



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

«Μοντελοποίηση τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού –
αερίου ασύμμετρων δυαδικών μιγμάτων μεθανίου με βαριά
κ-αλκάνια»

Διπλωματική Εργασία

Βαρβάρα Σαμοΐλη

Επιβλέποντες:

Δρ. Επαμεινώνδας Βουτσάς
Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Δρ. Ιωάννης Οικονόμου
Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος»,
Texas A&M University at Qatar, Chemical Engineering Program

Αθήνα, Ιούνιος 2017

Αυτή η σελίδα αφήνεται σκόπιμα κενή.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πρόοδος και η ανάπτυξη που έχουν σημειωθεί τα τελευταία χρόνια στον τομέα της τεχνολογίας εξόρυξης πετρελαίου έχουν καταστήσει δυνατή την εκμετάλλευση βαθύτερων κοιτασμάτων προς παραγωγή υδρογονανθράκων. Τα κοιτάσματα αυτά βρίσκονται σε μεγάλα βάθη και παρουσιάζουν εκτεταμένες διαφορές όσον αφορά την πίεση, τη θερμοκρασία και τη σύσταση σε σχέση με τα πιο επιφανειακά, καθώς χαρακτηρίζονται, εν γένει, από υψηλές τιμές θερμοκρασίας και πίεσης. Η θερμοκρασία τους ποικίλλει από 150 έως 260°C και η πίεση από 70 έως 200MPa, ενώ η σύσταση παρουσιάζει σε πολλές περιπτώσεις υψηλή ασυμμετρία. Το γραμμομοριακό κλάσμα του μεθανίου μπορεί να φτάσει το 0.6, ενώ εμφανίζονται και κανονικά αλκάνια (κ-αλκάνια) που απαρτίζονται από μακριές ανθρακικές αλυσίδες. Λόγω της αυτής της ασυμμετρίας στο μίγμα, κατά την παραγωγή πετρελαίου αυξάνεται η πιθανότητα εμφάνισης στερεών φάσεων. Τέτοιες στερεές φάσεις μπορούν να εμφανιστούν και σε διεργασίες που συμμετέχουν στην παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, οι οποίες διεξάγονται υπό κρυογενείς συνθήκες. Τα μίγματα φυσικού αερίου περιέχουν μικρές ποσότητες υδρογονανθράκων που αποτελούνται από μεγάλες ανθρακικές αλυσίδες, λόγω των σχετικά υψηλών θερμοκρασιών τήξης τους, οι οποίες μπορούν να σχηματίσουν στερεά υπολείμματα σε εναλλάκτες θερμότητας, σωληνώσεις και βαλβίδες με κίνδυνο βλαβών ή και εμφράξεων στον μηχανολογικό εξοπλισμό.

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, είναι ευνόητη η απαίτηση ύπαρξης θερμοδυναμικών μοντέλων στερεάς και ρευστής φάσης που μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια τη θερμοδυναμική ισορροπία στερεού – ρευστού, στον σχεδιασμό και τη λειτουργία διεργασιών που περιλαμβάνουν μίγματα ελαφρών με βαρείς υδρογονάνθρακες. Η πρόκληση στην ανάπτυξη τέτοιων μοντέλων σχετίζεται με την επιλογή και τον συνδυασμό επιμέρους μοντέλων για την κάθε φάση, τα οποία να είναι ακριβή αλλά και υπολογιστικά αποδοτικά τόσο για καθαρά συστατικά όσο και για μίγματα. Στην παρούσα εργασία, επιχειρήθηκε η σύζευξη ενός μοντέλου στερεάς φάσης που έχει προταθεί από τους Seiler et al. με κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Peng – Robinson, Soave – Redlich – Kwong) αλλά και με την καταστατική εξίσωση Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT), οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων του ρευστού. Το μοντέλο στερεάς φάσης βασίζεται στη μέθοδο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης και χρησιμοποιεί πειραματικά μετρημένες (ή υπολογισμένες με ακρίβεια) φυσικοχημικές ιδιότητες καθαρών συστατικών για τον υπολογισμό της ισορροπίας στερεού – ρευστού.

Ακόμη, ως μοντέλο στερεάς φάσης χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη εκδοχή του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης για να εξεταστεί η απόδοσή του στα περισσότερο ασύμμετρα συστήματα και κυρίως στην περιοχή υψηλών πιέσεων, όπου η ακρίβεια του συμβατικού μοντέλου φθίνει. Τέλος, δεδομένου ότι στα πιο ασύμμετρα συστήματα που μελετώνται εμφανίζεται το φαινόμενο μετάπτωσης στερεού – στερεού, επιχειρείται η ενσωμάτωση στο μοντέλο στερεάς φάσης του όρου της ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού – στερεού, για να εξεταστεί η επιρροή της στην ακρίβεια του μοντέλου.

Τα επιμέρους μοντέλα στερεού – ρευστού αξιολογήθηκαν σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα δυαδικών μιγμάτων μεθανίου με κ-αλκάνια σε συνθήκες ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου. Καθώς η ασυμμετρία του δυαδικού μίγματος αυξάνεται, η ικανότητα πρόβλεψης και συσχέτισης των συνδυασμένων μοντέλων ποικίλλει σημαντικά.

ABSTRACT

The significant progress and development of the drilling technology has made possible the exploitation of deep, high temperature, high pressure oil reservoirs for hydrocarbon production. These wells are located in great depths and they differ significantly from those which are not deep buried with respect to the conditions of temperature, pressure and composition. The temperature of these reservoirs can vary from 150 to 260 °C and the pressure from 70 to 200 MPa, while the fluid composition can vary substantially. The mole fraction of methane can reach up to 0.6, while long chain n-alkanes are present. Because of this asymmetric nature of the mixture, precipitation of solids can occur during the production of the petroleum fluid. Moreover, oil and gas processes that are performed under cryogenic conditions involve the risk of solid phase precipitations. Usually, small amounts of long chain hydrocarbons are present in natural gas mixtures and, because of their relatively high melting temperatures, there are potential risks of solid formation in heat exchangers, pipes and valves which may result in equipment damage and blockage.

Taking all of the above into account, it is easily understood that solid and fluid phase thermodynamic models that can accurately predict the solid – fluid equilibria (SFE), are necessary for the design and operation of processes that involve mixtures of light with heavy hydrocarbons. The SFE of mixtures can be predicted by a variety of methods. The challenge in developing a solid-fluid (SF) model lies on selecting and combining models for each phase which are both accurate and computationally efficient for pure compounds but also for mixtures. In this work, a solid-phase thermodynamic model proposed by Seiler et al. is coupled with cubic (SRK, PR) as well as the Perturbed Chain – Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) equation of state (EoS) to account for fluid properties. The solid-phase model is based on a thermodynamic integration method and uses experimentally measured (or accurately calculated) pure component caloric and physical properties to calculate the SFE.

Furthermore, a modified version of the aforementioned solid phase model is used in order to evaluate its performance in the prediction of the three-phase equilibrium curve of asymmetric methane – n-alkane systems, especially at high pressures, where the accuracy of the original solid model starts to decline. Finally, taking into account the solid – solid transition phenomenon which occurs in such systems, the enthalpy of solid – solid transition is included in the modified model in order to evaluate its influence in the model's accuracy.

The models are validated against experimental data for binary mixtures of methane with n-alkanes at solid – liquid – gas equilibrium (SLGE) conditions. The predictive and correlative capabilities of each combined model vary substantially, as the asymmetry of the binary mixture increases.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω πρωτίστως τους επιβλέποντες καθηγητές, Δρα Επαμεινώνδα Βουτσά, Αναπληρωτή Καθηγητή της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, και Δρα Ιωάννη Οικονόμου, Διευθυντή Ερευνών του Εργαστηρίου Μοριακής Θερμοδυναμικής και Μοντελοποίησης Υλικών του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. «Δημόκριτος» και Καθηγητή Χημικής Μηχανικής του Texas A&M University of Qatar. Είμαι ιδιαίτερα ευγνώμων, τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσαν να ασχοληθώ με ένα άκρως ενδιαφέρον θέμα, όσο και για την πολύτιμη βοήθειά τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερος τον Υποψήφιο Διδάκτορα, κ. Ηλία Νικολαΐδη, για την καθοδήγηση, την υπομονή του τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε, αλλά και για όλη την πρακτική συνεισφορά του, χωρίς την οποία δεν θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης.

Τέλος, ευχαριστώ από καρδιάς τους γονείς μου, Κασσιανή και Σταμάτη, οι οποίοι με στήριξαν με κάθε τρόπο κατά τη διάρκεια των σπουδών μου και συνεχίζουν να με στηρίζουν σε όλες τις επιλογές της ζωής μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΚΙΝΗΤΡΟ	1
1.2 ΣΤΟΧΟΙ.....	2
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ.....	3
2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ	3
2.1.1 ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΡΕΥΣΤΩΝ.....	3
2.1.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ.....	13
2.2 ΤΡΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΡΕΥΣΤΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ	15
2.2.1 ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΕΛΑΧΙΣΤΟΥ ΣΤΗΝ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ.....	16
2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ	19
3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	21
3.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΚΙ.....	22
3.2 ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ.....	23
3.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	23
3.2.2 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	31
3.3 ΤΡΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ.....	32
3.3.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ ΜΕ ΠΑΡΑΔΟΧΗ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΟΓΚΟΥ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ	32
3.3.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ.....	40
3.3.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ – ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΣΤΕΡΕΟΥ	45
3.4 ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ.....	49
3.4.1 ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ ΤΗΣΗΣ Κ-ΔΕΚΑΕΠΤΑΝΙΟΥ, ΔH_{0i}^{SL} , ΑΠΟ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ	50
3.4.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ C1 – nC17 51	
3.4.3 ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ	53
3.4.4 ΤΡΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ.....	54
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	57

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Εκφράσεις κυβικών καταστατικών εξισώσεων και απαραίτητες παράμετροι.....	4
Πίνακας 2.2: Σχέσεις και παράμετροι προς υπολογισμό των όρων ενέργειας Helmholtz στην καταστατική εξίσωση PC-SAFT.	7
Πίνακας 2.3: «Κανόνες ανάμιξης και συνδυασμού που χρησιμοποιούνται στην PC-SAFT» ..	7
Πίνακας 2.4: Ανάλυση διόρθωσης όγκου για τις K.E. PR και SRK.	12
Πίνακας 2.5: Απαιτούμενες φυσικές ιδιότητες για την εφαρμογή του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε συνθήκες ισορροπίας στερεού – ρευστού.	15
Πίνακας 3.1: Συστήματα προς μελέτη.....	21
Πίνακας 3.2: Αναφορές στη βιβλιογραφία από την οποία συλλέχθηκαν τα πειραματικά δεδομένα των υπό εξέταση συστημάτων.....	22
Πίνακας 3.3: Τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} για τα υπό εξέταση συστήματα.	23
Πίνακας 3.4: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C6, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	24
Πίνακας 3.5: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C7, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	24
Πίνακας 3.6: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C8, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	24
Πίνακας 3.7: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C16, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	24
Πίνακας 3.8: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C20, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	25
Πίνακας 3.9: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C24, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	25
Πίνακας 3.10: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C30, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	25
Πίνακας 3.11: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C6, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	25
Πίνακας 3.12: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C7, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	26

Πίνακας 3.27: AAE στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C24, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	42
Πίνακας 3.28: AAE στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C30, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	42
Πίνακας 3.29: AAE στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C16, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	46
Πίνακας 3.30: AAE στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C20, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	46
Πίνακας 3.31: AAE στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C24, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	46
Πίνακας 3.32: AAE στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C30, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij}	46
Πίνακας 3.33: «Τιμές μεταβολής ενθαλπίας τήξης, ΔH_{0i}^{SL} για επιλεγμένα κανονικά αλκάνια ¹⁷ »	51
Πίνακας 3.34: Τιμές k_{ij} για τα υπό εξέταση συστήματα και για τις αντίστοιχες Κ.Ε.	52
Πίνακας 3.35: Τιμές k_{ij} που προέκυψαν από τις συσχετίσεις για τα υπό εξέταση συστήματα και για τις αντίστοιχες Κ.Ε.	53
Πίνακας 3.36: AAD ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C17, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} : a) μηδενικές, b) από συσχετίσεις με γνωστές τιμές k_{ij} άλλων συστημάτων, c) από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου.	53
Πίνακας 3.37: AAE ανάμεσα σε πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – nC17.	55
Πίνακας Β.1: Κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), κρίσιμη πίεση (P_c) και ακεντρικός παράγοντας (ω) για τα συστατικά που μελετώνται στην παρούσα εργασία.....	68
Πίνακας Β.2: Παράμετροι καταστατικής εξίσωσης PC-SAFT για τα συστατικά που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Οι παράμετροι έχουν εξαχθεί από τη βιβλιογραφία, πλην του nC30, για το οποίο έχουν παραχθεί με ανάλυση παλινδρόμησης πάνω σε τάσεις ατμών και δεδομένα πυκνότητας κορεσμένου υγρού.....	68
Πίνακας Β.3: Παράμετροι μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης για υπολογισμό ισορροπίας στερεού - υγρού.....	68
Πίνακας Β.4: Τιμές μεταβολής ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού – στερεού, ΔH^{SS} και σημείου μετάπτωσης, T^{SS} για κ-αλκάνια.....	69
Πίνακας Γ.1: Τιμές v_{liq} , c και Z_{RA} στο τριπλό σημείο για τα υπό εξέταση συστήματα με Κ.Ε. PR.....	70
Πίνακας Γ.2: Τιμές v_{liq} , c και Z_{RA} στο τριπλό σημείο για τα υπό εξέταση συστήματα με Κ.Ε. SRK.....	70

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

- Σχήμα 2.1: (a) Μόριο στην SAFT, (b) Ρευστό σκληρών σφαιρών, (c) Εισαγωγή δυνάμεων διασποράς, (d) Διαμόρφωση αλυσίδας, (e) Σχηματισμός συμπλεγμάτων. Σχήμα από Kontogeorgis¹¹..... 6
- Σχήμα 2.2: Γραφική αναπαράσταση της διόρθωσης όγκου κατά Peneloux. Σχήμα από Jaubert et al.¹²..... 9
- Σχήμα 2.3: Προσωμοίωση αλληλουχίας διεργασιών προς υπολογισμό της ισορροπίας στερεού – ρευστού. Σχήμα από Seiler et al.¹³..... 14
- Σχήμα 2.4: Διαφορά ΔT_{LS} ανάμεσα στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης με (T_{LS}) και χωρίς (T_{LS}^0) μεθάνιο στην ίδια θερμοκρασία: (◇)20MPa, (▲)40MPa, (○)60MPa, (■)80MPa. Σχήμα από Pauly et al.¹⁵..... 17
- Σχήμα 2.5: Κλίση της καμπύλης μεταβολής από υγρή σε στερεά φάση υπολογισμένη κοντά στις συνθήκες SLG ισορροπίας. Σχήμα από Pauly et al.¹⁵..... 18
- Σχήμα 2.6: Διαχωρισμός των συνεισφορών προς επεξήγηση της παρουσίας ολικού ελαχίστου θερμοκρασίας στην καμπύλη SLG ισορροπίας. (—) Πτώση θερμοκρασίας λόγω διαλυτότητας αερίου μεθανίου, (- - -) Ισορροπία υγρού – στερεού καθαρού nC17, (○) Καμπύλη SLG ισορροπίας. Σχήμα από Pauly et al.¹⁵..... 19
- Σχήμα 2.7: (a) Υγρή σύσταση κοντά στις συνθήκες SLG ισορροπίας, (b) (—) Ρυθμός πτώσης της θερμοκρασίας λόγω διαλυτότητας του αερίου μεθανίου, (- - -) Κλίση καθαρού nC17. Σχήμα από Pauly et al.¹⁵..... 19
- Σχήμα 3.1: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διαφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 - nC6 σε θερμοκρασία $T=183.15K$ και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα¹⁸ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT..... 28
- Σχήμα 3.2: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διαφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC7 σε θερμοκρασία $T=199.82K$ και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα²⁰ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT..... 28
- Σχήμα 3.3: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διαφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC8 σε θερμοκρασία $T=223,15K$ και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα²¹ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT..... 29
- Σχήμα 3.4: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διαφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC16 σε θερμοκρασία $T=300K$ και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα²³ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT..... 29
- Σχήμα 3.5: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διαφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC20 σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα²⁴ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT..... 30
- Σχήμα 3.6: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διαφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC24²⁵ σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με a) $k_{ij}=0$, b)

$k_{ij} \neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.....	30
Σχήμα 3.7: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC30 ¹ σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij} \neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.....	31
Σχήμα 3.8: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC6. Τα πειραματικά δεδομένα ^{18,19} απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij} \neq 0$	35
Σχήμα 3.9: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC7. Τα πειραματικά δεδομένα ²⁰ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij} \neq 0$	36
Σχήμα 3.10: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC8. Τα πειραματικά δεδομένα ²¹ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij} \neq 0$	36
Σχήμα 3.11: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC16. Τα πειραματικά δεδομένα ²³ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij} \neq 0$	37
Σχήμα 3.12: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC20. Τα πειραματικά δεδομένα ²⁴ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij} \neq 0$	37
Σχήμα 3.13: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC24. Τα πειραματικά δεδομένα ²⁵ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij} \neq 0$	38
Σχήμα 3.14: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC30. Τα πειραματικά δεδομένα ¹ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij} \neq 0$	38
Σχήμα 3.15: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC16. Τα πειραματικά δεδομένα ²³ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και μοντέλο στερεάς φάσης: (a) απλό, (b) τροποποιημένο.....	42
Σχήμα 3.16: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC20. Τα πειραματικά δεδομένα ²⁴ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και μοντέλο στερεάς φάσης: (a) απλό, (b) τροποποιημένο.....	43

- Σχήμα 3.17: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC24. Τα πειραματικά δεδομένα²⁵ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και μοντέλο στερεάς φάσης: (a) απλό, (b) τροποποιημένο..... 43
- Σχήμα 3.18: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC30. Τα πειραματικά δεδομένα¹ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και μοντέλο στερεάς φάσης: (a) απλό, (b) τροποποιημένο..... 44
- Σχήμα 3.19: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC16. Τα πειραματικά δεδομένα²³ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT, (a) χωρίς ΔH^{tr} , (b) με ΔH^{tr} 47
- Σχήμα 3.20: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC20. Τα πειραματικά δεδομένα²⁴ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT, (a) χωρίς ΔH_{tr} , (b) με ΔH_{tr} 47
- Σχήμα 3.21: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC24. Τα πειραματικά δεδομένα²⁵ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT, (a) χωρίς ΔH^{tr} , (b) με ΔH^{tr} 48
- Σχήμα 3.22: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC30. Τα πειραματικά δεδομένα¹ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT, (a) χωρίς ΔH^{tr} , (b) με ΔH^{tr} 48
- Σχήμα 3.23: Διάγραμμα εξάρτησης της μεταβολής ενθαλπίας τήξης, ΔH_{0i}^{SL} από τον αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα του συστατικού: (a) Τα σημεία αντιστοιχούν στα συστατικά που επιλέχθηκαν για τη συσχέτιση, (b) Τα σημεία αντιστοιχούν στο σύνολο των στερεών συστατικών που μελετώνται, με άρτιο (κυανά) και περιττό (πορτοκαλί) αριθμό ανθράκων.. 51
- Σχήμα 3.24: «Εξάρτηση k_{ij} του συστήματος από τον αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα της αντίστοιχης στερεάς ουσίας: (a) PR, (b) SRK..... 52
- Σχήμα 3.25: Εξάρτηση k_{ij} του συστήματος από τον αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα της αντίστοιχης στερεάς ουσίας – PCSAFT 53
- Σχήμα 3.26: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC17 σε θερμοκρασία T=300K και με (a) με μηδενικές k_{ij} , (b) με τιμές k_{ij} όπως προκύπτουν από συσχέτιση με τις τιμές k_{ij} άλλων συστημάτων και (c) με τιμές k_{ij} όπως προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού - αερίου¹⁵. Τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) κόκκινη: PR, ii) μαύρη: SRK, iii) κυανή: PC-SAFT 54

Σχήμα 3.27: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC17. Τα πειραματικά δεδομένα ¹⁵ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από a) μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης και b) τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT.....	55
Σχήμα 3.28: Σύγκριση μεταξύ k_{ij} από συσχετίσεις με γνωστές τιμές k_{ij} άλλων συστημάτων και k_{ij} από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού – αερίου για χρήση στην πρόβλεψη τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC17 με εφαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε. Τα πειραματικά δεδομένα αναπαρίστανται με σημεία και οι υπολογισμοί με καμπύλες: a) PR – κόκκινη: $k_{ij,cor}$, πορτοκαλί: $k_{ij,fit}$, b) SRK – μαύρη: $k_{ij,cor}$, γκρι: $k_{ij,fit}$, c) PC-SAFT – κυανή: $k_{ij,cor}$, ανοιχτόχρωμη γαλάζια: $k_{ij,fit}$	56
Σχήμα A.1: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων κλάσης I. Το κρίσιμο σημείο καθαρής ουσίας με τη χαμηλότερη θερμοκρασία ανήκει στο συστατικό 1. Σχήμα από Deiters ²⁸	59
Σχήμα A.2: Υποπεριπτώσεις της κλάσης I: a) Σιγμοειδής κρίσιμη καμπύλη, b) Θετικό αζεότροπο, c) Αρνητικό αζεότροπο, d) διάγραμμα φάσεων με σημεία Bancroft. Σχήμα από Deiters ²⁸	60
Σχήμα A.3: Διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης II με αρνητική κλίση κρίσιμης καμπύλης. Σχήμα από Deiters ²⁸	61
Σχήμα A.4: Διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης III _m . Σχήμα από Deiters ²⁸	62
Σχήμα A.5: Διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης IV. Σχήμα από Deiters ²⁸	62
Σχήμα A.6: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων καθαρής ουσίας. sg: καμπύλη εξάχνωσης, sl: καμπύλη τήξης, lg: καμπύλη τάσης ατμών, A: τριπλό σημείο, C: κρίσιμο σημείο.	63
Σχήμα A.7: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης I με στερεά φάση, χωρίς ανάμιξη σε αυτή – απλή περίπτωση: η s_2lg καμπύλη δεν τέμνει την κρίσιμη. Σχήμα από Deiters ²⁸	64
Σχήμα A.8: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης I χωρίς ανάμιξη στη στερεά φάση – περίπλοκη περίπτωση: η s_2lg καμπύλη τέμνει την κρίσιμη, γκρίζο τμήμα: μετασταθές τμήμα κρίσιμης καμπύλης. Σχήμα από Deiters ²⁸	64
Σχήμα A.9: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης III με στερεά φάση, χωρίς ανάμιξη σε αυτή – περίπλοκη περίπτωση: η καμπύλη s_2lg τέμνει και τις δύο κρίσιμες καμπύλες – γκρίζα τμήματα: μετασταθείς καμπύλες. Σχήμα από Deiters ²⁸	65
Σχήμα A.10: Ποιοτικό διάγραμμα συστήματος κλάσης III με τετραπλό σημείο στο κέντρο της καμπύλης SLG. Σχήμα από Bjaanes ²⁹	66
Σχήμα A.11: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης IV – ταυτοποίηση φάσεων, σχήμα από Bjaanes ²⁹	66
Σχήμα A.12: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης III με στερεά φάση (όχι ανάμιξη στη στερεά φάση) – χειρίστη περίπτωση: η καμπύλη τριφασικής ισορροπίας s_2lg δεν συναντά την κατώτερη κρίσιμη καμπύλη. Σχήμα από Deiters ²⁸	67

ΛΙΣΤΑ ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΩΝ

AAD	Average Absolute Deviation
AAE	Average Absolute Error
DIPPR	Design Institute for Physical Properties
EoS	Equation of State
PC – SAFT	Perturbed Chain – SAFT
PR	Peng – Robinson
SAFT	Statistical Associating Fluid Theory
SLG	Solid – Liquid – Gas
SRK	Soave – Redlich – Kwong
vdW	van der Waals
VLE	Vapor – Liquid Equilibrium
K.E.	Καταστατική Εξίσωση

ΛΙΣΤΑ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

a^{res}	Γραμμομοριακή υπολειμματική ενέργεια Helmholtz
b	Αποκλειόμενος όγκος
c	Συντελεστής διόρθωσης για τις κυβικές Κ.Ε.
$c_{p,oi}^{\text{SL}*}$	Γραμμομοριακή ισοβαρής θερμοχωρητικότητα καθαρού συστατικού i κατά τη μετάπτωση στερεού - υγρού
d_{ij}	Παγκόσμιες σταθερές της εξίσωσης Alder
$\frac{\varepsilon}{k}$	Ενέργεια διασποράς Chen – Kreglewski για τη SAFT
F	Βαθμοί ελευθερίας
f_i^k	Τάση διαφυγής συστατικού i στη φάση k
G	Ελεύθερη ενέργεια Gibbs
g_{ij}^{seg}	Συνάρτηση ακτινικής κατανομής σκληρών σφαιρών κατά την επαφή
H	Ενθαλπία
K_i	Λόγος αέριας προς υγρή σύσταση στην ισορροπία του συστατικού i
k	Σταθερά Boltzmann
k_{ij}	Παράμετρος αλληλεπίδρασης Κ.Ε.
\bar{m}	Αριθμός σφαιρικών τμημάτων σε μια αλυσίδα στις SAFT και PC-SAFT
nc	Αριθμός συστατικών
n_{ph}	Αριθμός φάσεων
l_{ij}	Παράμετρος αλληλεπίδρασης
P	Πίεση
P^+	Πίεση αναφοράς
P_c	Κρίσιμη πίεση
R	Παγκόσμια σταθερά των αερίων
s	Γραμμομοριακή εντροπία
S	Μεταβλητή προς προσδιορισμό
T	Θερμοκρασία
T^{LS}	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης
T_0^{LS}	Θερμοκρασία κρυστάλλωσης καθαρού συστατικού
T_c	Κρίσιμη θερμοκρασία

T_r	Ανηγγεμένη θερμοκρασία
T_{0i}^{SL}	Σημείο τήξης καθαρής στερεάς ουσίας i
T^{SS}	Σημείο μετάπτωσης στερεού - στερεού
v	Γραμμομοριακός όγκος
v_{0i}^{L*}	Γραμμομοριακός όγκος καθαρού συστατικού i κατά τη μετάπτωση στερεού - υγρού
v_{0i}^S	Γραμμομοριακός όγκος καθαρής στερεάς ουσίας i στη στερεά φάση
w_i	Γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας i στη στερεά φάση
X^{Ai}	Κλάσμα μορίων του είδους i που δεν διατηρούν δεσμό υδρογόνου στο σημείο A
x_i	Γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας i στην υγρή φάση
y_i	Γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας i στην αέρια φάση
Z	Συντελεστής συμπιεστότητας
$\alpha(T)$	Παράμετρος εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία για τον ελκτικό όρο των κυβικών καταστατικών εξισώσεων
β^k	Γραμμομοριακό κλάσμα στη φάση k
ΔH^{SS}	Μεταβολή ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού - στερεού
Δh_{0i}^{SL}	Μεταβολή γραμμομοριακής ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού – υγρού καθαρού συστατικού i
ΔH^{trs}	Μεταβολή ενθαλπίας μετάπτωσης
ε	Παράμετρος ενέργειας διασποράς που χρησιμοποιείται στην PC – SAFT
ε^{AiBi}	Ενέργεια δεσμού υδρογόνου
κ^{AiBi}	Όγκος δεσμού υδρογόνου
μ	Χημικό δυναμικό
σ	Παράμετρος διαμέτρου τμήματος που χρησιμοποιείται στην PC – SAFT
ζ_k	Συνάρτηση Z
$\hat{\varphi}_i^k$	Συντελεστής τάσης διαφυγής συστατικού i στη φάση k
ω	Ακεντρικός παράγων

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΚΙΝΗΤΡΟ

Τις τελευταίες δεκαετίες, έχει καταστεί επιτακτική η ανάγκη εξεύρεσης εναλλακτικών κοιτασμάτων πετρελαίου. Καθώς τα γνωστά επιφανειακά κοιτάσματα τείνουν να εξαντληθούν, το ενδιαφέρον για εξόρυξη αργού πετρελαίου από μεγαλύτερα βάθη έχει γίνει εντονότερο. Η ανάγκη αυτή έχει υποστηριχθεί τα τελευταία χρόνια από τεχνολογικές εξελίξεις οι οποίες επιτρέπουν την εξερεύνηση κοιτασμάτων σε βάθος έως και 10km.¹

Τα χαρακτηριστικά αυτών των κοιτασμάτων διαφέρουν ιδιαίτερα από αυτά των συμβατικών επιφανειακών κοιτασμάτων και για το λόγο αυτό χρήζουν ειδικής μεταχείρισης όσον αφορά την εξόρυξη, τη μεταφορά, την αποθήκευση και τις διεργασίες δύλισης. Πιο συγκεκριμένα, χαρακτηρίζονται από ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και πιέσεων και εμφανίζουν έντονες διακυμάνσεις στη χημική σύσταση. Η θερμοκρασία ποικίλλει από 150 έως 260⁰C και η πίεση από 70 έως 200MPa, γεγονός που τους έχει προσδώσει το χαρακτηρισμό «υπερβαρικά κοιτάσματα» (hyperbaric reservoirs).¹ Όσον αφορά τη σύσταση, η διαφορά σε σχέση με τα συμβατικά κοιτάσματα έγκειται στην υψηλή ασυμμετρία του συστήματος, καθώς τα κ-αλκάνια που περιέχει χαρακτηρίζονται από ανθρακικές αλυσίδες έως και 60 ατόμων άνθρακα. Το γραμμομοριακό κλάσμα του μεθανίου λαμβάνει τιμές έως 0.6.

Η ασυμμετρία αυτή του συστήματος μπορεί να προκαλέσει κατακρήμνιση, υπό ορισμένες συνθήκες, των βαρύτερων κλασμάτων. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να είναι ελεγχόμενο, όπως η εμφάνιση στερεών αιωρημάτων στους αγωγούς αργού πετρελαίου, αλλά μπορεί να αποβεί και καταστροφικό, όπως στις περιπτώσεις πλήρους έμφραξης του δικτύου σωληνώσεων, ζημιογόνου απόθεσης στερεών σε δοχεία αποθήκευσης, καθώς και αχρήστευσης του μηχανολογικού εξοπλισμού (αντλίες, βαλβίδες, κ.λπ.). Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων, έχουν ήδη παρατηρηθεί τέτοια προβλήματα στην παραγωγή πετρελαιοειδών, τα οποία έχουν αποβεί ιδιαίτερα δαπανηρά. Το κόστος αυξάνεται σημαντικά στις παράκτιες περιοχές, όπου η διάλυση παραφινών (ή αλλιώς κ-αλκανίων) κατόπιν απόθεσης στον εξοπλισμό είναι δυσχερής και ασύμφορη.

Για τους παραπάνω λόγους είναι επιτακτική η ανάγκη ανάπτυξης μοντέλων τα οποία θα έχουν τη δυνατότητα να περιγράφουν με ακρίβεια αλλά και αποδοτικά – από την άποψη υπολογιστικής ισχύος και χρόνου – τη θερμοδυναμική ισορροπία στερεού - ρευστού σε μίγματα ελαφρών με βαρείς υδρογονάνθρακες. Τα μοντέλα πρόβλεψης της ισορροπίας στερεού – ρευστού αποτελούνται από επιμέρους μοντέλα τα οποία περιγράφουν την κάθε φάση. Κατά τη σύζευξή τους και την έπειτα εφαρμογή τους στα συστήματα αυτά, η δυσκολία έγκειται στην επέκταση των κανόνων που τα διέπουν, από τα καθαρά συστατικά στα μίγματα δύο η περισσότερων συστατικών.

1.2 ΣΤΟΧΟΙ

Βασικό στόχο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η ανάπτυξη ενός αξιόπιστου μοντέλου για την πρόβλεψη της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου σε ασύμμετρα δυαδικά συστήματα μεθανίου με βαριά κ-αλκάνια. Σε αυτή την κατεύθυνση, βασικό άξονα αποτελεί η μελέτη επιμέρους μοντέλων και η αξιολόγησή τους ως προς την αποτελεσματικότητα πρόρρησης της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου των συστημάτων που προαναφέρθηκαν.

Πιο συγκεκριμένα, εξετάζεται ένα μοντέλο στερεάς φάσης σε σύζευξη τρεις καταστατικές εξισώσεις και, επιπλέον, επιχειρείται διερεύνηση μιας τροποποιημένης εκδοχής αυτού με σκοπό τη βελτίωση της απόδοσής του στην πρόβλεψη τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου στα δυαδικά συστήματα μεθανίου με κ-αλκάνια.

Παράλληλα, εξετάζεται η επίδραση του φαινομένου μετάπτωσης στερεού – στερεού, το οποίο εμφανίζεται στα περισσότερα ασύμμετρα συστήματα, στην απόδοση του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης.

Τέλος, επιχειρείται η εφαρμογή ενός απλοποιημένου μοντέλου πρόβλεψης, το οποίο δεν απαιτεί προσαρμογή παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε πειραματικά δεδομένα.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

2.1.1 ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΡΕΥΣΤΩΝ

Καταστατική εξίσωση (Κ.Ε.) είναι η μαθηματική σχέση που συσχετίζει την πίεση (P), τη θερμοκρασία (T) και τον γραμμομοριακό όγκο (v) μιας καθαρής ουσίας σε θερμοδυναμική ισορροπία και εκφράζεται μαθηματικά από την συναρτησιακή σχέση:

$$f(P, T, v, \vec{x}) = 0 \quad (2.1)$$

, όπου x το γραμμομοριακό κλάσμα της ουσίας στο σύστημα – και στην περίπτωση ενός συστατικού και μιας φάσης, αυτό είναι σταθερό και ίσο με τη μονάδα. Από τις υπόλοιπες τρεις ιδιότητες που εμφανίζονται στην εξίσωση 2.1, η μία μπορεί να θεωρηθεί ως εξαρτημένη μεταβλητή και οι άλλες δυο ως ανεξάρτητες, βάσει του κανόνα φάσεων του Gibbs. Ο κανόνας αποδίδεται από τη σχέση:

$$F = nc - nph + 2 \quad (2.2)$$

όπου F , οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος, nc , ο αριθμός των συστατικών του συστήματος και nph , ο αριθμός των φάσεων που εμφανίζονται στο σύστημα. Με τον τρόπο αυτό, η Κ.Ε. μπορεί να λυθεί για μία από αυτές τις μεταβλητές, αν οι άλλες τρεις είναι ορισμένες. Στα κοινά προβλήματα, συνήθως η εξίσωση λύνεται ως προς τον όγκο (ή την πυκνότητα), σε σταθερή πίεση και θερμοκρασία και έτσι όλες οι άλλες ιδιότητες μπορούν να οριστούν με συγκεκριμένες θερμοδυναμικές σχέσεις. Ωστόσο, τα ογκομετρικά δεδομένα συνήθως εκφράζονται μέσω μιας Κ.Ε. που χρησιμοποιεί τη θερμοκρασία και τον όγκο ως ανεξάρτητες μεταβλητές, οπότε αποκτά πρακτική σημασία η ύπαρξη διαθέσιμων εξισώσεων για τις θερμοδυναμικές ιδιότητες σε όρους θερμοκρασίας και όγκου.

2.1.1.1 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις

Η βασική δυσκολία που αντιμετωπίζεται στην περιγραφή της θερμοδυναμικής ισορροπίας υγρού – αερίου ενός συστήματος έγκειται στην απόκλισή του από την ιδανικότητα. Σε χαμηλές πιέσεις, η απόκλιση από την ιδανικότητα εκφράζεται κυρίως στην υγρή φάση, όπου δεν ξεπερνά το 10% και μπορεί να υπολογιστεί με μεθόδους όπως αυτή των αντιστοίχων καταστάσεων ή την εξίσωση virial. Στις υψηλότερες πιέσεις, οι οποίες όσον αφορά τη θερμοδυναμική ξεπερνούν τα 15 – 20 bar, η απόκλιση από την ιδανικότητα εκφράζεται τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Σε αυτή την περιοχή πιέσεων επηρεάζονται οι θερμοδυναμικές ιδιότητες και των δύο φάσεων, επομένως το σύστημα καθίσταται πιο περίπλοκο. Η πιο δημοφιλής μέθοδος για την περιγραφή της διαφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου σε αυτή την περιοχή πιέσεων είναι οι καταστατικές εξισώσεις και κυρίως οι κυβικές.

Οι πιο γνωστές κυβικές καταστατικές εξισώσεις είναι οι van der Waals (vdW), Redlich – Kwong (RK), Soave – Redlich – Kwong (SRK) και Peng – Robinson (PR). Οι πρώτες δύο θεωρούνται πλέον ιστορικής σημασίας, ενώ η SRK και PR, οι οποίες απασχολούν και την παρούσα εργασία, βρίσκουν εφαρμογή σήμερα σε μία πληθώρα βιομηχανικών διεργασιών, όπως πετροχημικές, επεξεργασία φυσικού αερίου, αέριοι διαχωρισμοί κ.ά.²

Η γενική έκφραση μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης είναι η εξής:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{(v - r_1 b)(v - r_2 b)} \quad (2.3)$$

όπου R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και a(T) και b, παράμετροι χαρακτηριστικές των συστατικών και σχετίζονται με τις ελκτικές διαμοριακές αλληλεπιδράσεις και τον αποκλειόμενο όγκο του συστατικού αντίστοιχα.

Για τον υπολογισμό αυτών των παραμέτρων απαιτείται η γνώση της κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c), της κρίσιμης πίεσης (P_c) και του ακεντρικού παράγοντα (ω) του καθαρού συστατικού. Για $r_1=1$ και $r_2=0$, η εξίσωση 2.3 παίρνει τη μορφή της Κ.Ε. SRK και για $r_1 = -1 - \sqrt{2}$ και $r_2 = -1 + \sqrt{2}$, η εξίσωση 2.3 παίρνει τη μορφή της Κ.Ε. PR. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι εκφράσεις για τις δυο κυβικές Κ.Ε. και τις αντίστοιχες παραμέτρους τους.

Πίνακας 2.1: Εκφράσεις κυβικών καταστατικών εξισώσεων και απαραίτητες παράμετροι.

Καταστατική Εξίσωση	Μαθηματική συνάρτηση	a(T)
SRK	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b)}$	$a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$
		$m = 0.48 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$
PR	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$	$a_c = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$
		$b = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$
PR	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$	$a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$
		$m = 0.37464 + 1.542\omega - 0.26992\omega^2$
PR	$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$	$a_c = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$
		$b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c}$

Για την επέκταση της εφαρμογής των κυβικών καταστατικών εξισώσεων σε μίγματα απαιτούνται κανόνες ανάμιξης για την ενεργειακή παράμετρο, a(T), καθώς και για την παράμετρο του αποκλειόμενου όγκου, b. Τέτοιοι κανόνες είναι οι van der Waals one-fluid (τετραγωνική εξάρτηση σύστασης και για τις δύο παραμέτρους).

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j a_{ij} \quad (2.4)$$

$$b = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j b_{ij} \quad (2.5)$$

$$\alpha_{ij} = \sqrt{\alpha_i \alpha_j} (1 - k_{ij}) \quad (2.6)$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij}) \quad (2.7)$$

Οι κανόνες ανάμιξης (εξισώσεις 2.4 και 2.5) αποτελούν συναρτήσεις τις σύστασης, ενώ οι κανόνες συνδυασμού (εξισώσεις 2.6 και 2.7), όχι.

Οι παράμετροι k_{ij} και l_{ij} ονομάζονται παράμετροι αλληλεπίδρασης. Η σημαντικότερη εκ των δύο είναι το μέγεθος k_{ij} και συνήθως εξάγεται από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων, ενώ το μέγεθος l_{ij} θεωρείται συνήθως μηδενικό, με αποτέλεσμα η εξίσωση 2.5 να παίρνει τη μορφή της 2.8³.

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (2.8)$$

Στην παρούσα εργασία ως κανόνες ανάμιξης για την επέκταση της εφαρμογής των κυβικών καταστατικών εξισώσεων SRK και PR σε μίγματα, έχουν χρησιμοποιηθεί οι εξισώσεις 2.4 και 2.8.

2.1.1.2 Καταστατική εξίσωση PC-SAFT

Παρόλο που η χρήση καταστατικών εξισώσεων περιοριζόταν για πολλά χρόνια σε συστήματα απλών ρευστών, τα τελευταία χρόνια υπάρχει αυξημένη απαίτηση για μοντέλα που μπορούν να εφαρμοστούν και σε σύνθετα ή και μακρομοριακά συστήματα.

Η μεγαλύτερη πρόοδος στην περιγραφή τέτοιων συστημάτων έχει σημειωθεί οπωσδήποτε με την εφαρμογή αρχών της στατιστικής μηχανικής. Κάποια προγενέστερα μοντέλα με καταβολές στη στατιστική μηχανική θεωρούσαν τη διάταξη των μορίων στο χώρο σαν ένα πλέγμα, ενώ οι πιο σύγχρονες θεωρίες υποθέτουν πως αυτά κινούνται ελεύθερα σε έναν συνεχή χώρο.⁴

Τα τελευταία χρόνια σε πολλές μελέτες θεωρείται πως τα μη σφαιρικά μόρια απαρτίζονται από αλυσίδες ελεύθερα συνδεδεμένων σφαιρικών τμημάτων. Παρά την απλότητά του, αυτό το μοριακό μοντέλο εξηγεί αποτελεσματικά τις επιδράσεις του σχήματος και του μεγέθους των μορίων και έχει εφαρμοστεί επιτυχώς τόσο σε απλά συστήματα όσο και σε μεγάλα ρευστά πολυμερή, καθώς και τα μίγματά τους.

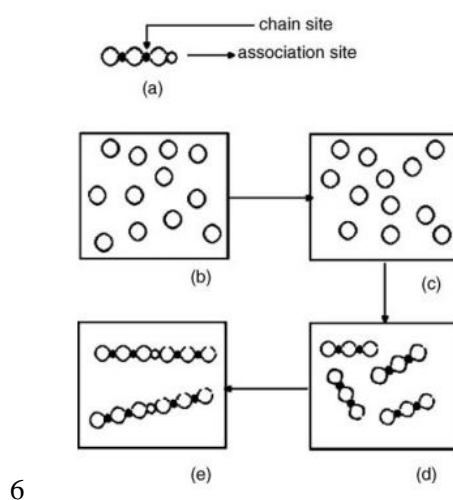
Μία σύγχρονη πρόταση που αφορά της μοριακές αλυσίδες βασίστηκε στη θεωρία θερμοδυναμικής διαταραχής πρώτης τάξης (perturbed chain theory of first order) του Wertheim.⁵⁻⁸ Βασισμένοι σε αυτή τη θεωρία και επεκτείνοντάς τη σε μίγματα, οι Chapman κ.ά.⁹ πρότειναν την καταστατική εξίσωση SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) για μίγματα αλυσωτών μορίων (chain mixtures). Έκτοτε έχουν προταθεί πολλές παραλλαγές του εν λόγω μοντέλου στη βιβλιογραφία, αλλά αυτή που απασχολεί την παρούσα διερεύνηση είναι αυτή των Gross και Sadowski¹⁰.

Ο λόγος της ύπαρξης των διαφορετικών εκδοχών μπορεί να γίνει αντιληπτός από το σχήμα 2.1. Το μόριο αποτυπώνεται στο σχήμα 2.1(a). Αρχικά το ρευστό θεωρείται πως απαρτίζεται από ίδιου μεγέθους σκληρές σφαίρες (b), έπειτα προστίθεται ένα δυναμικό διασποράς λόγω της έλξης μεταξύ των σφαιρών (c). Στη συνέχεια αποδίδεται σε κάθε σφαίρα ένα σημείο δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών, το οποίο καθιστά δυνατό το σχηματισμό αλυσίδων (d) και τέλος, σε κάθε αλυσίδα εμφανίζεται μία θέση που της αποδίδει τη δυνατότητα σύνδεσης -ή συσχέτισης- μέσω έλξης με μια άλλη (δεσμός υδρογόνου) (e). Όλα αυτά τα βήματα συνεισφέρουν στην υπολειμματική ενέργεια Helmholtz (residual Helmholtz energy), η οποία υπολογίζεται ως άθροισμα των επιμέρους ενεργειακών όρων, όπως υποδεικνύει η εξίσωση 2.9.

$$a^{\text{res}} = a^{\text{hs}} + a^{\text{disp}} + a^{\text{chain}} + a^{\text{assoc}} \quad (2.9)$$

όπου a , η γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz και οι εκθέτες res , hs , $disp$, $chain$ και $assoc$ αναφέρονται στην υπολειμματική ενέργεια, την ενέργεια σκληρών σφαιρών (hard spheres), ενέργεια διασποράς (dispersion), ενέργεια αλυσίδας (chain) και ενέργεια συσχέτισης (association) αντίστοιχα.

Οι Gross και Sadowski παρήγαγαν μία έκφραση διασποράς για τις μοριακές αλυσίδες εφαρμόζοντας την θεωρία διαταραχής για μοριακές αλυσίδες και ρυθμίζοντας κατάλληλα τις σχετικές σταθερές του μοντέλου στις ιδιότητες καθαρών συστατικών κανονικών αλκανίων. Η καταστατική εξίσωση που αναπτύχθηκε χρησιμοποιεί τους ίδιους όρους αλυσίδας και συσχέτισης με τις προγενέστερες παραλλαγές της SAFT. Ωστόσο, εφόσον ως αναφορά για τη θεωρία διαταραχής χρησιμοποιείται ένα ρευστό σκληρών αλυσίδων (hard chain fluid) και όχι σφαιρικά μόρια όπως στις άλλες παραλλαγές, το μοντέλο ονομάστηκε PC-SAFT (perturbed-chain SAFT).¹⁰ Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι αναλυτικές εκφράσεις των όρων της εξίσωσης 2.9, συγκεκριμένα για την PC-SAFT.



Σχήμα 2.1: (a) Μόριο στην SAFT, (b) Ρευστό σκληρών σφαιρών, (c) Εισαγωγή δυνάμεων διασποράς, (d) Διαμόρφωση αλυσίδας, (e) Σχηματισμός συμπλεγμάτων. Σχήμα από Kontogeorgis¹¹.

Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της PC-SAFT είναι ότι για όρους αλυσίδας και συσχέτισης δεν χρειάζονται κανόνες ανάμιξης, γεγονός που οφείλεται στη θεωρητική βάση πάνω στην οποία έχει αναπτυχθεί. Έτσι, οι όροι αυτοί μπορούν να επεκταθούν σε μίγματα χωρίς περαιτέρω μετατροπή. Ο όρος διασποράς της εξίσωσης, ωστόσο,

απαιτεί κανόνες ανάμιξης. Επιπλέον, για την ενέργεια διασποράς των τμημάτων του μορίου (segment dispersion energy) και τις παραμέτρους όγκου (ή διαμέτρου) απαιτούνται κανόνες συνδυασμού, όπου συνήθως χρησιμοποιούνται οι κανόνες Lorentz – Berthelot.¹¹ Στον πίνακα 2.2 συνοψίζονται οι κανόνες ανάμιξης και συνδυασμού που χρησιμοποιούνται στην PC-SAFT.

Πίνακας 2.2: Σχέσεις και παράμετροι προς υπολογισμό των όρων ενέργειας Helmholtz στην καταστατική εξίσωση PC-SAFT.

PC-SAFT	
Όρος σκληρής σφαίρας	$\frac{a^{hs}}{RT} = \frac{1}{\zeta_0} \left[\frac{3\zeta_1\zeta_0}{1-\zeta_3} + \frac{\zeta_2^3}{\zeta_3(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{\zeta_2^3}{\zeta_3^2} - \zeta_0 \right) \ln(1-\zeta_3) \right]$
Όρος διασποράς	$\frac{a^{disp}}{RT} = -2\pi\rho I_1(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon\sigma^3} - \pi\rho m C_1 I_2(\eta, \bar{m})\overline{m^2\varepsilon^2\sigma^3}$
Όρος αλυσίδας	$\frac{a^{chain}}{RT} = \sum_{ij} x_i(1-m_i)\ln(g_{ij}(d_{ij})^{hs})$ $g_{ij}^{seg}(d_{ij}) \approx g_{ij}^{hs}(d_{ij}^+) = \frac{1}{1-\zeta_3} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right) \frac{3\zeta_2}{(1-\zeta_3)^2} + \left(\frac{d_i d_j}{d_i + d_j} \right)^2 \frac{2\zeta_2^2}{(1-\zeta_3)^2}$
Όρος συσχέτιση	$\frac{a^{assoc}}{RT} = \sum_i x_i \left[\sum_{A_i} \left(\ln X^{A_i} - \frac{X^{A_i}}{2} \right) + \frac{1}{2} M_i \right]$

Πίνακας 2.3: «Κανόνες ανάμιξης και συνδυασμού που χρησιμοποιούνται στην PC-SAFT»

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i$$

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

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$$

$$\overline{m^2 \varepsilon \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right] \sigma_{ij}^3$$

$$\overline{m^2 \varepsilon^2 \sigma^3} = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \left[\frac{\varepsilon_{ij}}{kT} \right]^2 \sigma_{ij}^3$$

$$\varepsilon^{A_i B_j} = \frac{1}{2} (\varepsilon^{A_i B_i} + \varepsilon^{A_j B_j})$$

$$\kappa^{A_i B_j} = \sqrt{\kappa^{A_i i} \kappa^{A_j B_j}} \left(\frac{\sqrt{\sigma_i \sigma_j}}{\frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j)} \right)^3$$

2.1.1.3 Διόρθωση όγκου στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΤΥΠΟΥ PENELOUX ΣΤΟΝ ΑΞΟΝΑ ΤΟΥ ΟΓΚΟΥ

Επιλύοντας τις κυβικές Κ.Ε. για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση, ο υπολογιζόμενος γραμμομοριακός όγκος έχει, εν γένει, αρκετά διαφορετική τιμή από τον αντίστοιχη πειραματική. Για παράδειγμα, γνωρίζουμε από την εμπειρία πως οι τιμές όγκου που εξάγονται από την SRK είναι γενικά πολύ υψηλές και άρα πρέπει να διορθωθούν «προς τα κάτω» κατά μία σταθερά c , για να έχουμε ως αποτέλεσμα μια τιμή όγκου πιο κοντά στην πειραματική. Όσον αφορά την PR, οι τιμές που εξάγει είναι είτε πολύ υψηλές είτε πολύ χαμηλές, ανάλογα με το συστατικό που μελετάται, άρα αντίστοιχα πρέπει να διορθωθούν προς τα πάνω ή προς τα κάτω κατά μια σταθερά c .

Από τον ορισμό της σταθεράς διόρθωσης όγκου c , ο αρχικός και ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος συνδέονται με την εξίσωση 2.10.

$$v_t = v_o - c \quad (2.10)$$

όπου v_o ο αρχικός όγκος, v_t ο διορθωμένος όγκος και c η σταθερά διόρθωσης του όγκου.

Επομένως, εύλογα συμπεραίνουμε πως μπορούμε να μετατρέψουμε την αρχική κυβική Κ.Ε. σε μια διορθωμένη μορφή της αντικαθιστώντας απλώς το μέγεθος v_o με το μέγεθος $v_t + c$ και να έχουμε συνεκτικά αποτελέσματα.

Σε μαθηματικούς όρους, η διόρθωση ορίζεται από την εξίσωση:

$$P_t(T, v_t) = P_o(T, v_t + c) \quad (2.11)$$

Εφόσον η αρχική και διορθωμένη κατάσταση του υπό εξέταση καθαρού συστατικού έχουν την ίδια πίεση και θερμοκρασία (οι δύο καταστάσεις διαφέρουν μόνο στην τιμή του γραμμομοριακού όγκου), θα έχουμε:

$$P = P_t(T, v_t) = P_o(T, v_o) \quad (2.12)$$

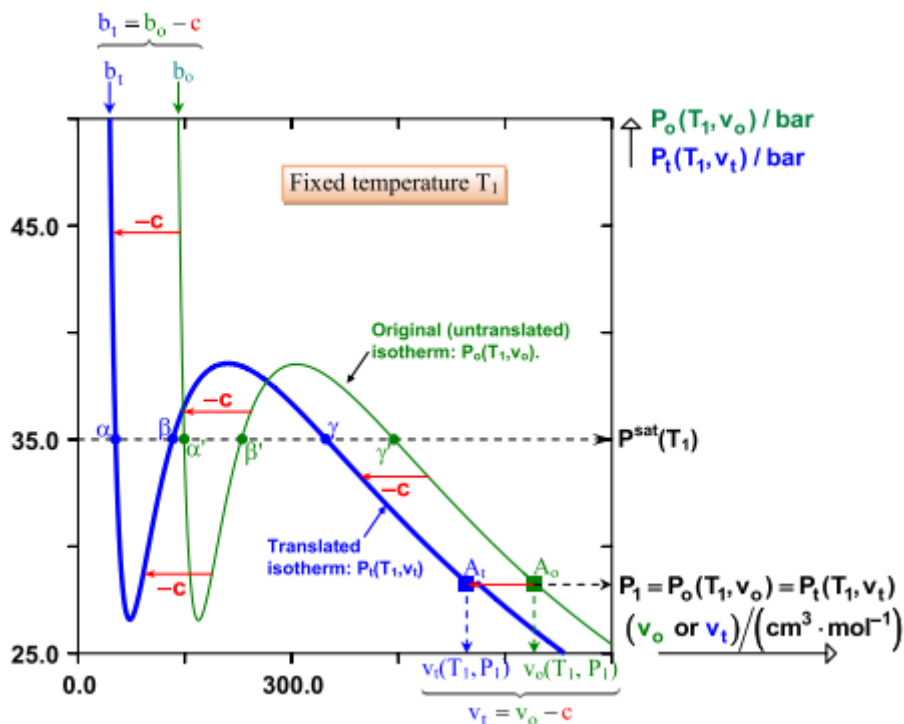
Ας πάρουμε ως παράδειγμα την Κ.Ε. Van der Waals:

$$P_o(T, v_o) = \frac{RT}{v_o - b_o} - \frac{a}{v_o^2} \quad (2.13)$$

Η διορθωμένη εξίσωση θα έχει τη μορφή:

$$P_t(T, v_t) = \frac{RT}{(v_t + c) - b_o} - \frac{a}{(v_t + c)^2} \quad (2.14)$$

Σύμφωνα με το σύστημα εξισώσεων 2.10 και 2.12, η διόρθωση όγκου τύπου Peneloux αντιστοιχεί σε μετατόπιση κατά μία σταθερά c όλης της ισόθερμης καμπύλης P-v κατά μήκος του άξονα του όγκου. Αυτό αποτυπώνεται διαγραμματικά στο σχήμα 2.2.



Σχήμα 2.2: Γραφική αναπαράσταση της διόρθωσης όγκου κατά Peneloux. Σχήμα από Jaubert et al.¹².

Σύμφωνα με τη θεωρία του Van der Waals η σταθερά b (αποκλειόμενος όγκος) έχει φυσική σημασία: είναι η τιμή του γραμμομοριακού όγκου όταν η πίεση τείνει στο άπειρο. Εφόσον η διόρθωση του όγκου μετατοπίζει όλη την ισόθερμη, ο αποκλειόμενος όγκος (που είναι μια συγκεκριμένη τιμή του γραμμομοριακού όγκου) αυτόματα υφίσταται την ίδια διόρθωση, έτσι ώστε να ισχύει η εξίσωση:

$$b_t = b_o - c \quad (2.15)$$

Το ίδιο αποτέλεσμα μπορεί να εξαχθεί από την εξίσωση 2.14: όταν η πίεση τείνει στο άπειρο, ο γραμμομοριακός όγκος v_t τείνει στην τιμή $b_o - c$, που είναι εξ ορισμού ο διορθωμένος αποκλειόμενος όγκος. Η εξίσωση 2.14, δηλαδή η διορθωμένη μορφή της vdW μπορεί να γραφτεί διαφορετικά ως:

$$P_t(T, v_t) = \frac{RT}{(v_t - b_t)} - \frac{a}{(v_t + c)^2} \quad (2.16)$$

Εν τέλει, η θεωρία του Peneloux συνοψίζεται ως εξής:

1. Ξεκινώντας από μία μη διορθωμένη Κ.Ε.: $P_o(T, v_o)$, η μαθηματική έκφραση της διορθωμένης εξίσωσης εξάγεται αντικαθιστώντας το v_o με $(v_t + c)$ έτσι ώστε $P_t(T, v_t) = P_o(T, v_t + c)$.
2. Για να εμφανιστεί ο διορθωμένος αποκλειόμενος όγκος πρέπει να αντικατασταθεί το b_o με $b_t + c$.

Άρα η διορθωμένη μορφή της Κ.Ε. μπορεί να εξαχθεί προχωρώντας στις παρακάτω αντικαταστάσεις:

$$\begin{cases} (v_t + c) \text{ αντί για } v_0 \\ (b_t + c) \text{ αντί για } b_0 \end{cases} \quad (2.17)$$

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΣΤΙΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΤΥΠΟΥ VAN DER WAALS

Στην παράγραφο αυτή θα μελετηθεί η εφαρμογή της διόρθωσης όγκου τύπου Peneloux στις Κ.Ε. τύπου Van der Waals, οι οποίες ακολουθούν εν γένει τη μορφή:

$$P_0(T, v_0) = \frac{RT}{v_0 - b_0} - \frac{a_{c,0}a(T)}{(v_0 - r_1b_0)(v_0 - r_2b_0)} \quad (2.18)$$

Η παράμετρος $a_0(T) = a_{c,0}a(T)$ σχετίζεται με την μοριακή έλξη: $a_{c,0}$ είναι η τιμή του a_0 στην κρίσιμη θερμοκρασία και $a(T)$ είναι η «συνάρτηση a », η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία (με εξαίρεση στην περίπτωση των εξισώσεων VdW όπου είναι ίση με τη μονάδα). Εξ ορισμού η τιμή της συνάρτησης είναι 1 στην κρίσιμη θερμοκρασία: $a(T_c)=1$.

Οι τιμές $a_{c,0}$, b_0 και $z_{c,0}$ (κρίσιμος παράγων συμπιεστότητας) συνήθως εκφράζονται ως προς τις πειραματικές τιμές της κρίσιμης θερμοκρασίας $T_{c,exp}$ και κρίσιμης πίεσης $P_{c,exp}$ επιβάλλοντας τους παρακάτω περιορισμούς:

$$\begin{aligned} P_{c,exp} - P_{EoS}(T_{c,exp}, v_c) &= 0 \\ \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial P_{EoS}}{\partial v} \right) \Big|_{T=T_{c,exp}, v=v_c} &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 P_{EoS}}{\partial v^2} \right) \Big|_{T=T_{c,exp}, v=v_c} &= 0 \end{aligned} \right. \quad (2.19) \end{aligned}$$

Εφαρμόζοντας τους περιορισμούς αυτούς στην εξίσωση 2.18 λαμβάνουμε:

$$\begin{cases} z_{c,0} = \frac{1}{3 - \eta_{c,0}(1 + r_1 + r_2)} \\ \alpha_{c,0} = \Omega_{\alpha,0} \frac{R^2 T_{c,exp}^2}{P_{c,exp}} \\ b_0 = \Omega_{b,0} \frac{RT_{c,exp}}{P_{c,exp}} \end{cases} \quad (2.20)$$

με

$$\left\{ \begin{aligned} \eta_{c,0} = \frac{b_0}{v_{c,0}} &= \frac{1}{\sqrt[3]{(1-r_1)(1-r_2)^2} + \sqrt[3]{(1-r_2)(1-r_1)^2 + 1}} \\ \Omega_{\alpha,0} &= \frac{1 - (\eta_{c,0}r_1)(1 - \eta_{c,0}r_2)[2 - \eta_{c,0}(r_1 + r_2)]}{(1 - \eta_{c,0})[3 - \eta_{c,0}(1 + r_1 + r_2)]^2} \\ \Omega_{\alpha,0} &= \frac{\eta_{c,0}}{3 - \eta_{c,0}(1 + r_1 + r_2)} \end{aligned} \right.$$

Η έκφραση της διορθωμένης Κ.Ε. λαμβάνεται αντικαθιστώντας στην εξίσωση 2.18 τις διορθωμένες τιμές του γραμμομοριακού όγκου και του αποκλειόμενου όγκου. Επομένως έχουμε:

$$P_t(T, v_t) = \frac{RT}{(v_t + c) - (b_t + c)} - \frac{a_{c,t}a(T)}{[(v_t + c) - r_1(b_t + c)][(v_t + c) - r_2(b_t + c)]} \quad (2.21)$$

άρα,

$$P_t(T, v_t) = \frac{RT}{v_t - b_t} - \frac{a_{c,t}a(T)}{[v_t - r_1b_t + c(1 - r_1)][v_t - r_2b_t + c(1 - r_2)]} \quad (2.22)$$

Εφαρμόζοντας τους περιορισμούς 2.20 στην εξίσωση 2.22 λαμβάνουμε:

$$\begin{cases} z_{c,t} = z_{c,o} - \frac{P_{c,exp}c}{RT_{c,exp}} \\ \alpha_{c,t} = \alpha_{c,o} \\ b_t = b_o - c \end{cases} \quad (2.23)$$

Μπορούμε να δούμε, λοιπόν, ότι σε αντίθεση με το $z_{c,o}$, το $z_{c,t}$ δεν είναι παγκόσμια σταθερά πλέον: για μια δεδομένη Κ.Ε. (δηλαδή για συγκεκριμένες τιμές r_1 και r_2 , όπως έχει αναφερθεί στην παράγραφο 2.1.1.1), το $z_{c,t}$ σχετίζεται με το συστατικό. Αυτό είναι μια απλή απόρροια της διόρθωσης όγκου στο κρίσιμο σημείο. Η διόρθωση όγκου ωστόσο δεν μεταβάλλει τη σταθερά a_c αλλά, όπως προαναφέρθηκε, μεταβάλλει τον πραγματικό αποκλειόμενο όγκο κατά c .¹²

Στον πίνακα 2.4 παρατίθενται οι διορθωμένες και μη μορφές των κυβικών Κ.Ε. PR και SRK. Οι δείκτες t και o , που αναφέρονται στις διορθωμένες και κανονικές μορφές αντίστοιχα, στο εξής εξαλείφονται για απλοποίηση.

Πίνακας 2.4: Ανάλυση διόρθωσης όγκου για τις Κ.Ε. PR και SRK.

Κυβική Κ.Ε.	Ανάλυση διόρθωσης όγκου
	Κανονική Μορφή:
	$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c a(T)}{v(v + b)}$
	$\begin{cases} z_c = \frac{1}{3} \\ a_c = 0.42748 \frac{R^2 T_{c,exp}^2}{P_{c,exp}} \\ b = 0.08664 \frac{RT_{c,exp}}{P_{c,exp}} \end{cases} \quad (2.24)$
	Διορθωμένη μορφή:
SRK	$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c a(T)}{(v + c)(v + b + 2c)}$
	$\begin{cases} z_c = \frac{1}{3} - \frac{P_{c,exp} c}{RT_{c,exp}} \\ a_c = 0.42748 \frac{R^2 T_{c,exp}^2}{P_{c,exp}} \\ b = 0.08664 \frac{RT_{c,exp}}{P_{c,exp}} - c \end{cases} \quad (2.25)$
	Προτεινόμενη σταθερά διόρθωσης c κατά Peneloux:
	$c_{SRK} = \frac{RT_c}{P_c} (0.1156 - 0.4077 z_{RA}) \quad (2.26)$
	όπου z_{RA} ο παράγων συμπίεστικότητας Rackett
	Κανονική μορφή:
	$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c a(T)}{v(v + b) + b(v - b)}$
	$\begin{cases} z_c = 0.30740 \\ a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,exp}^2}{P_{c,exp}} \\ b = 0.07780 \frac{RT_{c,exp}}{P_{c,exp}} \end{cases} \quad (2.27)$
	Διορθωμένη μορφή:
PR	$P(T, v) = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c a(T)}{(v + c)(v + b + 2c) + (b + c)(v - b)}$
	$\begin{cases} z_c = 0.30740 - \frac{P_{c,exp} c}{RT_{c,exp}} \\ a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,exp}^2}{P_{c,exp}} \\ b = 0.07780 \frac{RT_{c,exp}}{P_{c,exp}} - c \end{cases} \quad (2.28)$
	Προτεινόμενη σταθερά διόρθωσης c κατά Peneloux:
	$c_{PR} = \frac{RT_c}{P_c} (0.1154 - 0.4406 z_{RA}) \quad (2.29)$

2.1.2 ΜΟΝΤΕΛΟ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία για την περιγραφή της ισορροπίας στερεού – ρευστού είναι αυτό που έχει προταθεί από τους Seiler et al¹³, το οποίο λαμβάνει υπόψη την εξάρτηση της θερμοδυναμικής ισορροπίας από την πίεση, επομένως είναι κατάλληλο για διερεύνηση σε υψηλές πιέσεις.

Το εν λόγω μοντέλο βασίζεται στη χρήση μιας καταστατικής εξίσωσης σε όλη την περιοχή συνθηκών, επιλέγοντας τις κατάλληλες καταστάσεις αναφοράς. Για την περίπτωση ισορροπίας στερεού – υγρού, η κατάσταση αναφοράς που επιλέγεται είναι αυτή του υπόψυκτου υγρού σε θερμοκρασία ίση με αυτή του συστήματος και πίεση αναφοράς, P^+ . Η τιμή της πίεσης αναφοράς εξαρτάται κάθε φορά από τα διαθέσιμα στη βιβλιογραφία ενεργειακά (caloric) δεδομένα.

Ξεκινώντας από τις εξισώσεις για το χημικό δυναμικό, μ_i της κάθε φάσης:

$$\mu_i^S(T, p, x_i^S) = \mu_{oi}^S(T, P) + RT \ln \frac{x_i^S \varphi_i^S(T, P, x_i^S) P}{\varphi_{oi}^S(T, P) P} \quad (2.30)$$

$$\mu_i^L(T, p, x_i^L) = \mu_{oi}^{L*}(T, P) + RT \ln \frac{x_i^L \varphi_i^L(T, P, x_i^L) P}{\varphi_{oi}^{L*}(T, P) P} \quad (2.31)$$

Η ισορροπία δύο φάσεων απαιτεί ισότητα των χημικών δυναμικών τους, οπότε οι εξισώσεις γίνονται:

$$x_i^L = \frac{x_i^S \varphi_i^S \varphi_{oi}^{L*}}{\varphi_{oi}^S \varphi_i^L} \exp \left[-\frac{1}{RT} (\mu_{oi}^{L*}(T, P) - \mu_{oi}^S(T, P)) \right] \quad (2.32)$$

Η διαφορά μεταξύ των χημικών δυναμικών των δύο φάσεων ισούται με τη μεταβολή της ενέργειας Gibbs ΔG^{SL*} . Για τον υπολογισμό της ΔG^{SL*} ακολουθείται μία αλληλουχία θερμοδυναμικών διεργασιών, η οποία απεικονίζεται στο σχήμα 2.3 και μπορεί να συνοψιστεί σε τρία διακριτά βήματα:

Βήμα 1: Το σύστημα μεταβαίνει από την κατάσταση A, όπου βρίσκεται σε θερμοκρασία T και υψηλή πίεση P, στην κατάσταση B(P^+ , T) μέσω μιας ισόθερμης διεργασίας. Βάσει της εξίσωσης Gibbs – Duhem:

$$dg = -sdT + vdP \quad (2.33)$$

Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs για την παρούσα διεργασία δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta g_{\text{step1}} = g_{oi}^S(P^+, T) - g_{oi}^S(P, T) = \int_P^{P^+} v_{oi}^S dP \quad (2.34)$$

Βήμα 2: Το σύστημα εκτελεί έναν ισοβαρή θερμοδυναμικό κύκλο, παρόμοιο με αυτόν του Prausnitz¹⁴ από την κατάσταση B(P^+ , T) στην κατάσταση E(P^+ , T), ο οποίος μπορεί να περιγραφεί από τα επιμέρους βήματα:

- θέρμανση του στερεού έως την καμπύλη τήξης του
- τήξη
- ψύξη του υγρού έως την υποθετική κατάσταση του υπόψυκτου υγρού.

Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs στο σύνολο του κύκλου δίνεται από τη σχέση:

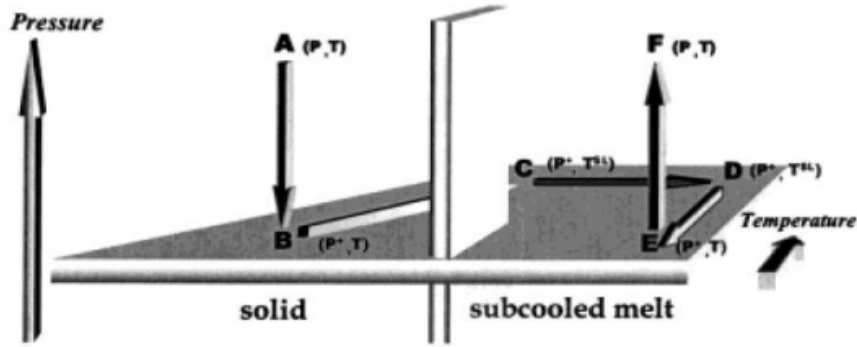
$$\Delta g_{\text{step2}} = g_{0i}^{L*}(P^+, T) - g_{0i}^S(P^+, T) = \Delta h^{SL*} - T\Delta s^{SL*} \quad (2.35)$$

$$\Delta g_{\text{step2}} = \Delta h_{0i}^{SL} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{SL}}\right) - \int_T^{T_{0i}^{SL}} \Delta c_{p,0i}^{SL*} dT + T \int_T^{T_{0i}^{SL}} \Delta c_{p,0i}^{SL*} dT \quad (2.36)$$

Βήμα 3: Το σύστημα μεταβαίνει από την κατάσταση E(P⁺, T) στην κατάσταση F(P, T) μέσω μιας ισόθερμης διεργασίας.

Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs του συστήματος εδώ δίνεται από την εξίσωση:

$$\Delta g_{\text{step3}} = g_{0i}^{L*}(P, T) - g_{0i}^{L*}(P^+, T) = \int_{P^+}^P v_{0i}^{L*} dP \quad (2.37)$$



Σχήμα 2.3: Προσωμοίωση αλληλουχίας διεργασιών προς υπολογισμό της ισορροπίας στερεού – ρευστού. Σχήμα από Seiler et al.¹³.

Εφαρμόζοντας τη μέθοδο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης, προκύπτει η παρακάτω εξίσωση για τον υπολογισμό της διαλυτότητας του στερεού στη ρευστή φάση, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί σε όλο το εύρος πιέσεων.

$$x_i^L = \frac{x_i^S \varphi_i^S \varphi_{0i}^{L*}}{\varphi_{0i}^S \varphi_i^L} \exp \left[-\frac{(v_{0i}^S - v_{0i}^{L*})(P^+ - P)}{RT} - \frac{\Delta h_{0i}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{SL}}\right) + \frac{\Delta c_{p,0i}^{SL*}}{RT} (T_{0i}^{SL} - T) - \frac{\Delta c_{p,0i}^{SL*}}{R} \ln \left(\frac{T_{0i}^{SL}}{T}\right) \right] \quad (2.38)$$

Επιπλέον, αν στη στερεά φάση υπάρχει ένα μόνο συστατικό, η εξίσωση γίνεται:

$$x_i^L = \frac{\varphi_{0i}^{L*}}{\varphi_i^L} \exp \left[-\frac{(v_{0i}^S - v_{0i}^{L*})(P^+ - P)}{RT} - \frac{\Delta h_{0i}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{0i}^{SL}}\right) + \frac{\Delta c_{p,0i}^{SL*}}{RT} (T_{0i}^{SL} - T) - \frac{\Delta c_{p,0i}^{SL*}}{R} \ln \left(\frac{T_{0i}^{SL}}{T}\right) \right] \quad (2.39)$$

Για την ενσωμάτωση του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης στην παρούσα διερεύνηση και τη σύζευξή του με τις Κ.Ε., αυτό πρέπει να εκφραστεί σε όρους τάσεων διαφυγής του κάθε συστατικού στην κάθε φάση. Επιπλέον, οι όροι $\frac{\Delta c_{P,oi}^{SL*}}{RT} (T_{oi}^{SL} - T)$ και $\frac{\Delta c_{P,oi}^{SL*}}{R} \ln \left(\frac{T_{oi}^{SL}}{T} \right)$ λαμβάνουν πολύ παρόμοιες τιμές, οπότε πρακτικά απαλείφονται. Με βάση τα παραπάνω, η εξίσωση 2.39 γίνεται:

$$\hat{f}_i^S(T, P) = \phi_{oi}^{L*} \cdot P \cdot \exp \left[-\frac{(v_{oi}^S - v_{oi}^{L*})(P^+ - P)}{RT} - \frac{\Delta h_{oi}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{oi}^{SL}} \right) \right] \quad (2.40)$$

όπου f_{oi}^S και f_{oi}^{L*} η τάση διαφυγής του κάθε συστατικού στη στερεά και στην υγρή φάση (φάση αναφοράς) αντίστοιχα.

Οι παράμετροι που απαιτούνται για την εφαρμογή του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε συνθήκες ισορροπίας στερεού – ρευστού συνοψίζονται στον Πίνακα 2.5.

Πίνακας 2.5: Απαιτούμενες φυσικές ιδιότητες για την εφαρμογή του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε συνθήκες ισορροπίας στερεού – ρευστού.

Δh_{oi}^{SL}	Μεταβολή ενθαλπίας τήξης στη θερμοκρασία τήξης T_{oi}^{SL}
T_{oi}^{SL}	Θερμοκρασία τήξης
v_{oi}^{L*}	Γραμμομοριακός όγκος υγρού
v_{oi}^S	Καθαρός γραμμομοριακός όγκος στερεού
$\Delta c_{P,oi}^{SL*}$	Μεταβολή της γραμμομοριακής ισοβαρούς θερμοχωρητικότητας μεταξύ του υποθετικού υπόψυκτου τήγματος και του στερεού.

Το μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης, όπως περιγράφεται από την εξίσωση 2.40 συνοδεύεται από τις παρακάτω παραδοχές:

- Η στερεά φάση αποτελείται από ένα μόνο συστατικό.
- Ο όγκος της στερεάς φάσης είναι ανεξάρτητος της πίεσης.
- Ο όγκος της υγρής φάσης είναι ανεξάρτητος της πίεσης.
- Οι γραμμομοριακές ισοβαρείς θερμοχωρητικότητες είναι ανεξάρτητες της θερμοκρασίας.³

2.2 ΤΡΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ

Η πολυφασική ισορροπία αναφέρεται στη θερμοδυναμική ισορροπία περισσότερων των δύο φάσεων. Οι υπολογισμοί διαφέρουν ανάλογα με το είδος των φάσεων που συνυπάρχουν στην εκάστοτε πολυφασική ισορροπία. Στην παρούσα εργασία μας απασχολεί η τριφασική ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου δυαδικών συστημάτων. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, στην εξέταση της ισορροπίας στερεού – ρευστού, η ισορροπία ανάμεσα σε δύο φάσεις συνεπάγεται ισότητα μεταξύ των

χημικών δυναμικών των δύο φάσεων. Η ύπαρξη μιας παραπάνω φάσης παρέχει άλλη μία αριθμητική σχέση, η οποία αφορά το χημικό δυναμικό αυτής.³ Αυτό εκφράζεται στη σχέση 2.41,

$$\mu_i^S(T, P) = \mu_i^L(T, P, x^L) = \mu_i^V(T, P, y^V) \quad (2.41)$$

η οποία οδηγεί στα συστήματα εξισώσεων:

$$\begin{cases} \mu_i^S(T, P) = \mu_i^L(T, P, x^L) \\ \mu_i^L(T, P, x^L) = \mu_i^V(T, P, y^V) \end{cases} \quad (2.42)$$

$$\begin{cases} \mu_i^S(T, P) = \mu_i^V(T, P, y^V) \\ \mu_i^L(T, P, x^L) = \mu_i^V(T, P, y^V) \end{cases} \quad (2.43)$$

Σύμφωνα με τον κανόνα φάσεων του Gibbs, όπως αυτός εκφράζεται από την εξίσωση 2.2, για την εύρεση των βαθμών ελευθερίας ενός συστήματος απαιτείται η γνώση του αριθμού των συστατικών, n_c και του αριθμού φάσεων, n_{ph} , του συστήματος. Για τα συστήματα που μελετώνται, $n_c=2$ και $n_{ph}=3$, άρα $F=1$. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένας μόνο βαθμός ελευθερίας και με τον ορισμό μιας μοναδικής θερμοδυναμικής ιδιότητας το σύστημα ορίζεται πλήρως.

Η ισορροπία φάσεων των συστημάτων που μελετώνται διαφέρει από σύστημα σε σύστημα κυρίως λόγω των διαφορών στις θερμοδυναμικές ιδιότητες όπως το τριπλό σημείο, το κρίσιμο σημείο κ.λπ. Η μοριακή δομή και οι διαφορές ανάμεσα στα δύο συστατικά του δυαδικού συστήματος καθορίζει την ισορροπία φάσεων. Στο παράρτημα Α παρουσιάζεται η γενική κατηγοριοποίηση των διαγραμμάτων φάσεων των δυαδικών συστημάτων σε κλάσεις, καθώς και μια ειδικότερη διάρθρωση βάσει της συμπεριφοράς που παρουσιάζουν όσον αφορά την ισορροπία στερεού – ρευστού. Η μελέτη των διαγραμμάτων φάσεων είναι ουσιαστικής σημασίας για την κατανόηση και την αξιολόγηση τόσο των πειραματικών δεδομένων όσο και των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν από τη μοντελοποίηση της τριφασικής ισορροπίας.

Με βάση την ανάλυση του παραρτήματος Α, μας ενδιαφέρει η κατηγοριοποίηση των συστημάτων που μελετώνται στην παρούσα εργασία στις αντίστοιχες κλάσεις. Αυτή έχει ως εξής: Το σύστημα C1 – nC6 ανήκει στην κλάση IV, το C1 – nC7 στην υποπερίπτωση της κλάσης III, όπως αυτή αποτυπώνεται στο σχήμα A.10 του παραρτήματος Α και όλα τα συστήματα C1 – nC8, C1 – nC16, C1 – nC17, C1 – nC20, C1 – nC24, C1 – nC30 ανήκουν στην κύρια κλάση III, όπως αυτή αποτυπώνεται στο σχήμα A.9 του παραρτήματος Α.

2.2.1 ΕΜΦΑΝΙΣΗ ΟΛΙΚΟΥ ΕΛΑΧΙΣΤΟΥ ΣΤΗΝ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗ ΚΑΜΠΥΛΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

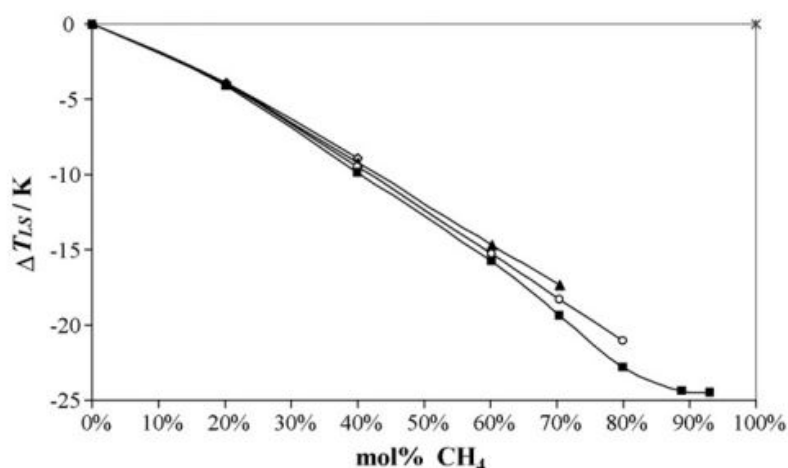
Όπως διακρίνεται στα διαγράμματα των σχημάτων A.9 και A.11 του Παραρτήματος Α, η καμπύλη τριφασικής ισορροπίας s_2lg – θα αναφέρεται ως SLG στο εξής, για απλούστευση – μπορεί να στρέφει τα κοίλα άνω, δηλαδή να είναι κυρτή αντί για κοίλη. Τέτοια συμπεριφορά εμφανίζουν τα μίγματα ελαφρών με βαριά αλκάνια: η καμπύλη εμφανίζει ολικό θερμοκρασιακό ελάχιστο σε μια θερμοκρασία T_{min} . Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από την αντιστάθμιση της διαλυτότητας του ελαφρού αλκανίου από την πίεση, αλλά και την επίδραση της ίδιας της πίεσης στην μεταβολή

της ισορροπίας στερεού – υγρού. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων για το σύστημα C1 – nC17¹⁵ δείχνουν πως η επίδραση της διαλυτότητας του αέριου μεθανίου στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης μειώνεται μονότονα καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε μεθάνιο. Ως κρυστάλλωση αναφέρεται στη βιβλιογραφία η εμφάνιση στερεάς φάσης κατά τη μετάπτωση από την υγρή φάση, όσον αφορά τα δυαδικά συστήματα μεθανίου με βαρύτερα αλκάνια.

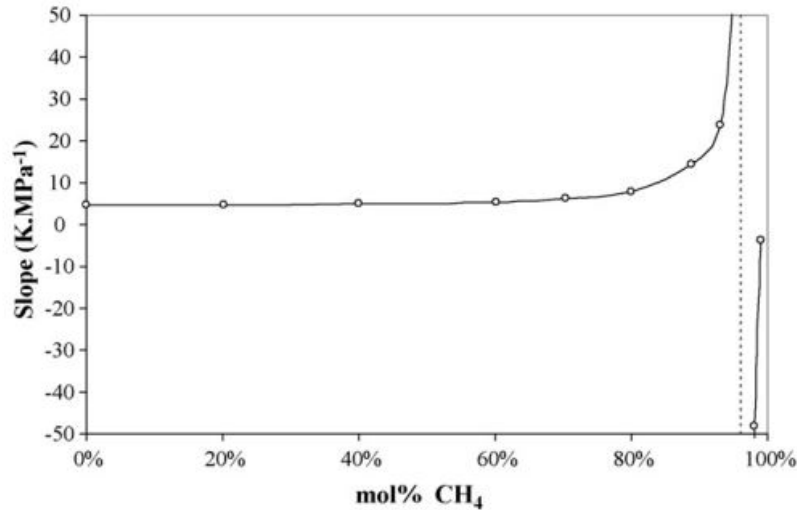
Οι Pauly et al.¹⁵, για να διαχωρίσουν και να ποσοτικοποιήσουν τις δύο αυτές συνεισφορές, αποτύπωσαν διαγραμματικά την τη διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, T^{LS} , του δυαδικού συστήματος C1 – C17 και της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, T_0^{LS} , του καθαρού C17 (εξίσωση 2.44), για διαφορετικές ισοβαρείς καμπύλες και συστάσεις μεθανίου στην υγρή φάση.

$$\Delta T^{LS}(P) = T^{LS}(P) - T_0^{LS}(P) \quad (2.44)$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 2.4 και δείχνουν ότι η επίδραση της διαλυτότητας του μεθανίου στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης αυξάνεται μονότονα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μεθάνιο. Η γενική μορφή της καμπύλης δεν είναι γραμμική και επιπλέον φαίνεται πως η επίδραση της διαλυτότητας του μεθανίου στην θερμοκρασία κρυστάλλωσης είναι σχεδόν ανεξάρτητη της πίεσης. Αυτό είναι ιδιαίτερα εμφανές και στο σχήμα 2.5, όπου φαίνεται πως η κλίση της καμπύλης παραμένει πρακτικά σταθερή για σύσταση μεθανίου στην υγρή φάση έως περίπου 70% και αυξάνεται απότομα για σύσταση μεγαλύτερη του 80%. Η κλίση λαμβάνει ακόμη και αρνητικές τιμές καθώς η σύσταση του μεθανίου πλησιάζει το 100%, όπου πρακτικά έχουμε πλήρως αέρια φάση.

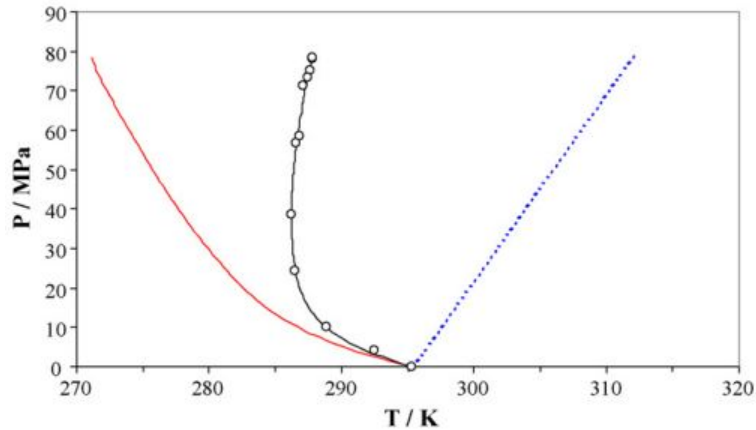


Σχήμα 2.4: Διαφορά ΔT_{LS} ανάμεσα στη θερμοκρασία κρυστάλλωσης με (T_{LS}) και χωρίς (T_{LS}^0) μεθάνιο στην ίδια θερμοκρασία: (\diamond)20MP, (\blacktriangle)40MPa, (\circ)60MPa, (\blacksquare)80MPa. Σχήμα από Pauly et al.¹⁵.

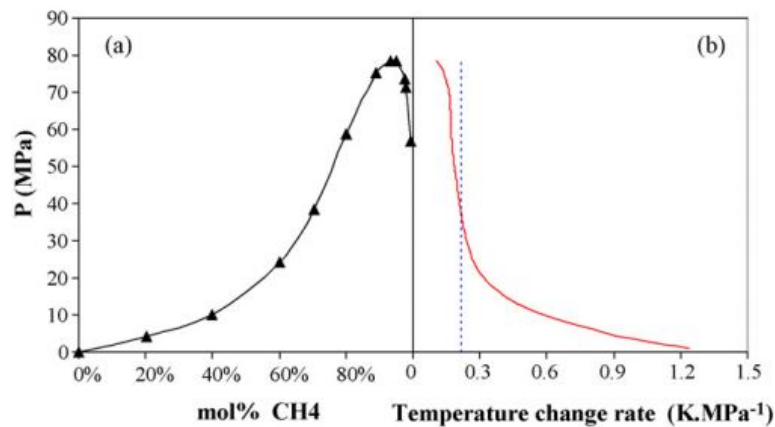


Σχήμα 2.5: Κλίση της καμπύλης μεταβολής από υγρή σε στερεά φάση υπολογισμένη κοντά στις συνθήκες SLG ισορροπίας. Σχήμα από Pauly et al.¹⁵.

Όταν το σύστημα βρίσκεται σε τριφασική ισορροπία, το κλάσμα μεθανίου στην υγρή φάση δεν είναι σταθερό, αλλά αυξάνεται συναρτήσει της πίεσης. Αυτή η μεταβολή στη σύσταση του μεθανίου οδηγεί σε μείωση της θερμοκρασίας κρυστάλλωσης, η οποία αντισταθμίζεται ταυτόχρονα με μια αύξηση της θερμοκρασίας τήξης του καθαρού nC17 με την πίεση (σχήμα 2.6). Όπως φαίνεται από το σχήμα 2.7, το διάγραμμα του ρυθμού μείωσης της θερμοκρασίας λόγω της διαλυτότητας του μεθανίου είναι συμμετρικό της καμπύλης σύστασης υγρής φάσης. Αυτό είναι άμεση συνέπεια της σχετικής ανεξαρτησίας από την πίεση της διαλυτότητας του μεθανίου που παρατηρήθηκε προηγουμένως στο σχήμα 2.4. Ο ρυθμός πτώσης θερμοκρασίας που προκαλείται από την προσθήκη του αέριου μεθανίου στην υγρή φάση, μειώνεται καθώς η πίεση αυξάνεται, ενώ η επίδραση της πίεσης στη συμπεριφορά του καθαρού nC17 παραμένει σταθερή, οδηγώντας σε ένα ολικό ελάχιστο στην καμπύλη ισορροπίας SLG. Επομένως, οι συνθήκες του ολικού ελαχίστου συνδέονται άρρηκτα με το σχήμα της καμπύλης SLG. Αυτό το ελάχιστο δίνει την ιδιότητα στην καμπύλη τριφασικής ισορροπίας να τέμνεται δυο φορές κατά την ισόθερμη εκτόνωση, για θερμοκρασίες από T_{\min} έως το σημείο τήξης του καθαρού nC17, T_0^{SL} . Αυτό σημαίνει ότι σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών μπορεί να σχηματιστεί στερεά φάση κατά την εκτόνωση.



Σχήμα 2.6: Διαχωρισμός των συνεισφορών προς επεξήγηση της παρουσίας ολικού ελαχίστου θερμοκρασίας στην καμπύλη SLG ισορροπίας. (—) Πτώση θερμοκρασίας λόγω διαλυτότητας αερίου μεθανίου, (- - -) Ισορροπία υγρού – στερεού καθαρού nC17, (○) Καμπύλη SLG ισορροπίας. Σχήμα από Pauly et al.¹⁵



Σχήμα 2.7: (a) Υγρή σύσταση κοντά στις συνθήκες SLG ισορροπίας, (b) (—) Ρυθμός πτώσης της θερμοκρασίας λόγω διαλυτότητας του αερίου μεθανίου, (- - -) Κλίση καθαρού nC17. Σχήμα από Pauly et al.¹⁵

2.3 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΙΛΥΣΗΣ ΤΡΙΦΑΣΙΚΗΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ

Η μέθοδος που ακολουθείται για την επίλυση τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου αποτελεί σύζευξη της σάρωσης του διαγράμματος φάσεων με το μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης και έχει προταθεί από τους Lindeloff et al.¹⁶ Αποτελείται από ένα σύνολο $nc(nph-1)+nph+2$ εξισώσεων, το οποίο για την περίπτωση της παρούσας διερεύνησης, για τρεις φάσεις και δύο συστατικά, είναι 9 εξισώσεις και έχουν ως εξής:

$$g_i|_{i=1}^{nc} = \ln K_i^{VL} + \ln \hat{\phi}_i^V - \ln \hat{\phi}_i^L = 0 \quad (2.45)$$

$$g_{nc+i}|_{i=1}^{nc} = \ln K_i^{SL} + \ln \hat{\phi}_i^S - \ln \hat{\phi}_i^L = 0 \quad (2.46)$$

$$g_5 = \sum_{i=1}^{nc} y_i - x_i = 0 \quad (2.47)$$

$$g_6 = \sum_{i=1}^{nc} w_i - x_i = 0 \quad (2.48)$$

$$g_7 = \beta^{\text{incipient}} = 0 \quad (2.49)$$

$$g_8 = \sum_{k=1}^{nph} \beta^k - 1 = 0 \quad (2.50)$$

$$g_9 = X^S - S = 0 \quad (2.51)$$

Οι εξισώσεις 2.45 και 2.46 εκφράζουν την ισορροπία φάσεων και είναι 4 στον αριθμό, αφού στα υπό εξέταση συστήματα συναντώνται 2 συστατικά και 3 φάσεις· όταν δύο φάσεις βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με μία τρίτη, τότε κατ' ανάγκη βρίσκονται και σε ισορροπία μεταξύ τους, επομένως αρκούν δύο εξισώσεις ισορροπίας φάσεων για το κάθε συστατικό. Οι εξισώσεις είναι εκφρασμένες σε όρους συντελεστών τάσεων διαφυγής και σταθεράς ισορροπίας K_i . Εδώ ως φάση αναφοράς έχει οριστεί η υγρή φάση (L), επομένως η 2.45 εκφράζει εξίσωση ισορροπίας υγρής – αέριας φάσης και η 2.46 εξίσωση στερεάς – υγρής φάσης.

Οι εξισώσεις 2.47 και 2.48 εκφράζουν την προϋπόθεση ότι το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων σε κάθε φάση πρέπει να ισούται με 1. x_i είναι η σύσταση της υγρής φάσης, y_i η σύσταση της αέριας φάσης και w_i η σύσταση της στερεάς φάσης. Η τελευταία είναι πάντα μηδενική για το C1 και ισούται πάντα με 1 για τη στερεά ουσία στα συστήματα που αφορούν την παρούσα εργασία.

Η εξίσωση 2.49 υποδηλώνει ότι το γραμμομοριακό κλάσμα φάσης, β , της αρχόμενης φάσης (incipient phase) είναι μηδενικό. Στους υπολογισμούς της παρούσας εργασίας, ως αρχόμενη φάση έχει επιλεγθεί η αέρια φάση, άρα ο περιορισμός 2.49 γίνεται $\beta^V = 0$. Η εξίσωση 2.50 υποδηλώνει ότι το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων β όλων των φάσεων πρέπει να ισούται με 1.

Τέλος, η εξίσωση 2.51 εκφράζει τον περιορισμό που τίθεται εξ αρχής για την τιμή σύγκλισης μιας ανεξάρτητης μεταβλητής, π.χ. θερμοκρασία, T ή πίεση, P.

Ως ανεξάρτητες μεταβλητές για την επίλυση του συστήματος εξισώσεων ορίζονται οι $\ln K_i^{VL}$, $\ln K_i^{SL}$, $\ln T$, $\ln P$, β^L , β^S , β^V . Για την επαναληπτική μέθοδο Newton υπολογίζεται πρώτα η Ιακωβιανή του συστήματος.

3. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Τα συστήματα τα οποία μελετώνται στην παρούσα εργασία αποτελούν δυαδικά μίγματα αλκανίων και, πιο συγκεκριμένα, μίγματα μεθανίου (C1) με βαρύτερα αλκάνια. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζεται το σύνολο των υπό εξέταση συστημάτων καθώς οι συντομογραφίες με τις οποίες θα αναφέρονται στο εξής.

Πίνακας 3.1: Συστήματα προς μελέτη.

Σύστημα	Συντομογραφία
μεθάνιο – κ-εξάνιο	C1 – nC6
μεθάνιο – κ-επτάνιο	C1 – nC7
μεθάνιο – κ-οκτάνιο	C1 – nC8
μεθάνιο – κ-δεκαεξάνιο	C1 – nC16
μεθάνιο – κ-δεκαεπτάνιο	C1 – nC17
μεθάνιο – κ-εικοσάνιο	C1 – nC20
μεθάνιο – κ-εικοσιτετράνιο	C1 – nC24
μεθάνιο – κ-τριαντάνιο	C1 – nC30

Στο Παράρτημα Α παρατίθενται πίνακες στους οποίους παρουσιάζονται οι τιμές των απαιτούμενων παραμέτρων για τους υπολογισμούς των Κ.Ε. SRK, PR και PC-SAFT, καθώς και του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης. Οι παράμετροι τόσο των κυβικών Κ.Ε. όσο και της PC-SAFT έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία^{17,10}, αντίστοιχα. Εξαίρεση αποτελεί το σύστημα C1 – nC30, για το οποίο οι παράμετροι της PC-SAFT έχουν εξαχθεί με ανάλυση παλινδρόμησης πάνω σε τάσεις ατμών και δεδομένα πυκνότητας κορεσμένου υγρού.

Για την αξιολόγηση των υπολογισμών που προκύπτουν από τα εφαρμοζόμενα μοντέλα χρησιμοποιούνται δύο στατιστικά μεγέθη, η επί τοις εκατό μέση απόλυτη απόκλιση (% Average Absolute Diviation - %AAD) και το μέσο απόλυτο σφάλμα (Average Absolute Error – AAE). Τα μεγέθη αυτά εκφράζονται μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$\%AAD = \frac{1}{N} \sum_1^N \left| \frac{X_i^{\text{calc}} - X_i^{\text{exp}}}{X_i^{\text{exp}}} \right| 100\% \quad (3.1)$$

$$AAE = \frac{1}{N} \sum_1^N |X_i^{\text{calc}} - X_i^{\text{exp}}| \quad (3.2)$$

όπου N ο αριθμός των πειραματικών σημείων, X_{calc} η τιμή του μεγέθους που έχει εξαχθεί από τους υπολογισμούς και X_{exp} η πειραματική τιμή του μεγέθους. Όπως είναι εμφανές από τις εξισώσεις 3.1 και 3.2, η AAD εκφράζεται σε μορφή ποσοστού, ενώ η AAE στις μονάδες του μεγέθους X. Για τους παρόντες υπολογισμούς, το AAE εκφράζεται σε K, καθώς το μέγεθος X είναι η θερμοκρασία T. Στην εξίσωση υπολογισμού της AAD, το μέγεθος X είναι κατά περίπτωση η πίεση, P ή η σύσταση υγρής ή αέριας φάσης, x ή y, αντίστοιχα.

Για να είναι τα αποτελέσματα συγκρίσιμα με άλλα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας, έχει επιλεγεί η αξιολόγηση αυτών της διφασικής ισορροπίας υγρού –

αερίου μέσω του μεγέθους AAD και αυτών της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου μέσω του μεγέθους AAE.

3.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ k_{ij}

Όπως αναφέρθηκε στις παραγράφους 2.1.1.1 και 2.1.1.2, η επέκταση των Κ.Ε. σε δυαδικά μίγματα απαιτεί την εισαγωγή κανόνων ανάμιξης και συνδυασμού, οι οποίοι για την παρούσα εργασία εκφράζονται από τις εξισώσεις 2.4 και 2.8. Για τον υπολογισμό της εξίσωσης 2.4, η χρήση μίας τιμής παραμέτρου αλληλεπίδρασης, k_{ij} , διάφορη του μηδενός βελτιώνει την περιγραφή της διφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου. Με την εισαγωγή της στο μοντέλο τριφασικής ισορροπίας αναμένεται να βελτιωθεί, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, η ακρίβεια πρόβλεψης της τριφασικής ισορροπίας.

Η παράμετρος αλληλεπίδρασης εξαρτάται από το είδος του συστήματος και για τον υπολογισμό της έγινε προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα θερμοδυναμικής ισορροπίας υγρού – αερίου για το κάθε σύστημα και για την κάθε Κ.Ε. Στον πίνακα 3.2 συγκεντρώνονται οι αναφορές στη βιβλιογραφία, από τις οποίες συλλέχθηκαν τα πειραματικά δεδομένα για το κάθε δυαδικό σύστημα.

Πίνακας 3.2: Αναφορές στη βιβλιογραφία από την οποία συλλέχθηκαν τα πειραματικά δεδομένα των υπό εξέταση συστημάτων.

Σύστημα	Βιβλιογραφική αναφορά
C1 – nC6	Shim J., Kohn J.P. ¹⁸ , Luks K.D., Hottovy J.D. ¹⁹
C1 – nC7	Chang H.L. et al. ²⁰
C1 – nC8	Kohn J.P., Bradish W.F. ²¹ , Kohn J.P. et al. ²²
C1 – nC16	Glaser M. et al. ²³
C1 – nC17	Jerome Pauly, J.C., Daridon J.L. ¹⁵
C1 – nC20	van der Kooi H.J. et al. ²⁴
C1 – nC24	Flöter E., et al. ²⁵
C1 – nC30	Machado J.J.B., de Loos T.W. ¹

Για την προσαρμογή χρησιμοποιήθηκαν, όπου ήταν εφικτό, ισόθερμες όσο τον δυνατόν πλησιέστερα στο τριπλό σημείο της στερεάς ουσίας (στο εξής στερεά ουσία θα αποκαλείται αυτή που παρουσιάζει στερεά φάση σε συνθήκες τριφασικής ισορροπίας). Το τριπλό σημείο αποτελεί κοινό σημείο της καμπύλης διφασικής και τριφασικής ισορροπίας και είναι γνωστό εκ των προτέρων ότι αποτελεί το ένα άκρο της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας, επομένως η περιοχή γύρω από το τριπλό σημείο είναι η πλέον ιδανική για τον ορισμό των ισόθερμων που θα χρησιμοποιηθούν προς προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Όπου δεν ήταν εφικτή η επιλογή κοντινών ισόθερμων, η προσαρμογή έγινε σε πειραματικά δεδομένα διαφορετικών θερμοκρασιών. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι για κάποια συστήματα ήταν διαθέσιμα δεδομένα ισορροπίας μόνο στην υγρή φάση. Οι τιμές της παραμέτρου k_{ij} για το σύνολο των δυαδικών συστημάτων που μελετώνται παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3.

Πίνακας 3.3: Τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} για τα υπό εξέταση συστήματα.

Σύστημα	k_{ij}		
	SRK	PR	PC-SAFT
C1 – nC6	0.0407	0.0471	0.0069
C1 – nC7	0.0246	0.0304	0.0124
C1 – nC8	0.0476	0.0531	0.0126
C1 – nC16	0.0561	0.0603	0.0312
C1 – nC20	0.0548	0.0592	0.0337
C1 – nC24	0.0529	0.0581	0.0372
C1 – nC30	0.0471	0.0559	0.0396

3.2 ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ

3.2.1 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στους πίνακες 3.4 έως 3.17 παρουσιάζονται οι τιμές %AAD για τα μοντέλα διφασικής ισορροπίας υγρού - αερίου, ως μέτρο αξιοπιστίας του κάθε μοντέλου στην περιγραφή της ισορροπίας. Οι πίνακες 3.4 έως 3.10 αφορούν απόκλιση από την πειραματικά μετρημένη πίεση, ενώ οι πίνακες 3.11 έως 3.17 αφορούν απόκλιση από την πειραματικά μετρημένη σύσταση του μεθανίου, στην υγρή και στην αέρια φάση, όπου υφίσταται η τελευταία.

Πρέπει να σημειωθεί ότι, με τον τρόπο που υπολογίζονται τα μεγέθη AAD και AAE, δεν είναι απαραίτητα εφικτή η αντιστοίχιση ενός πειραματικού σημείου με ένα σημείο της παραγόμενης καμπύλης. Αυτό μπορεί να συμβαίνει είτε στις περιπτώσεις όπου η καμπύλη ισορροπίας υποεκτιμάται από το μοντέλο, είτε όταν το μοντέλο αποτυγχάνει να την περιγράψει ακόμη και ποιοτικά, είτε όταν το μοντέλο αδυνατεί να παραγάγει προβλέψεις σε πολύ υψηλές πιέσεις. Στις περιπτώσεις αυτές, τα σημεία που δεν αντιστοιχίζονται 1-1 από κάποιο υπολογιστικό σημείο, εξαιρούνται από τον υπολογισμό των μεγεθών AAD και AAE.

Τέλος, στα διαγράμματα των σχημάτων 3.1 έως 3.7 απεικονίζονται διαγραμματικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών διφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου για τα συστήματα που μελετώνται. Τα διαγράμματα (a) αντιστοιχούν σε προβλέψεις ($k_{ij} = 0$), ενώ τα διαγράμματα (b) σε συσχετίσεις ($k_{ij} \neq 0$) ισορροπίας. Οι υπολογισμοί έχουν πραγματοποιηθεί στο σημείο φυσαλίδας με τις τρεις διαφορετικές Κ.Ε. που χρησιμοποιούνται ως θερμοδυναμικά μοντέλα για την ισορροπία υγρού - αερίου, SRK, PR και PC-SAFT.

Πίνακας 3.4: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C6, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	AAD%
PR	0	23.9
	0.0471	2.3
SRK	0	20.5
	0.0407	2.3
PC-SAFT	0	6.9
	0.0069	4.2

Πίνακας 3.5: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C7, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	AAD%
PR	0	32.9
	0.0304	16.7
SRK	0	28.3
	0.0246	16.1
PC-SAFT	0	18.8
	0.0124	4.9

Πίνακας 3.6: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C8, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	AAD%
PR	0	29.3
	0.0531	2.1
SRK	0	25.6
	0.0476	1.6
PC-SAFT	0	12.6
	0.0126	1.6

Πίνακας 3.7: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C16, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	AAD%
PR	0	30.8
	0.0603	4.8
SRK	0	28.5
	0.0561	5.7
PC-SAFT	0	26.1
	0.0312	4.8

Πίνακας 3.8: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C20, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	AAD%
PR	0	27.0
	0.0592	11.7
SRK	0	25.5
	0.0548	12.0
PC-SAFT	0	27.0
	0.0337	6.5

Πίνακας 3.9: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C24, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	AAD%
PR	0	30.7
	0.0581	10.7
SRK	0	27.9
	0.0529	10.6
PC-SAFT	0	31.6
	0.0372	4.8

Πίνακας 3.10: AAD στην πίεση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C30, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	AAD%
PR	0	26.4
	0.0559	16.1
SRK	0	24.7
	0.0471	16.5
PC-SAFT	0	29.1
	0.0396	4.3

Πίνακας 3.11: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C6, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	AAD%
		Υγρή φάση
PR	0	37.3 ^[a]
	0.0471	2.9 ^[a]
SRK	0	30.3 ^[a]
	0.0407	2.9 ^[a]
PC-SAFT	0	13.8 ^[a]
	0.0069	9.7 ^[a]

^[a]1 σημείο αποκλείστηκε από τον υπολογισμό της AAD

Πίνακας 3.12: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C7, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

Κ.Ε.	k_{ij}	AAD%	
		Υγρή φάση	Αέρια φάση
PR	0	35.7 ^[b]	0.4 ^[b]
	0.0304	12.6	0.8
SRK	0	30.1 ^[b]	0.3 ^[b]
	0.0246	12.0	0.7
PC-SAFT	0	15.6 ^[b]	0.4 ^[b]
	0.0124	3.9	1.3

^[b]2 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD

Πίνακας 3.13: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C8, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

Κ.Ε.	k_{ij}	AAD%	
		Υγρή φάση	Αέρια φάση
PR	0	32.2	0.1
	0.0531	1.7	0.1
SRK	0	27.1	0.1
	0.0476	1.3	0.1
PC-SAFT	0	12.0	0.1
	0.0126	1.3	0.1

Πίνακας 3.14: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C16, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

Κ.Ε.	k_{ij}	AAD%
		Υγρή φάση
PR	0	26.6 ^[c]
	0.0603	3.0 ^[d]
SRK	0	20.6 ^[c]
	0.0561	3.0 ^[d]
PC-SAFT	0	18.4 ^[c]
	0.0312	2.9 ^[d]

^[c]4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD

^[d]3 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD

Πίνακας 3.15: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C20, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

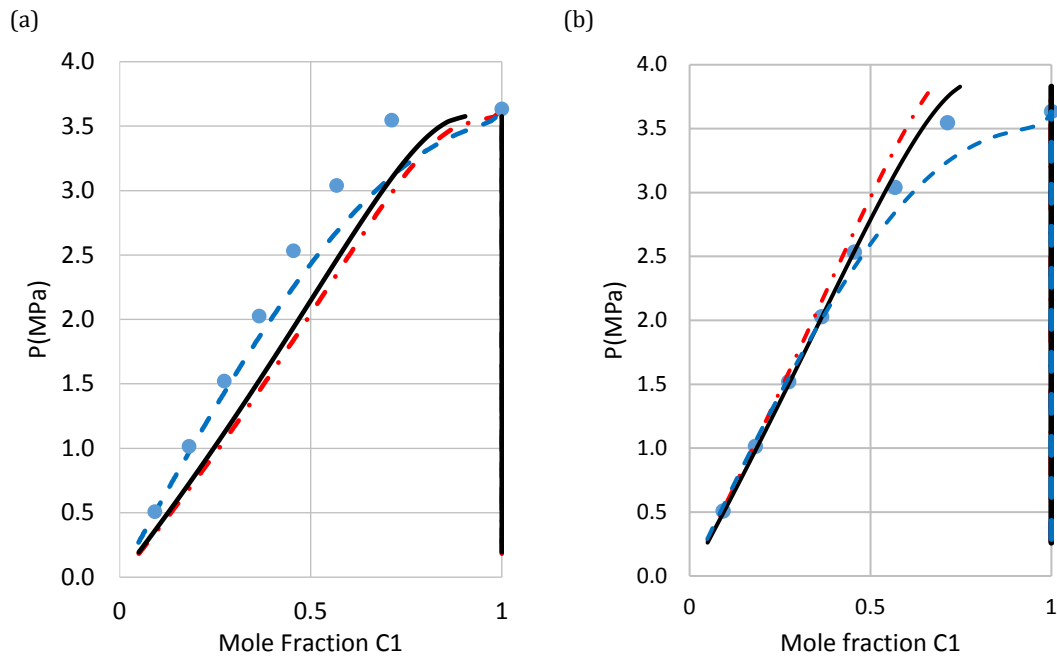
Κ.Ε.	k_{ij}	AAD%
		Υγρή φάση
PR	0	11.5 ^[e]
	0.0592	7.2 ^[f]
SRK	0	10.4 ^[e]
	0.0548	7.3 ^[f]
PC-SAFT	0	13.9 ^[e]
	0.0337	3.8 ^[f]
^[e] 5 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD		
^[f] 2 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD		

Πίνακας 3.16: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C24, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

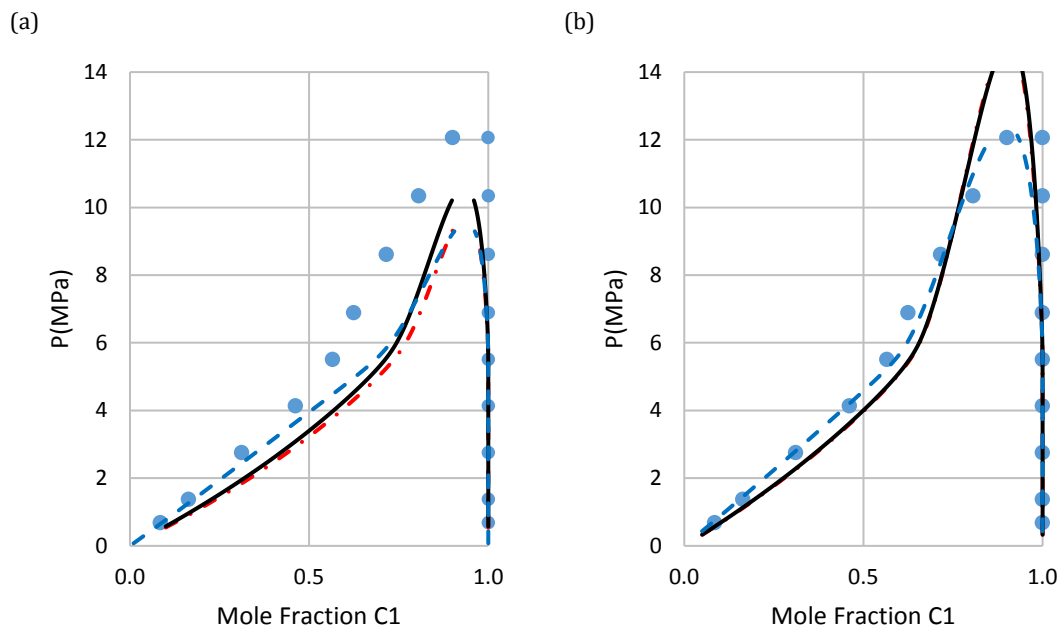
Κ.Ε.	k_{ij}	AAD%
		Υγρή φάση
PR	0	12.1 ^[g]
	0.0581	4.8 ^[h]
SRK	0	9.7 ^[g]
	0.0529	4.7 ^[h]
PC-SAFT	0	13.8 ^[g]
	0.0372	2.2 ^[h]
^[g] 6 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD		
^[h] 2 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD		

Πίνακας 3.17: AAD στη σύσταση ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C30, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

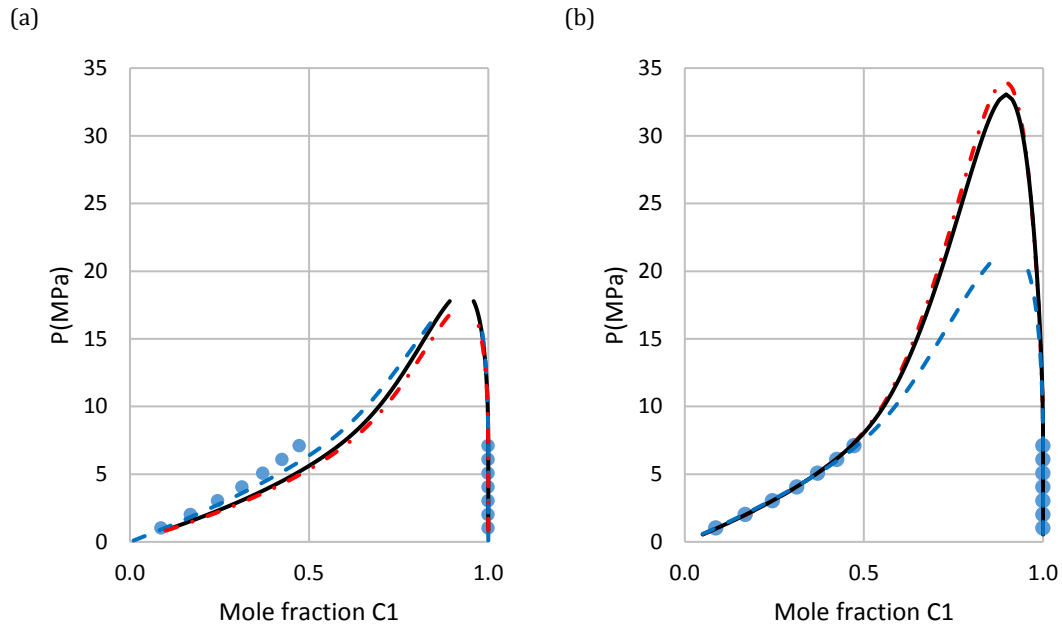
Κ.Ε.	k_{ij}	AAD%
		Υγρή φάση
PR	0	8.0 ^[i]
	0.0559	8.9 ^[i]
SRK	0	7.9 ^[i]
	0.0471	9.0 ^[i]
PC-SAFT	0	14.3 ^[i]
	0.0396	2.1 ^[i]
^[i] 4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD		
^[i] 2 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD		



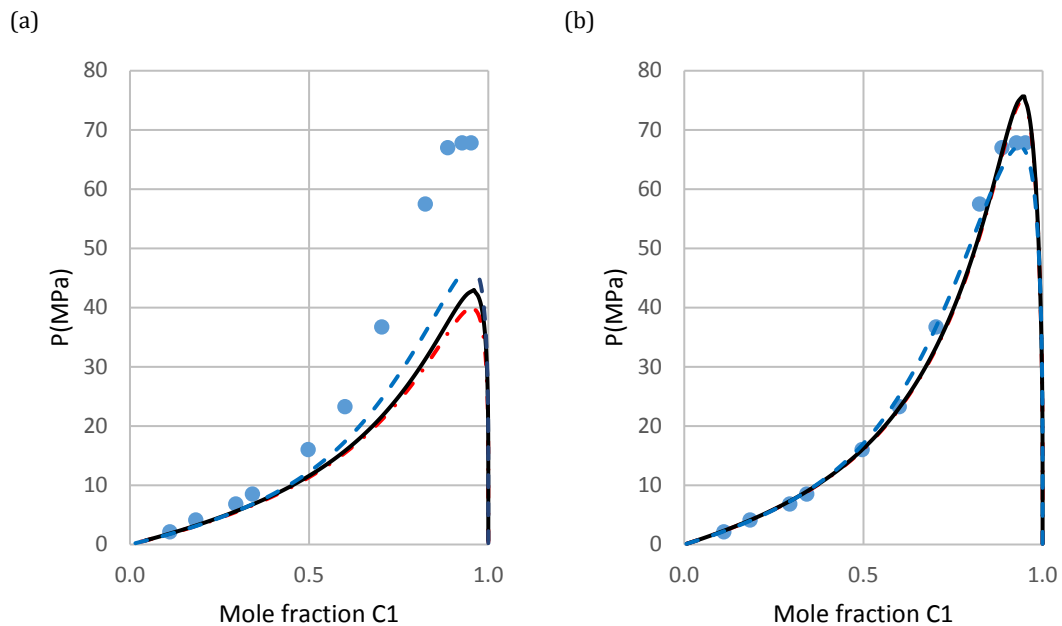
Σχήμα 3.1: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 - nC6 σε θερμοκρασία $T=183.15\text{K}$ και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα¹⁸ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.



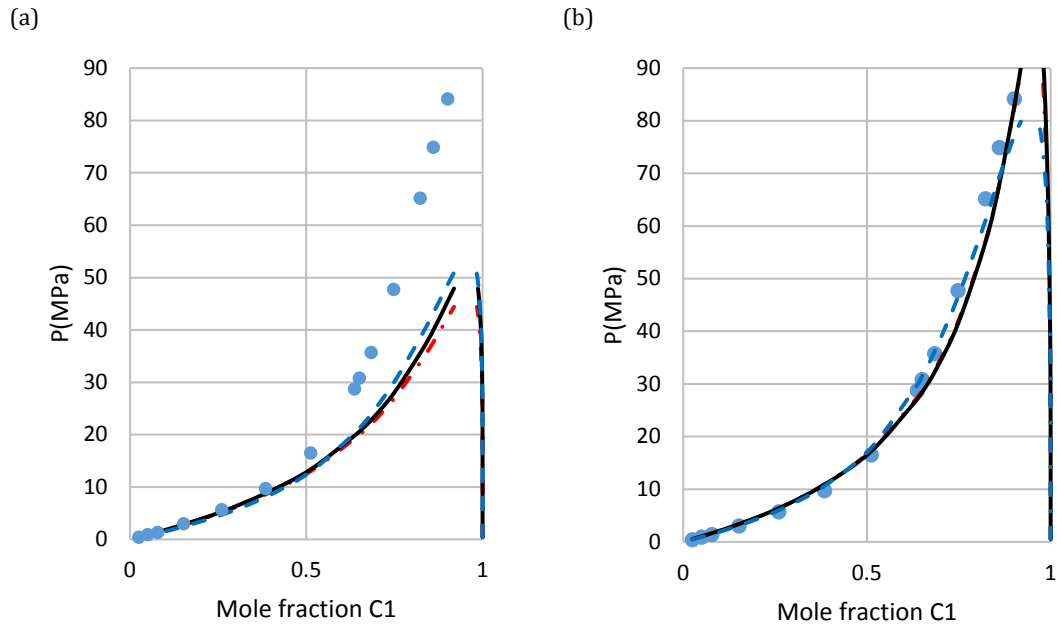
Σχήμα 3.2: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 - nC7 σε θερμοκρασία $T=199.82\text{K}$ και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα²⁰ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.



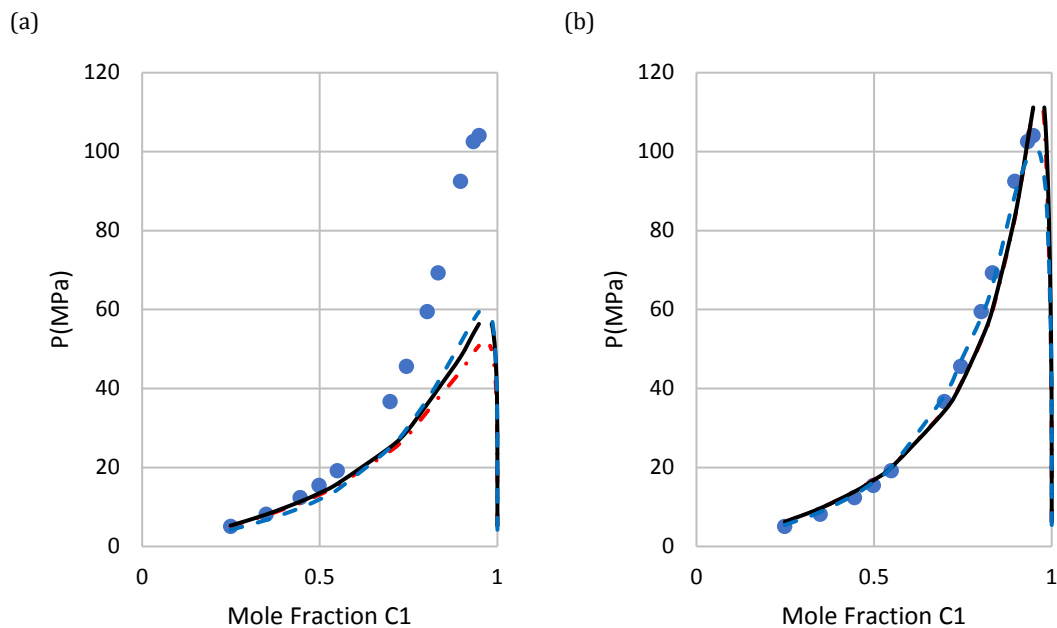
Σχήμα 3.3: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC8 σε θερμοκρασία $T=223,15\text{K}$ και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij} \neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα²¹ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.



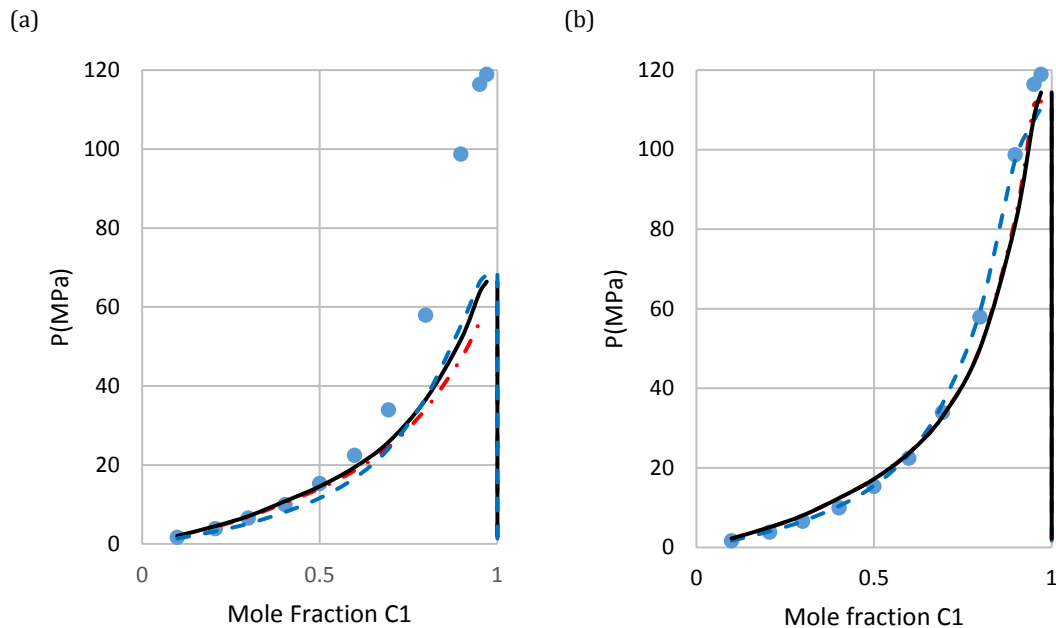
Σχήμα 3.4: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC16 σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij} \neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα²³ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.



Σχήμα 3.5: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC20 σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα²⁴ απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.



Σχήμα 3.6: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC24²⁵ σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.



Σχήμα 3.7: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC30¹ σε διαφορετικές θερμοκρασίες και με a) $k_{ij}=0$, b) $k_{ij}\neq 0$. Τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, iii) κυανή καμπύλη: PC-SAFT.

3.2.2 ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Αρχικά, πρέπει να σημειωθεί ότι, στην περιοχή γύρω από το κρίσιμο σημείο, ο αλγόριθμος παράγει αποτελέσματα με δυσχέρεια και, για το λόγο αυτό, στα περισσότερα διαγράμματα η καμπύλη ισορροπίας δεν είναι συνεχής στην περιοχή αυτή. Ωστόσο, το γεγονός αυτό δεν εμποδίζει την αξιολόγηση των μοντέλων ποσοτικά και ποιοτικά.

Όσον αφορά τη σύγκριση μεταξύ των μοντέλων με μηδενική παράμετρο αλληλεπίδρασης k_{ij} και αυτών με μη μηδενική παράμετρο αλληλεπίδρασης k_{ij} , είναι εμφανές ότι τα δεύτερα υπερέχουν στην περιγραφή της διφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα, χωρίς εξαίρεση. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην παράγραφο 3.1, η εισαγωγή μη μηδενικής παραμέτρου αλληλεπίδρασης εξυπηρετεί αυτόν ακριβώς το σκοπό, δηλαδή την αύξηση της ακρίβειας στην περιγραφή της διφασικής ισορροπίας του δυαδικού συστήματος. Οι προβλέψεις με μηδενική παράμετρο αλληλεπίδρασης υποεκτιμούν σε όλες τις περιπτώσεις την καμπύλη διφασικής ισορροπίας με το φαινόμενο αυτό να γίνεται εντονότερο καθώς η ασυμμετρία του συστήματος αυξάνεται. Εν αντιθέσει, τα μοντέλα με μη μηδενική παράμετρο αλληλεπίδρασης περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια τη διφασική ισορροπία, με AAD που δεν ξεπερνά σε κάθε περίπτωση το 16.7% (σύστημα C1 – nC7, πίνακας 3.5). Επιπλέον, η απόδοση των μοντέλων με μη μηδενική παράμετρο αλληλεπίδρασης δεν φαίνεται να επηρεάζεται άμεσα από την ασυμμετρία του συστήματος. Αυτό φαίνεται τόσο διαγραμματικά, όσο και από την AAD, η οποία δεν αυξάνεται ανάλογα με τον αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα της στερεάς ουσίας, παρά εμφανίζει τυχαία διακύμανση. Ωστόσο, πρέπει πάντα λαμβάνεται υπόψιν ότι η ανάλυση εξαρτάται άμεσα από τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για το κάθε

σύστημα. Για παράδειγμα, το εύρος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων για το σύστημα C1 – nC8 (σχήμα 3.3, πίνακες 3.6 και 3.13) περιορίζεται σε τόσο χαμηλές πιέσεις που καθιστά αδύνατη την αξιολόγηση της ακρίβειας της πρόβλεψης του μοντέλου.

Τόσο η απόκλιση από την πειραματικά μετρημένη πίεση (πίνακες 3.4 έως 3.10), όσο και η απόκλιση από την πειραματικά μετρημένη σύσταση (πίνακες 3.11 έως 3.17) επιβεβαιώνουν ότι το μοντέλο σε σύζευξη με PC-SAFT παρέχει τα πιο ακριβή αποτελέσματα, με εξαίρεση το σύστημα C1 – nC6 (πίνακες 3.4, 3.11), όπου υπερέχουν τα μοντέλα των κυβικών Κ.Ε. Τα μοντέλα με PR και SRK φαίνεται να παρέχουν συγκρίσιμα αποτελέσματα, με την μεταξύ τους διαφορά στην AAD να μην ξεπερνά σε κάθε περίπτωση το 0.9% (σύστημα C1 – nC16, πίνακας 3.7).

3.3 ΤΡΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ

3.3.1 ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ ΜΕ ΠΑΡΑΔΟΧΗ ΣΤΑΘΕΡΟΥ ΟΓΚΟΥ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 2.2, το μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης που χρησιμοποιείται για τις προβλέψεις τριφασικής ισορροπίας συνοδεύεται από τέσσερις βασικές παραδοχές, εκ των οποίων η μία αναφέρεται στην ανεξαρτησία του όγκου της υγρής φάσης v_{oi}^{L*} από την πίεση στο στάδιο 3 του θερμοδυναμικού κύκλου (σχήμα 2.3). Σε αυτή την περίπτωση, ο όγκος v_{oi}^{L*} θεωρείται σταθερός και ίσος με τον όγκο της ουσίας κατά την τήξη.

3.3.1.1 Διαγραμματική απεικόνιση αποτελεσμάτων

Στους πίνακες 3.18 έως 3.24 παρατίθενται τα αποτελέσματα των υπολογισμών ΑΑΕ για το μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης με παραδοχή σταθερού όγκου υγρής φάσης, σε σύζευξη με τις τρεις Κ.Ε., PR, SRK και PC-SAFT. Το ΑΑΕ έχει υπολογιστεί ως προς τη θερμοκρασία και μετριέται σε Κ.

Επιπλέον, στα σχήματα 3.8 έως 3.14 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης με παραδοχή σταθερού όγκου στην υγρή φάση, σε σύζευξη με τις τρεις Κ.Ε., PR, SRK και PC-SAFT. Το διάγραμμα αναφέρεται στις προβλέψεις με (a) $k_{ij}=0$ και (b) $k_{ij}\neq 0$ οι τιμές του οποίου έχουν εξαχθεί όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.1.

Πίνακας 3.18: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C6, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
PR	0	2.12 ^[a]
	0.0471	0.29 ^[b]
SRK	0	1.37 ^[a]
	0.0407	0.40 ^[b]
PC-SAFT	0	0.55 ^[a]
	0.0069	1.03 ^[b]
^[a] 10 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		
^[b] 2 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.19: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C7, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
PR	0	1.75 ^[c]
	0.0304	1.10 ^[d]
SRK	0	1.35 ^[c]
	0.0246	1.11 ^[d]
PC-SAFT	0	0.56 ^[c]
	0.0124	1.18 ^[d]
^[c] 10 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		
^[d] 5 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.20: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C8, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
PR	0	1.35 ^[e]
	0.0531	0.42 ^[f]
SRK	0	1.00 ^[e]
	0.0476	0.48 ^[f]
PC-SAFT	0	0.28 ^[e]
	0.0126	0.61 ^[f]
^[e] 4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		
^[f] 14 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.21: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C16, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
PR	0	1.30 ^[g]
	0.0603	0.72 ^[h]
SRK	0	1.16 ^[g]
	0.0561	0.61 ^[h]
PC-SAFT	0	0.81 ^[g]
	0.0312	1.32 ^[h]
^[g] 7 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		
^[h] 5 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.22: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C20, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

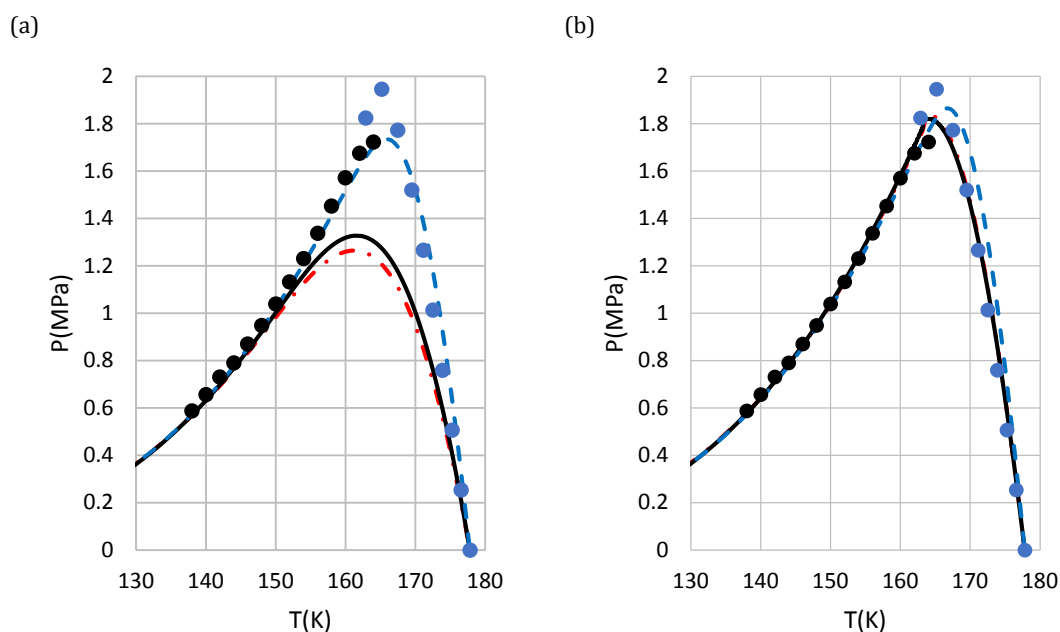
K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
PR	0	0.83 ^[i]
	0.0592	0.72 ^[j]
SRK	0	0.69 ^[i]
	0.0548	0.66 ^[j]
PC-SAFT	0	1.11 ^[i]
	0.0337	0.56 ^[j]
^[i] 13 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		
^[j] 9 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.23: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C24, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

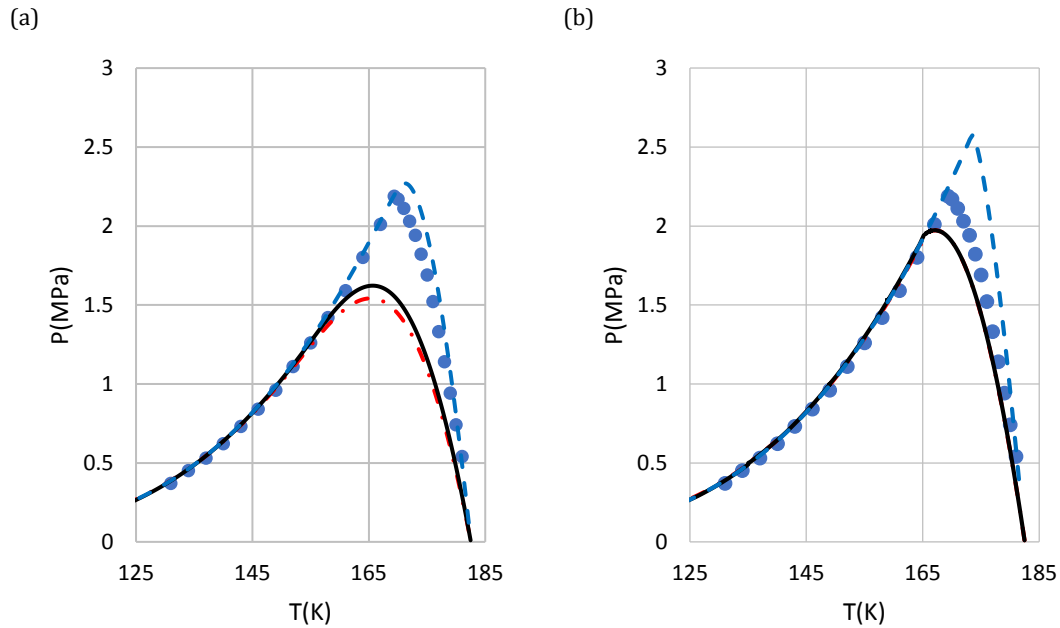
K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
PR	0	1.46 ^[k]
	0.0581	1.40 ^[l]
SRK	0	1.24 ^[k]
	0.0529	1.30 ^[l]
PC-SAFT	0	2.89 ^[k]
	0.0372	0.43 ^[l]
^[k] 10 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		
^[l] 8 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.24: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C30, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

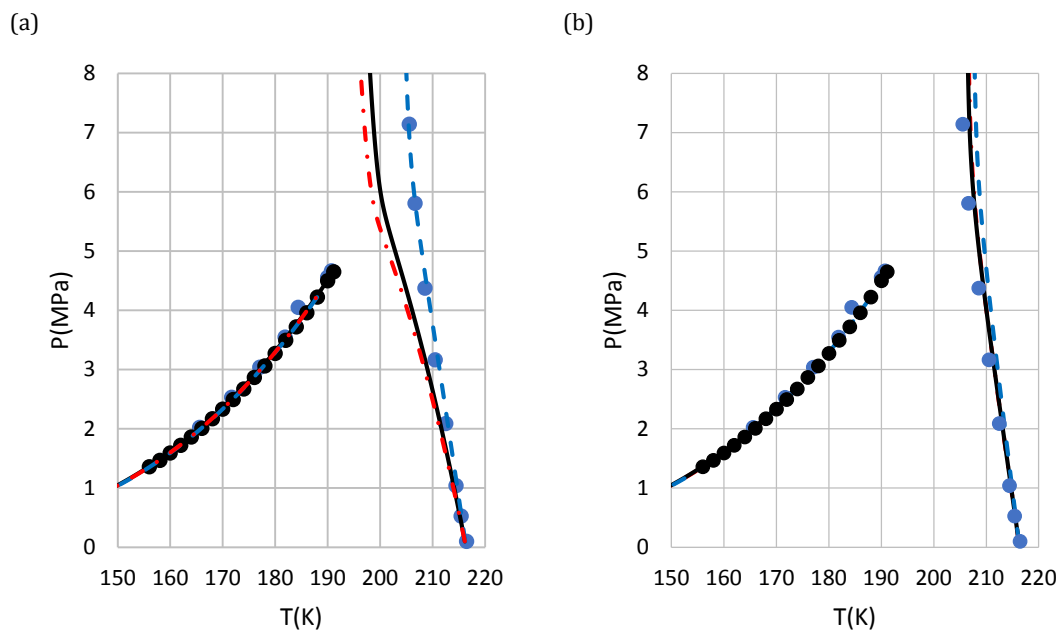
K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
PR	0	2.03 ^[m]
	0.0559	0.55 ^[n]
SRK	0	1.66 ^[m]
	0.0471	0.53 ^[n]
PC-SAFT	0	4.59 ^[m]
	0.0396	1.54 ^[n]
^[m] 6 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		
^[n] 4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		



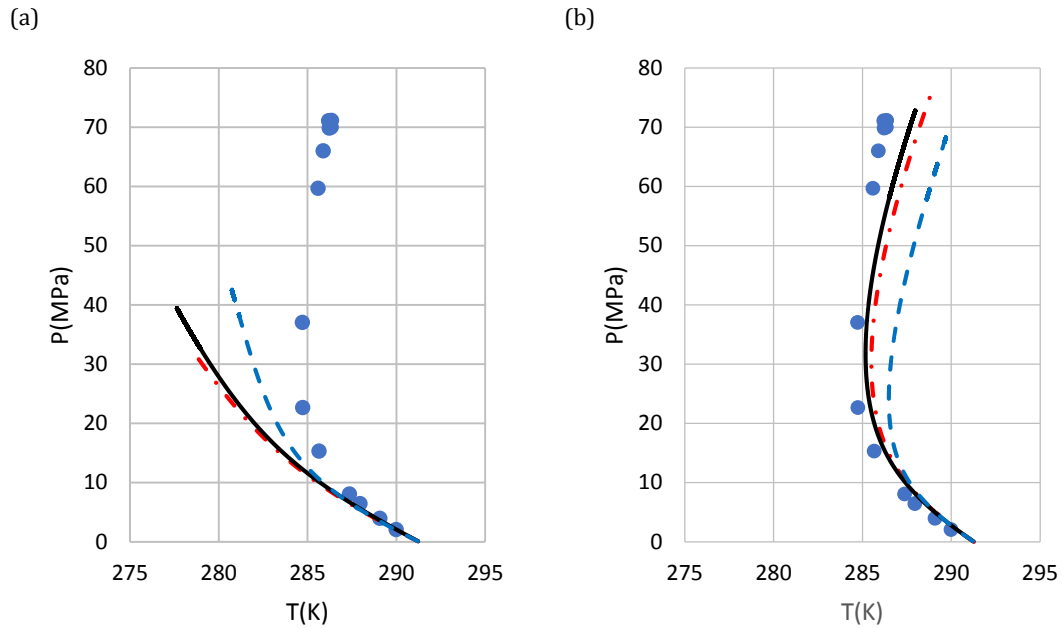
Σχήμα 3.8: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC6. Τα πειραματικά δεδομένα^{18,19} απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij}\neq 0$.



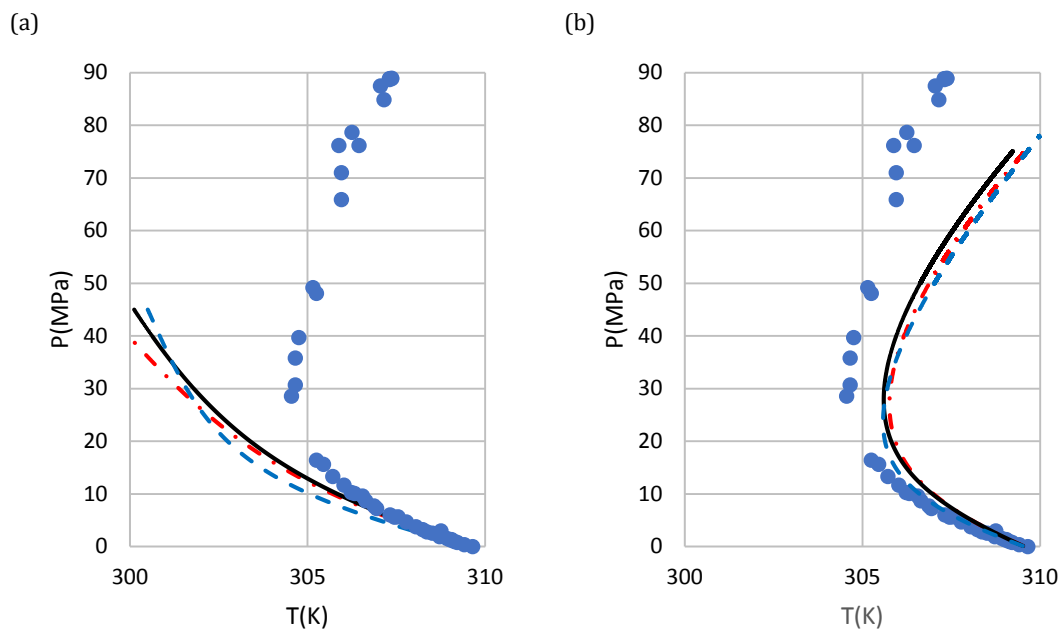
Σχήμα 3.9: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC7. Τα πειραματικά δεδομένα²⁰ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij}\neq 0$.



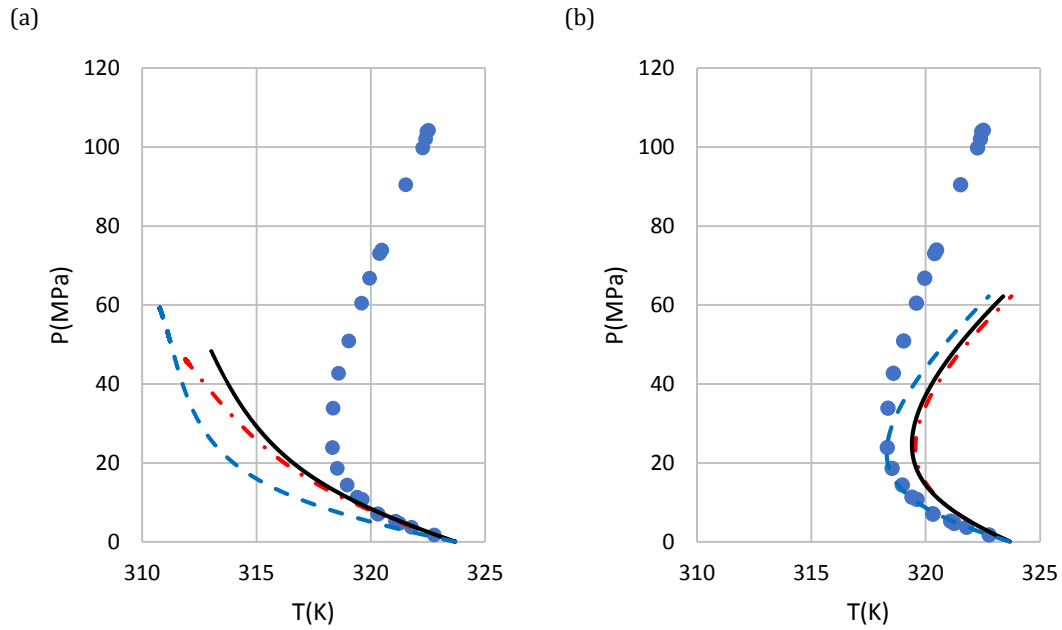
Σχήμα 3.10: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC8. Τα πειραματικά δεδομένα²¹ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij}\neq 0$.



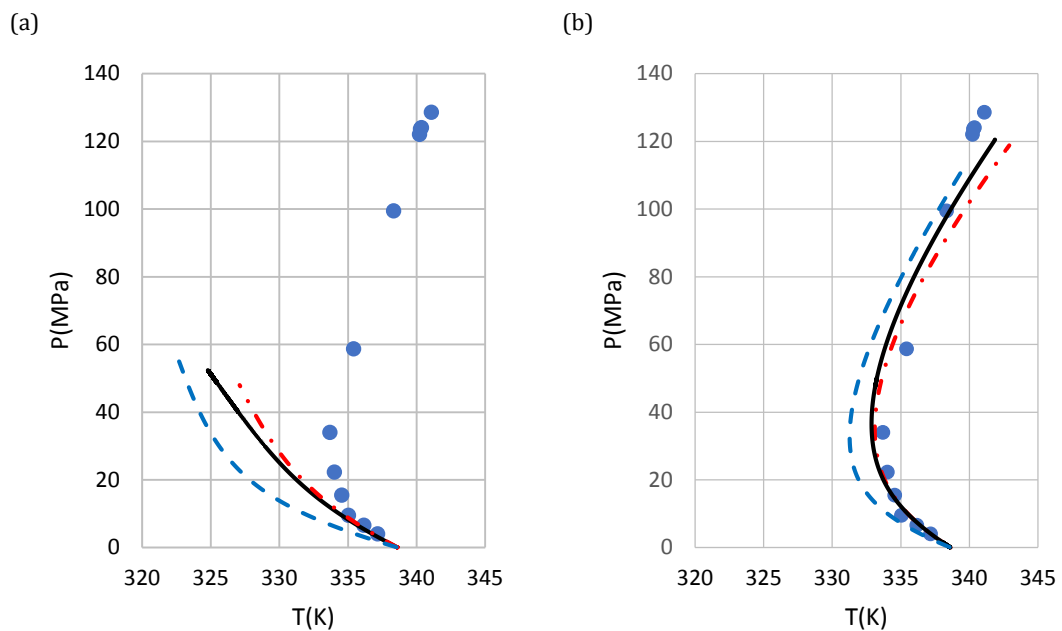
Σχήμα 3.11: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC16. Τα πειραματικά δεδομένα²³ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij}\neq 0$.



Σχήμα 3.12: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC20. Τα πειραματικά δεδομένα²⁴ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij}\neq 0$.



Σχήμα 3.13: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC24. Τα πειραματικά δεδομένα²⁵ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij}\neq 0$.



Σχήμα 3.14: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC30. Τα πειραματικά δεδομένα¹ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και (a) $k_{ij}=0$, (b) $k_{ij}\neq 0$.

3.3.1.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Σε αντίθεση με την περίπτωση της διφασικής ισορροπίας, όπου τα μοντέλα με μηδενικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης, k_{ij} κατορθώνουν να περιγράψουν ποιοτικά την καμπύλη ισορροπίας, η μετάβαση στην τριφασική ισορροπία δεν είναι εξίσου ομαλή. Πιο συγκεκριμένα, τα μοντέλα με μηδενικό k_{ij} περιγράφουν ποιοτικά αποτελεσματικά τα συστήματα C1 – nC6, C1 – nC7 και C1 – nC8, αλλά από εκεί και έπειτα, όσο η ασυμμετρία του συστήματος αυξάνεται, οι υπολογισμοί φτάνουν μέχρι μία μέγιστη πίεση για κάθε σύστημα και κατόπιν αυτού αδυνατούν να παρέχουν αποτελέσματα. Εκτός αυτού, δεν ακολουθούν ποιοτικά την κλίση της καμπύλης ισορροπίας όπως αυτή υπαγορεύεται από τα πειραματικά δεδομένα, ανεξαρτήτως της επιλεγμένης Κ.Ε. Πιο συγκεκριμένα, δεν εκφράζουν την αναμενόμενη συμπεριφορά του συστήματος ως προς το θερμοκρασιακό ελάχιστο όπως αυτή αναλύθηκε στην παράγραφο 2.3.3. Η συμπεριφορά αυτή διορθώνεται με την εισαγωγή του k_{ij} , όπως είναι αναμενόμενο.

Όσον αφορά την ακρίβεια των υπολογισμών, σημειώνεται μία απομάκρυνση από τα πειραματικά δεδομένα προς υψηλότερες θερμοκρασίες από τις πειραματικά μετρημένες, καθώς η ασυμμετρία του συστήματος αυξάνεται. Αυτό επιβεβαιώνεται διαγραμματικά, με εξαίρεση το σύστημα C1 – nC30 για το οποίο τα μοντέλα παρέχουν πιο ακριβείς υπολογισμούς από το λιγότερο ασύμμετρο C1 – nC24.

Εν γένει, τα μοντέλα με PR και SRK παρέχουν αντίστοιχα αποτελέσματα, όπως και στη διφασική ισορροπία και η AAE δεν διαφέρει σε κάθε περίπτωση μεταξύ τους περισσότερο από 0.11K (σύστημα C1 – nC16, πίνακας 3.21). Επιπλέον, για τα περισσότερα συστήματα, παρέχουν ακριβέστερα αποτελέσματα από ό,τι το μοντέλο με PC-SAFT, αν και όχι με μεγάλη διαφορά, αφού αυτή πουθενά δεν ξεπερνά τα 1.01K. Εξαιρέση αποτελούν τα συστήματα C1 – nC20 και C1 – nC24 (πίνακες 3.22 και 3.23), όπου η PC-SAFT παρέχει καλύτερα αποτελέσματα από τις κυβικές Κ.Ε.

Γενικότερα, η μέγιστη τιμή AAE που σημειώνεται είναι 1.54K (σύστημα C1 – nC30, πίνακας 3.24), το οποίο σημαίνει ότι, σε κάθε περίπτωση, η μέγιστη απόκλιση της υπολογισμένης από την πειραματικά μετρημένη θερμοκρασία δεν ξεπερνά το 1.54K. Εδώ βέβαια, πρέπει να ληφθεί υπόψιν ότι τα πειραματικά σημεία που αντιστοιχούν σε υψηλότερες πιέσεις σε κάποιους υπολογισμούς έχουν αποκλειστεί από τους υπολογισμούς του AAE, καθώς τα μοντέλα αδυνατούν να προεκτείνουν την υπολογιζόμενη καμπύλη ισορροπίας σε υψηλές πιέσεις. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί το σύστημα C1 – nC24 (σχήμα 3.13), όπου είναι εμφανές ότι οι καμπύλες τριφασικής ισορροπίας που παράγονται και από τα τρία μοντέλα (PR, SRK και PC-SAFT) απομακρύνονται από τα πειραματικά σημεία και οι αντίστοιχες τιμές AAE θα ήταν ακόμα υψηλότερες αν συνυπολογίζονταν τα σημεία υψηλών πιέσεων.

Τέλος, ένα ακόμα παράδειγμα που υποδηλώνει ότι το μέγεθος AAE δεν μπορεί να αποτελεί το μοναδικό μέτρο σύγκρισης των αποτελεσμάτων, καθώς δεν είναι πάντα αξιόπιστο, είναι το σύστημα C1 – nC16 (σχήμα 3.11 και πίνακας 3.21) πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο σε σύζευξη με PC-SAFT, στην περίπτωση μηδενικού k_{ij} , δίνει τιμή AAE χαμηλότερη απ' ό,τι στην περίπτωση μη μηδενικού k_{ij} , ενώ διαγραμματικά είναι εμφανές ότι το τελευταίο παρέχει πιο ακριβή πρόβλεψη της τριφασικής ισορροπίας του συστήματος. Αυτό συμβαίνει γιατί στη δεύτερη περίπτωση, η παραγόμενη καμπύλη καλύπτει μεγαλύτερο εύρος πειραματικών σημείων και, σε υψηλές πιέσεις, αποκλίνει – όπως είναι αναμενόμενο – από τις πειραματικές μετρήσεις, αλλά όχι όσο θα απέκλινε η παραγόμενη καμπύλη με μηδενικό k_{ij} , αν εκτεινόταν ως τις

υψηλές πιέσεις. Αυτή η διαφορά στα πειραματικά σημεία που καλύπτονται από τις δύο διαφορετικές καμπύλες επηρεάζει το μέσο όρο του ΑΑΕ.

3.3.2 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ

Το αποτέλεσμα του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης με παραδοχή σταθερού όγκου σε σύζευξη με τις τρεις Κ.Ε., τα οποία προηγήθηκαν στην παράγραφο 3.3.1, περιγράφουν έως ένα σημείο ικανοποιητικά την τριφασική ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου για τα συστήματα που μελετώνται, αλλά είναι εμφανές ότι η αποτελεσματικότητα του μοντέλου φθίνει καθώς η ασυμμετρία του συστήματος αυξάνεται. Σε αυτή την παράγραφο επιχειρείται η άρση της παραδοχής του σταθερού όγκου υγρής φάσης, v_{oi}^L στο μοντέλο στερεάς φάσης και εξετάζεται αν η συνεισφορά του μεταβαλλόμενου όγκου υγρής φάσης στην περιγραφή της τριφασικής ισορροπίας είναι αξιοσημείωτη. Πιο συγκεκριμένα, εστιάζοντας στη διεργασία $E \rightarrow F$ του σχήματος 2.3, η οποία είναι μια ισόθερμη μεταβολή, η μεταβολή της ενέργειας Gibbs για την εν λόγω διεργασία δίνεται από την εξίσωση 2.37. Το μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης θεωρεί τον όγκο v_{oi}^{L*} σταθερό και ανεξάρτητο της πίεσης κατά την ολοκλήρωση. Αίροντας την παραδοχή του σταθερού όγκου και θεωρώντας τον συνάρτηση της πίεσης, εξάγεται το τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης. Η εξάρτηση από την πίεση εκφράζεται μέσω της Κ.Ε. που επιλέγεται κάθε φορά για σύζευξη με το μοντέλο στερεάς φάσης.

Η εξίσωση 3.3 αναφέρεται στο μοντέλο σταθερού όγκου που έχει εφαρμοστεί στην προηγούμενη παράγραφο σε όρους τάσεων διαφυγής, ενώ η εξίσωση 3.4 περιγράφει το τροποποιημένο μοντέλο που εφαρμόζεται σε αυτή την παράγραφο.

$$\hat{f}_i^S(T, P) = \phi_{oi}^{L*} \cdot P \cdot \exp \left[-\frac{(v_{oi}^S - v_{oi}^{L*})(P^+ - P)}{RT} - \frac{\Delta h_{oi}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{oi}^{SL}} \right) \right] \quad (3.3)$$

$$\hat{f}_i^S(T, P) = \phi_{oi}^{L*} \cdot P \cdot \exp \left[-\frac{(v_{oi}^S)(P^+ - P)}{RT} - \ln \left[\frac{\phi_{oi}^{L*}(T, P)P}{\phi_{oi}^{L*}(T, P^+)P^+} \right] - \frac{\Delta h_{oi}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{oi}^{SL}} \right) \right] \quad (3.4)$$

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η εξάρτηση του όγκου υγρής φάσης από την πίεση εκφράζεται από την αντίστοιχη Κ.Ε. Ωστόσο, είναι ευρέως γνωστό ότι οι κυβικές Κ.Ε. SRK και PR αδυνατούν να υπολογίσουν με ικανοποιητική ακρίβεια το γραμμομοριακό όγκο στην υγρή φάση¹² οπότε, όπου χρησιμοποιούνται, προηγείται η «διόρθωσή» τους κατά τον τρόπο που περιγράφηκε στην παράγραφο 2.1.1.3.

Για τους σκοπούς της παρούσας διερεύνησης αναζητήθηκαν στη βιβλιογραφία οι τιμές του παράγοντα συμπιεστότητας Rackett, Z_{RA} (εξισώσεις 2.26 και 2.29) αλλά η επίλυση των κυβικών Κ.Ε. με τις τιμές αυτές δεν έδωσαν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Αντιθέτως, η μέχρι τώρα μελέτη και εφαρμογή του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τις κυβικές Κ.Ε. έχει δείξει ότι στις χαμηλές πιέσεις, δηλαδή στην περιοχή κοντά στο τριπλό σημείο, αυτές περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια την τριφασική ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου. Έτσι, δοκιμάστηκε η αντίστροφη επίλυση των διορθωμένων Κ.Ε. (εξισώσεις 2.25 και 2.28) έτσι ώστε, για δεδομένη θερμοκρασία και πίεση στο τριπλό σημείο, ο γραμμομοριακός όγκος υγρής φάσης να έχει τιμή ίση με αυτή της βιβλιογραφίας¹⁷. Οι 2.25 και 2.28 επιλύθηκαν ως προς τη

σταθερά διόρθωσης c και από τις εξισώσεις 2.26 και 2.29 βρέθηκαν τιμές του Z_{RA} κατάλληλες για την παρούσα διερεύνηση. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στους πίνακες του Παραρτήματος Γ. Στους πίνακες Γ.1 και Γ.2 αποτυπώνονται οι τιμές του γραμμομοριακού όγκου υγρής φάσης όπως βρίσκονται στη βιβλιογραφία και όπως προκύπτουν από τις κανονικές Κ.Ε προς υπολογισμό της σταθεράς διόρθωσης, c , για κάθε εξίσωση. Οι τιμές πίεσης, θερμοκρασίας και όγκου αφορούν, στο σύνολό τους, το τριπλό σημείο.

Πρέπει να σημειωθεί ότι κρίθηκε σκόπιμη η μελέτη του μοντέλου με διορθωμένες Κ.Ε. στα περισσότερα ασύμμετρα συστήματα, δηλαδή τα συστήματα C1 – nC16, C1 – nC20, C1 – nC24 και C1 – nC30. Στα υπόλοιπα συστήματα η επίδραση της εξάρτησης του όγκου υγρής φάσης από την πίεση δεν είναι εν γένει αξιοσημείωτη γιατί οι καμπύλες ισορροπίας τους δεν εκτείνονται σε ιδιαίτερα υψηλές πιέσεις, όπου είναι εμφανής η επίδραση της πίεσης στον όγκο υγρής φάσης. Επιπλέον, στα συστήματα με ελαφρύτερες στερεές ουσίες οι κυβικές Κ.Ε. δεν εμφανίζουν την ίδια αδυναμία στην πρόβλεψη του όγκου υγρής φάσης. Τέλος, σημειώνεται ότι εξετάζονται μόνο τα μοντέλα με μη μηδενικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης ($k_{ij} \neq 0$), αφού υπερέχουν σαφώς των μοντέλων με μηδενικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης ($k_{ij} = 0$) στην περιγραφή της τριφασικής ισορροπίας.

3.3.2.1 Αποτελέσματα

Στους πίνακες 3.25 έως 3.28 παρατίθενται τα αποτελέσματα των υπολογισμών του ΑΑΕ για το τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης, σε σύζευξη με τις τρεις Κ.Ε., PR, SRK και PC-SAFT. Οι διορθωμένες κυβικές Κ.Ε. αναφέρονται στους πίνακες ως VTPR και VTSRK.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται διαγραμματικά στα σχήματα 3.15 έως 3.18 και συνοδεύονται από τα αποτελέσματα της παραγράφου 3.3.1 προς σύγκριση των δύο μοντέλων, του απλού και του τροποποιημένου μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης για το κάθε σύστημα. Όσον αφορά το τροποποιημένο μοντέλο, οι κυβικές Κ.Ε. αναφέρονται στις διορθωμένες τους μορφές.

Πίνακας 3.25: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C16, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

Κ.Ε.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
VTPR	0.0603	0.40 ^[a]
VTSRK	0.0561	0.64 ^[a]
PC-SAFT	0.0312	0.68 ^[a]

^[a]4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ

Πίνακας 3.26: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C20, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

Κ.Ε.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
VTPR	0.0592	0.59 ^[b]
VTSRK	0.0548	0.30 ^[b]
PC-SAFT	0.0337	0.39 ^[b]

^[b]6 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ

Πίνακας 3.27: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C24, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

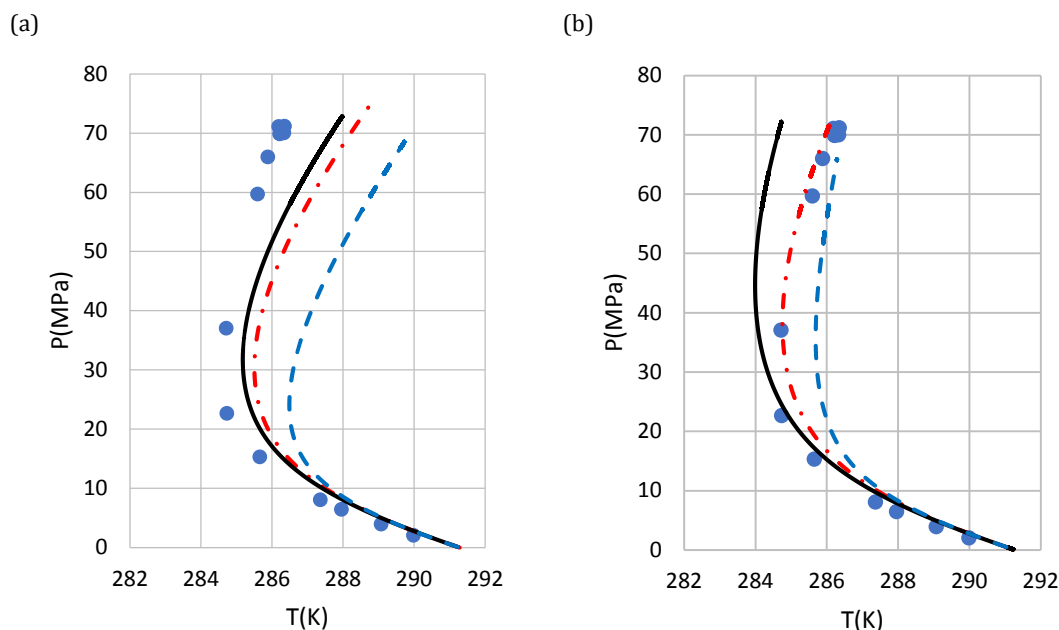
Κ.Ε.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
VTPR	0.0581	1.06 ^[c]
VTSRK	0.0529	0.54 ^[c]
PC-SAFT	0.0372	0.29 ^[c]

^[c]4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ

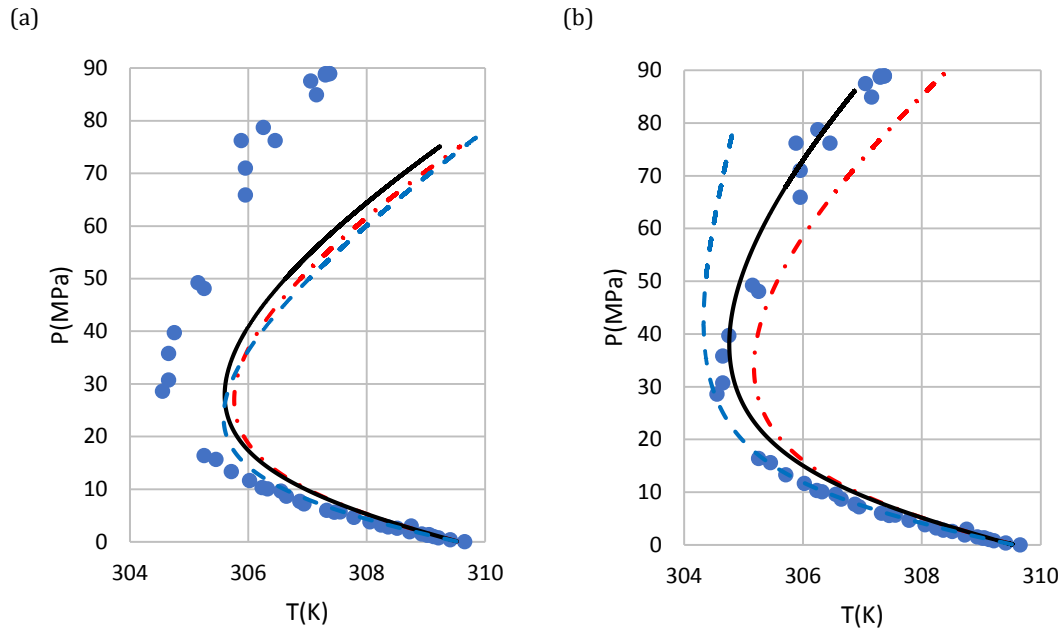
Πίνακας 3.28: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C30, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

Κ.Ε.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
VTPR	0.0559	1.54 ^[d]
VTSRK	0.0471	2.11 ^[d]
PC-SAFT	0.0396	4.69 ^[d]

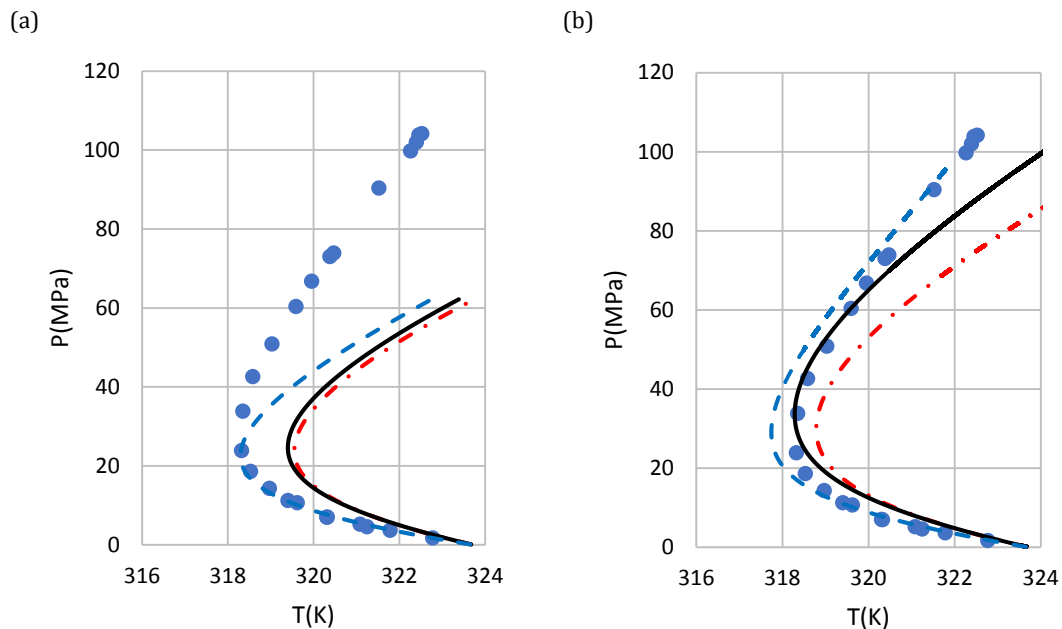
^[d]4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ



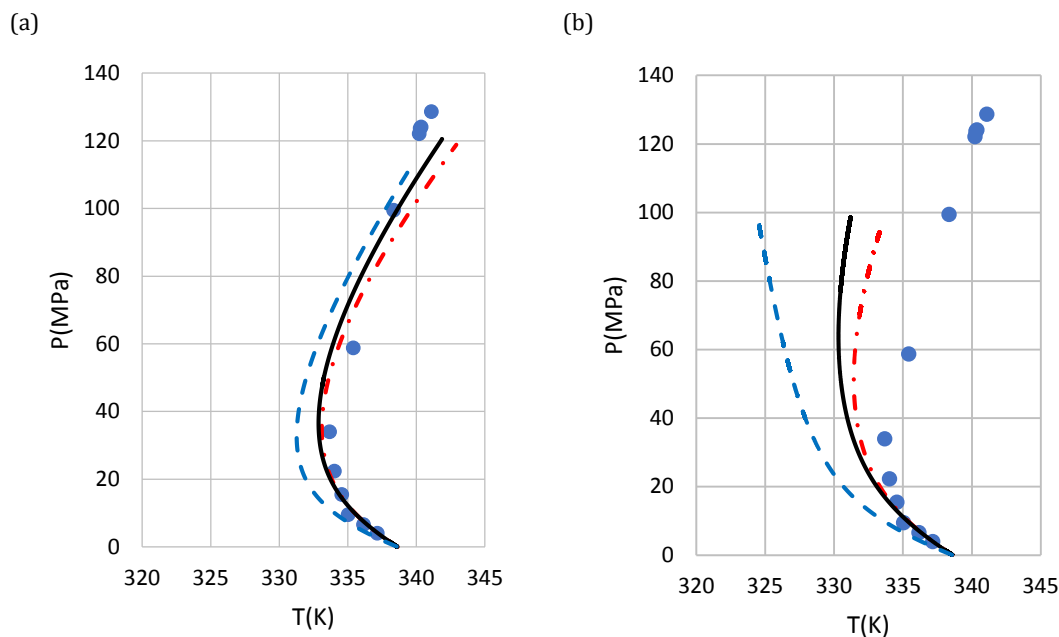
Σχήμα 3.15: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC16. Τα πειραματικά δεδομένα²³ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και μοντέλο στερεάς φάσης: (a) απλό, (b) τροποποιημένο.



Σχήμα 3.16: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC20. Τα πειραματικά δεδομένα²⁴ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και μοντέλο στερεάς φάσης: (a) απλό, (b) τροποποιημένο.



Σχήμα 3.17: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC24. Τα πειραματικά δεδομένα²⁵ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και μοντέλο στερεάς φάσης: (a) απλό, (b) τροποποιημένο.



Σχήμα 3.18: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC30. Τα πειραματικά δεδομένα¹ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT και μοντέλο στερεάς φάσης: (a) απλό, (b) τροποποιημένο.

3.3.2.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η άρση της παραδοχής του σταθερού όγκου υγρής φάσης στο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης φαίνεται ότι βελτιώνει σημαντικά την απόδοσή του στην περιγραφή της τριφασικής ισορροπίας. Η βελτίωση γίνεται πιο αισθητή καθώς αυξάνεται η ασυμμετρία του συστήματος, γιατί η καμπύλη ισορροπίας εκτείνεται σε πιο υψηλές πιέσεις. Εξάιρεση αποτελεί το σύστημα C1 – nC30 (σχήμα 3.18), πιθανότατα επειδή η εισαγωγή του μεταβλητού όγκου «υπερδιορθώνει» την υπολογιζόμενη καμπύλη, αφού οι υπολογισμοί με το μοντέλο σταθερού όγκου ήδη παρέχουν ιδιαίτερα ακριβή αποτελέσματα για το εν λόγω σύστημα.

Όσον αφορά το σύστημα C1 – nC20, με βάση τους υπολογισμούς ΑΑΕ (πίνακας 3.26) φαίνεται να αντικρούει το παραπάνω συμπέρασμα, ενώ διαγραμματικά φαίνεται να το επιβεβαιώνει. Αυτό συμβαίνει επειδή στους υπολογισμούς ΑΑΕ του μοντέλου μεταβλητού όγκου έχουν αποκλειστεί 4 πειραματικά σημεία έναντι 10 στους αντίστοιχους υπολογισμούς του μοντέλου σταθερού όγκου και τα επιπλέον σημεία βρίσκονται όλα σε υψηλότερες πιέσεις και εμφανίζουν ούτως ή άλλως έντονη διασπορά, γεγονός που δεν ισχύει για τις χαμηλότερες πιέσεις. Σε αυτή την περίπτωση το μέγεθος ΑΑΕ δεν είναι αξιόπιστο μέτρο για την αξιολόγηση του μοντέλου.

Τέλος, είναι μάλλον αδύνατον να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα σχετικά με την υπεροχή μιας Κ.Ε. έναντι των άλλων, καθώς καμία δεν παρέχει κάποια συστηματικά χαμηλότερο ΑΑΕ. Μπορεί να σημειωθεί ωστόσο ότι, αν εξαιρεθούν οι υπολογισμοί για το σύστημα C1 – nC30, οι οποίοι μπορούν με ασφάλεια να χαρακτηριστούν αναξιόπιστοι, το ΑΑΕ δεν ξεπερνά σε κάθε περίπτωση τα 2.82K, τιμή που, όπως προαναφέρθηκε, έχει εξαχθεί σε σύγκριση με πειραματικά σημεία που εμφανίζουν έντονη διασπορά.

3.3.3 ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ – ΕΝΣΩΜΑΤΩΣΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΣΤΕΡΕΟΥ

Τα πιο ασύμμετρα συστήματα που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν κ-αλκάνια με μεγάλο αριθμό ανθράκων στην ανθρακική τους αλυσίδα. Έχει παρατηρηθεί ότι κ-αλκάνια με αριθμό ανθράκων μεγαλύτερο του 16 στην ανθρακική τους αλυσίδα παρουσιάζουν μία μεταβολή ενθαλπίας, η οποία οφείλεται σε μετάπτωση που συμβαίνει από μία στερεά φάση σε μία άλλη. Ενσωματώνοντας το φαινόμενο αυτό στο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης με μεταβλητό όγκο υγρής φάσης, η εξίσωση που το διέπει σε όρους τάσεων διαφυγής μετατρέπεται τώρα από την 3.5 στην 3.6. Τα νέα άγνωστα μεγέθη που είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό είναι η μεταβολή ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού – στερεού, ΔH^{ss} και η θερμοκρασία μετάπτωσης στερεού – στερεού, T^{ss} και οι τιμές τους έχουν εξαχθεί από τη βιβλιογραφία²⁶ και συνοψίζονται στον πίνακα Β.4 του παραρτήματος Β. Σημειώνεται ότι οι τιμές δεν έχουν προκύψει από απευθείας πειραματικές μετρήσεις, αλλά από συσχετίσεις. Η συσχέτιση που έχει χρησιμοποιηθεί είναι αυτή που έχει προταθεί από τον Lindeloff στη σχετική βιβλιογραφία²⁷.

$$\hat{f}_i^S(T, P) = \varphi_{oi}^{L*} \cdot P \cdot \exp \left[-\frac{(v_{oi}^S - v_{oi}^{L*})(P^+ - P)}{RT} - \frac{\Delta h_{oi}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{oi}^{SL}} \right) \right] \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} \hat{f}_i^S(T, P) = & \varphi_{oi}^{L*} \cdot P \\ & \cdot \exp \left[-\frac{(v_{oi}^S)(P^+ - P)}{RT} - \ln \left[\frac{\varphi_{oi}^{L*}(T, P)P}{\varphi_{oi}^{L*}(T, P^+)P^+} \right] - \frac{\Delta h_{oi}^{SL}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_{oi}^{SL}} \right) \right. \\ & \left. - \frac{\Delta H^{ss}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^{ss}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.6)$$

3.3.3.1 Αποτελέσματα

Στους πίνακες 3.29 έως 3.32 παρατίθενται τα αποτελέσματα των υπολογισμών ΑΑΕ για το μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης με μεταβλητό όγκο υγρής φάσης και ενσωμάτωση της μεταβολής ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού - στερεού, σε σύζευξη με τις τρεις Κ.Ε., PR, SRK και PC-SAFT. Οι διορθωμένες κυβικές Κ.Ε. αναφέρονται στους πίνακες ως VTPR και VTSRK.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται διαγραμματικά στα σχήματα 3.19 έως 3.22 και συνοδεύονται από τα αποτελέσματα της παραγράφου 3.3.2 προς σύγκριση των δύο μοντέλων, με και χωρίς ενσωμάτωση της ΔH^{tr} . Οι κυβικές Κ.Ε. αναφέρονται και στις δύο περιπτώσεις στις διορθωμένες τους μορφές.

Πίνακας 3.29: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C16, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
VTPR	0.0603	1.22 ^[a]
VTSRK	0.0561	1.58 ^[a]
PC-SAFT	0.0312	0.87 ^[a]
^[a] 4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.30: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C20, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

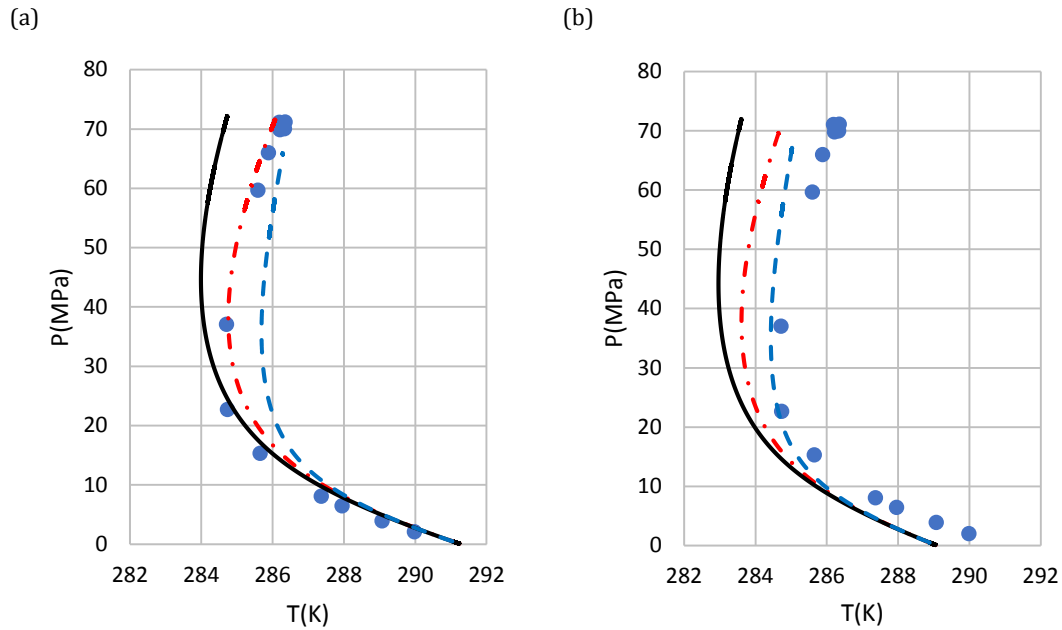
K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
VTPR	0.0592	0.88 ^[b]
VTSRK	0.0548	1.06 ^[b]
PC-SAFT	0.0337	1.41 ^[b]
^[b] 6 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.31: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C24, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

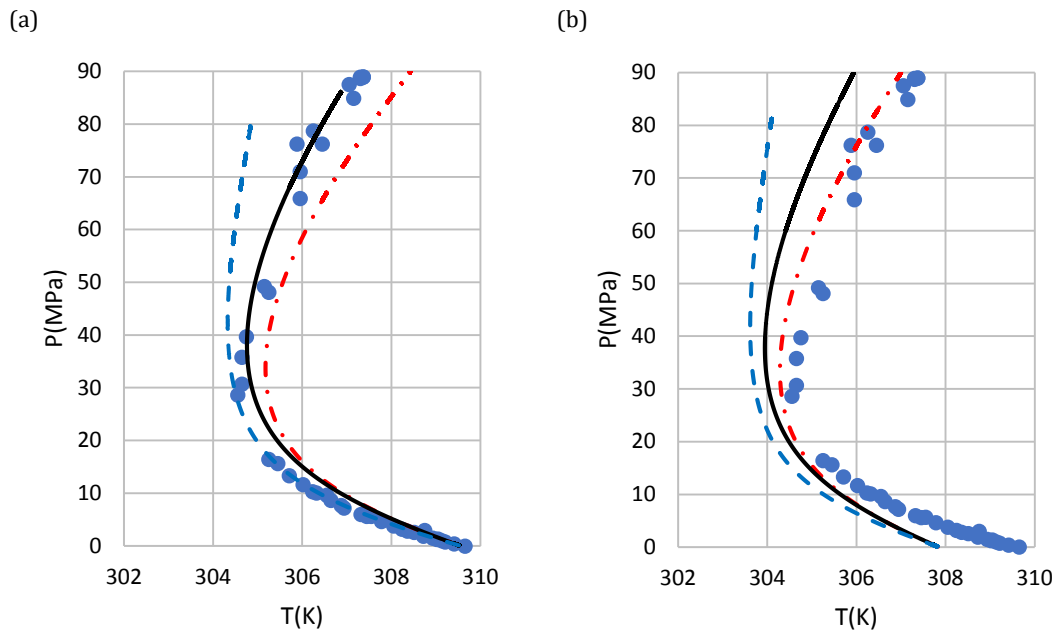
K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
VTPR	0.0581	0.38 ^[c]
VTSRK	0.0529	0.59 ^[c]
PC-SAFT	0.0372	1.04 ^[c]
^[c] 4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		

Πίνακας 3.32: ΑΑΕ στη θερμοκρασία ισορροπίας ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και των υπολογισμών του μοντέλου για το σύστημα C1 – C30, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} .

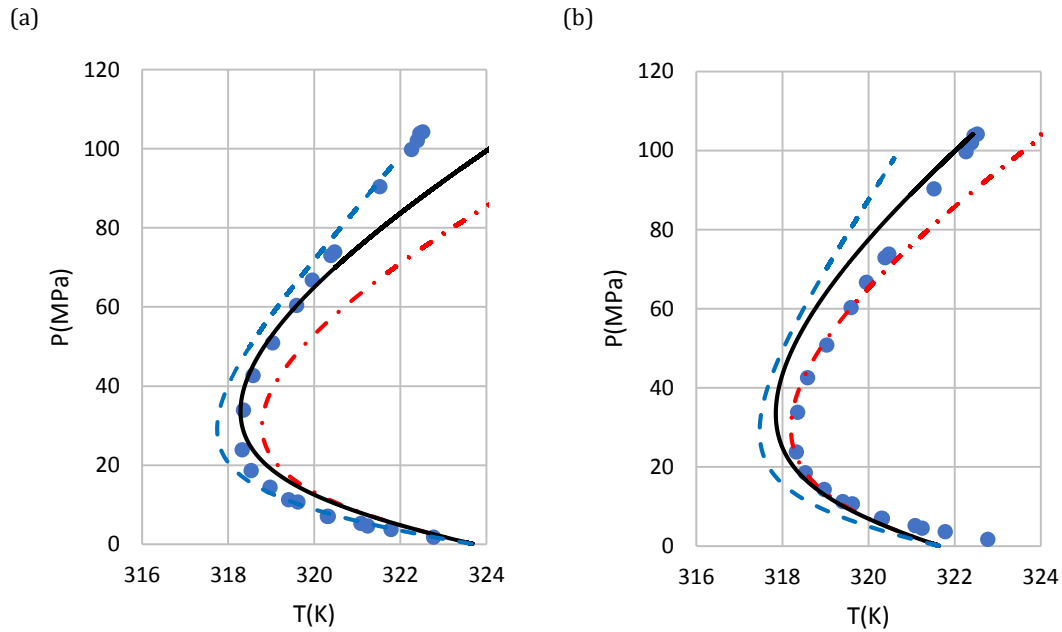
K.E.	k_{ij}	ΑΑΕ (K)
VTPR	0.0559	1.82 ^[d]
VTSRK	0.0471	2.21 ^[d]
PC-SAFT	0.0396	4.11 ^[d]
^[c] 4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		



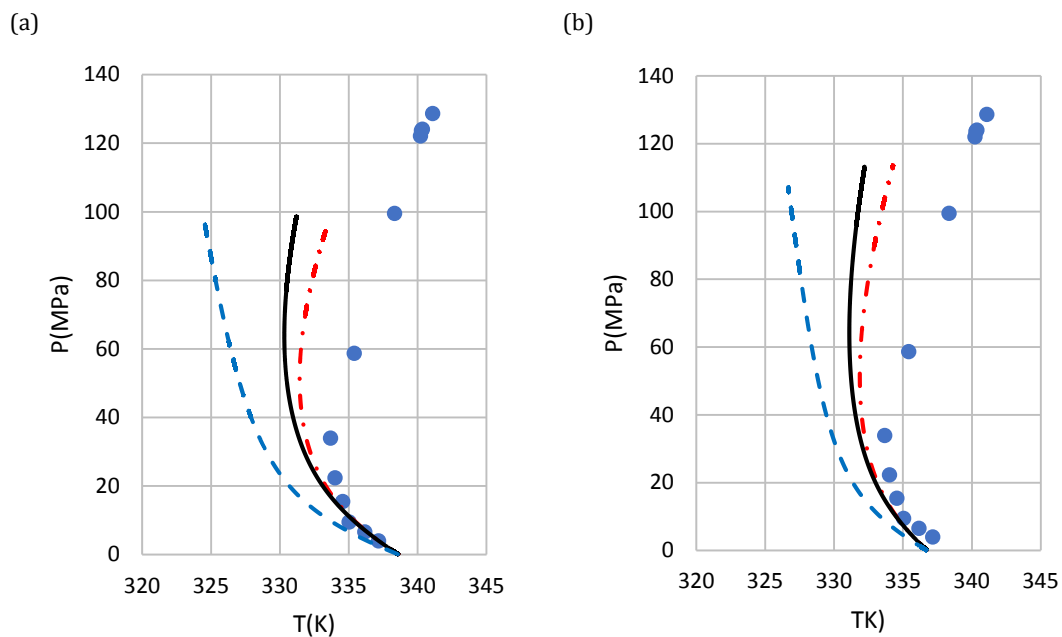
Σχήμα 3.19: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC16. Τα πειραματικά δεδομένα²³ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT, (a) χωρίς ΔH^{tr} , (b) με ΔH^{tr} .



Σχήμα 3.20: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC20. Τα πειραματικά δεδομένα²⁴ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT, (a) χωρίς ΔH^{tr} , (b) με ΔH^{tr} .



Σχήμα 3.21: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC24. Τα πειραματικά δεδομένα²⁵ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT, (a) χωρίς ΔH^{tr} , (b) με ΔH^{tr} .



Σχήμα 3.22: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC30. Τα πειραματικά δεδομένα¹ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT, (a) χωρίς ΔH^{tr} , (b) με ΔH^{tr} .

3.3.3.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Η ενσωμάτωση του όρου της μεταβολής ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού – στερεού στο τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης δεν μεταβάλλει ποιοτικά την πρόβλεψη της τριφασικής ισορροπίας. Η μορφή των παραγόμενων διαγραμμάτων είναι όμοια με αυτών που παράγονται από το τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης για όλες τις Κ.Ε., αλλά σε όλες τις περιπτώσεις πλην του συστήματος C1 – nC30 παρατηρείται μετατόπιση της τριφασικής καμπύλης προς ελαφρώς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η μετατόπιση αυτή έχει ως αποτέλεσμα η παραγόμενη καμπύλη να μην υπολογίζει με ακρίβεια το τριπλό σημείο, σε αντίθεση με τα δύο προηγούμενα μοντέλα που παρήγαγαν καμπύλη με ένα άκρο ακριβώς στο τριπλό σημείο.

Η μετατόπιση της καμπύλης καθιστά συμπτωματικά τη μία ή την άλλη Κ.Ε. πιο ακριβή σε κάθε περίπτωση, ανάλογα με τη συμπεριφορά του αντίστοιχου μοντέλου πριν την ενσωμάτωση της ΔH^{ts} , όμως δεν προσφέρει ξεκάθαρη εικόνα σχετικά με την υπεροχή κάποιας Κ.Ε. Ωστόσο, αν εξαιρέσουμε το λιγότερο ασύμμετρο σύστημα από τα τέσσερα που μελετώνται με αυτό το μοντέλο, δηλαδή το C1 – nC16, μπορούμε με ασφάλεια να συμπεράνουμε ότι το μοντέλο σε σύζευξη με PC-SAFT απομακρύνεται περισσότερο από τα πειραματικά σημεία σε σχέση με τις κυβικές Κ.Ε., όπως επιβεβαιώνεται και από τους πίνακες 3.30 – 3.32.

Σε σύγκριση με το τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τις τρεις Κ.Ε., το μοντέλο με ενσωμάτωση της ΔH^{ts} παράγει σε ελάχιστες περιπτώσεις ακριβέστερα αποτελέσματα. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων τα αποτελέσματα είναι λιγότερο ακριβή, αν και σε καμία περίπτωση η διαφορά στο ΑΑΕ δεν είναι μεγαλύτερη του 1.02Κ. Δεδομένου ότι δεν φαίνεται να υπάρχει κάποια τάση βελτίωσης των αποτελεσμάτων καθώς η ασυμμετρία του συστήματος αυξάνεται και, δεδομένου ότι δεν παράγονται ακριβείς υπολογισμοί στο τριπλό σημείο και γύρω από αυτό σε σχέση με τα προαναφερθέντα μοντέλα, δεν φαίνεται να υπάρχει κάποιος σαφής λόγος να γίνει το μοντέλο ακόμη πιο πολύπλοκο με την εισαγωγή της ΔH^{ts} .

3.4 ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕΘΑΝΙΟΥ – Κ-ΔΕΚΑΕΠΤΑΝΙΟΥ

Λαμβάνοντας υπόψιν τα αποτελέσματα της ανάλυσης που έχει προηγηθεί για τα συστήματα που έχουν εξεταστεί μέχρι στιγμής, τόσο για τη διφασική όσο και για την τριφασική ισορροπία, μπορούμε με βεβαιότητα να θεωρήσουμε ότι η συμβολή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, k_{ij} , σε όλα τα υπολογιστικά μοντέλα είναι ιδιαίτερα σημαντική. Ανεξαρτήτως της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για την εξαγωγή των τιμών k_{ij} , είναι βέβαιο πως τα μοντέλα με μη μηδενική τιμή k_{ij} είναι αποτελεσματικότερα στην περιγραφή διφασικής και τριφασικής ισορροπίας.

Όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.1, οι τιμές k_{ij} για την παρούσα διερεύνηση έχουν εξαχθεί από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας τα οποία ήταν διαθέσιμα, για το κάθε σύστημα, στην εκάστοτε βιβλιογραφία. Ωστόσο, τέτοια δεδομένα δεν είναι πάντα κατάλληλα για την συσχέτιση αυτή, είτε γιατί μπορεί να είναι αμφιβόλου προέλευσης, είτε δεν είναι ευθέως μετρημένα, αλλά και τα ίδια να έχουν προέλθει από συσχετίσεις, είτε εμφανίζουν

μεγάλη διασπορά – ιδιαίτερα στην περιοχή του κρίσιμου σημείου. Σε κάποιες περιπτώσεις, για κάποια συστήματα, είναι πιθανό ακόμη να μην υπάρχουν.

Για τους παραπάνω λόγους, αλλά και επειδή η απλοποίηση, όπου αυτή είναι εφικτή, είναι μεγάλης σημασίας για ένα μοντέλο, σε αυτή την παράγραφο επιχειρείται η εξαγωγή τιμών των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του συστήματος C1 – nC17 σε συσχέτιση με τις τιμές που έχουν ήδη εξαχθεί για τα υπόλοιπα συστήματα. Στη συνέχεια, πραγματοποιούνται υπολογισμοί με το μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με όλες τις K.E., PR, SRK και PC-SAFT χρησιμοποιώντας αυτές τις παραμέτρους. Για το εν λόγω σύστημα έχει χρησιμοποιηθεί το μοντέλο με παραδοχή σταθερού όγκου υγρής φάσης (όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.3.1) και το μοντέλο με μεταβλητό όγκο υγρής φάσης, χωρίς τη συμβολή της μεταβολής ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού – στερεού, ΔH_{trs} (όπως περιγράφεται στην παράγραφο 3.3.2). Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται όταν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης, k_{ij} προκύπτουν από προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου του συστήματος.

Οι παράμετροι που είναι απαραίτητες για την εφαρμογή των μοντέλων συνοψίζονται στους πίνακες B.1 έως B.3 και Γ.1, Γ.2 των παραρτημάτων Β και Γ αντίστοιχα. Η κρίσιμη θερμοκρασία, T_c , η κρίσιμη πίεση, P_c , και ο ακεντρικός παράγοντας, ω , έχουν εξαχθεί από τη βάση δεδομένων του DIPPR 2015¹⁷, ενώ οι παράμετροι της PC-SAFT m , σ και ε/k έχουν εξαχθεί από την αντίστοιχη βιβλιογραφία¹⁰ όπως και για τα υπόλοιπα συστήματα. Τέλος, η θερμοκρασία τήξης της στερεάς ουσίας, T_{0i}^{SL} , ο γραμμομοριακός όγκος στερεάς φάσης της στερεάς ουσίας, v_{0i}^{SL} , καθώς και ο γραμμομοριακός όγκος υγρής φάσης της στερεάς ουσίας v_{0i}^{SL} έχουν βρεθεί επίσης στη βάση δεδομένων του DIPPR 2015¹⁷. Η παράμετρος που δεν ήταν εφικτό να βρεθεί στη βιβλιογραφία είναι η μεταβολή ενθαλπίας τήξης, ΔH_{0i}^{SL} , η οποία επιχειρείται στην επόμενη παράγραφο να εξαχθεί επίσης από συσχέτιση με τις τιμές των άλλων στερεών ουσιών που έχουν μελετηθεί.

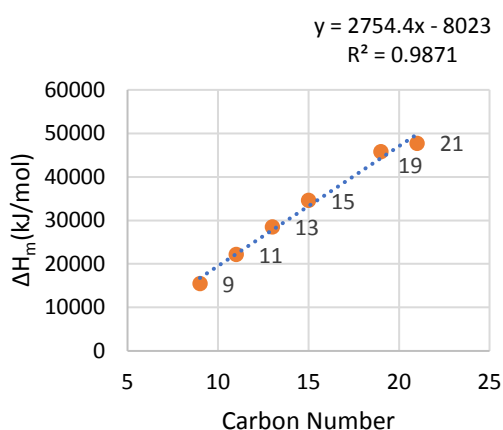
3.4.1 ΕΞΑΓΩΓΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΕΝΘΑΛΠΙΑΣ ΤΗΞΗΣ Κ-ΔΕΚΑΕΠΤΑΝΙΟΥ, ΔH_{0i}^{SL} , ΑΠΟ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ

Στον πίνακα 3.33 παρουσιάζονται οι τιμές ΔH_{0i}^{SL} για κάποια κανονικά αλκάνια, ελαφρύτερα και βαρύτερα του nC17, τα οποία επιλέχθηκαν για τη συσχέτιση. Στο σχήμα 3.23 εμφανίζεται η σχέση μεταξύ αριθμού ατόμων άνθρακα στην αλυσίδα το συστατικού και της ΔH_{0i}^{SL} . Η επιλογή των σημείων για τη συσχέτιση πραγματοποιήθηκε κατά βάση με γνώμονα τον αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 3.23a, με την επιλογή μόνο των συστατικών με περιττό αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα (εκτός του nC7), μπορούμε με ασφάλεια να θεωρήσουμε τη σχέση γραμμική. Στο σχήμα 3.23a φαίνεται, επιπλέον, η βέλτιστη ευθεία που διέρχεται από τα σημεία, η συναρτησιακή της σχέση, καθώς και ο συντελεστής προσδιορισμού R^2 . Στο σχήμα 3.23b φαίνονται οι τιμές της ΔH_{0i}^{SL} για όλα τα στερεά συστατικά που μελετώνται, τόσο με περιττό όσο και με άρτιο αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα.

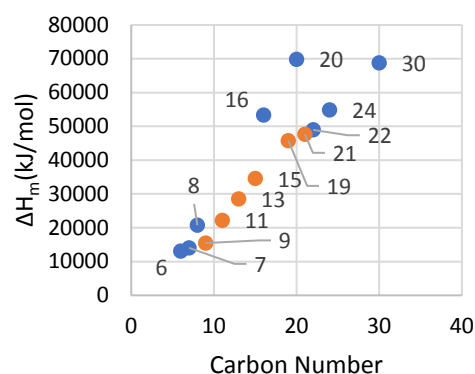
Πίνακας 3.33: «Τιμές μεταβολής ενθαλπίας τήξης, ΔH_{0i}^{SL} για επιλεγμένα κανονικά αλκάνια¹⁷»

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	ΔH_{0i}^{SL} (kJ/mol)
nC9	15470
nC11	22180
nC13	28500
nC15	34590
nC19	45810
nC21	47698

(a)



(b)



Σχήμα 3.23: Διάγραμμα εξάρτησης της μεταβολής ενθαλπίας τήξης, ΔH_{0i}^{SL} από τον αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα του συστατικού: (a) Τα σημεία αντιστοιχούν στα συστατικά που επιλέχθηκαν για τη συσχέτιση, (b) Τα σημεία αντιστοιχούν στο σύνολο των στερεών συστατικών που μελετώνται, με άρτιο (κυανά) και περιττό (πορτοκαλί) αριθμό ανθράκων

Από τη σχέση του σχήματος 3.23a, προκύπτει για το nC17 $\Delta H_{0i}^{SL} = 38802$ KJ/mol.

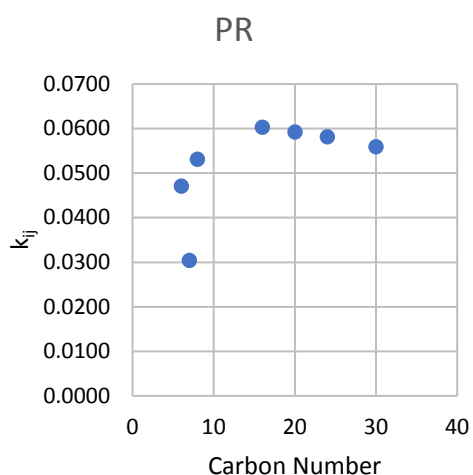
3.4.2 ΕΞΑΓΩΓΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ C1 – nC17

Στον πίνακα 3.34 εμφανίζονται οι τιμές k_{ij} για τα συστήματα που έχουν μελετηθεί ως τώρα και με βάση τις οποίες επιχειρείται συσχέτιση για εξαγωγή τιμών για το σύστημα C1 – nC17. Στα διαγράμματα a και b του σχήματος 3.24 εμφανίζεται η σχέση μεταξύ της παραμέτρου αλληλεπίδρασης, k_{ij} και του αριθμού ανθράκων στην αλυσίδα της στερεάς ουσίας για τις Κ.Ε. PR και SRK.

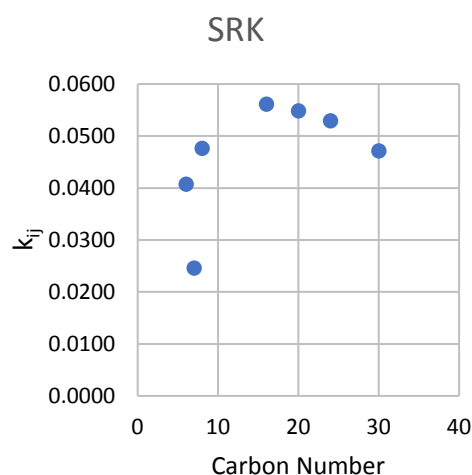
Πίνακας 3.34: Τιμές k_{ij} για τα υπό εξέταση συστήματα και για τις αντίστοιχες Κ.Ε.

Σύστημα	k_{ij} PR	k_{ij} SRK	k_{ij} PC-SAFT
C1 – nC6	0.0471	0.0407	0.0069
C1 – nC7	0.0304	0.0246	0.0124
C1 – nC8	0.0531	0.0476	0.0126
C1 – nC16	0.0603	0.0561	0.0312
C1 – nC20	0.0592	0.0548	0.0337
C1 – nC24	0.0581	0.0529	0.0372
C1 – nC30	0.0559	0.0471	0.0396

a)



(b)

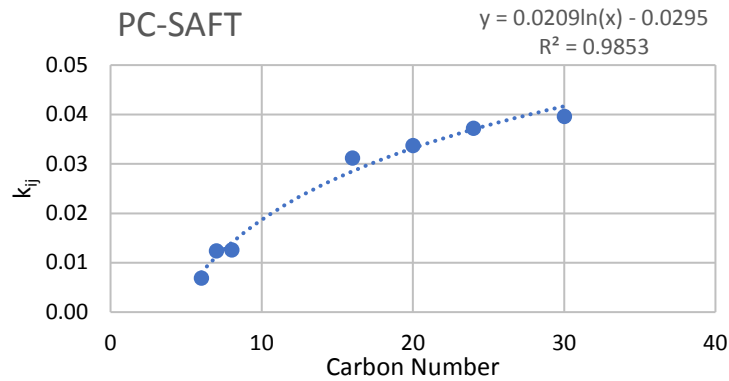


Σχήμα 3.24: «Εξάρτηση k_{ij} του συστήματος από τον αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα της αντίστοιχης στερεάς ουσίας: (a) PR, (b) SRK.

Εκτιμάται ότι η καλύτερη συσχέτιση που μπορεί να επιχειρηθεί και για τις δύο καταστατικές είναι η αφαίρεση του σημείου που αντιστοιχεί στο nC7, καθώς απέχει πολύ από τις υπόλοιπες τιμές (έκτροπη τιμή), και η εξαγωγή της τιμής k_{ij} από τον Μ.Ο. των υπόλοιπων δυαδικών συστημάτων.

Για την PC-SAFT, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.25 μπορούμε να θεωρήσουμε κατά προσέγγιση μία λογαριθμική εξάρτηση, η μαθηματική σχέση της οποίας αποτυπώνεται επίσης στο σχήμα 3.25 μαζί με τον συντελεστή προσδιορισμού R^2 .

Με βάση τα παραπάνω διαμορφώνεται ο πίνακας 3.35, όπου εμφανίζονται οι τιμές k_{ij} για το σύστημα C1 – nC17 για όλες τις Κ.Ε.



Σχήμα 3.25: Εξάρτηση k_{ij} του συστήματος από τον αριθμό ανθράκων στην αλυσίδα της αντίστοιχης στερεάς ουσίας – PC-SAFT

Πίνακας 3.35: Τιμές k_{ij} που προέκυψαν από τις συσχετίσεις για τα υπό εξέταση συστήματα και για τις αντίστοιχες Κ.Ε.

Σύστημα	k_{ij} PR	k_{ij} SRK	k_{ij} PC-SAFT
C1 – nC17	0.0556	0.0499	0.0297

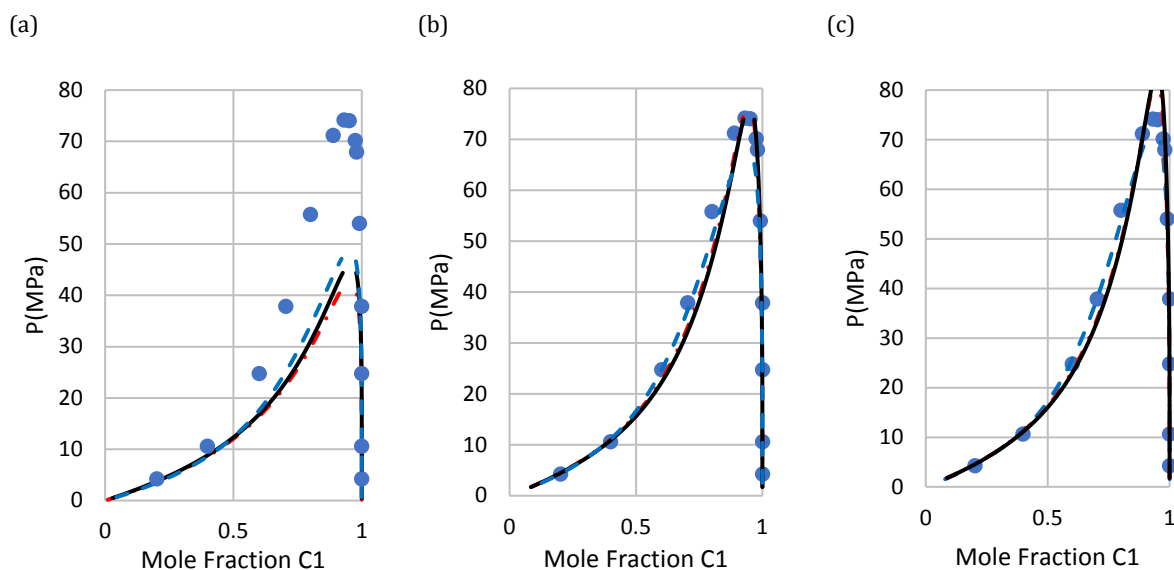
3.4.3 ΔΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ

Στον πίνακα 3.36 συνοψίζονται τα αποτελέσματα υπολογισμού της AAD για τα διαφορετικά μοντέλα που εφαρμόστηκαν. Επιπλέον, στα διαγράμματα του σχήματος 3.26 απεικονίζεται η πρόβλεψη διφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου για το σύστημα C1 – nC17 με τρεις διαφορετικές τιμές k_{ij} .

Πίνακας 3.36: AAD ανάμεσα στα πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – C17, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές k_{ij} : a) μηδενικές, b) από συσχετίσεις με γνωστές τιμές k_{ij} άλλων συστημάτων, c) από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα διφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου.

Κ.Ε.		k_{ij}	AAD%
PR	a)	0	34.5 ^[a]
	b)	0.0556	3.8 ^[a]
	c)	0.0590	3.0 ^[a]
SRK	a)	0	32.1 ^[b]
	b)	0.0499	4.0 ^[b]
	c)	0.0549	3.2 ^[b]
PC-SAFT	a)	0	30.0 ^[c]
	b)	0.0297	1.9 ^[c]
	c)	0.0328	2.0 ^[c]

^[a]7 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD
^[a]5 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD
^[a]4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό της AAD



Σχήμα 3.26: Διαγράμματα πίεσης - σύστασης υγρής φάσης C1 που αφορούν διφασική ισορροπία υγρού - αερίου για το σύστημα C1 – nC17 σε θερμοκρασία $T=300\text{K}$ και με (a) με μηδενικές k_{ij} , (b) με τιμές k_{ij} όπως προκύπτουν από συσχέτιση με τις τιμές k_{ij} άλλων συστημάτων και (c) με τιμές k_{ij} όπως προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού - αερίου¹⁵. Τα πειραματικά δεδομένα απεικονίζονται με σημεία, ενώ οι υπολογισμοί με γραμμές: i) κόκκινη: PR, ii) μαύρη: SRK, iii) κυανή: PC-SAFT

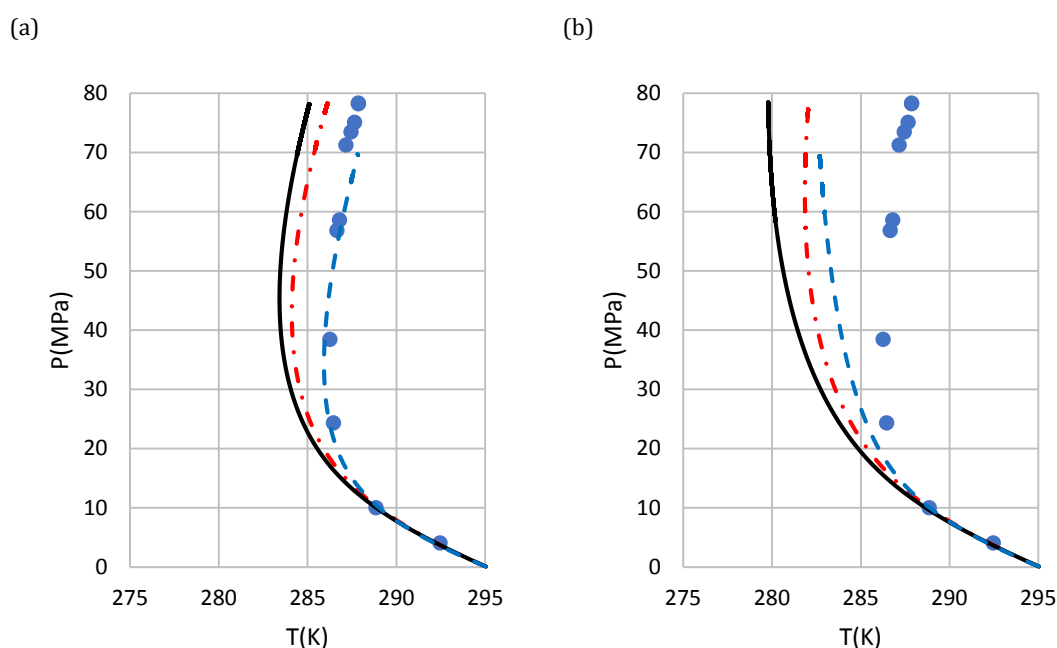
Όπως είναι εμφανές τόσο από τα διαγράμματα του σχήματος 3.26 όσο και από τα αποτελέσματα AAD που εμφανίζονται στον πίνακα 3.36, μικρές διακυμάνσεις στην τιμή του k_{ij} έχουν ως αποτέλεσμα μικρές μεταβολές στην πρόβλεψη της διφασικής ισορροπίας, ανεξαρτήτως της Κ.Ε. που χρησιμοποιείται στο εκάστοτε μοντέλο.

3.4.4 ΤΡΙΦΑΣΙΚΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ – ΥΓΡΟΥ – ΑΕΡΙΟΥ

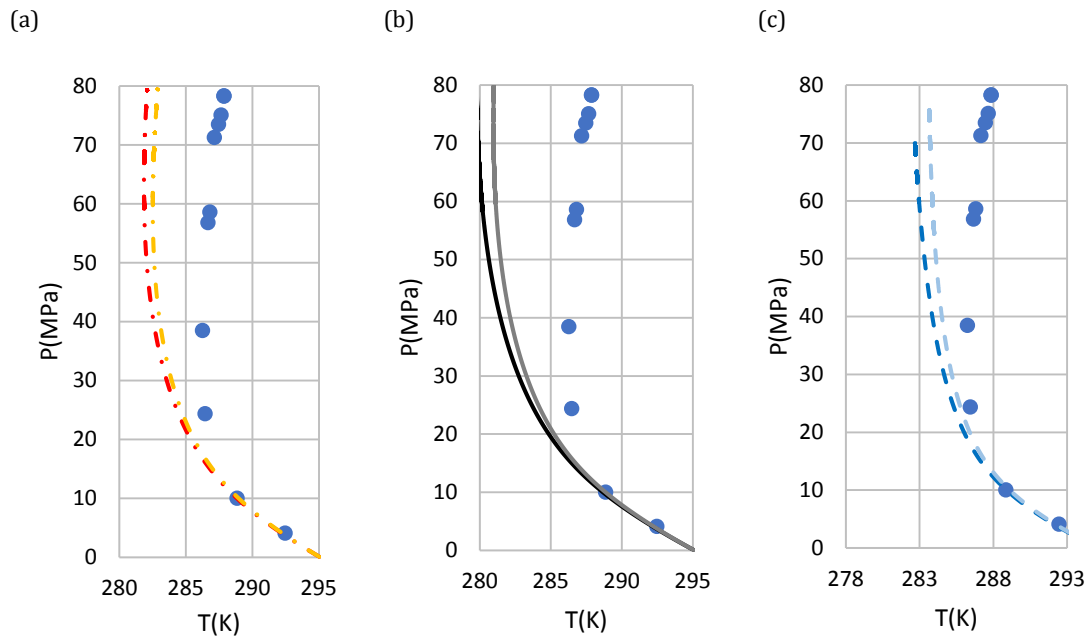
Στα διαγράμματα του σχήματος 3.27 απεικονίζεται η πρόβλεψη τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου για το σύστημα C1 – nC17 με χρήση του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης και της τροποποιημένης εκδοχής του. Όσον αφορά αυτές τις προβλέψεις, στον πίνακα 3.37 συνοψίζονται τα αποτελέσματα AAE για τα δύο διαφορετικά μοντέλα. Επιπλέον, στα διαγράμματα του σχήματος 3.28 απεικονίζεται η πρόβλεψη C1 – nC17 με χρήση του μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης με k_{ij} από συσχετίσεις με γνωστές τιμές k_{ij} άλλων συστημάτων και του αντίστοιχου μοντέλου με k_{ij} από προσαρμογή σε δεδομένα διφασικής ισορροπίας υγρού – αερίου. Για λόγους σύγκρισης, κάθε διάγραμμα απεικονίζει αποτελέσματα με τα δύο διαφορετικά μοντέλα στερεάς φάσης, με την ίδια Κ.Ε.

Πίνακας 3.37: ΑΑΕ ανάμεσα σε πειραματικά δεδομένα τριφασικής ισορροπίας και τις προβλέψεις των αντίστοιχων μοντέλων για το σύστημα C1 – nC17.

Κ.Ε.	ΜΟΝΤΕΛΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗΣ	ΑΑΕ
PR	Απλό	1.30 ^[a]
	Τροποποιημένο	2.96 ^[b]
SRK	Απλό	1.78 ^[a]
	Τροποποιημένο	4.01 ^[b]
PC-SAFT	Απλό	0.05 ^[a]
	Τροποποιημένο	2.24 ^[b]
^[a] 5 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		
^[b] 4 σημεία αποκλείστηκαν από τον υπολογισμό του ΑΑΕ		



Σχήμα 3.27: Πρόβλεψη τριφασικής καμπύλης ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC17. Τα πειραματικά δεδομένα¹⁵ απεικονίζονται με σημεία. Αποτελέσματα από a) μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης και b) τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε.: i) μαύρη καμπύλη: SRK, ii) κόκκινη καμπύλη: PR, κυανή καμπύλη: PC-SAFT.



Σχήμα 3.28: Σύγκριση μεταξύ k_{ij} από συσχετίσεις με γνωστές τιμές k_{ij} άλλων συστημάτων και k_{ij} από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υγρού – αερίου για χρήση στην πρόβλεψη τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου του συστήματος C1 – nC17 με εφαρμογή του τροποποιημένου μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης σε σύζευξη με τρεις Κ.Ε. Τα πειραματικά δεδομένα αναπαρίστανται με σημεία και οι υπολογισμοί με καμπύλες: α) PR – κόκκινη: $k_{ij,cor}$, πορτοκαλί: $k_{ij,fit}$, β) SRK – μαύρη: $k_{ij,cor}$, γκρι: $k_{ij,fit}$, γ) PC-SAFT – κυανή: $k_{ij,cor}$, ανοιχτόχρωμη γαλάζια: $k_{ij,fit}$.

Από τα διαγράμματα του σχήματος 3.28 επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα ότι μικρές διακυμάνσεις στις τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} επιφέρουν μικρές διακυμάνσεις στα αποτελέσματα των υπολογισμών θερμοδυναμικής ισορροπίας. Επομένως, μπορούμε να θεωρήσουμε πως η μέθοδος εξαγωγής τιμών των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μέσω συσχετίσεων, όπως αυτές περιγράφηκαν στην παράγραφο 3.4.2, είναι ασφαλής.

Όσον αφορά τις τρεις διαφορετικές Κ.Ε. που συμμετέχουν στο μοντέλο πρόβλεψης της τριφασικής ισορροπίας για το δεδομένο σύστημα, είναι εμφανές πως η PC-SAFT παρέχει τα πιο ακριβή αποτελέσματα, με χρήση τόσο του απλού όσο και του τροποποιημένου μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Αρχικά, από τα αποτελέσματα των υπολογισμών μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι δεν υπάρχει κάποιο ξεκάθαρο πόρισμα σχετικά με την υπεροχή κάποιας καταστατικής εξίσωσης σε σχέση με τις άλλες, όσον αφορά την αποτελεσματικότητα πρόβλεψης της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου των δυαδικών συστημάτων που μελετήθηκαν. Μάλιστα, ενώ εν γένει η PC-SAFT παρέχει καλύτερα αποτελέσματα κατά την περιγραφή της θερμοδυναμικής ισορροπίας υγρού – αερίου, και ιδίως όταν συμμετέχουν στο μοντέλο μη μηδενικές παράμετροι αλληλεπίδρασης k_{ij} , δεν εμφανίζει την ίδια συμπεριφορά με συνέπεια και στην περιγραφή της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, ανάμεσα στις κυβικές Κ.Ε. PR και SRK, η δεύτερη παρέχει ακριβέστερα αποτελέσματα σε σχέση με την πρώτη, αλλά ανάμεσα στην SRK και την PC-SAFT υπερέχει η μία ή η άλλη ανάλογα με το σύστημα που μελετάται και το μοντέλο που εφαρμόζεται.

Όσον αφορά το τροποποιημένο μοντέλο θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις παρέχει πιο ακριβή περιγραφή της τριφασικής ισορροπίας στερεού – υγρού – αερίου σε σχέση με το απλό. Αυτό εξηγείται εύκολα από το γεγονός ότι, στα πιο ασύμμετρα συστήματα, όπου οι καμπύλες τριφασικής ισορροπίας εκτείνονται σε υψηλές πιέσεις, ο όγκος της υγρής φάσης δεν μπορεί πλέον να θεωρείται ανεξάρτητος της πίεσης, οπότε η εξάρτησή του από την εκάστοτε Κ.Ε. είναι καλύτερη εκτίμηση της πραγματικής του τιμής. Παράλληλα, το τροποποιημένο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα επέκτασης των υπολογισμών σε υψηλότερες πιέσεις, όπου το απλό μοντέλο αδυνατεί να παρέχει υπολογισμούς γενικότερα, έστω και ανακριβείς, επειδή τα τμήματα αυτά της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας βρίσκονται πολύ κοντά στην κρίσιμη περιοχή. Θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη του τροποποιημένου μοντέλου σε ακόμη πιο ασύμμετρα συστήματα για να επιβεβαιωθεί η ισχύς των παραπάνω παρατηρήσεων.

Όσον αφορά την ενσωμάτωση στο μοντέλο του φαινομένου της μετάπτωσης στερεού – στερεού, είναι δύσκολο να πούμε με ακρίβεια αν οι μεταβολές που επιφέρει στην καμπύλη τριφασικής ισορροπίας είναι βελτιωτικές για το μοντέλο. Επιπλέον, δεδομένου ότι ένας από τους στόχους που προσπαθούμε πάντα να επιτύχουμε με τα προτεινόμενα μοντέλα είναι να είναι εκτός από αποδοτικά και ακριβή, όσο το δυνατόν πιο απλοποιημένα, δεν είναι ξεκάθαρο αν η ενσωμάτωση του φαινομένου στο μοντέλο είναι απαραίτητη, ακόμα και αν το βελτιώνει κατά ένα μικρό ποσοστό. Δεδομένου ότι η επίδραση της ενσωμάτωσης είναι επί της ουσίας παρατηρήσιμη μόνο στο πιο ασύμμετρο σύστημα ανάμεσα σε αυτά που εξετάζονται, δηλαδή το C1 – nC30, είναι σημαντική η εφαρμογή του μοντέλου σε ακόμη πιο ασύμμετρα συστήματα, όπου, ούτως ή άλλως, και θεωρητικά το φαινόμενο της μετάπτωσης στερεού – στερεού είναι πιο έντονο.

Σχετικά με τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης, είναι προφανές από τα αποτελέσματα, τόσο διαγραμματικά όσο και μέσω των μεγεθών AAD και AAE, ότι είναι σημαντικό για τα θερμοδυναμικά μοντέλα που εφαρμόζονται, αυτές να μην είναι μηδενικές. Όπου η παράμετρος αλληλεπίδρασης, k_{ij} είναι μηδενική, η διφασική ισορροπία υγρού – αερίου υποεκτιμάται, ενώ όσον αφορά την τριφασική ισορροπία στερεού – υγρού – αερίου τα μοντέλα με μηδενική παράμετρο αλληλεπίδρασης, k_{ij} αποτυγχάνουν να την περιγράψουν ακόμη και ποιοτικά, ιδιαίτερα καθώς η ασυμμετρία του συστήματος αυξάνεται.

Ωστόσο, από τη μελέτη του συστήματος C1 – nC17 παρατηρήθηκε ότι μικρές μεταβολές στις παραμέτρους αλληλεπίδρασης – μέσα σε λογικά πλαίσια – επιφέρουν μικρές μεταβολές στην καμπύλη ισορροπίας που προκύπτει από την πρόβλεψη. Το

γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι είναι δυνατή η εξαγωγή των τιμών των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} , όχι απαραίτητα από προσαρμογή σε υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα, αλλά από συσχετίσεις. Μικρό σφάλμα στην εξαγόμενη τιμή θα επιφέρει αμελητέο σφάλμα στην καμπύλη που θα προκύψει από το μοντέλο πρόβλεψης θερμοδυναμικής ισορροπίας. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο συμπέρασμα, καθώς, όπως προαναφέρθηκε, βασικός στόχος κατά την μοντελοποίηση της θερμοδυναμικής ισορροπίας είναι η πρόταση και θέσπιση μοντέλων τα οποία θα είναι σχετικά απλοποιημένα, ώστε να υπάρχει η δυνατότητα εφαρμογής τους σε πραγματικές συνθήκες. Δεδομένου ότι τα πειραματικά δεδομένα διφασικής – και ακόμα περισσότερο τριφασικής – ισορροπίας δεν είναι πάντα διαθέσιμα, ή είναι διαθέσιμα σε διαφορετικό εύρος πιέσεων ή θερμοκρασιών από το επιθυμητό, ή σε μερικές περιπτώσεις υπάρχουν, αλλά θεωρούνται αναξιόπιστα, η εξάλειψη αυτού του βήματος από τη διαδικασία μοντελοποίησης είναι άξια περαιτέρω διερεύνησης.

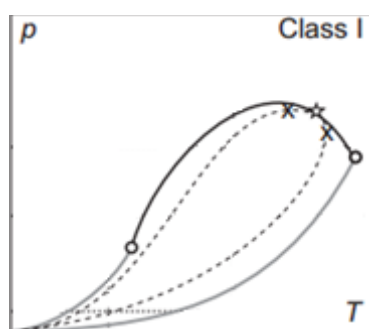
Τα αποτελέσματα της εφαρμογής τόσο του απλού όσο και του τροποποιημένου μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης στο σύστημα C1 – nC17 δείχνουν ότι ένα τέτοιο μοντέλο πρόβλεψης, με αυτή τη μέθοδο εξαγωγής των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, έχει τη δυνατότητα να παρέχει ικανοποιητικά και συγκρίσιμα αποτελέσματα με το συμβατικό μοντέλο, όπου οι παράμετροι αλληλεπίδρασης προκύπτουν από προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Για να επιβεβαιωθούν, ωστόσο, τα συμπεράσματα αυτά, είναι απαραίτητη η εξέταση περισσότερων ασύμμετρων συστημάτων μεθανίου με κ-αλκάνια και η περαιτέρω διερεύνηση της συμπεριφοράς του μοντέλου πρόβλεψης κατά την εφαρμογή του σε αυτά τα συστήματα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Α.1 ΚΛΑΣΕΙΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ - ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΥΓΡΟΥ - ΑΕΡΙΟΥ

ΚΛΑΣΗ Ι

Η απλούστερη κλάση στην οποία μπορεί να ανήκει ένα διάγραμμα φάσεων δυαδικού συστήματος είναι η κλάση I, η οποία περιέχει μόνο μία δυαδική κρίσιμη καμπύλη υγρού - αερίου ($l=g$), η οποία ενώνει τα κρίσιμα σημεία των καθαρών συστατικών. Παραδείγματα διαγραμμάτων της Κλάσης I αποτελούν τα συστήματα Ar - Kr, N₂ - O₂ και C₂H₆ - κ-αλκάνια με αριθμό ανθράκων στην ανθρακική αλυσίδα μικρότερο ή ίσο του 18. Πολύ συχνά οι κρίσιμες καμπύλες της κλάσης I παρουσιάζουν ένα μέγιστο πίεσης όπως φαίνεται στο σχήμα Α.1.

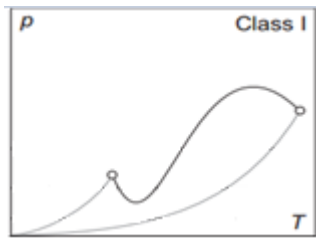


Σχήμα Α.1: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων κλάσης I. Το κρίσιμο σημείο καθαρής ουσίας με τη χαμηλότερη θερμοκρασία ανήκει στο συστατικό 1. Σχήμα από Deiters²⁸.

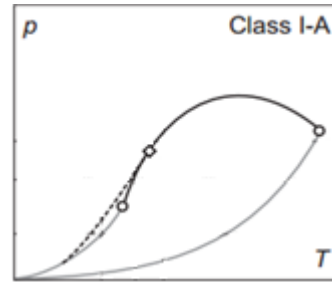
Στο διάγραμμα του σχήματος Α.1 αναπαρίσταται επίσης μια καμπύλη σταθερής σύστασης. Το κρίσιμο σημείο μιας τέτοιας καμπύλης δεν βρίσκεται σε κάποιο ακρότατο. Είναι απλώς το σημείο που αυτό τέμνει την κρίσιμη καμπύλη και μπορεί να βρίσκεται οπουδήποτε. Στο εν λόγω διάγραμμα βρίσκεται ανάμεσα στο μέγιστο της πίεσης και το θερμοκρασιακό μέγιστο.

Υπάρχουν υποπεριπτώσεις της κλάσης I, οι οποίες θα αναφερθούν εδώ επιγραμματικά για να παρατεθούν τα κριτήρια σύμφωνα με τα οποία γίνεται η κατηγοριοποίηση. Οι υποπεριπτώσεις αυτές, ωστόσο, δεν αφορούν την παρούσα μελέτη. Κάποιες από αυτές είναι:

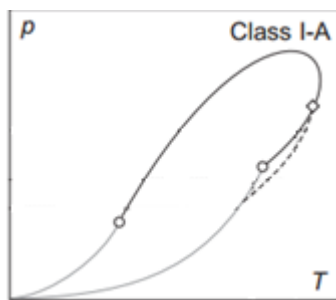
- Κρίσιμη καμπύλη με ελάχιστο πίεσης ή σιγμοειδής καμπύλη (σχήμα Α.2.α)
- Θετικό αζεότροπο (σχήμα Α.2.β)
- Αρνητικό αζεότροπο (σχήμα Α.2.γ)
- Διάγραμμα φάσεων με σημεία Bancroft (σχήμα Α.2.δ)



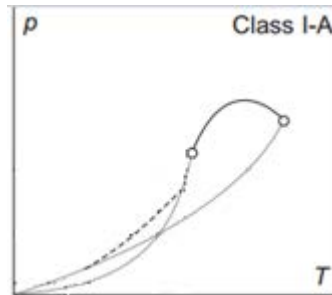
(a) Σιγμοειδής κρίσιμη καμπύλη



(b) Θετικό αζεότροπο



(c) Αρνητικό αζεότροπο



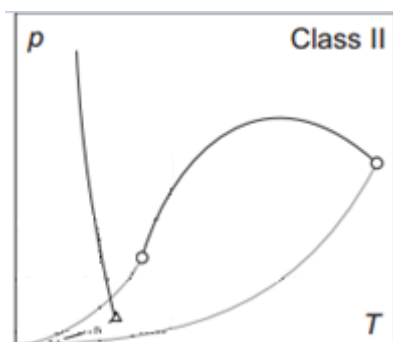
(d) Διάγραμμα φάσεων με σημεία Bancroft

Σχήμα Α.2: Υποπεριπτώσεις της κλάσης I: a) Σιγμοειδής κρίσιμη καμπύλη, b) Θετικό αζεότροπο, c) Αρνητικό αζεότροπο, d) διάγραμμα φάσεων με σημεία Bancroft. Σχήμα από Deiters²⁸

ΚΛΑΣΗ II

Το διάγραμμα φάσεων κλάσης II χαρακτηρίζεται από μία συνεχή κρίσιμη καμπύλη αερίου – υγρού ($I=g$) όπως αυτό της κλάσης I και, επιπλέον, μία κρίσιμη υγρού – υγρού ($I=l$). Η τελευταία ξεκινά από ένα κρίσιμο σημείο σε χαμηλή πίεση σε μια τριφασική καμπύλη llg , δηλαδή μία καμπύλη κατά μήκος της οποίας συνυπάρχουν δύο υγρές και μία αέρια φάση και βρίσκονται σε ισορροπία μεταξύ τους. Σε υψηλή πίεση, θεωρητικά καταλήγει σε ένα σημείο «εμπλοκής», μία υποθετική, εξαιρετικά πυκνή υγρή φάση όπου η συμπιεστότητα εξαφανίζεται. Στα πραγματικά συστήματα, η κρίσιμη καμπύλη $I=l$ συνήθως διακόπτεται από την στερεοποίηση του συστήματος, για παράδειγμα ένα κρίσιμο σημείο $sl=l$.

Για την γενική κλάση II, η τριφασική καμπύλη βρίσκεται μεταξύ δύο καμπυλών τάσης ατμών και έτσι τερματίζει, θεωρητικά, στο απόλυτο μηδέν. Ανάλογα με το σχήμα της κρίσιμης $I=l$ καμπύλης, μπορούν να διακριθούν και εδώ διάφορες υποκατηγορίες της κλάσης. Στο Σχήμα Α.3 φαίνεται η υποκατηγορία κατά την οποία η κρίσιμη καμπύλη έχει αρνητική κλίση στο διάγραμμα p - T .



Σχήμα Α.3: Διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης II με αρνητική κλίση κρίσιμης καμπύλης. Σχήμα από Deiters²⁸.

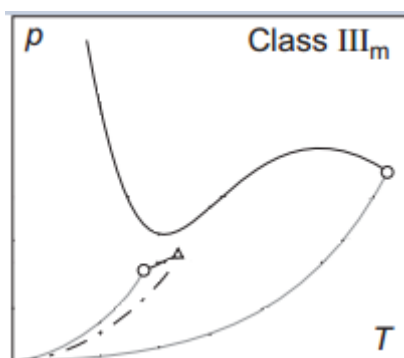
Στην κλάση II μπορούμε επίσης να διακρίνουμε υποπεριπτώσεις αζεότροπου μίγματος, αλλά για τις ανάγκες της παρούσας μελέτης δεν κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω ανάλυση.

ΚΛΑΣΗ III

Τα διαγράμματα της κλάσης III απαρτίζονται επίσης από κρίσιμες καμπύλες $I=g$ και $I=l$, αλλά η σύνδεσή τους είναι διαφορετική από αυτή της κλάσης II. Σε αντίθεση με τις δύο άλλες κλάσεις, δεν υπάρχει συνεχής κρίσιμη καμπύλη που να συνδέει τα κρίσιμα σημεία των καθαρών συστατικών. Η κρίσιμη καμπύλη $I=g$ που ξεκινά από το κρίσιμο σημείο της πτητικής ουσίας είναι συνήθως βραχεία και καταλήγει σε ένα ανώτερο κρίσιμο σημείο. Στο διάγραμμα $p-T$, μία Ig τριφασική καμπύλη βρίσκεται ελαφρώς κατώτερα από την καμπύλη τάσης ατμών. Ξεκινά από το κρίσιμο σημείο που προαναφέρθηκε και καταλήγει στο απόλυτο μηδέν (ή, στα πραγματικά συστήματα, προς τη στερεοποίηση).

Μία άλλη κρίσιμη καμπύλη ξεκινά από το κρίσιμο σημείο της λιγότερο πτητικής ουσίας. Ξεκινά από την κρίσιμη $I=g$, αλλά μεταπίπτει σε $I=l$ καθώς κατευθύνεται προς υψηλότερες πιέσεις. Τελικά, κατευθύνεται προς το υποθετικό σημείο πυκνής υγρής φάσης που παρουσιάζει μηδενική συμπιεστότητα, σε άπειρη πίεση. Όπως και στην κλάση II, αυτή η κρίσιμη καμπύλη στην πραγματικότητα διακόπτεται από την στερεοποίηση του συστήματος σε υψηλή πίεση.

Η παραπάνω περιγραφή συστήματος κλάσης III είναι αρκετά γενική. Μία υποκατηγορία της κλάσης III είναι η κλάση III_m . Ο δείκτης m υποδηλώνει ότι η κύρια κρίσιμη καμπύλη διέρχεται από ένα μέγιστο και ένα ελάχιστο. Το ελάχιστο μπορεί να βρίσκεται είτε σε υψηλότερες πιέσεις από την βραχεία κρίσιμη καμπύλη, όπως φαίνεται στο σχήμα Α.1, είτε χαμηλότερα.

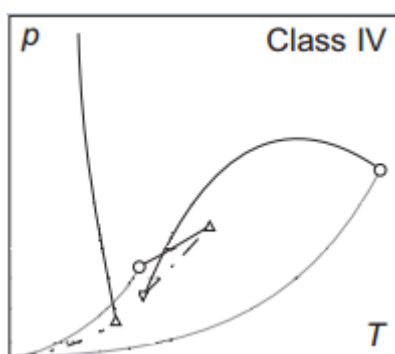


Σχήμα A.4: Διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης III_m. Σχήμα από Deiters²⁸.

Όπως και για τις υποπεριπτώσεις της κλάσης II, έτσι και για αυτές της κλάσης III, δεν κρίνεται σκόπιμη η περαιτέρω ανάλυση όσον αφορά την παρούσα διερεύνηση.

ΚΛΑΣΗ IV

Ένα διάγραμμα κλάσης IV μπορεί να κατασκευαστεί αν εισαχθεί σε διάγραμμα κλάσης II μία τριφασική καμπύλη που διακόπτει την κρίσιμη υγρού – αερίου. Ένα παράδειγμα διαγράμματος p-T κλάσης IV φαίνεται στο σχήμα A.5. Στο διάγραμμα διακρίνονται τρία κρίσιμα σημεία από δύο τριφασικές καμπύλες. Η μία ξεκινά από την αρχή του διαγράμματος και καταλήγει στο άνω κρίσιμο σημείο της κρίσιμης υγρού – υγρού που κατευθύνεται προς άπειρη πίεση, ενώ η δεύτερη βρίσκεται ανάμεσα στο άνω και κάτω κρίσιμο σημείο. Στην πραγματικότητα οι δύο αυτές καμπύλες είναι δύο τμήματα της ίδιας καμπύλης, η οποία όμως διακόπτεται από την κρίσιμη. Όπως και στην κλάση III, η κρίσιμη καμπύλη ξεκινά από το κρίσιμο σημείο της λιγότερο πτητικής ουσίας και μετατρέπεται από κρίσιμη αερίου – υγρού σε κρίσιμη υγρού – υγρού στην περιοχή που διακόπτει την τριφασική καμπύλη.



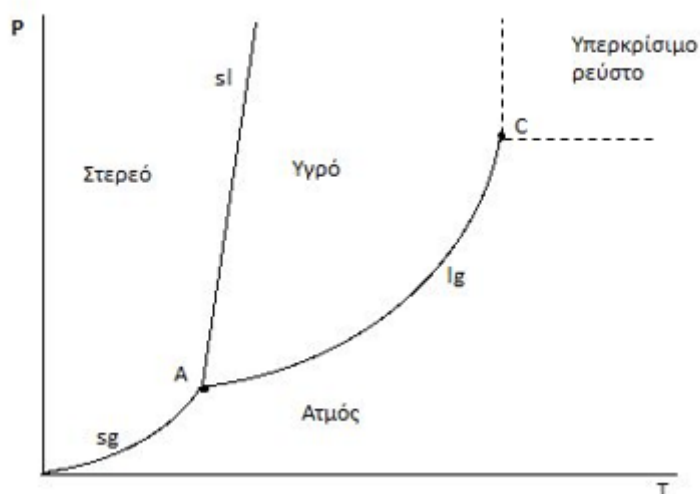
Σχήμα A.5: Διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης IV. Σχήμα από Deiters²⁸.

Τα πειραματικά παραδείγματα που ανήκουν στην κλάση αυτή σπανίζουν, όσον αφορά τα πραγματικά δυαδικά μίγματα. Μία γνωστή περίπτωση κλάσης IV είναι το σύστημα μεθανίου – εξανίου. Η κλάση IV συναντάται περισσότερο σε συστήματα πολυμερών, π.χ. σε διάφορα συστήματα πολυστυρενίου με κάποιον διαλύτη.²⁸

Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα τεκμηριώνουν την ύπαρξη άλλων τεσσάρων γνωστών κλάσεων διαγραμμάτων φάσεων δυαδικών συστημάτων. Κανένα, ωστόσο, από τα συστήματα που μελετώνται στην παρούσα διερεύνηση δεν παρουσιάζει συμπεριφορά που ανήκει σε κάποια από αυτές.

A.2 ΚΛΑΣΕΙΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ - ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΣΤΕΡΕΟΥ - ΡΕΥΣΤΟΥ

Το διάγραμμα φάσεων p-T μίας καθαρής ουσίας περιέχει την καμπύλη εξάχνωσης (sg), την καμπύλη τήξης (sl) και την καμπύλη τάσης ατμών (lg). Αυτές οι καμπύλες συναντώνται στο τριπλό σημείο. Στο σχήμα A.6 αναπαρίσταται ένα παράδειγμα ποιοτικού διαγράμματος φάσεων καθαρού συστατικού.



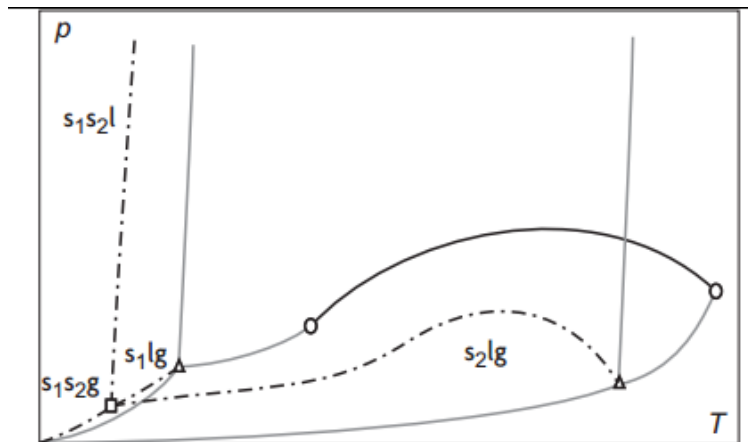
Σχήμα A.6: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων καθαρού συστατικού. sg: καμπύλη εξάχνωσης, sl: καμπύλη τήξης, lg: καμπύλη τάσης ατμών, A: τριπλό σημείο, C: κρίσιμο σημείο.

Ένα απλό δυαδικό σύστημα κλάσης I, όπου δεν υπάρχει ανάμιξη στη στερεά φάση και υπάρχει πλήρης ανάμιξη στην ρευστή, μπορεί προφανώς να παρουσιάσει 4 φάσεις: s1, s2, l και g. Επομένως, θα υπάρχει ένα τετραπλό σημείο s1s2lg, κατώτερο του τριπλού σημείου του συστατικού, με την χαμηλότερη θερμοκρασία τήξης και από εκεί θα ξεκινούν τέσσερις τριφασικές καμπύλες:

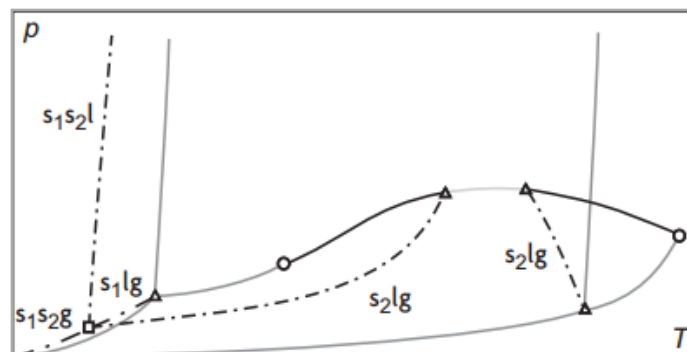
1. Η s1s2g: η γενικευμένη καμπύλη εξάχνωσης για μίγματα – 2 στερεές φάσεις παρουσία μίας ανάμικτης αερίαις φάσης. Η καμπύλη κατευθύνεται προς το απόλυτο 0, αν δεν υπάρχουν άλλες μεταπτώσεις στερεού – στερεού που να περιπλέκουν τη διαδικασία.
2. Η s1s2l: Αυτή είναι η καμπύλη τήξης του συστήματος, η οποία κατευθύνεται προς υψηλές πιέσεις και είναι σχεδόν παράλληλη με την καμπύλη τήξης του συστατικού 1 (s1)₁.
3. Η s1lg: Αυτή η καμπύλη κατευθύνεται προς το τριπλό σημείο (slg)₁. Αναπαριστά την μετακίνηση του τριπλού σημείου του καθαρού συστατικού 1 λόγω της ύπαρξης του συστατικού 2.
4. Η s2lg: Η ανάλογη της s1lg.

Στα σχήματα A.7 και A.8 φαίνονται πιθανά διαγράμματα φάσεων για αυτή την απλή περίπτωση. Η s2lg μπορεί να περιορίζεται σε χαμηλές πιέσεις, μπορεί όμως,

ανάλογα με το σύστημα, να κατευθύνεται και σε πιέσεις αρκετά υψηλές ώστε να τέμνει την κρίσιμη καμπύλη. Έτσι, στο διάγραμμα του σχήματος A.8 έχουμε δύο κρίσιμα σημεία $s_2l=g$.

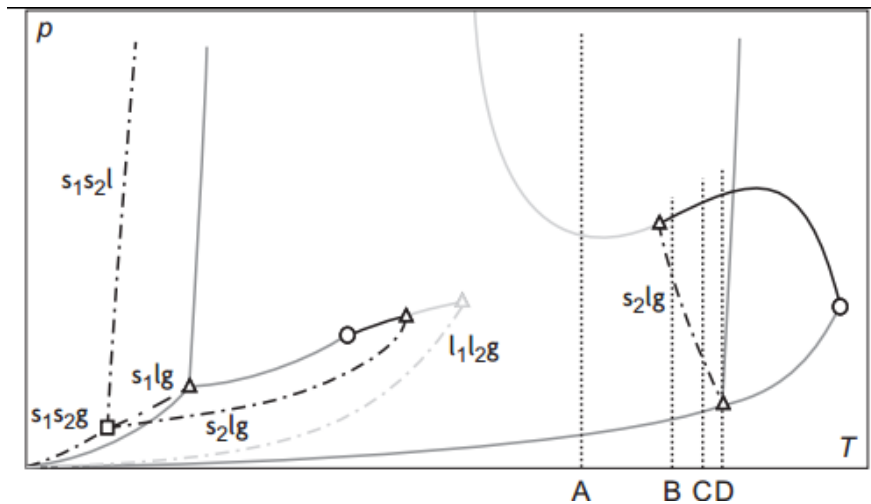


Σχήμα A.7: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης I με στερεά φάση, χωρίς ανάμιξη σε αυτή – απλή περίπτωση: η s_2lg καμπύλη δεν τέμνει την κρίσιμη. Σχήμα από Deiters²⁸.



Σχήμα A.8: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης I χωρίς ανάμιξη στη στερεά φάση – περίπλοκη περίπτωση: η s_2lg καμπύλη τέμνει την κρίσιμη, γκρίζο τμήμα: μετασταθές τμήμα κρίσιμης καμπύλης. Σχήμα από Deiters²⁸.

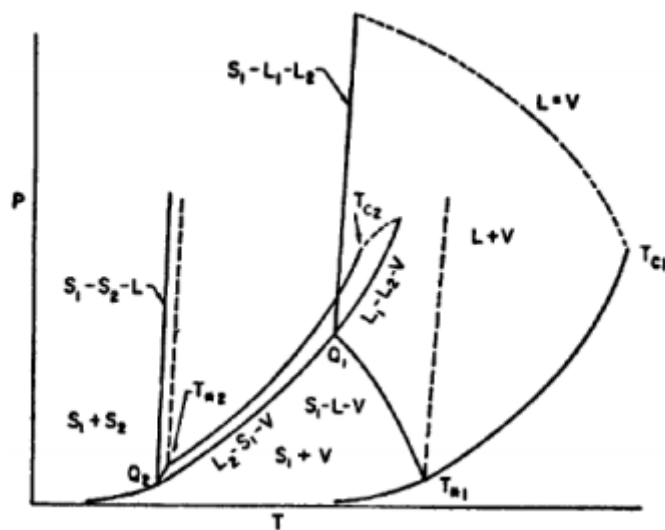
Αντίστοιχες μορφές μπορούν να κατασκευαστούν για τα διαγράμματα φάσεων όλων των κλάσεων που αναφέρθηκαν, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Ένα παράδειγμα είναι η κλάση III, στην οποία η s_2lg καμπύλη τέμνει την κρίσιμη, όπως αποτυπώνεται στο σχήμα A.9. Η συμπεριφορά είναι παρόμοια με αυτή της κλάσης I όπως αποτυπώνεται στο σχήμα A.8, με την καμπύλη s_2lg να τέμνει και τις δύο κρίσιμες, δημιουργώντας έτσι δύο κρίσιμα σημεία $s_2l=g$. Εδώ, η απουσία ανάμιξης ανάμεσα στις δύο υγρές φάσεις κρύβεται από την κρυστάλλωση. Τέτοια συμπεριφορά παρουσιάζει το σύστημα μεθάνιο – κ-οκτάνιο. Το κ-οκτάνιο έχει τριπλό σημείο σε υψηλότερη θερμοκρασία απ' ό,τι το κρίσιμο σημείο του μεθανίου γι' αυτό και εμφανίζει κενό στην καμπύλη διαλυτότητας, κοντά στο ανώτατο σημείο της καμπύλης slg .²⁸



Σχήμα Α.9: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης III με στερεά φάση, χωρίς ανάμιξη σε αυτή – περίπλοκη περίπτωση: η καμπύλη s_2lg τέμνει και τις δύο κρίσιμες καμπύλες – γκρίζα τμήματα: μετασταθείς καμπύλες. Σχήμα από Deiters²⁸.

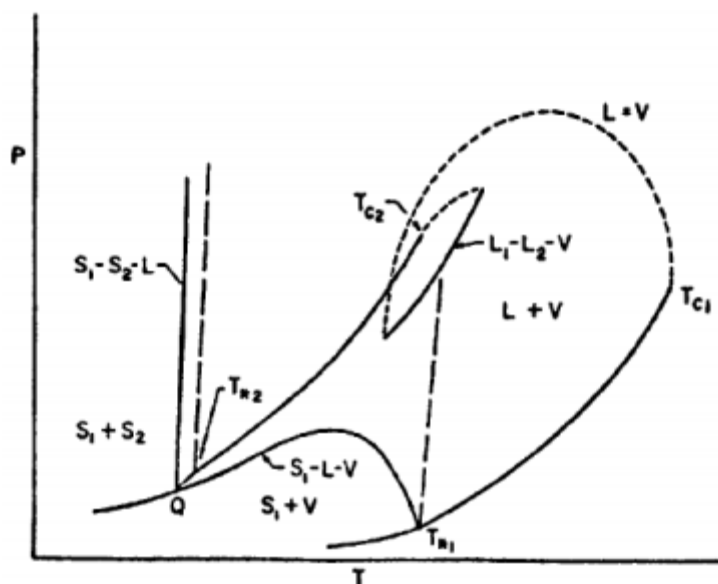
Μια άλλη υποπερίπτωση της κλάσης III αποτελεί αυτή του σχήματος Α.10. Στα διαγράμματα αυτού του τύπου το τμήμα slg ξεκινά από το τριπλό σημείο της διαλυμένης ουσίας και καταλήγει στο τετραπλό σημείο, το οποίο όμως βρίσκεται αυτή τη φορά στο κέντρο του τμήματος slg . Σε αυτό το σημείο δημιουργούνται μη αναμειγμένα υγρά, τα οποία σε συνδυασμό με την ατμώδη και στερεά φάση, δίνουν μία ασυνεχή καμπύλη διαλυτότητας από χαμηλές θερμοκρασίες έως το τριπλό σημείο της διαλυμένης ουσίας.

Το σύστημα μεθανίου – κ-επτανίου είναι ένα παράδειγμα τέτοιας συμπεριφοράς. Σε αυτό το σύστημα, το τριπλό σημείο του επτανίου (182K) βρίσκεται κάτω από το κρίσιμο του μεθανίου. Το τετραπλό σημείο εμφανίζεται σε χαμηλότερη θερμοκρασία της κρίσιμης του καθαρού μεθανίου (190.56K) και σε χαμηλότερη πίεση της κρίσιμης αυτού. Σε αυτό το σημείο, εξαφανίζεται η φάση L_1 του συστήματος και εμφανίζεται μία φάση L_2 , η οποία είναι φτωχότερη σε διαλυμένη ουσία. Το διάγραμμα του σχήματος Α.11 αναπαριστά τη συμπεριφορά αυτή. Το τμήμα slg διαχωρίζεται σε δύο κλάδους. Ο κλάδος χαμηλής θερμοκρασίας $S-L_1-V$ ξεκινά από το τριπλό του μεθανίου και καταλήγει στο τετραπλό $S-L_1-L_2-V$. Ο κλάδος υψηλής θερμοκρασίας $S-L_2-V$ ξεκινά από το τετραπλό και καταλήγει στο τριπλό της διαλυμένης ουσίας.²⁹



Σχήμα A.10: Ποιοτικό διάγραμμα συστήματος κλάσης III με τετραπλό σημείο στο κέντρο της καμπύλης SLG. Σχήμα από Bjaanes²⁹.

Τέλος, στο σχήμα A.11 αποτυπώνεται το διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης IV, όταν εμπλέκεται και η στερεά φάση. Παρατηρείται ότι δεν υπάρχει ασυνέχεια μεταξύ τριπλού σημείου της διαλυμένης ουσίας και του τετραπλού σημείου, Q, κοντά στο τριπλό σημείο του διαλύτη. Το σύστημα μπορεί να εμφανίζει δύο υγρές φάσεις μη αναμίξιμες μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο σχήμα A.6, στον κλάδο $L_1 - L_2 - V$. Στα δυαδικά συστήματα μεθανίου με κ-αλκάνια, τα οποία ανήκουν στην κλάση IV, το τριπλό σημείο της στερεάς ουσίας βρίσκεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη του κρίσιμου σημείου του μεθανίου.



Σχήμα A.11: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης IV – ταυτοποίηση φάσεων, σχήμα από Bjaanes²⁹.

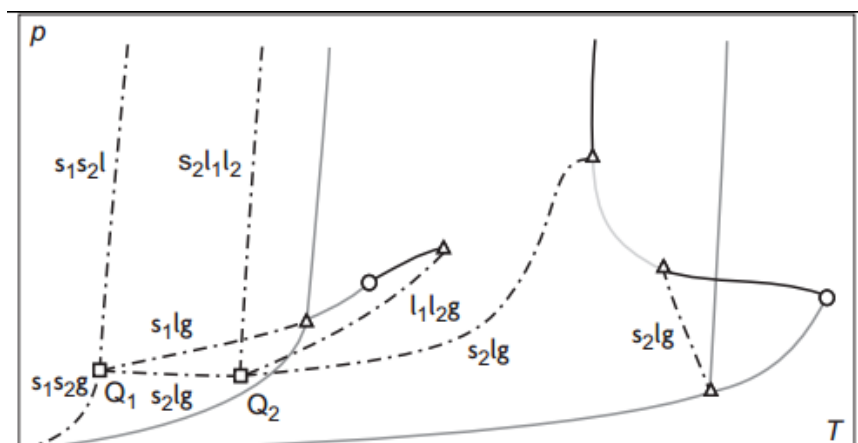
Ακόμη περισσότερες περιπτώσεις μπορούν να αναφερθούν, ανάλογα με τη συμπεριφορά του κάθε κλάδου των παραπάνω καμπυλών για κάθε κλάση ξεχωριστά και η κατηγοριοποίηση μπορεί να γίνει πολύ περίπλοκη. Ωστόσο, μπορούμε να παρατηρήσουμε κάποιες γενικές αρχές:

- Η τριφασική καμπύλη που ξεκινά από το τριπλό σημείο του βαρύτερου συστατικού είναι της μορφής s_2lg .
- Η τριφασική καμπύλη εξάχνωσης είναι της μορφής s_1s_2g .
- 4 τριφασικές καμπύλες ξεκινούν από ένα τετραπλό σημείο.
- Οι καμπύλες αυτές διαφέρουν κατά μία φάση, δηλαδή διαπερνώντας το τετραπλό σημείο, μία φάση εξαφανίζεται ώστε να εμφανιστεί μια άλλη.

Προφανώς χρειάζεται ένα τετραπλό σημείο για να γίνει μετάβαση από την καμπύλη s_2lg στην καμπύλη s_1s_2g και έτσι δικαιολογείται το διάγραμμα του σχήματος A.9.

Στο σχήμα A.11 η τομή της s_2lg καμπύλης με την l_1l_2g καμπύλη δημιουργεί ένα τετραπλό σημείο $Q_2=s_2l_1l_2g$. Από εδώ είναι αδύνατο να φτάσουμε σε ένα βήμα την καμπύλη s_1s_2g , παρά μόνο αν χρησιμοποιηθεί ένα δεύτερο τετραπλό σημείο, όπως φαίνεται στο σχήμα.

Παρά την ποικιλία των διαγραμμάτων που μπορούν να δημιουργηθούν ανάλογα την αρχική κλάση του διαγράμματος και έπειτα την συμπεριφορά των επιμέρους καμπυλών, ακόμα και το πιο περίπλοκο διάγραμμα βασίζεται σε κάποιους απλούς κανόνες. Η συστηματική ελαχιστοποίηση της ενέργειας Gibbs του συστήματος, λαμβάνοντας υπόψιν όλες τις πιθανές φάσεις, οδηγεί κατ' ανάγκη στο σωστό διάγραμμα.



Σχήμα A.12: Ποιοτικό διάγραμμα φάσεων συστήματος κλάσης III με στερεά φάση (όχι ανάμιξη στη στερεά φάση) – χειρίστη περίπτωση: η καμπύλη τριφασικής ισορροπίας s_2lg δεν συναντά την κατώτερη κρίσιμη καμπύλη. Σχήμα από Deiters²⁸.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ

Πίνακας Β.1: Κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), κρίσιμη πίεση (P_c) και ακεντρικός παράγοντας (ω) για τα συστατικά που μελετώνται στην παρούσα εργασία¹⁷.

Συστατικό	T_c (K)	P_c (MPa)	ω
C1	190.56	4.599	0.0115
nC6	507.60	3.025	0.3013
nC7	540.20	2.740	0.3495
nC8	568.70	2.490	0.3996
nC16	723.00	1.400	0.7174
nC17	736.00	1.323	0.7697
nC20	768.00	1.160	0.9069
nC24	804.00	0.980	1.0710
nC30	844.00	0.800	1.3072

Πίνακας Β.2: Παράμετροι καταστατικής εξίσωσης PC-SAFT για τα συστατικά που μελετώνται στην παρούσα εργασία. Οι παράμετροι έχουν εξαχθεί από τη βιβλιογραφία¹⁰, πλην του nC30, για το οποίο έχουν παραχθεί με ανάλυση παλινδρόμησης πάνω σε τάσεις ατμών και δεδομένα πυκνότητας κορεσμένου υγρού.

Συστατικό	m	σ (Å)	ϵ/k (K)
C1	1.0000	3.7039	150.03
nC6	3.0576	3.7983	236.77
nC7	3.4831	3.8049	238.40
nC8	3.8176	3.8373	242.78
nC16	6.6485	3.9552	254.70
nC17	6.9809	3.9675	255.65
nC20	7.9849	3.9869	257.75
nC24	9.6836	3.9709	254.69
nC30	11.7391	3.9762	256.36

Πίνακας Β.3: Παράμετροι μοντέλου θερμοδυναμικής ολοκλήρωσης για υπολογισμό ισορροπίας στερεού - υγρού¹⁷.

Συστατικό	T_{oi}^{SL} (K)	Δh_{oi}^{SL} ($\frac{J}{mol}$)	v_{oi}^S ($\frac{cm^3}{mol}$)	v_{oi}^L ($\frac{cm^3}{mol}$)
nC6	177.83	13080	101.73	131.36
nC7	182.57	14050	116.02	147.02
nC8	216.38	20740	130.57	162.50
nC16	291.31	53358	251.07	294.21
nC17	295.13	-	277.39	310.94
nC20	309.58	69870	312.21	366.39
nC24	323.75	54894	369.71	434.94
nC30	338.65	68827	482.86	540.50

Πίνακας Β.4: Τιμές μεταβολής ενθαλπίας μετάπτωσης στερεού – στερεού, ΔH^{ss} και σημείου μετάπτωσης, T^{ss} για κ-αλκάνια²⁶.

Συστατικό	ΔH^{ss} (J/mol)	T^{ss} (K)
nC16	9,435.6	277.3
nC20	15,252.0	300.3
nC24	22,588.4	316.8
nC30	32,243.0	332.8

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΣΤΙΣ ΚΥΒΙΚΕΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

Πίνακας Γ.1: Τιμές v_{liq} , c και z_{RA} στο τριπλό σημείο για τα υπό εξέταση συστήματα με Κ.Ε. PR.

Μοντέλο Θερμοδυναμικής Ολοκλήρωσης με PR						
	$T_{0i}^{SL(K)}$	P (MPa)	Σταθερά διόρθωσης c (cm^3/mol)	Σταθερά z_{RA}	$v_{liq}(cm^3/mol)$ DIPPR	$v_{liq}(cm^3/mol)$ PR
C1 – nC16	291.308	0.1	63.48	0.2284	294.210	357.69
C1 – nC17	295.134	0.1	68.454	0.2279	310.939	379.393
C1 – nC20	309.580	0.1	88.959	0.2252	366.390	455.349
C1 – nC24	323.750	0.1	126.494	0.2198	434.940	561.434
C1 – nC30	338.650	0.1	177.389	0.2160	540.500	717.889

Πίνακας Γ.2: Τιμές v_{liq} , c και z_{RA} στο τριπλό σημείο για τα υπό εξέταση συστήματα με Κ.Ε. SRK.

Μοντέλο Θερμοδυναμικής Ολοκλήρωσης με SRK						
	$T_{0i}^{SL(K)}$	P (MPa)	Σταθερά διόρθωσης c (cm^3/mol)	Σταθερά z_{RA}	$v_{liq}(cm^3/mol)$ DIPPR	$v_{liq}(cm^3/mol)$ SRK
C1 – nC16	291.308	0.1	105.922	0.2230	294.210	400.132
C1-nC17	295.134	0.1	113.325	0.2227	310.939	424.264
C1 – nC20	309.580	0.1	142.437	0.2201	366.390	508.827
C1 – nC24	323.750	0.1	191.868	0.2145	434.940	626.808
C1 – nC30	338.650	0.1	260.006	0.2108	540.500	800.506

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Machado JJB, de Loos TW. Liquid–vapour and solid–fluid equilibria for the system methane + triacontane at high temperature and high pressure. *Fluid Phase Equilibria*. 2004;222–223:261-267.
2. Kontogeorgis GM, Folas GK. Cubic Equations of State: The Classical Mixing Rules. Thermodynamic Models for Industrial Applications: John Wiley & Sons, Ltd, 2010:39-77.
3. Nikolaidis I, K. *Development of computational algorithms and thermodynamic models for multiphase, multicomponent CO₂ mixtures* [M.Sc. Thesis]. Athens: School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens; 2015.
4. Wei YS, Sadus RJ. Equations of State for the Calculation of Fluid-Phase Equilibria. *AIChE*. 2000;46.
5. Wertheim MS. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. *Journal of Statistical Physics*. 1984;35:19-34.
6. Wertheim MS. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. *Journal of Statistical Physics*. 1984;35:35-47.
7. Wertheim MS. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. *Journal of Statistical Physics*. 1986;42:459-476.
8. Wertheim MS. Fluids with highly directional attractive forces. IV. Equilibrium polymerization. *Journal of Statistical Physics*. 1986;42:477-492.
9. Chapman WG, Gubbins KE, Jackson G, Radosz M. SAFT: Equation-of-state solution model for associating fluids. *Fluid Phase Equilibria*. 1989;52:31-38.
10. Gross J, Sadowski G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2001;40:1244-1260.
11. Kontogeorgis GM, Folas GK. Thermodynamic Models for Industrial Applications: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
12. Jaubert J-N, Privat R, Le Guennec Y, Coniglio L. Note on the properties altered by application of a Peneloux-type volume translation to an equation of state. *Fluid Phase Equilibria*. 2016:88-95.
13. Seiler M, Groß J, Bungert B, Sadowski G, Arlt W. Modeling of Solid/Fluid Phase Equilibria in Multicomponent Systems at High Pressure. *Chemical Engineering & Technology*. 2001;24:607-612.
14. Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, de Azevedo EG. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria (3rd edition). New Jersey: Prentice-Hall, 1999.
15. Pauly J, Coutinho J, Daridon J-L. High pressure phase equilibria in methane + waxy systems, 1. Methane + heptadecane. *Fluid Phase Equilibria*. 2007;255:193-199.
16. Lindeloff N, Andersen SI, Stenby EH, Heidemann RA. Phase-Boundary Calculations in Systems Involving More than Two Phases, with Application to Hydrocarbon Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999;38:1107-1113.
17. DIPPR 801, Evaluated Standards Thermophysical Property Values. American Institute of Chemical Engineers; 2015.
18. Shim J, Kohn JP. Multiphase and Volumetric Equilibria of Methane-n-Hexane Binary System at Temperatures Between -110° and 150° C. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1962;7:3-8.
19. Luks KD, Hottovy JD, Kohn JP. Three-phase solid-liquid-vapor equilibria in the binary hydrocarbon systems methane-n-hexane and methane-benzene. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1981;26:402-403.
20. Chang HL, Hurt LJ, Kobayashi R. Vapor-liquid equilibria of light hydrocarbons at low temperatures and high pressures: The methane-n-heptane system. *AIChE Journal*. 1966;12:1212-1216.

21. Kohn JP, Bradish WF. Multiphase and Volumetric Equilibria of the Methane-n-Octane System at Temperatures between -110 and 150 C. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1964;9:5-8.
22. Kohn JP, Luks KD, Liu PH, Tiffin DL. Three-phase solid-liquid-vapor equilibriums of the binary hydrocarbon systems methane-n-octane and methane-cyclohexane. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 1977;22:419-421.
23. Glaser M, Peters CJ, Van Der Kool HJ, Lichtenthaler RN. Phase equilibria of (methane + n-hexadecane) and (p, Vm, T) of n-hexadecane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1985;17:803-815.
24. van der Kooi HJ, Flöter E, Loos TWd. High-pressure phase equilibria of $\{(1-x)\text{CH}_4+x\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3\}$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1995;27:847-861.
25. Flöter E, de Loos TW, de Swaan Arons J. High pressure solid-fluid and vapour-liquid equilibria in the system (methane + tetracosane). *Fluid Phase Equilibria*. 1997;127:129-146.
26. Pauly J, Daridon J-L, Coutinho JAP, Lindeloff N, Andersen SI. Prediction of solid-fluid phase diagrams of light gases-heavy paraffin systems up to 200 MPa using an equation of state-GE model. *Fluid Phase Equilibria*. 2000;167:145-159.
27. Lindeloff N. *Formation of Solid Phases in Hydrocarbon Mixtures* [M.Sc. Thesis]. Lyngby, Denmark, Technical University of Denmark; 1995.
28. Deiters UK, Kraska T. Chapter 2 - Phenomenology of Phase Diagrams. In: Ulrich KD, Thomas K. *Supercritical Fluid Science and Technology*: Elsevier, 2012:7-71.
29. Bjaanes KL. *Literature review and evaluation of the UMR-PRU EoS for predicting solid formation in low temperature natural gasprocessing*: Department of Energy and Process Engineering, Norwegian University of Science and Technology; April 2014.