.
- [15] N. Nagarajan, R.L. Robinson, J. Chem. Eng. Data 31 (1986) 168–171.
- [16] A. Henni, S. Jaffer, A.E. Mather, Can. J. Chem. Eng. 74 (1996) 554–557.

- [17] H. Tanaka, Y. Yamaki, M. Kato, J. Chem. Eng. Data 38 (1993) 386–388.
- [18] T. Charoensombut-Amon, R.J. Martin, R. Kobayashi, Fluid Phase Equilib. 31 (1986) 89–104.
- [19] D.J. Fall, J.L. Fall, K.D. Luks, J. Chem. Eng. Data 30 (1985) 82–88.
- [20] N.C. Huie, K.D. Luks, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 18 (1973) 311–313.
- [21] Y. Sato, Y. Tagashira, D. Maruyama, S. Takishima, H. Masuoka, Fluid Phase Equilib. 147 (1998) 181–193.
- [22] N.N. Shah, M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, J. Chem. Eng. Data 35 (1990) 278–283
- [23] G.J. Besserer, D.B. Robinson, J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 93–96.
- [24] P.G. Bendale, R.M. Enick, Fluid Phase Equilib. 94 (1994) 227–253.
- [25] L.A. Weber, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 171–175.
- [26] S. Vitu, J.N. Jaubert, J. Pauly, J.L. Daridon, mD. Barth, J. Supercrit. Fluids 44 (2008) 155–163.
- [27] H.J. Ng, D.B. Robinson, Fluid Phase Equilib. 2 (1979) 283–292.
- [28] Kh. Nasrifar, M.M. Mooijer-van den Heuvel, C.J. Peters, S. Ayatollahi, M. Moshfeghian, Fluid Phase Equilib. 204 (2003) 1–14.
- [29] G.I. Kaminishi, C. Yokoyama, S. Takahashi, Fluid Phase Equilib. 34 (1987) 83–99.
- [30] K. Ohgaki, T. Katayama, J. Chem. Eng. Data 21 (1976) 53–55.
- [31] H. Inomata, K. Arai, S. Saito, Fluid Phase Equilib. 36 (1987) 107–119
- [32] S.D. Finkt, H.C. Hershey, Ind. Eng. Chem. Res. 29 (1990) 295–306.
- [33] A.L. Muhlbauer, J.D. Raal, Fluid Phase Equilib. 64 (1991) 213–236.
- [34] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, J. Chem. Eng. Data 25 (1980) 246–248.
- [35] H.J. Ng, D.B. Robinson, J. Chem. Eng. Data 23 (1978) 325–327.
- [36] D. Walther, B. Platzer, G. Maurer, J. Chem. Thermodyn. 24 (1992) 387–399.
- [37] R.S. Mohamed, G.D. Holder, Fluid Phase Equilib. 32 (1987) 295–317.
- [38] A. Bamberger, J. Schmelzer, D. Walther, G. Maurer, Fluid Phase Equilib. 97 (1994) 167–189.
- [39] M.W. Barrick, J. McRay Anderson, R.L. Robinson, J. Chem. Eng. Data 32 (1987) 372–374.
- [40] R.A. Harris, M. Wilken, K. Fischer, T.M. Letcher, J.D. Raal, D. Ramjugernath, Fluid Phase Equilib. 260 (2007) 60–64.
- [41] D.-S. Jan, F.-N. Tsai, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 1965–1970
- [42] W.O. Morris, M.D. Donohue, J. Chem. Eng. Data 30 (1985) 259–263.
- [43] S.T. Chung, K.S. Shing, Fluid Phase Equilib. 81 (1992) 321–341.
- [44] C.H. Kim, A.B. Clark, P. Vimalchand, M.D. Donohue, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 391–395.
- [45] R.J. Lee, K.C. Chao, Fluid Phase Equilib. 43 (1988) 329–340.
- [46] C.J. Gregg, M. Radosz, Fluid Phase Equilib. 86 (1993) 211–223.

N₂ Binary Systems

- [1] D. L. Schindler, G.W. Swift, F. Kurata, Hydroc. Process 45 (1966) 11, 205.
- [2] L. Grauso, A. Fredenslund, J. Mollerup, Fluid Phase Equilib. 1 (1977) 13–26.
- [3] L.R. Roberts, J. J. McKetta, AIChE Journal 7 (1961) 173.
- [4] M. K. Malewski, S.I. Sandler, J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 424–426.
- [5] W.W. Akers, L.L. Attwell, J.A. Robinson, Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 12, 2539.
- [6] S. K. Shibata, S.I. Sandler., J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 291–298.
- [7] H. Kalra, D. B. Robinson, G. J. Besserer, J. Chem. Eng. Data 22 (1977) 2, 215.
- [8] R. S. Poston, J. J. McKetta, J. Chem. Eng. Data 11 (1966) 3, 364.
- [9] W.W. Akers, D.M. Kehn, C.H. Kilgore, Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 12, 2536–2539.
- [10] F. M. Liave, T. H. Chung, J. Chem. Eng. Data 33 (1988) 123–128.

- [11] E.B. Graham, K.E. Weale, *Progr. Int. Res. Therm. Transp. Prop.*, Am. Soc. Mech. Engrs. (1962) 153.
- [12] G. Eliosa-Jiménez, F. García-Sánchez, G. Silva-Oliver, and R. Macías-Salinas, *Fluid Phase Equilib.* 282 (2009) 3-10.
- [13] G. Silva-Oliver, G. Eliosa-Jimenez, F. Garcia-Sanchez, J. R. Avendano-Gomez, *J. Supercrit. Fluids* 42 (2007) 36–47.
- [14] A. Azarnoosh, J. J. McKetta, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 4, 494-496.
- [15] J. Tong, W. Gao, R.L. Robinson Jr., K.A.M. Gasem, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 784.
- [16] H. Kalra, H.-J. Ng, R.D. Miranda, D. B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 4, 321-324.
- [17] T. R. Krishnan, H. Kalra, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 3, 282-285.
- [18] W. Gao, K. A. M. Gasem, and R. L. Robinson, Jr., *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 185-189.
- [19] P. Miller, B.F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 3, 434-438.
- [20] D. Richon, S. Laugier, and H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 264-268.
- [21] H.M. Lin, H. Kim and K.C. Chao, *Fluid Phase Equilib.* 10 (1983) 73-76.
- [22] H. Kim, W. Wang, H. Lin, and K-C Chao, *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983) 216-218.

Gas/ Gas Binary Systems

- [1] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 1, 9.
- [2] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 1, 13.
- [3] A. R. Price, Thesis, Rice Inst. Houston, Texas (1957).
- [4] R. C. Miller, A. J. Kidnay, M.J. Hiza, *J. Chem. Thermodynamics* 9 (1977) 167-177.
- [5] J. Davalos, W. R. Anderson, R.E. Phelps, A.J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data* 21(1976) 1, 81-84.
- [6] A. Neumann, W. Alch, *Chem. Ing. Techn.* 40 (1968) 5, 241.
- [7] H.G. Donnelly, D.L. Katz, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954)1, 511.
- [8] F. A. Somait, A.J. Kidnay, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 4, 301-305.
- [9] S.C. Mraw, S.-C. Hwang, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 2 135-139.
- [10] A. Fredenslund, J. Mollerup, *J. Chem. Soc., Faraday Transactions I* 70 (1974) 1653-1660.
- [11] S.E. M. Hamam, B.C.-Y. Lu, *Can. J. of Chem. Eng.* 52 (1974) 4, 283-289.
- [12] K. Ohgaki, T. Katayama, *Fluid Phase Equilib.* 1 (1977) 27-32.
- [13] K. Nagahama, H. Konishi, D. Hoshino, M. hirata, *J. Chem. Eng. Japan* 7 (1974)5, 323-329.
- [14] R. J. Gugnoni, J.W. Eldridge, V.C. Okay, T.J. Lee, *AIChE J.* 20 (1974) 2, 357-362.
- [15] O. T. Bloomer, J. D. Parent, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 49 (1953) 3, 11.
- [16] W. R. Parrish, M. J. Hiza, *Ad. In Cryog. Eng.* 19 (1974) 300-308.
- [17] A. F. Kidnay, R. C. Miller, W. R. Parrish, M. J. Hiza, *Cryogenics* 15 (1975) 9, 531-540.
- [18] D. W. Mc Clure, K. L. Lewis, R. C. Miller, L.A.K. Staveley, *J. Chem. Thermodynamics* 8 (1976) 785-792.
- [19] R. Stryjek, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 4, 334-339.
- [20] L. Grauso, A. Fredenslund, J. Mollerup, *Fluid Phase equilib.* 1 (1977) 13-26.
- [21] R. Stryjek, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 19 (1974) 4, 340-343.
- [22] I. M. Al-Wakeel, Diss. TU Berlin (1976).
- [23] N.K. Muirbrook, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* 11 (1965) 6, 1092-1097.
- [24] M. Yorizane, S. Yoshimura, H. Masuoka, M. Nakamura, *J. Chem. Eng. Japan* 4 (1971) 1, 10.
- [25] G.H. Zenner, L.I. Dana, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 59 (1953) 44, 36.
- [26] G.-I. Kaminishi, I. Toriumi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 69 (1966) 2, 1975.