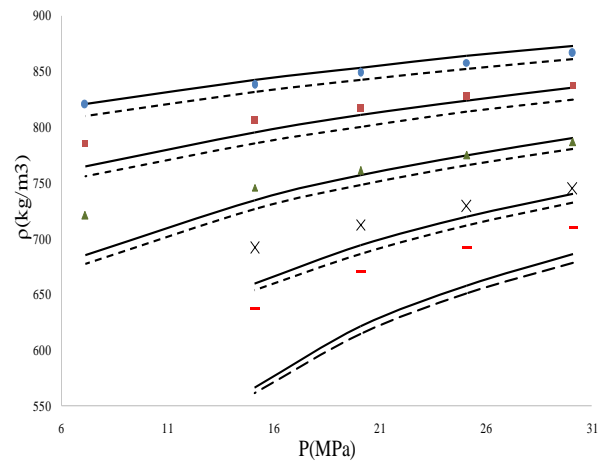
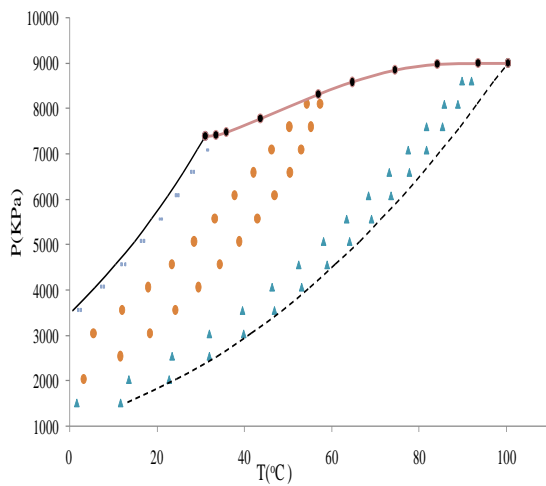
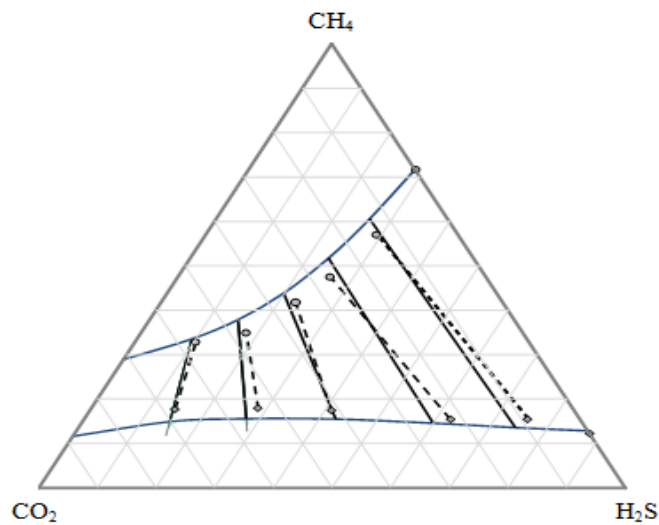




Εισπίεση Όξινου Αερίου σε Ταμιευτήρες Πετρελαίου

Ισορροπία Φάσεων & Θερμοφυσικές Ιδιότητες Όξινου Αερίου



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φοιτητής: Τασιός Γιώργος-Χρυσανθος

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Σταματάκη Σοφία

ΑΘΗΝΑ, 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Εισπίεση Όξινου Αερίου σε Ταμιευτήρες Πετρελαίου

Ισορροπία Φάσεων & Θερμοφυσικές Ιδιότητες Όξινου Αερίου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φοιτητής: Τασιός Γιώργος-Χρύσανθος

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Σταματάκη Σοφία

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις . / . / .

Σοφία Σταματάκη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Γεώργιος Αποστολόπουλος, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Κωνσταντίνος Μαγουλάς, Καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, 2018

Πρόλογος - Ευχαριστίες

Ξεκινώντας, θέλω να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια του Τομέα Μεταλλευτικής της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών κα. Σοφία Σταματάκη για την ευκαιρία που μου έδωσε, να ασχοληθώ με ένα πρωτότυπο και δύσκολο θέμα. Επίσης, ευχαριστώ θερμά την κα. Ευαγγελία Κόφφα για τη συμβολή της στην εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Καθηγητές της Σχολής Χημικών Μηχανικών κο. Κωστή Μαγουλά και κο. Επαμεινώνδα Βουτσά για τη φιλοξενία τους στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς. Θα ήταν παράλειψη μου, να μην αναφερθώ στις κ.κ. Βίκυ Λούλη και Ειρήνη Πετροπούλου, μέλη του Εργαστηρίου αυτού, για την παροχή λογισμικού, αλλά και για το χαμόγελο με το οποίο με υποδεχόντουσαν κάθε φορά. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τη σημαντικότερη τριμελή επιτροπή της ζωής μου, τους γονείς και τον αδερφό μου, για όσα μου έχουν προσφέρει και για όλα όσα έχουμε περάσει μαζί, όμορφα και δύσκολα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στη διερεύνηση θεμάτων που σχετίζονται με την ισορροπία φάσεων και τη θερμοδυναμική συμπεριφορά διμερών και τριμερών συστημάτων ενώσεων του υδροθείου, διοξειδίου του άνθρακα και ελαφρών υδρογονανθράκων. Η μελέτη των θεμάτων αυτών είναι κρίσιμης σημασίας για το σχεδιασμό και την αποτελεσματική εφαρμογή διαδικασιών εισπίεσης του παραγόμενου και διαχωριζόμενου στην επιφάνεια όξινου αερίου από κοιτάσματα πετρελαίου με υψηλή περιεκτικότητα σε υδροθείο, εντός του ταμιευτήρα με στόχο την επαύξηση της απόληψης πετρελαίου.

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται η παρουσίαση των διαδικασιών διαχείρισης του παραγόμενου και διαχωριζόμενου στην επιφάνεια όξινου αερίου, μία εκ των οποίων είναι και η επανεισπίεση του εντός του πετρελαϊκού ταμιευτήρα για την αύξηση της απόληψης πετρελαίου. Ιδιαίτερη έμφαση δίδεται και στη συμβατική τεχνολογία που ακολουθείται από την πετρελαϊκή βιομηχανία και η οποία περιλαμβάνει το στάδιο της γλύκανσης του παραγόμενου όξινου αερίου και την μετατροπή του υδροθείου σε στοιχειακό θείο. Επίσης, παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των όξινων αέριων μειγμάτων, με μεγαλύτερη βαρύτητα να δίνεται στην ισορροπία φάσεων και τον προσδιορισμό της πυκνότητά τους.

Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται τα θερμοδυναμικά «εργαλεία», και τα λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη μελέτη της ισορροπίας φάσεων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των διμερών και τριμερών μειγμάτων υδροθείου, διοξειδίου του άνθρακα και ελαφρών υδρογονανθράκων. Έμφαση δίδεται στην κυβική καταστατική εξίσωση PR που χρησιμοποιείται ευρύτατα από την πετρελαϊκή βιομηχανία.

Στο Κεφάλαιο 3 μελετώνται τα δυαδικά συστήματα υδροθείου και ελαφρών υδρογονανθράκων (αλκάνια). Αναπτύσσεται μια νέα γενικευμένη συσχέτιση για τους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) ως συνάρτηση του ακεντρικού παράγοντα του αλκανίου (ω) και της ανηγμένης θερμοκρασίας του υδροθείου (T_r) και αξιολογείται συγκριτικά η ικανότητα της αναπτυχθείσας συσχέτισης στην πρόρρηση της πίεσης

φυσαλίδας και του γραμμομοριακού κλάσματος της ατμώδους φάσης για τα δυαδικά συστήματα του υδροθείου με ελαφρείς υδρογονάνθρακες.

Στο Κεφάλαιο 4 μελετάται το δυαδικό σύστημα υδρόθειο-διοξείδιο του άνθρακα, οι ενώσεις του οποίου αποτελούν το βασικό μέρος του όξινου αερίου. Συγκεκριμένα, μελετάται ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης και εξετάζεται η συμπεριφορά μιας ενιαίας τιμής του k_{ij} στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων. Για την πρόρρηση της πυκνότητας, εφαρμόζεται η Κ.Ε. PR και η τροποποίηση αυτής J-PR με χρήση διαθέσιμων βιβλιογραφικών συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume shift parameters).

Στο Κεφάλαιο 5 διερευνάται η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και της πυκνότητας στο τριαδικό σύστημα $H_2S-CO_2-CH_4$, οι ενώσεις του οποίου συμμετέχουν αθροιστικά σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% σε ένα μείγμα όξινου αερίου. Κατασκευάζονται τριγωνικά διαγράμματα όπου απεικονίζεται η ισορροπία φάσεων και μελετάται ο προσδιορισμός της πυκνότητας του συστήματος στην υγρή κατάσταση με την εφαρμογή διαφορετικών θερμοδυναμικών μοντέλων (κλασική PR και ενσωμάτωση συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume shift parameters)).

Στο Κεφάλαιο 6 σχολιάζονται συνολικά τα προκύπτοντα αποτελέσματα της διεξαγόμενης μελέτης και διατυπώνονται τα συμπεράσματα.

ABSTRACT

The present study aims to investigate the phase equilibrium and the thermodynamic behavior of binary and ternary systems of hydrogen sulfide, carbon dioxide and light hydrocarbons. The investigation of these issues is of critical meaning to the design and efficient implementation of in-situ processes regarding the injection of the produced and separated sour gas from oil reservoirs of high concentration of hydrogen sulfide, back into the reservoir for Enhanced Oil Recovery (EOR) purposes.

Chapter 1 presents the methods followed for acid/sour gas treatment one of which is the re-injection of this gas into the oil reservoir to increase oil recovery. Particular emphasis is also given to conventional technologies applied by the petroleum industry, which include sweetening of the produced sour gas and conversion of hydrogen sulfide into elemental sulfur. Basic aspects for the thermodynamic behavior of acid gas mixtures are also presented, with emphasis to phase equilibrium and density prediction.

Chapter 2 presents the Equation of State and the thermodynamic “tools” /softwares used in this study for the prediction of phase equilibria and thermodynamic behavior of binary and ternary mixtures of hydrogen sulfide, carbon dioxide and light hydrocarbons. Emphasis is given to the Peng-Robinson (PR) cubic equation of state which is widely used by the petroleum industry.

In Chapter 3 binary systems of hydrogen sulfide and light hydrocarbons (alkanes) are studied. A new generalized correlation for binary interaction parameters (k_{ij}) is developed as a function of the hydrocarbon's acentric factor (ω) and the reduced temperature (T_r) of hydrogen sulfide. The developed correlation is validated in the prediction of bubble point pressure and vapor phase composition for binary systems of hydrogen sulfide and light hydrocarbons.

In Chapter 4 the binary systems of hydrogen sulfide (H_2S) and carbon dioxide (CO_2) are investigated, given that these two compounds dominate the sour gas composition. More specifically, the binary interaction parameters (k_{ij}) of these two compounds are studied. Finally, the use of a mean value for the k_{ij} is assessed through the examination of the accuracy of the prediction of phase behavior. The Peng Robinson (PR) Equation of State as

well as its modification, the J-PR that incorporates the volume translation concept, are used for density predictions.

Chapter 5 presents the prediction of phase equilibria and density for the ternary systems of hydrogen sulfide, carbon dioxide and methane ($\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2-\text{CH}_4$) that account for more than 90% of a sour gas stream. Ternary diagrams illustrating phase equilibrium are constructed and the density of liquid state is determined by applying different thermodynamic models (the classic PR and the volume translated one – J-PR).

Chapter 6 summarizes the results of the study and outlines the basic conclusions.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

| | |
|--|-----------|
| ΕΙΣΑΓΩΓΗ..... | 10 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΟΞΙΝΟΥ ΑΕΡΙΟΥ..... | 14 |
| 1.1 Τεχνικές διαχείρισης του Όξινου Αερίου | 15 |
| 1.1.1 Μετατροπή υδροθείου σε στοιχειακό θείο (<i>Claus Sulfur Recovery</i>)..... | 15 |
| 1.1.2 Εισπίεση Όξινου Αερίου (<i>Acid Gas Injection, AGI</i>) σε υπεδαφικούς σχηματισμούς | 17 |
| 1.1.2.1 Εισπίεση και απόθεση του όξινου αερίου σε υδροφόρους ή εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου. | 19 |
| 1.1.2.2 Εισπίεση όξινου αερίου σε ενεργά κοιτάσματα πετρελαίου..... | 21 |
| 1.2 Βασικές έννοιες για τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του όξινου αερίου | 26 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΕΡΓΑΛΕΙΑ..... | 33 |
| 2.1 Καταστατικές εξισώσεις..... | 34 |
| 2.1.1 Καταστατική εξίσωση <i>Peng Robinson (PR78)</i> | 35 |
| 2.1.2 Τροποποίηση της καταστατικής εξίσωσης (<i>J-PR</i>)..... | 37 |
| 2.1.3 Δυναμικός Συντελεστής αλληλεπίδρασης (k_{ij})..... | 39 |
| 2.1.4 Κρίσιμες Ιδιότητες και ακεντρικός παράγοντας..... | 41 |
| 2.2 Διαθέσιμα λογισμικά | 42 |
| 2.3 Ορισμός σφαλμάτων..... | 44 |
| 2.3.1 Σφάλμα στην Πίεση (<i>φυσαλίδας ή δρόσου</i>) | 44 |
| 2.3.2 Σφάλμα στο Γραμμομοριακό κλάσμα ενός συστατικού στην υγρή ή ατμάδη φάση | 46 |
| 2.3.3 Σφάλμα στην Πυκνότητα | 47 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ H₂S-ΑΛΚΑΝΙΑ..... | 49 |
| 3.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση | 49 |

| | |
|--|------------|
| 3.2 Ανάπτυξη γενικευμένης συσχέτισης των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης k_{ij} για τα δυαδικά συστήματα H_2S -αλκάνια | 51 |
| 3.3 Αξιολόγηση της ικανότητας πρόρρησης της συσχέτισης..... | 60 |
| 3.4 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων αξιολόγησης | 63 |
| 3.5 Πρόρρηση ισορροπίας φάσεων δυαδικών συστημάτων του H_2S με ελαφρείς υδρογονάνθρακες (C_1 έως C_4) | 65 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΥΑΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ H_2S-CO_2..... | 74 |
| 4.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση | 74 |
| 4.2 Πειραματικά δεδομένα H_2S - CO_2 | 76 |
| 4.3 Προσδιορισμός του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης k_{ij}^{opt} | 76 |
| 4.4 Πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων του συστήματος | 80 |
| 4.4.1 Πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας και της σύστασης της ατμόδου φάσης | 80 |
| 4.4.2 Προσδιορισμός P - T διαγραμμάτων του συστήματος H_2S - CO_2 (P - T diagrams) ... | 86 |
| 4.5 Πρόρρηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων του συστήματος H_2S - CO_2 | 90 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΤΡΙΑΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ H_2S-CO_2-CH_4..... | 100 |
| 5.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση | 100 |
| 5.2 Πρόρρηση ισορροπίας φάσεων | 101 |
| 5.3 Πρόρρηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων..... | 108 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ | 112 |
| ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ..... | 115 |

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

| | |
|--|----|
| Σχήμα 1.1- Διάγραμμα ροής της μετατροπής υδρόθειου σε στοιχειακό θείο (Encyclopedia of hydrocarbons, 2007)..... | 16 |
| Σχήμα 1.2: Κόστος αποθείωσης για μία μονάδα παραγωγής φυσικού αερίου (δυναμικότητας 10^6 Sm ³ /d) (Encyclopaedia of hydrocarbons, 2007) | 17 |
| Σχήμα 1.3- Διάγραμμα Ροής της Εισπίεσης Όξινου Αερίου (Acid Gas Injection) | 18 |
| Σχήμα 1.4- Μεταβολή του συντελεστή απόληψης των αρχικών επί τόπου αποθεμάτων πετρελαίου ως προς τον όγκο του εισπιεζόμενου αερίου (Van Vark et. al, 2004)..... | 23 |
| Σχήμα 1.5- Διάγραμμα P-T των καθαρών ενώσεων του υδροθείου (H ₂ S) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO ₂)..... | 28 |
| Σχήμα 1.6- Διάγραμμα P-T του συστήματος H ₂ S-CO ₂ , για σύσταση 52,72% H ₂ S..... | 29 |
| Σχήμα 1.7- Διάγραμμα P-T του συστήματος H ₂ S-CO ₂ , για συστάσεις από 0% ως 100% H ₂ S..... | 30 |
| Σχήμα 1.8- Διαγράμματα P-T δυαδικών και τριαδικών συστημάτων H ₂ S-CO ₂ και H ₂ S-CO ₂ -αλκάνια (Caroll, 2010) | 31 |
| Σχήμα 3.1- Βήματα ανάπτυξης της συσχέτισης των συντελεστών αλληλεπίδρασης στα συστήματα H ₂ S-αλκάνια | 53 |
| Σχήμα 3.2- Μεταβολή της τιμής των συντελεστών αλληλεπίδρασης στα συστήματα H ₂ S-αλκάνια (σημεία→ $k_{ij}^{opt} (iso)$, καμπύλες→ k_{ij}^{model})..... | 54 |
| Σχήμα 3.3- Μεταβολή της ευαισθησίας S(iso) ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των αλκανίων (ω) | 56 |
| Σχήμα 3.4- Μεταβολή της ευαισθησίας S(iso) ως προς την ανηγμένη θερμοκρασία του υδροθείου (T _r)..... | 56 |
| Σχήμα 3.5- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 277,6 °K, στο σύστημα H ₂ S-CH ₄ [πειραματικά σημεία από Reamer et.al, (1951)] | 68 |
| Σχήμα 3.6- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 310,9 °K, στο σύστημα H ₂ S-CH ₄ [πειραματικά σημεία από Reamer et al, (1951)] | 68 |
| Σχήμα 3.7- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 344 °K, στο σύστημα H ₂ S-CH ₄ [πειραματικά σημεία από Reamer et.al, (1951)] | 69 |
| Σχήμα 3.8- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 277,6 °K, στο σύστημα H ₂ S-CH ₄ [πειραματικά σημεία από Robinson et.al, (1959)] | 69 |

| | |
|--|----|
| Σχήμα 3.9- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 310,9 °K, στο σύστημα H ₂ S-CH ₄ [πειραματικά σημεία από Robinson and Bailey (1957)] | 70 |
| Σχήμα 3.10- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 277,59 °K, στο σύστημα H ₂ S-CH ₄ , [πειραματικά σημεία από Kohn and Kurata (1958)] | 70 |
| Σχήμα 3.11- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 310,92 °K, στο σύστημα H ₂ S-CH ₄ , [πηγή Kohn and Kurata (1958)] | 71 |
| Σχήμα 3.12- Διάγραμμα πίεσης ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην υγρή φάση στο σύστημα H ₂ S-C ₄ H ₁₀ , [πηγή Leu and Robinson (1989)] | 72 |
| Σχήμα 3.13- Σταθμισμένος μέσος όρος (AADP _b ^{weighted} (%)) στα συστήματα H ₂ S-ελαφρά αλκάνια (C ₁ ως C ₄) | 73 |
| Σχήμα 4.1- Μεταβολή του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης (k _{ij} ^{opt}) με τη θερμοκρασία, στο σύστημα H ₂ S-CO ₂ | 77 |
| Σχήμα 4.2- Μεταβολή του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης (k _{ij} ^{opt}) με την πίεση, στο σύστημα H ₂ S-CO ₂ | 78 |
| Σχήμα 4.3- Διάγραμμα P-x,y του συστήματος H ₂ S-CO ₂ στη θερμοκρασία των 273 °K ... | 84 |
| Σχήμα 4.4- Διάγραμμα P-x,y του συστήματος H ₂ S-CO ₂ στη θερμοκρασία των 293 °K ... | 85 |
| Σχήμα 4.5- Διάγραμμα P-x,y του συστήματος H ₂ S-CO ₂ στη θερμοκρασία των 313 °K ... | 85 |
| Σχήμα 4.6- Διάγραμμα P-x,y του συστήματος H ₂ S-CO ₂ στη θερμοκρασία των 333 °K ... | 86 |
| Σχήμα 4.7- Διαγράμματα P-T για το σύστημα H ₂ S-CO ₂ και για συστάσεις 73,92% - 93,7% σε H ₂ S (k _{ij} =0,095) | 88 |
| Σχήμα 4.8- Διαγράμματα P-T για το σύστημα H ₂ S-CO ₂ και για συστάσεις 33,41% - 62,41% σε H ₂ S (k _{ij} =0,095) | 88 |
| Σχήμα 4.9- Διάγραμμα P-T για το σύστημα H ₂ S-CO ₂ και για σύσταση 17,08% σε H ₂ S (k _{ij} =0,095)..... | 89 |
| Σχήμα 4.10- Διαγράμματα P-T για το σύστημα H ₂ S-CO ₂ και για συστάσεις 29,33%, και 49,99% σε H ₂ S (k _{ij} =0,095) | 89 |
| Σχήμα 4.11- Διάγραμμα μεταβολής της ψευδοκρίσιμης θερμοκρασίας και πίεσης στο σύστημα H ₂ S-CO ₂ (k _{ij} =0,095)..... | 90 |
| Σχήμα 4.12- Μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη πίεση στο σύστημα H ₂ S (49,99%)- CO ₂ (50,01%)..... | 94 |
| Σχήμα 4.13- Μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη πίεση στο σύστημα H ₂ S (29,33%)- CO ₂ (70,67%)..... | 94 |
| Σχήμα 4.14- Μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη πίεση στο σύστημα H ₂ S (9,55%)- CO ₂ (90,45%) | 95 |

| | |
|---|-----|
| Σχήμα 4.16: Σταθμισμένος Μ.Ο. των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων στην πυκνότητα-Υγρή κατάσταση | 98 |
| Σχήμα 4.17: Σταθμισμένος Μ.Ο. των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων στην πυκνότητα-Αέρια κατάσταση | 98 |
| Σχήμα 4.18: Σταθμισμένος Μ.Ο. των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων στην πυκνότητα-Υπερκρίσιμη κατάσταση..... | 98 |
| Σχήμα 4.19- Μεταβολή του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος ως προς την απόσταση των πειραματικών σημείων από τα ψευδοκρίσιμα σημεία των μειγμάτων (Υγρή κατάσταση συστήματος). | 99 |
| Σχήμα 5.1- Τριγωνικό Διάγραμμα (T= 278 °K, P= 2,8 MPa) | 104 |
| Σχήμα 5.2- Τριγωνικό Διάγραμμα (T= 278 °K, P= 6,9 MPa) | 104 |
| Σχήμα 5.3- Τριγωνικό Διάγραμμα (T= 311 °K, P= 4,1MPa) | 105 |
| Σχήμα 5.4- Τριγωνικό Διάγραμμα (T= 311 °K, P= 8,3 MPa) | 105 |
| Σχήμα 5.5- Τριγωνικό Διάγραμμα (T= 344 °K, P= 6,9 MPa) | 106 |
| Σχήμα 5.6- Μεταβολή της πυκνότητας στην υγρή κατάσταση του συστήματος H ₂ S-CO ₂ -CH ₄ , ως προς τη πίεση (Σύγκριση μεταξύ JPR και SM-JPR)..... | 110 |
| Σχήμα 5.7- Μεταβολή του μέσου σχετικού απολύτου σφάλματος AADp% ως προς τη θερμοκρασία (Σύστημα H ₂ S-CO ₂ -CH ₄ | 111 |

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

| | |
|---|----|
| Πίνακας 1.1- Μεταβολή του συντελεστή απόληψης στο πετρελαϊκό πεδίο του Νοτίου Ομάν (Haynes et.al, 2008)..... | 25 |
| Πίνακας 1.2- Πεδία εφαρμογής και οφέλη των τεχνικών διαχείρισης του όξινου αερίου. | 26 |
| Πίνακας 2.1- Κρίσιμες Ιδιότητες (T_c, P_c) και ακεντρικός παράγοντας (ω) ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν..... | 42 |
| Πίνακας 3.1- Βάση πειραματικών δεδομένων για την ανάπτυξη της συσχέτισης των συντελεστών αλληλεπίδρασης στα δυαδικά συστήματα H_2S - αλκάνια..... | 52 |
| Πίνακας 3.2- Τιμές των σταθερών παραμέτρων (a,b,c) της αναπτυχθείσας συσχέτισης για τους συντελεστές αλληλεπίδρασης στα συστήματα H_2S -αλκάνια..... | 58 |
| Πίνακας 3.3- Υπολογιζόμενοι (k_{ij}^{model}) και βέλτιστοι ($k_{ij}^{opt}_{(iso)}$) δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης στις επιμέρους θερμοκρασίες των συστημάτων H_2S -Αλκάνια..... | 59 |
| Πίνακας 3.4- Σταθμισμένος Μέσος όρος $AADP_b^{weighted}(\%)$ στα συστήματα H_2S -αλκάνια (Σύγκριση μεταξύ k_{ij}^{model} και $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$)..... | 60 |
| Πίνακας 3.5- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στη πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) στα συστήματα H_2S -αλκάνια(Σύγκριση μεταξύ $k_{ij}^{opt}_{(system)}$, k_{ij}^{model} και $k_{ij}(S\&M)$) | 62 |
| Πίνακας 3.6- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στη πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) για τα δυαδικά συστήματα υδροθείου (H_2S) με εξάνιο (C_6), επτάνιο (C_7), ενιάνιο (C_9) | 63 |
| Πίνακας 3.7- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και μέσο απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση ($AADy_1$), στο σύστημα H_2S-CH_4 , σε διαφορετικές θερμοκρασίες..... | 67 |
| Πίνακας 4.1- Βάση πειραματικών δεδομένων για την ισορροπία φάσεων στο σύστημα H_2S-CO_2 | 76 |
| Πίνακας 4.2- Τιμές των σταθερών παραμέτρων (a και b) της αναπτυχθείσας συσχέτισης για τους συντελεστές αλληλεπίδρασης στο σύστημα H_2S-CO_2 | 79 |
| Πίνακας 4.3- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και μέσο απόλυτο σφάλμα του γραμμομοριακού κλάσματος της ατμώδους φάσης ($AADy_1$) [Σύγκριση μεταξύ $k_{ij}=0,095$ και $k_{ij}=f(P,T)$] | 79 |
| Πίνακας 4.4- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και μέσο απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση ($AADy_1$) στο σύστημα H_2S-CO_2 | 81 |

| | |
|--|-----|
| Πίνακας 4.5- Απόλυτο σχετικό σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($ADP_b\%$) και απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση (ADy_1) στο σύστημα H_2S-CO_2 , (πειραματικά δεδομένα των Sobocinsky and Kurata(1959))..... | 82 |
| Πίνακας 4.6- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα ($AADP\%$) στη πίεση φυσαλίδας και δρόσου σε ισογραμμομοριακά δεδομένα του συστήματος H_2S-CO_2 | 87 |
| Πίνακας 4.7- Συντελεστές διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου των καθαρών ενώσεων H_2S και CO_2 | 91 |
| Πίνακας 4.8- Βάση πειραματικών δεδομένων της πυκνότητας στο σύστημα H_2S-CO_2 | 91 |
| Πίνακας 4.9- Κριτήρια (θερμοκρασία και πίεση) διάκρισης μεταξύ των καταστάσεων (υγρή, αέρια και υπερκρίσιμη) | 92 |
| Πίνακας 4.10- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα της πυκνότητας ($AAD\rho\%$) στο σύστημα H_2S-CO_2 | 97 |
| Πίνακας 5.1- Βάση πειραματικών δεδομένων για την ισορροπία φάσεων στο σύστημα $H_2S-CO_2-CH_4$ | 101 |
| Πίνακας 5.2- Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (k_{ij}) για τη πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και της πυκνότητας του συστήματος $H_2S-CO_2-CH_4$ | 102 |
| Πίνακας 5.3- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και μέσο απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα των επιμέρους συστατικών στην ατμώδη ($AADy$) και υγρή φάση ($AADx$) στο τριαδικό σύστημα $H_2S-CO_2-CH_4$ | 107 |
| Πίνακας 5.4- Συντελεστές διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου των καθαρών ενώσεων στη πρόρρηση του τριαδικού συστήματος $H_2S-CO_2-CH_4$ | 108 |
| Πίνακας 5.5- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση της πυκνότητας ($AAD\rho$) στο τριαδικό σύστημα $H_2S-CO_2-CH_4$ | 109 |

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε πολλούς ταμιευτήρες υδρογονανθράκων τα εμπιερόμενα ρευστά χαρακτηρίζονται από έντονη παρουσία όξινων συστατικών όπως υδροθείου (H_2S) και διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Η παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, στην περίπτωση αυτή, απαιτεί μια ιδιαίτερη διαχείριση. Οι όξινες ενώσεις συνήθως απομακρύνονται από τους υδρογονάνθρακες ώστε το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο να ικανοποιούν τις προδιαγραφές της αγοράς. Μετά το διαχωρισμό, τα συστατικά αυτά πρέπει να διαχειριστούν με τρόπο ασφαλή και φιλικό προς το περιβάλλον καθώς αμφότερα είναι επιβλαβή για την ατμόσφαιρα και τον ανθρώπινο οργανισμό. Συγκεκριμένα, το υδρόθειο είναι ιδιαίτερα τοξικό για τον άνθρωπο και σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 ppm προκαλεί σοβαρά προβλήματα υγείας έως και θάνατο, ενώ το διοξείδιο του άνθρακα αποτελεί βασικό υπεύθυνο για την όξυνση του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Το φυσικό αέριο που συμπιέζεται και διαχωρίζεται στην επιφάνεια και που εμπιέχει σημαντικές ποσότητες από αυτές τις ενώσεις καλείται όξινο φυσικό αέριο (sour gas) και προκειμένου να είναι κατάλληλο για μεταφορά και πώληση, υφίσταται επεξεργασία <<γλύκανσης>> (sweetening). Τα κύρια προϊόντα της διαδικασίας είναι το φυσικό αέριο απαλλαγμένο από όξινες προσμίξεις (γλυκό αέριο-sweet gas) και το παραπροϊόν που προκύπτει είναι το όξινο αέριο μείγμα H_2S-CO_2 (acid gas). Η πιο διαδεδομένη διαδικασία διαχείρισης των μειγμάτων αυτών είναι η μετατροπή του υδρόθειου σε στοιχειακό θείο μέσω της τεχνολογίας CSR (Claus Sulfur Recovery).

Λόγω της μείωσης της ζήτησης σε θείο και επακόλουθα των συνεχώς μειούμενων τιμών για την εμπορική χρήση του, καθώς και της ευρύτερης περιβαλλοντικής ανησυχίας γύρω από την απελευθέρωση αερίων του θερμοκηπίου, η πετρελαϊκή βιομηχανία έχει ήδη αρχίζει να εξετάζει αλλά και να εφαρμόζει άλλες τεχνικές διαχείρισης των όξινων αερίων που παράγονται και διαχωρίζονται στην επιφάνεια.

Μια από τις επικρατέστερες και πιο πρόσφατα ανεπτυγμένες τεχνικές διαχείρισης των όξινων αερίων είναι η Εισπίεση του Όξινου Αερίου (Acid Gas Injection ή AGI) εντός του ταμιευτήρα. Τα βασικά συστατικά του προς εισπίεση όξινου αερίου είναι το υδρόθειο (H_2S) και το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) ενώ σε αρκετές περιπτώσεις το μείγμα μπορεί

να περιλαμβάνει και ποσότητες ελαφρών υδρογονανθράκων (light hydrocarbons) με κυριότερο το μεθάνιο (CH₄).

Η πετρελαϊκή βιομηχανία προκειμένου να διαχειριστεί το όξινο αέριο, χρησιμοποιεί ευρέως τις καταστατικές εξισώσεις για την προσομοίωση της συμπεριφοράς των ρευστών τα οποία διαχειρίζεται. Η υψηλή τοξικότητα του υδροθείου, δυσχεραίνει πολύ τη διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων στα μείγματα στα οποία συμμετέχει. Ως εκ τούτου, οι καταστατικές εξισώσεις διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στον αποτελεσματικό σχεδιασμό της μεθόδου διαχείρισης.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, αρχικά παρουσιάζονται οι επικρατέστερες τεχνικές διαχείρισης του όξινου αερίου ενώ στη συνέχεια πραγματοποιείται διερεύνηση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των σχετικών όξινων μειγμάτων. Με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης PR (Peng and Robinson, 1978), και της τροποποίηση της J-PR (Jhaneri and Youngren, 1982) πραγματοποιείται πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και της πυκνότητας μειγμάτων που σχετίζονται άμεσα με το όξινο αέριο βασιζόμενοι σε μία εκτενή βιβλιογραφική επισκόπηση, η οποία διέθεσε και την ανάλογη βάση πειραματικών δεδομένων. Στο πλαίσιο αυτό αξιοποιήθηκαν θερμοδυναμικά λογισμικά όπως το WinProp (CMG), το VLEEOS και το EOSKIJ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΟΞΙΝΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Η διαχείριση του παραγόμενου και διαχωριζόμενου στην επιφάνεια όξινου αερίου από κοιτάσματα υδρογονανθράκων με υψηλή συγκέντρωση σε όξινες ενώσεις (διοξειδίο του άνθρακα ή/και υδροθείο) απασχολεί επί δεκαετίες την πετρελαϊκή βιομηχανία.

Η πάγια τεχνολογία που εφαρμόζεται είναι η γλύκανση του διαχωριζόμενου όξινου φυσικού αερίου και στη συνέχεια η μετατροπή του υδροθείου σε στοιχειακό θείο (Claus Sulfur Recovery - CSR). Τα τελευταία χρόνια, λόγω της πτωτικής πορείας που παρουσιάζει η αγορά του θείου και λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που διέπουν την εν λόγω τεχνική, αυτή τείνει να αντικατασταθεί σταδιακά από μεθοδολογίες εισπίεσης του όξινου αερίου είτε εντός του ίδιου του ταμιευτήρα, είτε σε παρακείμενους υπεδαφικούς σχηματισμούς ή υδροφόρους ορίζοντες. Με την εισπίεση του όξινου αερίου αποφεύγεται και η απελευθέρωση διοξειδίου του άνθρακα και οξειδίων του θείου στην ατμόσφαιρα, σε αντίθεση με τη μέθοδο CSR. Επίσης, οι νέες κυρώσεις που επιβάλλονται και αφορούν την απελευθέρωση των επιβλαβών αυτών στοιχείων, γίνονται ολοένα και περισσότερο πιο αυστηρές και απαιτητικές. Οι κυρώσεις αυτές, έχουν αντίκτυπο και στην οικονομικότητα της μεθόδου CSR, καθώς οι εταιρείες που χρησιμοποιούν τη μέθοδο αυτή, αναγκάζονται να αυξήσουν την πολυπλοκότητα και τα στάδια επεξεργασίας του όξινου αερίου, ώστε να ανταποκρίνονται στα όρια που θέτουν οι επιβαλλόμενοι κανονισμοί. Συνεπώς, η Εισπίεση Όξινου Αερίου τείνει να αποτελεί πλέον, την πιο οικονομική και φιλική προς το περιβάλλον τεχνική διαχείρισης των όξινων αερίων.

Η Εισπίεση Όξινου Αερίου (AGI) σε υπεδαφικούς σχηματισμούς, επιλέγεται ολοένα και περισσότερο για τη διαχείριση του παραγόμενου και διαχωριζόμενου στην επιφάνεια όξινου αερίου από ταμιευτήρες υδρογονανθράκων. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει ουσιαστικά τη συμπίεση του αερίου και έπειτα τη μεταφορά και εισπίεση του, συνήθως, σε μη παραγωγικό σχηματισμό. Πρόσφατα, ωστόσο, έχει μελετηθεί και έχει εφαρμοστεί σε ένα βαθμό η δυνατότητα εισπίεσης του όξινου αερίου υπό συνθήκες ανάμιξης (miscible flood scheme) με την πετρελαϊκή φάση ενός ταμιευτήρα για την Επαύξηση της Απόληψης Πετρελαίου, συνδράμοντας με τον τρόπο αυτό και στην αύξηση των εσόδων μιας

επιχείρησης από την πρόσθετη παραγωγή. Επίσης, εναλλακτική μεθοδολογία αποτελεί η εισπίεση του όξινου αερίου στο αέριο κάλυμμα (gas cap) ενός ταμιευτήρα προκειμένου να διατηρηθεί η πίεση του σε υψηλά επίπεδα, ικανά, να αυξήσουν τον παραγωγικό χρόνο ζωής του ταμιευτήρα. Βεβαίως, η εισπίεση του όξινου αερίου σε παρακείμενους πορώδεις σχηματισμούς ή υδροφόρους ορίζοντες, είναι μια διαδικασία που τυγχάνει εφαρμογής τις τελευταίες δεκαετίες διεθνώς. Ο κατάλληλος σχεδιασμός της μεθόδου της Εισπίεσης Όξινου Αερίου εντός του ταμιευτήρα για την επαύξηση της απόληψης πετρελαίου, προϋποθέτει την ενδελεχή μελέτη των φυσικών ιδιοτήτων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του όξινου αερίου μείγματος. Στη προσπάθεια αυτή, καθίσταται αναγκαία η αξιοποίηση, μελέτη και κατανόηση του συνόλου των διαθέσιμων πληροφοριών και δεδομένων που αφορούν τόσο στις επιμέρους όξινες ενώσεις όσο και στα μείγματα αυτών.

Στο παρόν Κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι CSR και AGI, με ιδιαίτερη έμφαση στις περιπτώσεις εφαρμογής της δεύτερης.

1.1 Τεχνικές διαχείρισης του Όξινου Αερίου

Όπως προαναφέρθηκε, οι επικρατέστερες τεχνικές διαχείρισης του όξινου αερίου σήμερα, είναι η εισπίεση του σε υπεδαφικούς σχηματισμούς, ή η σταδιακή επεξεργασία του στην επιφάνεια με τελική φάση την οξειδωση του υδροθείου και τη μετατροπή του σε στοιχειακό θείο (Claus Sulfur Recovery, CSR). Η τελευταία είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη διαδικασία, όμως, τείνει να αντικατασταθεί από την πρώτη αλλά και από άλλες πλέον σύγχρονες τεχνικές, λόγω της πτωτικής πορείας που παρουσιάζει η αγορά του θείου αλλά και λόγω των περιβαλλοντικών επιπτώσεων που τη χαρακτηρίζουν.

1.1.1 Μετατροπή υδροθείου σε στοιχειακό θείο (Claus Sulfur Recovery)

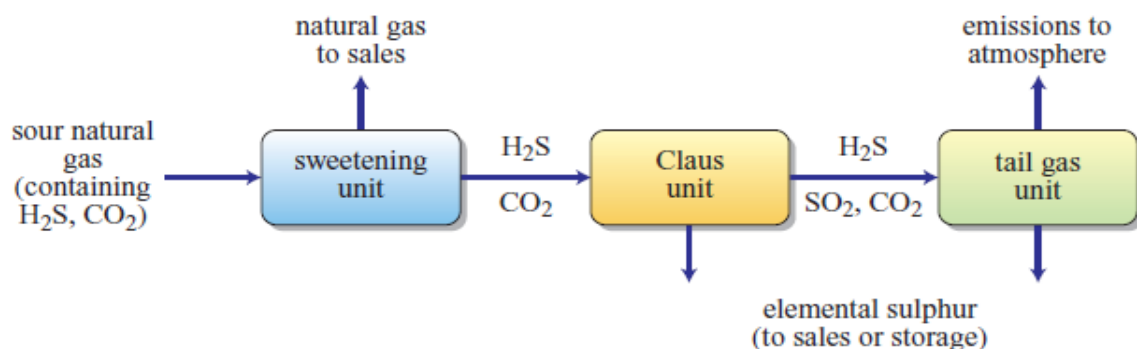
Η πιο ευρέως εφαρμοζομενη τεχνική διαχείρισης των όξινων αέριων μιγμάτων είναι η σταδιακή οξειδωση του υδρόθειου σε στοιχειακό θείο (Claus Sulfur Recovery). Η σταδιακή οξειδωση ωστόσο πραγματοποιείται κατόπιν ενός σταδίου γλύκανσης (sweetening) κατά το οποίο το H_2S απομακρύνεται από το όξινο αέριο ρεύμα. Η συγκεκριμένη τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε μείγματα με συγκέντρωση υδρόθειου από 15% έως 80%, για αυτό το λόγο συναντάται συνήθως σε εγκαταστάσεις εκμετάλλευσης κοιτασμάτων υδρογονανθράκων που το υδρόθειο αποτελεί σημαντικό ποσοστό στη σύστασή τους. Θεωρείται οικονομική όταν η παραγωγή στοιχειακού θείου είναι μεγαλύτερη των 10 ton/ημέρα. Η τεχνική αυτή στη σύλληψή της το 1883

πραγματοποιούνται σε δυο στάδια: α) θερμική οξείδωση του 1/3 του υδροθείου σε διοξείδιο του θείου με τη χρήση ενός φούρνου και β) καταλυτική αντίδραση του διοξειδίου του θείου με το εναπομένον υδροθείο (γνωστή ως αντίδραση Claus) για το σχηματισμό στοιχειακού θείου και νερού σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

1. $H_2S + 3/2 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$
2. $2 H_2S + 3 SO_2 \rightarrow (3/x) S_x + 2 H_2O$

Στην πραγματικότητα η τεχνική μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλαπλά στάδια ώστε να επιτευχθεί σημαντική ανάκτηση του στοιχειακού θείου. Επίσης, σημαντικό πλεονέκτημα της είναι η ανάκτηση θείου υψηλής ποιότητας. Η μέγιστη ανάκτηση μπορεί να φτάσει το 97-98% του συνολικού θείου. Προκειμένου να επιτευχθούν μεγαλύτεροι συντελεστές ανάκτησης σε στοιχειακό θείο αλλά και να ικανοποιηθούν οι περιβαλλοντικές απαιτήσεις σε εκπομπές διοξειδίου του θείου, συνήθως απαιτείται η εγκατάσταση και χρήση μιας ιδιαίτερα κοστοβόρας μονάδας επεξεργασίας απαερίων (Tail Gas Unit). Οι υπάρχουσες τεχνολογίες σήμερα μπορούν να επιτύχουν ανάκτηση σε επίπεδο 99,9% του συνολικού θείου. Παρόλα αυτά είναι καταγεγραμμένη η ανάγκη για αναζήτηση νέων λύσεων προκειμένου να μειωθούν τα κόστη ανάπτυξης των έργων ειδικά στην περίπτωση που υπάρχουν υψηλές ποσότητες υδροθείου ή υψηλές συγκεντρώσεις αυτού (Encyclopedia of hydrocarbons, 2007).

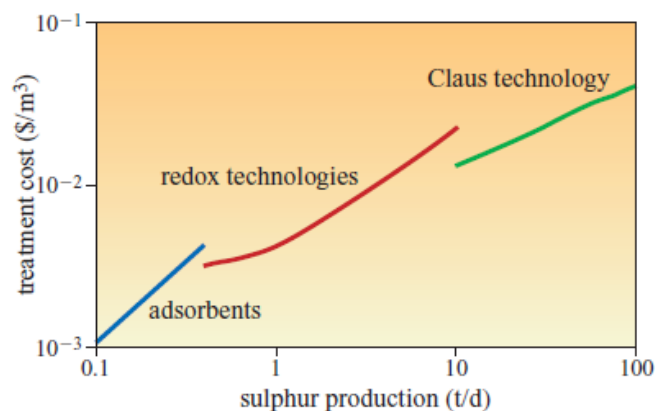
Η συμβατική αυτή τεχνική δίνεται ως διάγραμμα ροής στο Σχήμα 1.1:



Σχήμα 1.1- Διάγραμμα ροής της μετατροπής υδροθείου σε στοιχειακό θείο (Encyclopedia of hydrocarbons, 2007)

Σε κάθε περίπτωση, όσο αυξάνεται η ποσότητα του υδροθείου που πρέπει να απομακρυνθεί, αυξάνεται και το κόστος της τεχνολογίας που πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Αξίζει να αναφερθούν και οι περιπτώσεις όπου η παρουσία του H_2S κυμαίνεται σε

μικρότερες συγκεντρώσεις (ενδεικτικά αναφέρεται η περιεκτικότητα σε $H_2S < 15\%$ ή η παραγωγή θείου < 10 ton/ημέρα). Και σε αυτές τις περιπτώσεις απαιτείται αποθείωση των υδρογονανθράκων για την ικανοποίηση των απαιτούμενων προδιαγραφών και ιδανικά με ανακτήσεις της τάξης του 100% αλλά και η μετατροπή του σε μια λιγότερο επικίνδυνη μορφή (συνήθως στοιχειακό θείο). Η χρήση της μετατροπής Claus δεν είναι οικονομική και συνήθως υιοθετούνται διεργασίες οξειδοαναγωγής ή καταλυτικής οξείδωσης ή χρήση προσροφητικών μέσων (αναγεννώμενων ή μη), ή βακτηρίων. Κάποιες από αυτές έχουν αναπτυχθεί σχετικά πρόσφατα αποσκοπώντας στη βελτίωση της ανάκτησης του υδρόθειου και της ποιότητας του θείου σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους της οξειδοαναγωγής που χρησιμοποιούνταν από παλαιότερα στην πετρελαϊκή βιομηχανία, αλλά και λόγω του αυξανόμενου αριθμού πεδίων χαμηλού με μέσου φορτίου σε θείο (π.χ. στη Μέση Ανατολή) τα οποία αναζητούν νέες ασφαλείς και αξιόπιστες λύσεις αποθείωσης (Hauwert, 2014). Ενδεικτικά παρατίθεται το Σχήμα 1.2 όπου παρουσιάζεται το κόστος της αποθείωσης μιας μονάδας παραγωγής φυσικού αερίου σε σχέση με την παραγωγή θείου και τις εμπλεκόμενες διεργασίες όπου πιστοποιούνται όσα έχουν προαναφερθεί. Κάποιες από τις παραπάνω διεργασίες δύνανται να χρησιμοποιηθούν και σε υψηλότερη παραγωγή θείου (μέχρι 20ton/ημέρα) (Boschee, 2015).

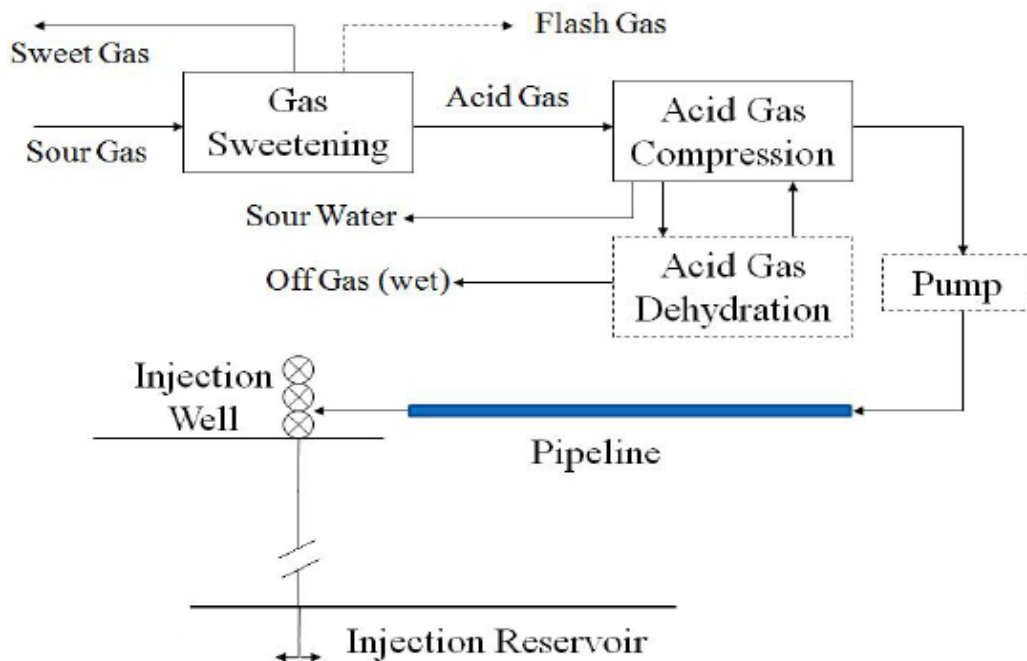


Σχήμα 1.2: Κόστος αποθείωσης για μία μονάδα παραγωγής φυσικού αερίου (δυναμικότητας 10^6 Sm^3/d) (Encyclopaedia of hydrocarbons, 2007)

1.1.2 Εισπίεση Όξινου Αερίου (Acid Gas Injection, AGI) σε υπεδαφικούς σχηματισμούς

Οι σημαντικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις που διέπουν τη συμβατική διαχείριση του όξινου αερίου και η φθίνουσα πορεία της αγοράς θείου, οδήγησαν σε έρευνα και ανάπτυξη

νέων τεχνολογιών διαχείρισης. Η πιο διαδεδομένη εξ αυτών, είναι η Εισπίεση Όξινου Αερίου σε υπεδαφικούς σχηματισμούς. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Σχήμα 1.3):



Σχήμα 1.3- Διάγραμμα Ροής της Εισπίεσης Όξινου Αερίου (Acid Gas Injection)

- Συμπίεση (Compression) του όξινου μείγματος σε κατάλληλη πίεση ώστε να εισπιαστεί στο ταμιευτήρα σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Η συμπίεση γίνεται σταδιακά και συνήθως απαιτούνται τέσσερα στάδια έως ότου το μείγμα αποκτήσει την επιθυμητή πίεση.
- Αφύγρανση (Dehydration) του μείγματος, εάν και εφόσον κρίνεται σκόπιμο ανάλογα τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, κατά το μεσοδιάστημα των σταδίων συμπίεσης.
- Μεταφορά του μείγματος από το εργοστάσιο επεξεργασίας του όξινου αερίου (Gas Plant) στη γεώτρηση εισπίεσης και εισπίεση αυτού στον επιλεγμένο ταμιευτήρα.

Η αναζήτηση ενός κατάλληλου υπεδαφικού σχηματισμού για τη διάθεση του όξινου αερίου είναι ίσως το πιο κρίσιμο τμήμα του όλου σχήματος. Ως βασικοί τύποι γεωλογικών σχηματισμών που θα μπορούσαν να μελετηθούν για ένα τέτοιο εγχείρημα είναι:

α) Υδροφόροι ή και εξαντλημένοι ταμιευτήρες υδρογονανθράκων (αφορά σε απόθεση του όξινου αερίου) ,

β) Ενεργοί ταμιευτήρες υδρογονανθράκων (αφορά σε χρήση και διάθεση του όξινου αερίου σε μερικώς εξαντλημένους ταμιευτήρες για την Επαύξηση της Απόληψης Πετρελαίου (υπό συνθήκες ανάμιξης) ή για τη διατήρηση της πίεσης του ταμιευτήρα (αφορά σε χρήση του όξινου αερίου στο υπερκείμενο κάλυμμα (gas cap) της πετρελαϊκής ζώνης), για την αύξηση της παραγωγικής ζωής του (υπό συνθήκες μη ανάμειξης)

1.1.2.1 Εισπίεση και απόθεση του όξινου αερίου σε υδροφόρους ή εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου.

Η συγκεκριμένη περίπτωση αφορά ουσιαστικά σε απόθεση του όξινου αερίου κατά την οποία οι υπεδαφικοί σχηματισμοί ουσιαστικά είναι πιθανοί υδροφόροι ή εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου.

- **Υδροφόροι**

Στους περισσότερους ταμιευτήρες υδρογονανθράκων σημειώνεται η ύπαρξη υποκείμενου ή γειτνιαζόντα υδροφόρου. Οι υδροφόροι αυτοί θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για εισπίεση και απόθεση όξινων αερίων, επειδή οι γεωτρήσεις εισπίεσης μπορούν να ορυχθούν κοντά στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας του όξινου αερίου (gas plant) εξομαλύνοντας τα θέματα ασφάλειας και κόστους που συνδέονται με τη δημιουργία ενός αγωγού μεταφοράς του. Οι πιο βαθείς υδροφόροι οι οποίοι είναι μεγαλύτερου μεγέθους και συνήθως έχουν μεγάλο ποσοστό διαλελυμένων αλάτων συνήθως καθίστανται ακατάλληλοι για οικιακή, γεωργική ή βιομηχανική χρήση. Ωστόσο σε σχέση με τη χρήση τους για τη διάθεση όξινου αερίου ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι η υψηλή απαιτούμενη πίεση εισπίεσης του αερίου στη κεφαλή της γεώτρησης, που αντανακλά σε μεγάλο κόστος συμπίεσης αυτού. Οι υδροφόροι ορίζοντες που βρίσκονται σε μικρότερα βάθη δεν ενδείκνυνται για εισπίεση όξινων αερίων λόγω της αξίας του φρέσκου νερού που διαθέτουν και ειδικά σε περιοχές που αντιμετωπίζουν πρόβλημα με το πόσιμο νερό (π.χ. Μέση Ανατολή). Η εισπίεση όξινων αερίων σε υδροφόρους ορίζοντες, ελλοχεύει το κίνδυνο μετανάστευσης του αερίου σε γειτονικούς διαπερατούς σχηματισμούς, υπόγεια ύδατα ή ακόμη και στην επιφάνεια μέσω ρηγμάτων ή ρωγματώσεων. Για αυτό απαιτείται η διερεύνηση του φαινομένου αυτού α) μέσω της χρήσης προγραμμάτων προσομοίωσης βάσει των οποίων εκτιμάται, μακροπρόθεσμα, ο όγκος του εισπνεζόμενου αερίου που ενδέχεται να μεταναστεύσει και β) μελέτη της ακεραιότητας (integrity) του υπερκείμενου σχηματισμού και των υπολοίπων πετρωμάτων με τους οποίους συνδέεται ο υδροφόρος, ώστε να διαπιστωθεί εάν υπάρχει κίνδυνος μετανάστευσης ή μη επιθυμητής

αλληλεπίδρασης με τα πετρώματα. Σε κάθε περίπτωση, ένα τέτοιο εγχείρημα απαιτεί αδειοδότηση από τις σχετικές κρατικές αρχές.

- **Εξαντλημένοι ταμιευτήρες υδρογονανθράκων**

Έναν εναλλακτικό χώρο για την εισπίεση και απόθεση όξινων αερίων, αποτελούν οι εξαντλημένοι ταμιευτήρες πετρελαίου και φυσικού αερίου. Οι ταμιευτήρες αυτοί χαρακτηρίζονται ιδιαίτερος ελκυστικοί, καθώς έχουν αποδείξει τη δυνατότητα παγίδευσης και εγκλεισμού υδρογονανθράκων και στην αρχική πίεση (ανακάλυψης) του ταμιευτήρα. Επίσης σημαντικό στοιχείο είναι η ύπαρξη γνώσης και δεδομένων τόσο για τον ταμιευτήρα όσο και για τη γύρω περιοχή τα οποία είναι διαθέσιμα από τα χρόνια μελέτης και εκμετάλλευσής του από κάποια πετρελαϊκή εταιρεία. Επιπρόσθετα, μέρος του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή του πετρελαίου ή /και του φυσικού αερίου, δύναται να αξιοποιηθεί για την εισπίεση του όξινου αερίου (π.χ. μετατροπή των γεωτρήσεων παραγωγής σε γεωτρήσεις εισπίεσης). Σημαντικό θέμα όμως για τη διάθεση του όξινου αερίου αποτελεί η διαθεσιμότητα ενός τέτοιου εξαντλημένου ταμιευτήρα κοντά στο χώρο παραγωγής του όξινου αερίου. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο ‘άνθισε’ στον Καναδά η διάθεση του όξινου αερίου με εισπίεση σε εξαντλημένους ταμιευτήρες. Η ύπαρξη ενός σημαντικού αριθμού τόσο εξαντλημένων όσο και χαμηλού βάθους ταμιευτήρων, αύξησε τις πιθανότητες να βρεθεί ένα τέτοιος ταμιευτήρας κοντά στο σημείο παραγωγής του όξινου αερίου.

Η επιλογή του κατάλληλου ταμιευτήρα (υδροφόρος ορίζοντας, εξαντλημένος ταμιευτήρας υδρογονανθράκων κλπ.) για την εισπίεση και την απόθεση μιγμάτων όξινων αερίων, συνοψίζεται στα παρακάτω κριτήρια:

- Το μέγεθος της ζώνης εισπίεσης του όξινου αερίου, που θα καθορίσει εάν είναι ικανή να αποθηκεύσει το σύνολο του παραγόμενου όγκου.
- Η ακεραιότητα των υπερκείμενων σχηματισμών, τα ρήγματα και οι ρωγματώσεις των γειτονικών σχηματισμών, που αφορούν στην ικανότητα τους να συγκρατήσουν και να απομονώσουν το όξινο αέριο.
- Η θερμοκρασία και η πίεση του ταμιευτήρα.
- Η γνώση του πλήρους και ακριβούς ιστορικού των γεωτρήσεων σε ένα μεγάλο εύρος απόστασης από το σημείο εισπίεσης του αερίου, ώστε να προσδιοριστούν τυχόν προβλήματα διαρροών και να προσδιοριστούν οι ζώνες που ενδέχεται να επηρεαστούν.

- Η επίδραση του όξινου αερίου στο πέτρωμα του ταμιευτήρα. Τα πετρώματα – στόχοι για τη διάθεση του όξινου αερίου είναι συνήθως ανθρακικά ή ψαμμίτες. Η εκτίμηση των αλληλεπιδράσεων του όξινου αερίου με αυτά είναι σημαντικό να προηγηθεί πριν την εκτέλεση οποιουδήποτε σχήματος εισπίεσης. (Kokal and Al-Utaibi, 2005)

1.1.2.2 Εισπίεση όξινου αερίου σε ενεργά κοιτάσματα πετρελαίου

Η εισπίεση όξινου αερίου σε ένα παραγωγικό ταμιευτήρα πετρελαίου μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει οικονομική βάση μόνο αν ο ταμιευτήρας αυτός θεωρείται ήδη όξινος και υπάρχουν διαθέσιμες εγκαταστάσεις για τη διαχείριση σημαντικών ποσοτήτων CO₂ και H₂S. Η εισπίεση του μπορεί να θεωρηθεί είτε ως μέθοδος επαύξησης απόληψης πετρελαίου ή ως μέθοδος διατήρησης της πίεσης του ταμιευτήρα. Οι δυνατότητες εφαρμογής αυτών των μεθόδων σε ένα ενεργό ταμιευτήρα θα πρέπει να εκτιμηθούν προσεκτικά και ειδικά σε ένα επίπεδο μελέτης σκοπιμότητας.

- **Εισπίεση του όξινου αερίου σε μερικώς εξαντλημένους ταμιευτήρες πετρελαίου για την επαύξηση της απόληψης πετρελαίου (υπό συνθήκες ανάμιξης).**

Οι μέθοδοι πρωτογενούς και δευτερογενούς παραγωγής πετρελαίου σε ταμιευτήρες υδρογονανθράκων μπορούν να οδηγήσουν σε απόληψη πετρελαίου έως 30-40% των αρχικών αποθεμάτων τους. Η πρωτογενής παραγωγή αξιοποιεί την εσωτερική ενέργεια του ταμιευτήρα χωρίς καμία εξωτερική παρέμβαση και λαμβάνει χώρα στην αρχή της παραγωγικής του ζωής. Κατά τη δευτερογενή παραγωγή προσδίδεται πρόσθετη ενέργεια στο σύστημα μέσω της εισπίεσης ρευστών στον ταμιευτήρα χωρίς να παρατηρείται φυσικοχημική αλληλεπίδραση μεταξύ εισπιεζόμενου ρευστού και ταμιευτήρα με κύριο στόχο τη διατήρηση της πίεσης του ταμιευτήρα και τη σάρωση του υπολειμματικού πετρελαίου προς τις παραγωγικές γεωτρήσεις.

Οι διεργασίες της Επαύξησης Απόληψης Πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery ή EOR) στοχεύουν στην παραγωγή της υπολειμματικής ποσότητας υδρογονανθράκων που έχει απομείνει παγιδευμένη στους πόρους του ταμιευτήρα μετά την ολοκλήρωση των πρώτων σταδίων παραγωγής. Αυτό το στάδιο περιλαμβάνει μεθόδους που αποσκοπούν στη βελτίωση των ρεολογικών ιδιοτήτων των υδρογονανθράκων ή στη μεταβολή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ρευστών του ταμιευτήρα ή και του πετρώματος του ταμιευτήρα (Stamataki and Avlonitis, 2004).

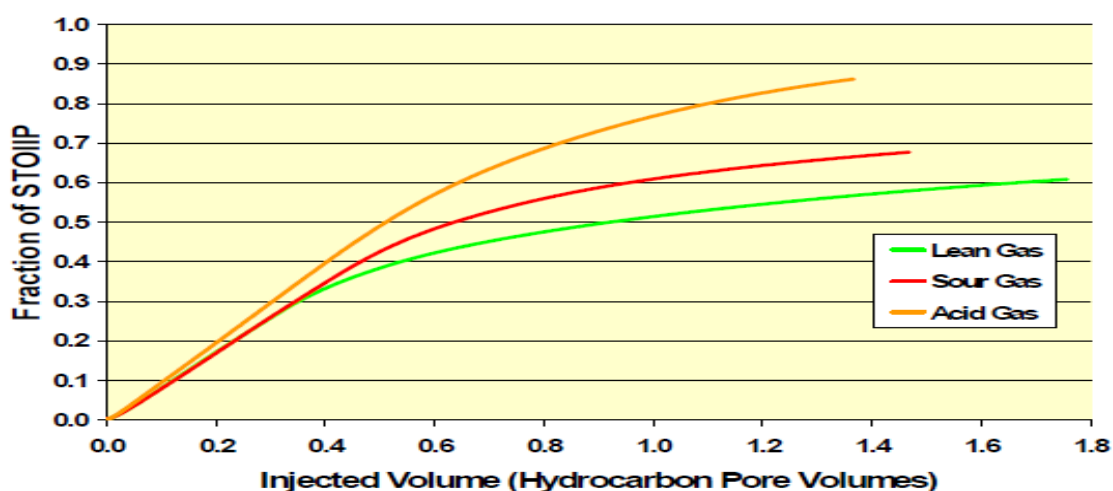
Έχει αποδειχτεί πως οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την επαύξηση της απόληψης του πετρελαίου (συμπεριλαμβανόμενης και της εισπίεσης όξινου αερίου), είναι ικανές να συμβάλουν σε πρόσθετη ανάκτηση της τάξης του 10-30%. Σε αυτή τη βάση εκτιμάται ότι η εφαρμογή της μεθόδου AGI σε μερικώς εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου, όπου ο συντελεστής απόληψης που έχει επιτευχθεί με τις πρωτογενείς και δευτερογενείς μεθόδους παραγωγής είναι σχετικά χαμηλός, τόσο περισσότερο ελκυστική και βιώσιμη είναι η εφαρμογή της για την επαύξηση της απόληψης του πετρελαίου (Lake, 1989).

Η εισπίεση όξινου αερίου αποτελεί μέθοδο επαύξησης απόληψης πετρελαίου και ειδικά όταν πραγματοποιείται σε συνθήκες πλήρους ανάμιξης (miscibility) μεταξύ του εισπιεζόμενου αερίου και των εμπεριεχόμενων στον ταμιευτήρα υδρογονανθράκων. Στους πετρελαϊκούς ταμιευτήρες ως αναμιξιμότητα ορίζεται η φυσική κατάσταση μεταξύ δύο ή περισσότερων ρευστών που τους επιτρέπεται να αναμιχθούν σε κάθε αναλογία χωρίς την ύπαρξη οποιασδήποτε διεπιφάνειας. Αν δημιουργούνται δύο φάσεις ρευστών, κατόπιν της προσθήκης μιας ποσότητας ρευστού σε άλλα ρευστά, τότε τα ρευστά θεωρούνται μη αναμιξιμα. Η αναμιξιμότητα αυτή είναι δυνατόν να επιτευχθεί είτε κατά την πρώτη επαφή τους (first contact miscibility) ή κατόπιν πολλαπλών επαφών (multi-contact miscibility). Σημαντική παράμετρος θεωρείται η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας (minimum miscibility pressure, MMP) η οποία ορίζεται ως η ελάχιστη πίεση κατά την οποία το εισπιεζόμενο αέριο και το πετρέλαιο μπορούν να αναμιχθούν και να δημιουργήσουν μία μόνο φάση. Πάνω από αυτή την ελάχιστη τιμή πίεσης οποιαδήποτε διεπιφανειακή τάση μεταξύ πετρελαίου και εισπιεζόμενου αερίου πρακτικά μηδενίζεται. Η παράμετρος αυτή αποτελεί βασικό κριτήριο επιλογής ενός ταμιευτήρα και της καταλληλότητας για εφαρμογή EOR με εισπίεση αερίου. Η ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας εξαρτάται από τη σύσταση του πετρελαϊκού μείγματος και τις συνθήκες του ταμιευτήρα. Σημαντική επίδραση σε αυτή έχουν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα, τα χαρακτηριστικά του πετρελαίου (ποσοστό πτητικών, ενδιάμεσων και βαρέων συστατικών) και η σύσταση του αερίου εισπίεσης. Η εισπίεση CO₂ ως μέθοδος επαύξησης απόληψης πετρελαίου είναι γνωστή από πολύ παλιά όταν προτάθηκε το 1950 με μία πατέντα που κατατέθηκε τότε (US2623596 A) από τους Whorton et.al, (1950) και η οποία έκτοτε έτυχε πολύ μεγάλης προσοχής και έρευνας σε εργαστηριακό επίπεδο, ενώ μετά το 1970 και σε επίπεδο πεδίου. Οι ιδιότητες του το καθιστούν ένα ιδιαίτερα ευνοϊκό μέσο για την επαύξηση της απόληψης πετρελαίου καθώς συντελεί σημαντικά στη διόγκωση του πετρελαίου, στη μείωση του ιξώδους του επιτυγχάνοντας μικρότερο κορεσμό σε υπολειμματικό πετρέλαιο. Η συνύπαρξη του H₂S

ως πρόσμιξη στο αέριο εισπίεσης με CO₂ έχει επίσης μελετηθεί ειδικά στο θέμα της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας. Ενδεικτικά αναφέρεται, βάσει των μελετών αυτών ότι η ύπαρξη N₂ (αζώτου) ή CH₄ (μεθανίου) ως προσμίξεις στο ρεύμα CO₂ επιφέρουν αύξηση της ελάχιστης πίεσης αναμιξιμότητας, ενώ την αντίθετη επίδραση προκαλεί η ύπαρξη H₂S ή/και κλασμάτων C₂-C₄. (Zhang et.al, 2004).

Η παρουσία H₂S στο εισπιεζόμενο αέριο επιδρά καταλυτικά στη βελτίωση του συντελεστή απόληψης πετρελαίου (oil recovery factor) καθώς όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση του στο μείγμα, αυξάνει το ιξώδες αλλά και τη πυκνότητα του αερίου ενώ παράλληλα το υδροθείο είναι εξαιρετικά διαλυτό σε υδρογονάνθρακες. Συνεπώς, η ανάμιξη μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλότερες πιέσεις μειώνοντας το λειτουργικό κόστος του έργου. (Davison et.al, 1999).

Η θετική επίδραση του υδροθείου στην επαύξηση απόληψης πετρελαίου φαίνεται και στο Σχήμα 1.4 (Van Vark et. al, 2004) που αποτελεί αποτέλεσμα προσομοίωσης (ταμιευτήρων) και καταδεικνύει ότι η εισπίεση όξινο μείγματος (75% H₂S, 25% CO₂) επιφέρει τους μεγαλύτερους συντελεστές απόληψης ως προς τα αρχικά αποθέματα πετρελαίου. Το όξινο φυσικό αέριο (60% CH₄, 30% H₂S, 10% CO₂) και το (σχεδόν) καθαρό μεθάνιο (CH₄>94%) παρουσιάζουν μικρότερη αποτελεσματικότητα, επιβεβαιώνοντας πως όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα του μείγματος σε υδροθείο, τόσο αποδοτικότερη γίνεται η απόληψη πετρελαίου. Σημειώνεται ότι η συγκεκριμένη προσομοίωση αφορά ανθρακικούς ταμιευτήρες χαμηλής διαπερατότητας.



Σχήμα 1.4- Μεταβολή του συντελεστή απόληψης των αρχικών επί τόπου αποθεμάτων πετρελαίου ως προς τον όγκο του εισπιεζόμενου αερίου (Van Vark et. al, 2004)

Εκτός από τις προσομοιώσεις, υπάρχουν στοιχεία που αντιστοιχούν σε πραγματικές εφαρμογές της εισπίεσης όξινων αερίων μειγμάτων για την επαύξηση της απόληψης πετρελαίου. Συγκεκριμένα, στο πεδίο Zama (Αλμπέρτα, Καναδάς), σύμφωνα με τα στοιχεία που παρουσιάζουν οι Davison et.al, (1999), οι εκτιμώμενοι συντελεστές απόληψης πετρελαίου που προκύπτουν από την Εισπίεση Όξινου Αερίου σε ταμιευτήρες του πεδίου, φτάνουν έως και το 41% (Pool: Keg River “JJJ”). Η μέθοδος αυτή, μέχρι σήμερα, βρίσκει εφαρμογή κυρίως για μείγματα όξινων αερίων με υψηλή συγκέντρωση σε διοξείδιο του άνθρακα, όμως, τα πορίσματα των προσομοιώσεων καθώς και η πρόσφατη εμπειρία από την επανεισπίεση όξινων αερίων (με υψηλή συγκέντρωση σε H₂S) στην Αλμπέρτα του Καναδά, καταδεικνύουν την αποτελεσματικότητα που χαρακτηρίζει την εισπίεση όξινου αερίου με υψηλή συγκέντρωση σε υδρόθειο.

- **Εισπίεση του όξινου αερίου σε ενεργούς ταμιευτήρες πετρελαίου για τη διατήρηση της πίεσης του ταμιευτήρα**

Η πρωτογενής παραγωγή πετρελαίου βασίζεται πρακτικά στη φυσική ενέργεια του συστήματος, αποτέλεσμα της συμπίεσης και συνακόλουθα της υπερπίεσης ταμιευτήρα. Η εφαρμογή τεχνικών που μπορούν να διατηρούν τη πίεση αυτή σε ικανοποιητικά επίπεδα ώστε να είναι εφικτή η παραγωγή σε μεγαλύτερο βάθος χρόνου είναι σημαντική. Συνήθως πραγματοποιείται εισπίεση αερίου (μείγμα ελαφρών υδρογονανθράκων) στο υπερκείμενο αέριο κάλυμμα του ταμιευτήρα και ως μέθοδος συγκαταλέγεται στις δευτερογενείς μεθόδους παραγωγής πετρελαίου.

Το αέριο κάλυμμα δρα ως μηχανισμός παραγωγής καθώς, κατά την παραγωγή πετρελαίου, εκτονώνεται και συμβάλλει στην ώθηση του πετρελαίου προς τις παραγωγικές γεωτρήσεις. Το όξινο αέριο, ως ρευστό εισπίεσης στο αέριο κάλυμμα του ταμιευτήρα, συνιστά μια έντονα εξελισσόμενη στην εφαρμογή της τεχνική και επιλογή τόσο για τη διατήρηση της πίεσης του ταμιευτήρα και την επέκταση του παραγωγικού χρόνου ζωής του, όσο και για τη περιβαλλοντική διαχείριση του παραγόμενου όξινου αερίου. Προκειμένου ωστόσο το όξινο αέριο να λειτουργήσει κατά αυτόν τον τρόπο συνίσταται η πίεση εισπίεσης του στο αέριο κάλυμμα του ταμιευτήρα να είναι χαμηλότερη από την ελάχιστη πίεση αναμιξιμότητας μεταξύ του όξινου αερίου και του πετρελαίου για να αποτραπεί αναμιξιμότητα των δυο ρευστών.

Ένα ενδιαφέρον παράδειγμα εφαρμογής της μεθόδου αποτελεί το πετρελαϊκό πεδίο στο νότιο Ομάν στη Μέση Ανατολή, όπου η παραγωγή γίνεται από ταμιευτήρα πετρελαίου που

εμπεριέχει ενώσεις H_2S και CO_2 (Haynes et.al, 2008). Αρχικά, η παραγωγή γινόταν πρωτογενώς και οι βασικοί μηχανισμοί ήταν η εκτόνωση του υπερκείμενου αερίου καλύμματος και του διαλυμένου στο πετρέλαιο αερίου. Έτσι, παρήχθη περίπου το 6% των αρχικών επί τόπου αποθεμάτων πετρελαίου και η πίεση του ταμιευτήρα μειώθηκε από τα 531 στα 420 bar. Έπειτα, πραγματοποιήθηκε εισπίεση όξινου αερίου μείγματος (1,93% H_2S , 4,05% CO_2) σε πρώτη φάση και όξινου αερίου μείγματος (3,07% H_2S , 10,72% CO_2) σε δεύτερη φάση, με παρατηρούμενη απόληψη 10,4% και 13% αντίστοιχα. Το υπόλοιπο μέρος του εισπιεζόμενου ρευστού καταλαμβάνεται από ελαφρείς υδρογονάνθρακες. Η πίεση του ταμιευτήρα αυξήθηκε και σταθεροποιήθηκε στα 432 bar. Με την εισπίεση του όξινου φυσικού αερίου ο συντελεστής απόληξης ανήλθε στο 23,4% αποδεικνύοντας την αποτελεσματικότητα της μεθόδου. Στον Πίνακα 1.1 (Haynes et.al, 2008) καταγράφονται οι συντελεστές απόληξης των επί τόπου αρχικών αποθεμάτων πετρελαίου για κάθε στάδιο παραγωγής που είχε πραγματοποιηθεί.

Πίνακας 1.1- Μεταβολή του συντελεστή απόληξης στο πετρελαϊκό πεδίο του Νοτίου Ομάν (Haynes et.al, 2008)

| Date | Recovery Mechanism | % RF of OOIP |
|------|---|--------------|
| 1986 | Initial production | 2.8 |
| 1992 | Primary Depletion | 3.4 |
| 2000 | Acid gas injection | 10.4 |
| 2004 | Higher concentration Acid Gas Injection | 13.0 |
| 2008 | Current | 15.0 |

Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται συνοπτικά κάποια στοιχεία που συνδέονται με την επιλογή της βέλτιστης μεθόδου διαχείρισης των όξινων αερίων, βάσει της παραπάνω ανάλυσης. Η επιλογή του βέλτιστου τρόπου διαχείρισης του παραγόμενου όξινου αερίου έχει διαφορετικό περιβαλλοντικό και οικονομικό αντίκτυπο για κάθε μέθοδο.

Πίνακας 1.2- Πεδία εφαρμογής και οφέλη των τεχνικών διαχείρισης του όξινου αερίου

| Μέθοδος | Κόστος | Ρύποι | Εφαρμογή | Οφέλη |
|---|------------|--------------------------------------|---|---|
| Μετατροπή σε στοιχειακό θείο | Πολύ υψηλό | SO ₂ ,CO ₂ κλπ | >20% H ₂ S, πεδία υψηλής δυναμικότητας(tones of sulfur) | παραγωγή υψηλής ποιότητας στοιχειακού θείου |
| Εισπίεση σε βαθείς σχηματισμούς | υψηλό | - | Μεγαλύτερο εύρος συγκεντρώσεων(H ₂ S), πεδία χαμηλής έως μεσαίας δυναμικότητας | ασφαλής διάθεση |
| Εισπίεση σε μερικώς εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου | '' | - | '' | επαύξηση της απόληξης του πετρελαίου |
| Εισπίεση στο αέριο κάλυμμα ενός ταμιευτήρα | '' | - | '' | αύξηση χρόνου ζωής του ταμιευτήρα |

1.2 Βασικές έννοιες για τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του όξινου αερίου

Η διαχείριση του όξινου αερίου ιδιαίτερα κατά τη περίπτωση όπου αποφασίζεται ότι αυτό πρέπει να εισπνεστεί σε κάποιο ταμιευτήρα, προϋποθέτει την ενδελεχή μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του μείγματος καθώς και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του. Για τη μελέτη, πρέπει να είναι γνωστή η ακριβής σύσταση του μείγματος στα επιμέρους συστατικά του (υδροθείο, διοξείδιο του άνθρακα, ελαφρά αλκάνια) καθώς η συγκέντρωσή τους επηρεάζει καθοριστικά τις θερμοδυναμικές του ιδιότητες.

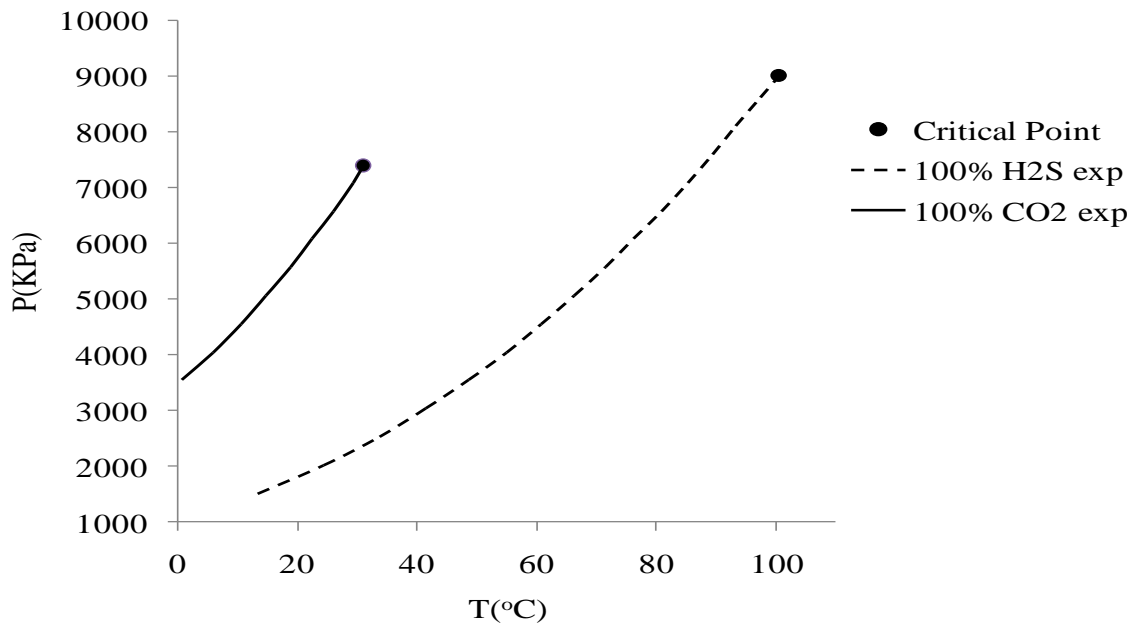
Τα βασικά θέματα που πρέπει να εξετάζονται σε ότι αφορά τα μείγματα αυτά είναι :

- Η ισορροπία υγρής και ατμάδους φάσης στο μείγμα
- Η πυκνότητα του μείγματος σε όλες τις πιθανές καταστάσεις
- Η περιεκτικότητα του μείγματος σε νερό στο σημείο κορεσμού
- Οι συνθήκες σχηματισμού υδριτών
- Η θερμοχωρητικότητα του μείγματος σε ένα μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας δόθηκε βαρύτητα στη μελέτη και πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων (κυρίως της πυκνότητας) των όξινων αέριων μειγμάτων. Η κατανόηση όμως της συμπεριφοράς των μειγμάτων όξινου αερίου προϋποθέτει σε πρώτη φάση την κατανόηση της συμπεριφοράς και των βασικών καθαρών συστατικών του (H_2S και CO_2). Αν και η εργασία αυτή δεν πραγματεύεται τις σχετικές καθαρές ενώσεις, αναφέρονται, ενδεικτικά, κάποιες βασικές έννοιες, οι οποίες συνδράμουν στην καλύτερη παρακολούθηση των θεμάτων που ακολουθούν.

Στο Σχήμα 1.3 απεικονίζεται η συμπεριφορά των καθαρών ενώσεων του H_2S και του CO_2 . Οι καμπύλες αναπαριστούν τις τάσεις ατμών και τα σημεία αναπαριστούν το κρίσιμο σημείο κάθε ένωσης. Παρατηρείται ότι οι τάσεις ατμών του διοξειδίου του άνθρακα είναι υψηλότερες, καθιστώντας το περισσότερο πτητικό από το υδροθείο. Επίσης, σημειώνεται ότι η κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία του CO_2 έχουν χαμηλότερη τιμή ($T_C=31,1^\circ C$ και $P_C=7,4MPa$) από τις αντίστοιχες κρίσιμες τιμές του υδροθείου ($T_C=100,4^\circ C$ και $P_C=9MPa$).

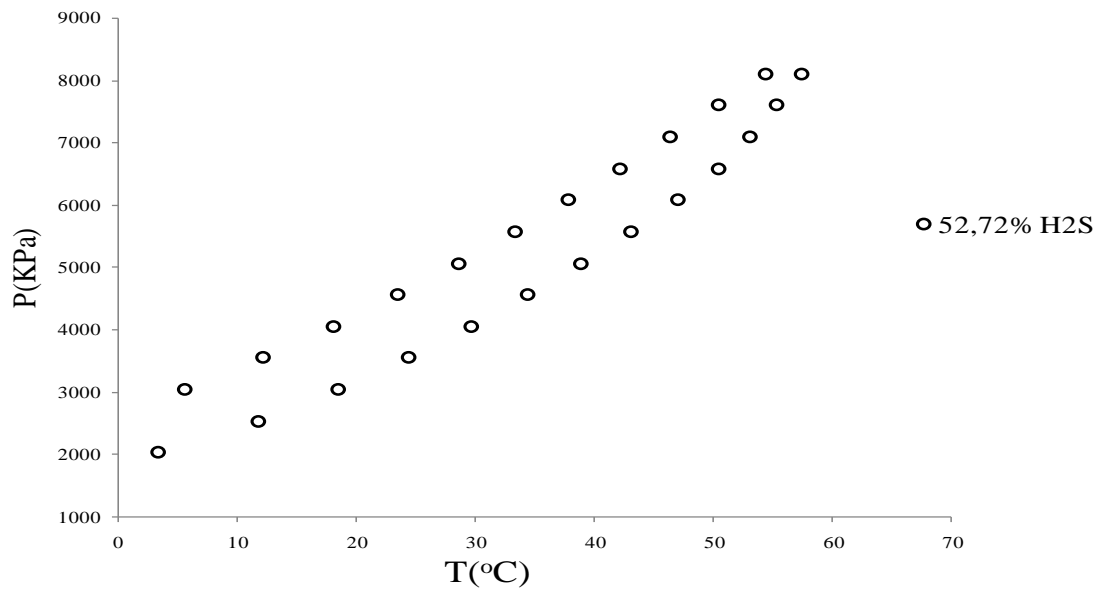
Σημειώνεται ότι ως κρίσιμο σημείο (critical point) ορίζεται εκείνη η πίεση (P_C) και η θερμοκρασία (T_C), όπου οι ιδιότητες του υγρού και του ατμού (γραμμομοριακοί όγκοι, ενθαλπίες κ.λπ.) ταυτίζονται. Η κρίσιμη θερμοκρασία είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία ένα καθαρό ρευστό δεν μπορεί να υπάρξει ως υγρό. Η συνθήκη αυτή δεν ισχύει απαραίτητα και για μείγματα ενώσεων. Όταν η θερμοκρασία και η πίεση μιας καθαρής ένωσης υπερβαίνουν τις αντίστοιχες κρίσιμες τιμές τους, τότε η ένωση βρίσκεται στην υπερκρίσιμη κατάσταση (supercritical state).



Σχήμα 1.5- Διάγραμμα P-T των καθαρών ενώσεων του υδροθείου (H_2S) και του διοξειδίου του άνθρακα (CO_2)

Αναφορικά με το δυαδικό μείγμα H_2S-CO_2 στο Σχήμα 1.6 παρουσιάζεται το P-T διάγραμμα για μείγμα 52,72% H_2S -47,28% CO_2 (Bierlein and Kay, 1953). Η περιοχή μεταξύ των σημείων φυσαλίδας - bubble points (άνω σημεία) και των σημείων δρόσου - dew points (κάτω σημεία), είναι η περιοχή στην οποία η υγρή και η ατμώδης φάση βρίσκονται σε ισορροπία.

Σημειώνεται ότι στην ισορροπία φάσεων ατμού-υγρού, η ατμώδης φάση βρίσκεται στο σημείο δρόσου (dew point) και η υγρή φάση βρίσκεται στο σημείο φυσαλίδας (bubble point). Σημείο δρόσου είναι το σημείο στο οποίο σχηματίζεται η πρώτη σταγόνα υγρού σε ένα σύστημα (καθαρή ένωση ή μείγμα καθαρών ενώσεων), που βρίσκεται αρχικά στην αέρια κατάσταση. Ενώ, ως σημείο φυσαλίδας, ορίζεται το σημείο στο οποίο σχηματίζεται η πρώτη φυσαλίδα αερίου σε ένα σύστημα (καθαρή ένωση ή μείγμα καθαρών ενώσεων), που βρίσκεται αρχικά στην υγρή κατάσταση.



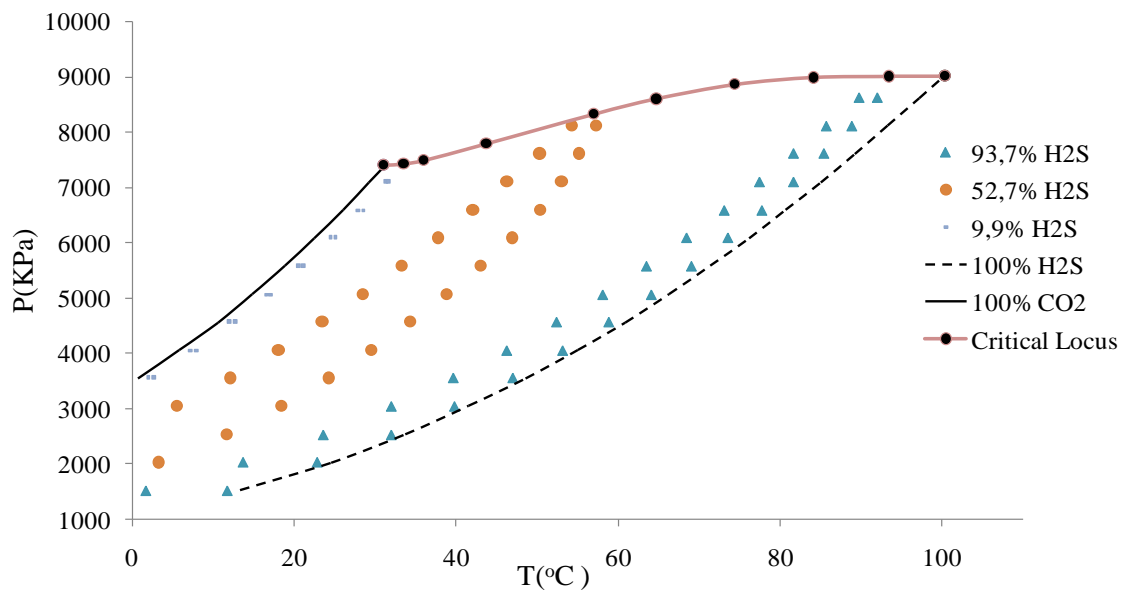
Σχήμα 1.6- Διάγραμμα P-T του συστήματος H_2S-CO_2 , για σύσταση 52,72% H_2S

Άνω των σημείων φυσαλίδας, το μείγμα βρίσκεται σε υγρή κατάσταση ενώ κάτω των σημείων δρόσου, το μείγμα βρίσκεται στην αέρια κατάσταση. Για παράδειγμα, ένα μείγμα H_2S-CO_2 με περιεκτικότητα 52,72% σε H_2S , σε πίεση $P=6000$ KPa και θερμοκρασία $T=20$ °C, είναι σε υγρή κατάσταση.

Στο σημείο αυτό, αναφέρεται ότι οι κρίσιμες ιδιότητες για ένα μείγμα, φέρουν την ονομασία «ψευδοκρίσιμες». Εδώ πρέπει να σημειωθεί, ότι σε ότι αφορά τα μείγματα, η αεριοποίηση δεν επέρχεται όταν η θερμοκρασία υπερβεί την αντίστοιχη ψευδοκρίσιμη τιμή της για ένα μείγμα. Η θερμοκρασία πάνω από την οποία δεν μπορούν να συνυπάρχουν δυο φάσεις, για ένα μείγμα, ονομάζεται *cricondetherm*, ενώ η πίεση πάνω από την οποία δεν μπορούν να συνυπάρχουν δυο φάσεις ονομάζεται *cricondenbar* (Stamataki and Avlonitis, 2004). Στην περίπτωση, όμως, του μελετώμενου μείγματος, οι ψευδοκρίσιμες τιμές θερμοκρασίας και πίεσης είναι πάρα πολύ κοντά στην *cricondetherm* και *cricondenbar*, αντίστοιχα, σύμφωνα με τις πειραματικές μετρήσεις των Bierlein and Kay (1953). Επομένως, στο πλαίσιο της εργασίας, θεωρείται ότι σε ένα μείγμα H_2S-CO_2 , όταν η θερμοκρασία υπερβεί την αντίστοιχη ψευδοκρίσιμη τιμή της, αυτό παύει να υφίσταται ως υγρό.

Στο Σχήμα 1.7, παρουσιάζονται τα Διαγράμματα Πίεσης-Θερμοκρασίας (P-T) δυαδικών συστημάτων H_2S-CO_2 που καλύπτουν όλο το εύρος των ενδεχόμενων συστάσεων, συμπεριλαμβανομένων και των καθαρών ενώσεων, καθώς επίσης απεικονίζεται και η

γραμμή σύνδεσης των τιμών των ψευδοκρίσιμων σημείων (critical locus) όλων των επιμέρους μειγμάτων των Bierlein and Kay (1953).



Σχήμα 1.7- Διάγραμμα P-T του συστήματος H_2S-CO_2 , για συστάσεις από 0% ως 100% H_2S

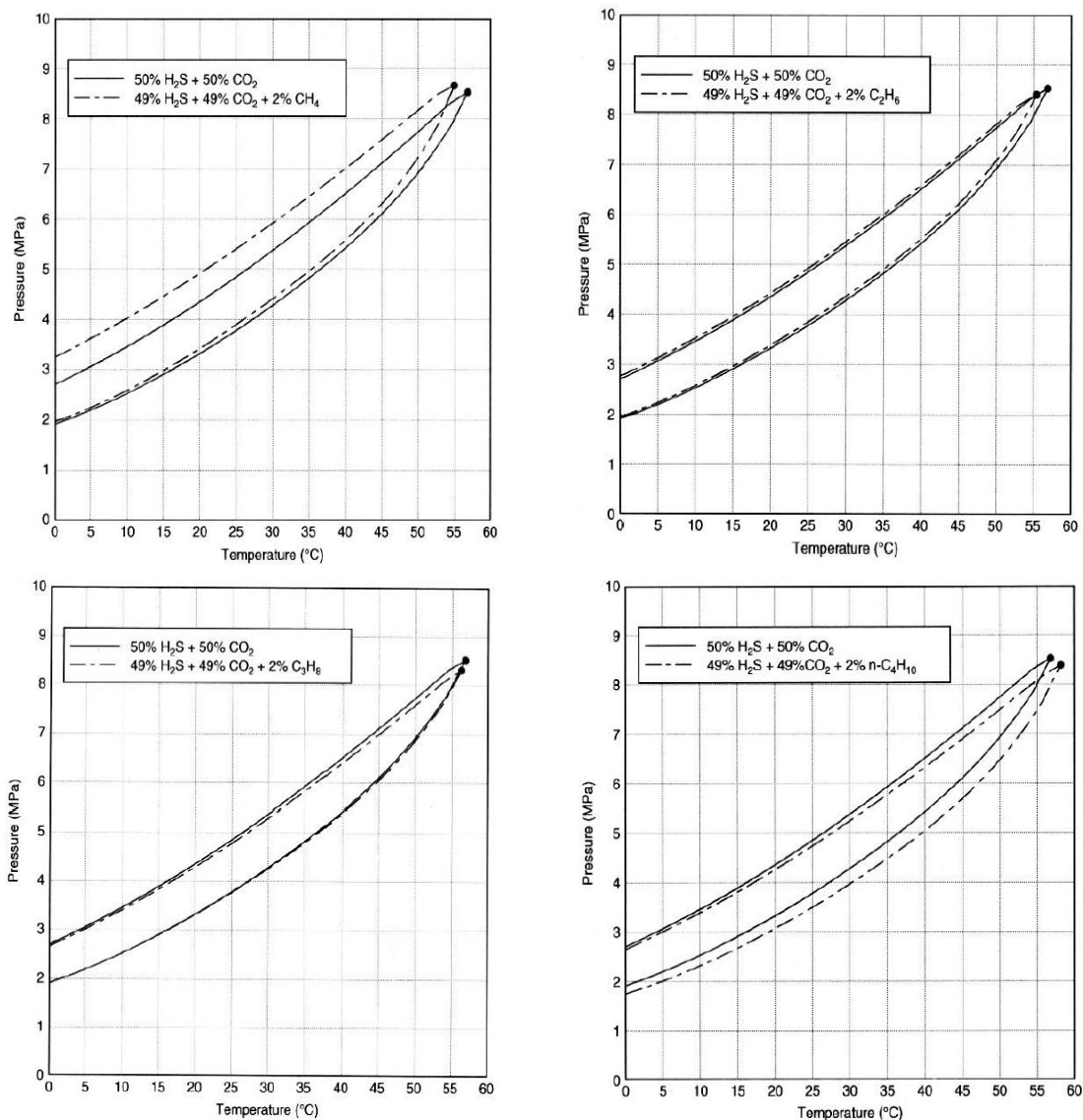
Σύμφωνα με το Σχήμα 1.7, διαπιστώνονται τα εξής:

- Η γραμμή των ψευδοκρίσιμων τιμών (critical locus) είναι συνεχής από το κρίσιμο σημείο της καθαρής ένωσης CO_2 ως το κρίσιμο σημείο της καθαρής ένωσης του H_2S . Η εικόνα αυτή προκαλεί ενδιαφέρον, λαμβάνοντας υπόψη τη διαφορετική μοριακή φύση των δυο ενώσεων.
- Οι ψευδοκρίσιμες τιμές της πίεσης και της θερμοκρασίας του συστήματος, αυξάνονται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε υδρόθειο.
- Η διφασική περιοχή στο μείγμα με υψηλή συγκέντρωση σε υδρόθειο (93,7%) είναι αισθητά μεγαλύτερη από τη διφασική περιοχή στο μείγμα με χαμηλή συγκέντρωση σε υδρόθειο (9,9%).
- Εντός του επιπέδου που ορίζεται από τις καμπύλες 100% CO_2 , 100% H_2S και τη γραμμή των ψευδοκρίσιμων τιμών, υπάρχει το ενδεχόμενο σχηματισμού δυο φάσεων για ένα μείγμα, ανάλογα, φυσικά, με τη σύσταση του. Σε περιοχές που εκτείνονται πέρα από το επίπεδο αυτό, οποιοδήποτε μείγμα των συστατικών H_2S και CO_2 , βρίσκεται σε μονοφασική κατάσταση.

Όπως προαναφέρθηκε, το όξινο αέριο δύναται να εμπεριέχει και ελαφρείς υδρογονάνθρακες (αλκάνια) με κύρια ένωση αυτή του μεθανίου (CH_4). Σύμφωνα με τον Caroll (2010), η

περικεικτικότητα σε αλκάνια μπορεί να ανέρχεται έως και στο 10% της σύστασης του μείγματος, αναλόγως, φυσικά και με τη διεργασία γλύκανσης που λαμβάνει χώρα.

Στο Σχήμα 1.8, παρουσιάζονται τα Διαγράμματα Πίεσης-Θερμοκρασίας (P-T) για κάποια τριαδικά συστήματα H₂S-CO₂-Αλκάνια (C₁ ως C₄) με μαύρη διακεκομμένη γραμμή και για δυαδικά συστήματα H₂S-CO₂ με μαύρη συμπαγή γραμμή, όπως έχουν αυτά έχουν μελετηθεί από τον Carroll (2010). Οι συστάσεις που καλύπτονται είναι 50%-50% H₂S-CO₂ καθώς και συστάσεις 49%-49% H₂S-CO₂ μαζί με μια πολύ μικρή (2%) συμμετοχή ελαφρών αλκανίων από C₁ ως C₄.



Σχήμα 1.8- Διαγράμματα P-T δυαδικών και τριαδικών συστημάτων H₂S-CO₂ και H₂S-CO₂ - αλκάνια (Carroll, 2010)

Με βάση τα διαγράμματα του Σχήματος 1.8, παρατηρούνται τα εξής:

- Η παρουσία μεθανίου, λόγω της μεγαλύτερης πτητικότητας του, οδηγεί σε αύξηση της πίεσης φυσαλίδας Αυτό συμβαίνει διότι απαιτούνται μεγαλύτερες πιέσεις για να υγροποιηθεί το μεθάνιο.
- Η παρουσία του αιθανίου (C_2H_6) ή του προπανίου (C_3H_8) δε μεταβάλλουν σημαντικά την ισορροπία φάσεων.
- Η παρουσία του βουτανίου ($n-C_4H_{10}$) οδηγεί σε σημαντική μείωση της πίεσης δρόσου (Caroll, 2010).

Αναφορικά με την πυκνότητα του όξινου αερίου πρέπει να επισημανθεί ότι δεν υπάρχει επαρκής όγκος πειραματικών δεδομένων που να καλύπτουν όλο των εύρος των συνθηκών (πιέσεων, θερμοκρασιών και συστάσεων). Για το λόγο αυτό, οι εταιρείες που αποφασίζουν να εφαρμόσουν τη μέθοδο AGI για τη διαχείριση του όξινου αερίου, καταφεύγουν στη χρήση των καταστατικών εξισώσεων με όλες τις εγγενείς αδυναμίες τους στην πρόρρηση των υγρών όγκων όπως αναλυτικά αναφέρεται στο Κεφάλαιο 2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΕΡΓΑΛΕΙΑ

Η πετρελαϊκή και η χημική βιομηχανία, προκειμένου να σχεδιάσουν μια διεργασία, (π.χ. διαχωρισμό ενώσεων σε ένα μείγμα, εισπίεση αερίων σε έναν πετρελαϊκό ταμιευτήρα, παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, μεταφορά διοξειδίου του άνθρακα κ.λπ.), δεν μπορούν να βασιστούν αποκλειστικά σε πειραματικά δεδομένα που περιγράφουν τη συμπεριφορά των ρευστών τα οποία επεξεργάζονται. Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, σπάνια καλύπτουν όλο το εύρος συνθηκών (πίεσης, θερμοκρασίας, συστάσεων κ.α) για τα μείγματα που διαχειρίζονται. Επίσης, ιδιαίτερα η πετρελαϊκή βιομηχανία, καλείται συχνά να διαχειριστεί πολυσυστατικά μείγματα, για τα οποία η διεξαγωγή σχετικών πειραματικών μετρήσεων (π.χ. Ισορροπίας Φάσεων) είναι σχεδόν ανέφικτη. Για το λόγο αυτό, εδώ και πολλές δεκαετίες, η βιομηχανία έχει στραφεί στη χρήση καταστατικών εξισώσεων (Κ.Ε.), οι οποίες περιγράφουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των ρευστών.

Έχουν αναπτυχθεί πολλές διαφορετικές καταστατικές εξισώσεις. Η πετρελαϊκή βιομηχανία χρησιμοποιεί κατά κύριο λόγο τις εξισώσεις PR και SRK, λόγω της απλότητας και της ακρίβειας που τις χαρακτηρίζουν, ιδιαίτερα στην πρόρρηση φυσικών και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών. Η εφαρμογή τους, βέβαια, δεν περιορίζεται μόνο σε αυτά, αλλά και ένα ευρύ φάσμα διαφορετικής μορφής χημικών ενώσεων και μειγμάτων. Βέβαια, οι Κ.Ε. δεν είναι εξίσου ακριβείς σε όλα τα θερμοδυναμικά συστήματα που εφαρμόζονται και σε όλες τις ιδιότητες των ρευστών που περιγράφουν. Μια γνωστή αδυναμία τους, είναι η πρόρρηση των ιδιοτήτων που συνδέονται με την υγρή φάση αυτών. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί τροποποιήσεις των αναφερόμενων Κ.Ε. με σκοπό τη βελτίωση της πρόρρησης των ιδιοτήτων της υγρής φάσης.

Η αξιολόγηση της ακρίβειας της πρόρρησης μιας καταστατικής εξίσωσης, προϋποθέτει τη σύγκριση των υπολογιζόμενων τιμών που δίδει, με τις πειραματικές τιμές που είναι διαθέσιμες. Η αξιολόγηση αυτή μπορεί να γίνει ποιοτικά π.χ. μέσω των Διαγραμμάτων Φάσεων (Κεφάλαιο 1), όμως, ο πιο ακριβής και μαθηματικός τρόπος αξιολόγησης είναι ο προσδιορισμός των σφαλμάτων (σχετικών και απόλυτων) μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών.

Στο Κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζεται αναλυτικά η καταστατική εξίσωση PR και η τροποποίηση αυτής J-PR. Στη συνέχεια ορίζονται τα σφάλματα τα οποία χρησιμοποιούνται στη μελέτη που παρουσιάζεται στα επόμενα Κεφάλαια, για την αξιολόγηση της πρόρρησης. Τέλος, γίνεται αναφορά στα θερμοδυναμικά υπολογιστικά εργαλεία τα οποία έχουν ως βάση τις Κ.Ε. και χρησιμοποιήθηκαν για τους υπολογισμούς που έλαβαν χώρα στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

2.1 Καταστατικές εξισώσεις

Μια καταστατική εξίσωση αποτελεί θερμοδυναμική σχέση, η οποία περιγράφει την κατάσταση των ρευστών σε συνάρτηση των θερμοδυναμικών μεταβλητών. Μέσω της καταστατικής εξίσωσης υπολογίζεται ο συντελεστής απόκλισης (Z). Ο συντελεστής απόκλισης αποτελεί συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης, είναι αδιάστατη παράμετρος και εκφράζει το μέτρο της απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου από την ιδανική κατάσταση, όπου ο συντελεστής αυτός είναι μονάδα. Ο συντελεστής απόκλισης σχετίζεται με τον προσδιορισμό του όγκου του ρευστού και κατά συνέπεια με την πυκνότητα του, ενώ αποτελεί ένα εξαιρετικά κρίσιμο μέγεθος τόσο για τη διαχείριση των κοιτασμάτων και την παραγωγή υδρογονανθράκων, όσο και για τη μεταφορά και την αποθήκευση του φυσικού αερίου.

Οι καταστατικές εξισώσεις αποτελούν θερμοδυναμικές σχέσεις οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση της ύλης σε δεδομένες συνθήκες, επομένως είναι χρήσιμες για την περιγραφή των ιδιοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών. Για μια συγκεκριμένη ποσότητα της ουσίας που περιέχεται σε ένα σύστημα, η πίεση, ο όγκος, και η θερμοκρασία συνδέονται με μια σχέση με τη γενική μορφή $f(p,V,T)=0$. Για την περίπτωση των πετρελαϊκών μειγμάτων, η καταστατική εξίσωση αποτελεί τη σχέση που συνδέει τον γραμμομοριακό όγκο ενός ρευστού με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Από τις πιο διαδεδομένες καταστατικές εξισώσεις αποτελούν οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις βασιζόμενες στην εξίσωση του Van Der Waals (1873) ο οποίος προσπάθησε να εξαλείψει τις υποθέσεις που ακολουθούσαν την εξίσωση των ιδανικών αερίων και να αναπαραστήσει τη συνύπαρξη της ατμώδους και της υγρής φάσης. Αποκαλούνται δε κυβικές καθώς αποτελούν πολυώνυμα τρίτου βαθμού ως προς το συντελεστή συμπίεστότητας ή προς τον όγκο. Αυτές μπορούν να εκφράζουν την επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων είτε ελκτικών είτε απωστικών, η οποία παίζει σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της ογκομετρικής συμπεριφοράς ενός ρευστού. Οι ελκτικές και οι

απωστικές δυνάμεις συνεισφέρουν με διαφορετικό τρόπο και το οποίο έχει αποτυπωθεί με τη γενική μορφή που φέρουν $P = P_{\text{απωστικών}} - P_{\text{ελκτικών}}$. Έχουν συνήθως δύο ή τρεις παραμέτρους a , b , c , από τις οποίες η a εξαρτάται από την ελκτική δύναμη μεταξύ των μορίων, η b εξαρτάται από την απωστική δύναμη μεταξύ των μορίων, ενώ η c είναι ο προσαρμοσμένος κρίσιμος παράγοντας συμπιεστότητας, που καθορίζεται από τις υπολογισμένες πυκνότητες ως προς τις μετρούμενες πυκνότητες του υγρού και συσχετίζεται με το ακεντρικό παράγοντα (acentric factor), ο οποίος «ποσοτικοποιεί» τη μη-σφαιρικότητα των μορίων. Σύμφωνα με την αρχή των αντιστοίχων καταστάσεων οι εξισώσεις αυτές θα πρέπει να παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για μη πολικές ενώσεις με τη χρήση των παραπάνω παραμέτρων. Τέλος θα πρέπει να συμφωνούν με τη πειραματικά προσδιορισμένη συμπεριφορά ενός ρευστού στο κρίσιμο σημείο.

Οι καταστατικές εξισώσεις αυτές έχουν αναπτυχθεί για καθαρές ενώσεις. Για το λόγο αυτό όταν χρησιμοποιούνται απαιτούν ένα αριθμό παραμέτρων που σχετίζονται με τις ιδιότητες των καθαρών ενώσεων όπως είναι οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας. Όταν χρησιμοποιείται μείγμα ενώσεων, τότε είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν **κανόνες ανάμιξης** (mixing rules) ώστε να προσδιοριστούν οι παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης. Έχουν αναπτυχθεί διάφοροι κανόνες ανάμιξης για μείγματα. Ο κλασικός κανόνας ανάμιξης (quadratic mixing rule) που χρησιμοποιείται σε αυτές τις καταστατικές εξισώσεις παρατίθεται παρακάτω στην ενότητα 2.1.1 και ο οποίος είναι συνήθως κατάλληλος για μείγματα μη πολικών ενώσεων. Χρησιμοποιείται ωστόσο ευρέως τόσο λόγω της ικανοποιητικής πρόρρησης που παρέχει αλλά λόγω του χαμηλού υπολογιστικού χρόνου που απαιτεί.

Ωστόσο, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις, παρ'όλη την πολυπλοκότητά τους ως μαθηματικές σχέσεις δεν μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια το γραμμομοριακό όγκο των ρευστών, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση στον υπολογισμό των πυκνοτήτων των υγρών, καθώς και των αερίων σε υψηλές πιέσεις.

Η πετρελαϊκή βιομηχανία χρησιμοποιεί ευρέως την καταστατική εξίσωση Peng Robinson (1976) και η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια.

2.1.1 Καταστατική εξίσωση Peng Robinson (PR78)

Οι Peng και Robinson (1976a) διεξήγαγαν μια ολοκληρωμένη μελέτη για την αξιολόγηση της χρήσης της καταστατικής εξίσωσης SRK όσον αφορά την πρόβλεψη της συμπεριφοράς συστημάτων υδρογονανθράκων. Εξήγησαν την ανάγκη για βελτίωση της

ικανότητας της παραπάνω καταστατικής εξίσωσης ιδιαίτερα όσον αφορά την πρόβλεψη της πυκνότητας της υγρής φάσης. Κατόπιν της μελέτης αυτής οι Peng και Robinson πρότειναν την ακόλουθη εξίσωση:

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

Όπου:

P : πίεση

T : θερμοκρασία

R : παγκόσμια σταθερά αερίων

V : γραμμομοριακός Όγκος

a, b : παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης

-Οι παράμετροι a, b για τις καθαρές ενώσεις εκφράζονται ως:

$$a = a\alpha_c$$

$$a_c = a_0 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

και

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

Όπου για την Peng – Robinson : $a_0 = 0,45724$

και

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c}$$

Όπου για την Peng – Robinson : $b_0 = 0,07780$

P_c : η κρίσιμη πίεση.

T_c : η κρίσιμη θερμοκρασία.

Όπου $T_r = T/T_c$ η ανηγμένη θερμοκρασία

Η παράμετρος m ορίζεται από την παρακάτω έκφραση:

$$m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2$$

Όπου :

$$d_0 = 0,37464$$

$$d_1 = 1,54226$$

$$d_2 = -0,26992$$

ω : ακεντρικός παράγοντας.

Δύο χρόνια αργότερα οι Peng – Robinson (1978) παρουσίασαν μια τροποποίηση της εξίσωσης (PR78) που συνδέει την παράμετρο m κυβικά με τον ακεντρικό παράγοντα (ω) στην περίπτωση που ο ακεντρικός παράγοντας της ένωσης $\omega > 0,49$ και η οποία είναι:

$$m = 0,379642 + 1,48503 - 0,16442\omega^2 + 0,01666\omega^2$$

Η συγκεκριμένη τροποποίηση παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον για την πετρελαϊκή βιομηχανία που επεξεργάζεται υδρογονάνθρακες με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος.

Ο κλασικός κανόνας ανάμιξης που χρησιμοποιείται στην περίπτωση μείγματος N καθαρών συστατικών για τον προσδιορισμό των παραμέτρων (a , b) της εξίσωσης PR, έχει ως εξής:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij} \quad \text{και} \quad b = \sum_{i=1}^N z_i b_i$$

Όπου

z : γραμμομοριακό κλάσμα (*mole fraction*) και

i, j : οι δείκτες των συστατικών

Ο όρος a_{ij} εκφράζεται πειραματικά ή εμπειρικά μέσω των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (Binary Interaction Parameter ή αλλιώς k_{ij}) που χαρακτηρίζει το δυαδικό σύστημα που αποτελείται από το συστατικό i και το συστατικό j σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

2.1.2 Τροποποίηση της καταστατικής εξίσωσης (J-PR)

Οι Peneloux et.al, (1982) εισήγαγαν ένα συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου προκειμένου να βελτιώσουν την χαμηλή ακρίβεια πρόρρησης της πυκνότητας της υγρής

φάσης της καταστατικής εξίσωσης SRK. Βασιζόμενοι στη διαδικασία αυτή, οι Jhaveri and Youngren (1984) εισήγαγαν το συντελεστή διόρθωσης c_i στην εξίσωση PR. Στην περίπτωση αυτή η PR διαμορφώνεται ως εξής:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{(V+c)(V+b+2c) + (b+c)(V-b)} \quad (2.2)$$

Ενώ ο συντελεστής διόρθωσης c_i ορίζεται με τον παρακάτω μαθηματικό τύπο:

$$c_i = S_i b_i$$

Όπου,

S_i = συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου των καθαρών ενώσεων (αδιάστατη παράμετρος)

b_i = η παράμετρος που υπάγεται στην βασική καταστατική εξίσωση PR (αναφέρεται παραπάνω)

Οι διορθωμένοι όγκοι της υγρής και αέριας φάσης υπολογίζονται από τους ακόλουθους μαθηματικούς τύπους:

$$V_{corr}^L = V^L - \sum_i (x_i c_i)$$

$$V_{corr}^v = V^v - \sum_i (y_i c_i)$$

V^L = μη διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος υγρής φάσης

V^v = μη διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος ατμώδους φάσης

V_{corr}^L = διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος υγρής φάσης

V_{corr}^v = διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος ατμώδους φάσης

x_i = γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην υγρή φάση

y_i = γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i στην ατμώδη φάση

Στα πλαίσια του υπολογιστικού μέρους της παρούσας εργασίας, χρησιμοποιείται η τροποποίηση της PR από τους Jhaveri and Youngren (J-PR) για την πρόρρηση της πυκνότητας. Οι συντελεστές διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου που χρησιμοποιούνται, αναφέρονται στα Κεφάλαια 4 και 5.

2.1.3 Δυαδικός Συντελεστής αλληλεπίδρασης (k_{ij})

Ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης στην περίπτωση δύο όμοιων συστατικών ($i=j$) είναι εξ' ορισμού μηδενικός. Στην περίπτωση δύο διαφορετικών μη πολικών συστατικών μπορεί να θεωρηθεί μηδενικός ή να λαμβάνει πολύ χαμηλές τιμές (0,0 – 0,2) για μη πολικά ή ελαφρώς πολικά συστήματα, ενώ δύναται να έχει υψηλότερες τιμές ή και αρνητικές στην περίπτωση πολικών συστατικών. Τυπικές περιπτώσεις αποτελούν οι υδρογονάνθρακες οι οποίες θεωρούνται μη πολικές ενώσεις και πολλές φορές μπορεί να χρησιμοποιηθούν μηδενικές τιμές στους συντελεστές αλληλεπίδρασης των δυαδικών συστημάτων τους. Η ύπαρξη ωστόσο ενώσεων όπως CO_2 , H_2S κλπ, τα οποία παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά ως μόρια (το μεν CO_2 ενώ διαθέτει δύο πολικούς C-O δεσμούς, ως μόριο καθίσταται μη πολικό, ενώ το H_2S και λόγω του ασύμμετρου σχήματός του ως μόριο είναι πολικό) καθιστά απαραίτητη τη χρήση κατάλληλων δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης για τη βέλτιστη πρόρρηση της συμπεριφοράς του μείγματος. Η παρουσία πολικών ενώσεων σε μείγματα (π.χ. υδρογονάνθρακες και νερό) έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη και άλλων μη κλασικών κανόνων ανάμιξης για την καλύτερη πρόρρηση της συμπεριφοράς τους.

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη η αναφορά στο τρόπο προσδιορισμού των συντελεστών αυτών (k_{ij}) καθώς και στη σημασία τους, διότι αποτελούν σημαντικό μέρος του υπολογιστικού μέρους της παρούσας εργασίας.

Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης συμβάλλουν καθοριστικά στην επίτευξη ακριβούς πρόρρησης των θερμοδυναμικών και θερμοφυσικών ιδιοτήτων σε δυαδικά συστήματα. Οι συντελεστές αυτοί προσδιορίζονται συνήθως με ανάλυση παλινδρόμησης σε ένα σύνολο πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων (P-T,x,y) ή αλλιώς Vapor Liquid Equilibrium Data (VLE) όπου P και T η πίεση και η θερμοκρασία ισορροπίας, αντίστοιχα. Τα μεγέθη x και y αντιστοιχούν στο γραμμομοριακό κλάσμα της υγρής και της ατμώδους φάσης ισορροπίας, αντίστοιχα, για ένα εκ των δυο συστατικών του μείγματος. Για την ανάλυση παλινδρόμησης, σε τέτοιου τύπου δεδομένα, επικρατεί η χρήση των δυο παρακάτω αντικειμενικών εξισώσεων:

$$G_1 = \frac{1}{NP} \sum_1^{NP} \left(\frac{P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}}{P_{\text{exp}}} \right)^2 \quad (2.3)$$

$$G_2 = \frac{1}{NP} \sum_1^{NP} \left[\left(\frac{y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}}}{y_{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{x_{\text{exp}} - x_{\text{cal}}}{x_{\text{exp}}} \right)^2 \right] \quad (2.4)$$

Όπου,

$P_{\text{exp}}, P_{\text{cal}}$ = η πειραματική και η υπολογιζόμενη τιμή της πίεσης, αντίστοιχα

$x_{\text{cal}}, y_{\text{cal}}$ = το γραμμομοριακό κλάσμα ενός συστατικού στην υγρή φάση και ατμώδη φάση αντίστοιχα

NP = ο αριθμός πειραματικών σημείων

Ο πειραματικός προσδιορισμός του γραμμομοριακού κλάσματος της ατμώδους φάσης είναι δυσκολότερος και λιγότερο ακριβής από τον προσδιορισμό του κλάσματος αυτού στην υγρή φάση. Σε αρκετές περιπτώσεις, ερευνητές που πραγματοποιούν μετρήσεις της ισορροπίας φάσεων ενός συστήματος, καταγράφουν μόνο τις πιέσεις και θερμοκρασίες ισορροπίας μαζί με το αντίστοιχο γραμμομοριακό κλάσμα της υγρής φάσης. Για το λόγο αυτό η αντικειμενική συνάρτηση G_1 είναι η πιο ευρέως διαδεδομένη, και αυτή χρησιμοποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Η εφαρμογή της εκάστοτε καταστατικής εξίσωσης μαζί με την ταυτόχρονη ανάλυση παλινδρόμησης που πραγματοποιείται σε ένα σύνολο δεδομένων ισορροπίας φάσεων, δίδει ως αποτέλεσμα, το βέλτιστο δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης k_{ij}^{opt} (optimum) που περιγράφει τα δεδομένα αυτά. Στο σημείο αυτό ορίζονται και οι βέλτιστοι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιούνται στο υπολογιστικό μέρος της εργασίας.

k_{ij}^{opt} : Η βέλτιστη τιμή (optimum) του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης που περιγράφει ένα πειραματικό δεδομένο ενός συστήματος.

$k_{ij}^{\text{opt}}(\text{iso})$: Η βέλτιστη τιμή (optimum) του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης που περιγράφει ένα σύνολο πειραματικών δεδομένων σε κάθε ισόθερμη (isotherm) ενός συστήματος.

$k_{ij}^{\text{opt}}(\text{system})$: Η βέλτιστη τιμή του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης που περιγράφει το σύνολο όλων των μελετώμενων πειραματικών δεδομένων ενός συστήματος(system).

Εκτός από τους βέλτιστους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης που προκύπτουν με ανάλυση παλινδρόμησης, ορίζονται και οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης που

υπολογίζονται από ένα αναπτυχθέν μοντέλο συσχέτισης τους, $k_{i,j}^{\text{model}}$. Η διαδικασία ανάπτυξης ενός τέτοιου μοντέλου εξηγείται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.

2.1.4 Κρίσιμες Ιδιότητες και ακεντρικός παράγοντας

Οι υπολογισμοί που πραγματοποιούνται με τις καταστατικές εξισώσεις απαιτούν την γνώση των κρίσιμων ιδιοτήτων των χημικών ενώσεων που συμμετέχουν σε ένα μελετώμενο σύστημα. Ως κρίσιμο σημείο (critical point) ορίζεται το σημείο όπου οι ιδιότητες του υγρού και του ατμού-γραμμομοριακοί όγκοι, ενθαλπίες κ.λπ.-ταυτίζονται και το οποίο συμβαίνει σε συγκεκριμένη πίεση (P_C) και σε θερμοκρασία (T_C). Η κρίσιμη θερμοκρασία είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία ένα καθαρό ρευστό δεν μπορεί να υπάρξει ως υγρό. Η συνθήκη αυτή δεν ισχύει απαραίτητα και για μείγματα ρευστών.

Ο ακεντρικός παράγοντας (ω) προτάθηκε από τον Pitzer (1955) ως μέτρο περιγραφής της ακεντρικότητας των μορίων των διαφόρων ουσιών η οποία επηρεάζεται από τη πολικότητα τους. Για σφαιρικά μόρια το ω είναι σχεδόν ίσο με τη τιμή 0, για μη σφαιρικά μόρια το ω παίρνει τιμές μεγαλύτερες του 0 και μόνο τα απολύτως μη σφαιρικά μόρια προσεγγίζουν τη μονάδα.

Οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας των χημικών ενώσεων που μελετήθηκαν στη παρούσα εργασία, λαμβάνονται από τους Poling and Prausnitz (2000), και παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1

Πίνακας 2.1- Κρίσιμες Ιδιότητες (T_c, P_c) και ακεντρικός παράγοντας (ω) ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν

| Χημική ένωση | $T_c(^{\circ}K)$ | $P_c(\text{bar})$ | ω |
|---|------------------|-------------------|----------|
| H ₂ S | 373,40 | 89,63 | 0,090 |
| CO ₂ | 304,12 | 73,74 | 0,225 |
| <i>n-Αλκάνια</i> | | | |
| CH ₄ | 190,56 | 45,99 | 0,011 |
| C ₂ H ₆ | 305,32 | 48,72 | 0,099 |
| C ₃ H ₈ | 369,83 | 42,48 | 0,152 |
| C ₄ H ₁₀ | 425,12 | 37,96 | 0,200 |
| C ₅ H ₁₂ | 469,70 | 33,70 | 0,252 |
| C ₆ H ₁₄ | 507,60 | 30,25 | 0,300 |
| C ₇ H ₁₆ | 540,20 | 27,40 | 0,350 |
| C ₉ H ₂₀ | 594,60 | 22,90 | 0,445 |
| C ₁₀ H ₂₂ | 617,70 | 21,10 | 0,490 |
| C ₁₂ H ₂₆ | 658,00 | 18,20 | 0,576 |
| C ₁₆ H ₃₄ | 723,00 | 14,00 | 0,718 |
| C ₂₀ H ₄₂ | 768,00 | 10,70 | 0,865 |
| <i>Ισομερή</i> | | | |
| C ₄ H ₁₀ (Ισοβουτάνιο) | 407,85 | 36,4 | 0,186 |
| C ₅ H ₁₂ (Νεοπεντάνιο) | 433,75 | 31,99 | 0,197 |
| C ₅ H ₁₂ (Ισοπεντάνιο) | 460,39 | 33,81 | 0,229 |

2.2 Διαθέσιμα λογισμικά

Για τους υπολογισμούς που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω λογισμικά:

EOSKIJ

Στο πρόγραμμα αυτό εισάγονται δεδομένα της μορφής P-T,x,y (Vapor Liquid Equilibrium Data) για ένα δυαδικό σύστημα, και πραγματοποιείται ανάλυση παλινδρόμησης με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων για το προσδιορισμό του βέλτιστου συντελεστή αλληλεπίδρασης $k_{i,j}^{opt}$ ή $k_{i,j}^{opt(iso)}$ ή $k_{i,j}^{opt(system)}$. Η αντικειμενική συνάρτηση βελτιστοποίησης που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα είναι η 2.3 που αναφέρεται παραπάνω.

VLEEOS

Στο πρόγραμμα αυτό εισάγονται δεδομένα της μορφής P-T,x,y, για ένα δυαδικό σύστημα, και επιλέγεται κατάλληλος συντελεστής αλληλεπίδρασης, βάσει του οποίου γίνονται οι υπολογισμοί.

Για τα δυο παραπάνω προγράμματα επιλέχθηκε η χρήση της καταστατικής εξίσωσης PR. Και στα δυο λογισμικά επιλέχθηκε να γίνουν υπολογισμοί της πίεσης φυσαλίδας (bubble point calculation). Τα μεγέθη που υπολογίζονται, είναι τα εξής:

- p^{cal} = η υπολογιζόμενη τιμή της πίεσης ισορροπίας(φυσαλίδας)
- y^{cal} = η υπολογιζόμενη τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος της ατμώδους φάσης για ένα εκ των δυο συστατικών του συστήματος.

Τα λογισμικά EOSKIJ και VLEEOS αντλούνται από το ηλεκτρονικό υλικό του συγγράμματος του D.Tassios (2001)

WINPROP(CMG)

Το συγκεκριμένο λογισμικό αποτελεί τμήμα του λογισμικού CMG της εταιρείας CMG και το οποίο πραγματοποιεί μελέτη συμπεριφοράς φάσεων και ιδιοτήτων ρευστών. Χρησιμοποιείται για τις παρακάτω διεργασίες:

- **Αναπαραγωγή P-T διαγραμμάτων:** Ουσιαστικά το λογισμικό πραγματοποιεί πρόρρηση των πιέσεων φυσαλίδας και δρόσου σε κάθε θερμοκρασία ενός συνόλου ισογραμμομοριακών δεδομένων(δλδ σταθερής σύστασης). Έτσι προκύπτει η περιοχή ισορροπίας ατμώδους και υγρής φάσης ,για κάθε μελετώμενη σύσταση, σε άξονες πίεσης-θερμοκρασίας (P-T).
- **Ανάλυση παλινδρόμησης:** Διενεργείται ανάλυση παλινδρόμησης σε κάθε μελετώμενο σύνολο ισογραμμομοριακών δεδομένων, με χρήση της αντικειμενικής συνάρτησης (εξίσωση 2.3). Το παραγόμενο αποτέλεσμα είναι η εξαγωγή του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης που περιγράφει το εκάστοτε σύνολο P-T δεδομένων. Με την αντικειμενική συνάρτηση αξιοποιούνται τόσο οι πιέσεις φυσαλίδας όσο και οι πιέσεις δρόσου.
- **Πρόρρηση πυκνότητας:** Στα πλαίσια μελέτης των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των μελετώμενων συστημάτων, πραγματοποιείται πρόρρηση των διαθέσιμων

πειραματικών πυκνοτήτων. Η ανάλυση αυτή εφαρμόζεται σε μονοφασικές καταστάσεις των συστημάτων (αέρια, υγρή και υπερκρίσιμη).

- **Flash Calculation:** Ο υπολογισμός αυτός συνιστά τη πρόρρηση της υγρής και ατμώδους σύστασης ισορροπίας ενός μείγματος, για δεδομένη σύσταση, θερμοκρασία και πίεση αυτού. Ως αποτέλεσμα της πρόρρησης λαμβάνονται τα γραμμομοριακά κλάσματα της ατμώδους(y) και υγρής φάσης(x) ισορροπίας, κάθε επιμέρους συστατικού.

2.3 Ορισμός σφαλμάτων

Η ικανότητα πρόρρησης των θερμοδυναμικών και θερμοφυσικών ιδιοτήτων από τις καταστατικές εξισώσεις, αξιολογείται με κριτήριο το σφάλμα μεταξύ των διαθέσιμων βιβλιογραφικών πειραματικών δεδομένων (experimental values) και των αντίστοιχων υπολογιζόμενων τιμών που προκύπτουν από την εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης (calculated values)

Για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των συστημάτων που μελετώνται στην παρούσα εργασία, ορίζονται τα εξής σφάλματα:

2.3.1 Σφάλμα στην Πίεση (φυσάλιδας ή δρόσου)

Ορίζονται τα εξής σφάλματα:

- ADP (Absolute Deviation in Pressure): Το σχετικό απόλυτο σφάλμα μεταξύ υπολογιζόμενης και πειραματικής τιμής στην πίεση φυσάλιδας (P_b) ή δρόσου (P_{dew}), υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$ADP = \left(\frac{P_{cal} - P_{exp}}{P_{exp}} \right) \quad (2.5)$$

όπου,

P_{cal}, P_{exp} = η υπολογιζόμενη και η πειραματική τιμή της πίεσης φυσάλιδας ή δρόσου, αντίστοιχα.

- AADP (Average Absolute Deviation in Pressure): Το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στη πίεση φυσάλιδας ή δρόσου σε ένα σύνολο εξεταζόμενων δεδομένων.

$$AADP = \frac{1}{NP} \sum_I^{NP} ADP \quad (2.6)$$

όπου,

NP = ο αριθμός των πειραματικών σημείων κάθε συνόλου δεδομένων

ADP = το σχετικό απόλυτο σφάλμα στη πίεση φυσαλίδας ή δρόσου κάθε σημείου.

Το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ή δρόσου υπολογίζεται για τα πειραματικά δεδομένα α) μιας ισόθερμης ενός συστήματος, β) ενός συστήματος, γ) μιας βιβλιογραφικής πηγής, δ) ενός συνόλου ισογραμμομοριακών δεδομένων (με σταθερή σύσταση).

- $AADP^{weighted}$ (Weighted Average Absolute Deviation in Pressure): Ο Σταθμισμένος Μέσος Όρος (Σ.Μ.Ο) ή αλλιώς $AADP^{weighted}$ των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων στην πίεση φυσαλίδας (P_b) ή δρόσου (P_{dew}), και υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$AADP^{weighted} = \frac{\sum AADP NP}{\sum NP} \quad (2.7)$$

όπου,

$AADP$ = το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στη πίεση φυσαλίδας ή δρόσου κάθε υποσυνόλου δεδομένων (π.χ. ισόθερμα) ενός συστήματος, ή κάθε συστήματος ενός συνόλου συστημάτων.

NP = αριθμός πειραματικών σημείων κάθε σετ δεδομένων

Ο σταθμισμένος μέσος όρος υπολογίζεται,

- για ένα σύστημα, όταν έχουν προσδιοριστεί τα μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα στην πίεση φυσαλίδας ή δρόσου σε διαφορετικά υποσύνολα πειραματικών δεδομένων του συστήματος (π.χ. ισόθερμα κλπ). Για παράδειγμα, κατά την εφαρμογή των συντελεστών $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$ στις ισόθερμες ενός συστήματος προκύπτουν τα αντίστοιχα $AADP$ κάθε ισόθερμης και βάσει του αριθμού των πειραματικών σημείων NP , υπολογίζεται ο Σ.Μ.Ο ή $AADP^{weighted}$ του συστήματος.

- για ένα σύνολο συστημάτων, όταν έχουν υπολογιστεί τα μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα στη πίεση ή τα $AADP^{weighted}$, στα επιμέρους συστήματα του εξεταζόμενου συνόλου συστημάτων

2.3.2 Σφάλμα στο Γραμμομοριακό κλάσμα ενός συστατικού στην υγρή ή ατμώδη φάση

Ορίζονται τα εξής σφάλματα:

- AD_(y or x) (Absolute Deviation in liquid(x) or vapor phase composition(y)): Το απόλυτο σφάλμα μεταξύ ενός πειραματικής και υπολογιζόμενης τιμής του γραμμομοριακού κλάσματος στην υγρή(AAD_x) ή στην ατμώδη φάση(AAD_y), υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$AD_x = x_{cal} - x_{exp} \text{ και} \quad (2.8)$$

$$AD_y = y_{cal} - y_{exp}$$

όπου,

x_{exp} , x_{cal} = η πειραματική και η υπολογιζόμενη τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος ενός συστατικού στην υγρή φάση

y_{exp} , y_{cal} = η πειραματική και η υπολογιζόμενη τιμή του γραμμομοριακού κλάσματος ενός συστατικού στην ατμώδη φάση

- AAD_{y or x} (Average Absolute Deviation in liquid(x) or vapor phase composition(y)): Το μέσο απόλυτο σφάλμα του γραμμομοριακού κλάσματος στην υγρή ή ατμώδη φάση σε ένα σύνολο εξεταζόμενων δεδομένων, υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$AAD_{y \text{ or } x} = \frac{1}{NP} AD_{y \text{ or } x} \quad (2.9)$$

όπου,

NP = ο αριθμός των πειραματικών σημείων κάθε σετ δεδομένων

AD_{y or x} = το απόλυτο σφάλμα του γραμμομοριακού κλάσματος ενός συστατικού στην ατμώδη ή υγρή φάση

- AAD_{y or x}^{weighted} (Weighted Average Absolute Deviation in vapor or liquid phase composition): Ο Σταθμισμένος Μέσος Όρος (Σ.Μ.Ο) ή αλλιώς AAD_{y or x}^{weighted} των μέσων απόλυτων σφαλμάτων του γραμμομοριακού κλάσματος στην υγρή ή ατμώδη φάση, υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$AAD_{y \text{ or } x} = \frac{\sum AAD_{y \text{ or } x} NP}{\sum NP} \quad (2.10)$$

όπου,

$AAD_{y \text{ or } x}$ =το μέσο απόλυτο σφάλμα του γραμμομοριακού κλάσματος ενός συστατικού στην υγρή ή ατμώδη φάση στα πειραματικά δεδομένα κάθε υποσυνόλου δεδομένων ενός συστήματος ή κάθε συστήματος ενός συνόλου συστημάτων,

NP = ο αριθμός πειραματικών σημείων κάθε σετ δεδομένων

Ο σταθμισμένος μέσος όρος υπολογίζεται για ένα σύστημα, όταν έχουν προσδιοριστεί τα μέσα απόλυτα σφάλματα του γραμμομοριακού κλάσματος στην υγρή ή ατμώδη φάση, σε διαφορετικά σύνολα πειραματικών δεδομένων του συστήματος (π.χ. ισόθερμα κλπ).

2.3.3 Σφάλμα στην Πυκνότητα

Ορίζονται τα εξής σφάλματα:

- $AAD\rho$ (Average Absolute Deviation in Density (ρ)): Το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στη πυκνότητα ενός συστήματος, σε ένα σύνολο εξεταζόμενων δεδομένων.

$$AAD\rho = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{\rho_{exp} - \rho_{cal}}{\rho_{exp}} \quad (2.11)$$

όπου,

ρ_{exp} = η πειραματική τιμή της πυκνότητας

ρ_{cal} = η υπολογιζόμενη τιμή της πυκνότητας

NP = ο αριθμός πειραματικών σημείων

- $AAD\rho^{weighted}$ (Weighted Average Absolute Deviation in Density(ρ)): Ο Σταθμισμένος Μέσος Όρος (Σ.Μ.Ο.) ή $AAD\rho^{weighted}$ των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων στην πυκνότητα, στα t πειραματικά δεδομένα, υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$AAD\rho^{weighted} = \frac{\sum AAD\rho(t)NP(t)}{\sum NP(t)} \quad (2.12)$$

Όπου,

$AAD\rho(t)$ = το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα μεταξύ πειραματικής και υπολογιζόμενης τιμής της πυκνότητας σε t σύνολο δεδομένων

t = g (αέρια κατάσταση) ή l (υγρή κατάσταση) ή sc (υπερκρίσιμη κατάσταση) ή mix (μείγμα ενός συστήματος)

$NP(t)$ = ο αριθμός των πειραματικών σημείων στο t σύνολο πειραματικών δεδομένων

Ο Σταθμισμένος Μέσος Όρος μπορεί να υπολογίζεται για ένα μείγμα ($AAD\rho_{mix}^{weighted}$) όταν έχουν προσδιοριστεί τα μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα στις επιμέρους καταστάσεις ενός μείγματος ή για μια κατάσταση ($AAD\rho_t^{weighted}$) όταν έχουν προσδιοριστεί τα μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα, στην κατάσταση αυτή, σε μείγματα διαφόρων συστάσεων ενός συστήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΔΥΑΔΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ H₂S-ΑΛΚΑΝΙΑ

Τα δυαδικά συστήματα του υδροθείου με τα ελαφριά αλκάνια (μεθάνιο έως και βουτάνιο), συνιστούν μέρος της σύστασης του όξινου φυσικού αερίου. Επομένως, η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για τα συστήματα αυτά υπεισέρχεται στην ευρύτερη προσπάθεια μελέτης της συμπεριφοράς του όξινου φυσικού αερίου σε ένα εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών. Η επιλογή των κατάλληλων δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (k_{ij}) όπως αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 2 είναι καθοριστική για τη βέλτιστη πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και συνεπακόλουθα και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων (π.χ. πυκνότητα, ιξώδες κλπ.) των υπό μελέτη συστημάτων.

Στο Κεφάλαιο αυτό, αρχικά παραθέτονται οι διαθέσιμες βιβλιογραφικές αναφορές σχετικά με ανάλογες προσπάθειες για την ανάπτυξη συσχετίσεων για τους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης για τα συστήματα H₂S-αλκάνια. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται μια νέα γενικευμένη συσχέτιση για τους συντελεστές αυτούς ως συνάρτηση του ακεντρικού παράγοντα του αλκανίου (ω) και της ανηγμένης θερμοκρασίας του υδροθείου (T_r). Εξετάζεται η ικανότητα της αναπτυχθείσας συσχέτισης στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας στα δυαδικά συστήματα του υδροθείου με τα αλκάνια (C₁ ως C₂₀). Πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση της συσχέτισης στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων (πίεση φυσαλίδας - γραμμομοριακό κλάσμα της ατμώδους φάσης) των δυαδικών συστημάτων του υδροθείου με τους ελαφρείς υδρογονάνθρακες (αλκάνια) C₁ ως C₄.

3.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση

Η πρώτη δημοσιευμένη συσχέτιση για τους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης είναι εκείνη των Moysan et.al (1986). Οι συγγραφείς προτείνουν δυο εκφράσεις για τον συντελεστή k_{ij} στα δυαδικά συστήματα του υδροθείου με τα αλκάνια: α) μια γραμμική συνάρτηση για την περιγραφή του k_{ij} ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των αλκανίων και β) μια πολυωνυμική συνάρτηση 2^{ου} βαθμού για τη περιγραφή του k_{ij} ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των αρωματικών ενώσεων.

Οι Valderrama,et.al (1987) παρουσίασαν λίγο αργότερα μια νέα γενικευμένη συσχέτιση για τους συντελεστές αλληλεπίδρασης ως συνάρτηση του ακεντρικού παράγοντα και της ανηγμένης θερμοκρασίας των αλκανίων αλλά η συσχέτιση αυτή εφαρμόζεται για αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα μεταξύ 5 και 9 (C_5-C_9), ενώ για κανονικά αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα μικρότερο του 5 προτείνονται συγκεκριμένες τιμές για κάθε ζεύγος, οι οποίες έχουν προκύψει από ανάλυση παλινδρόμησης επί των διαθέσιμων αντίστοιχων VLE πειραματικών δεδομένων. Η περιορισμένη βάση δεδομένων που χρησιμοποίησαν (έως nC_9) δε δικαιολογεί τη συνθετότητα της προτεινόμενης συσχέτισης.

Οι Carroll and Mather (1995) βασισμένοι σε μια πιο εκτενή βάση δεδομένων η οποία καλύπτει έως και το δυαδικό σύστημα $H_2S-C_{20}H_{42}$, ανέπτυξαν δυο συσχετίσεις για το συντελεστή k_{ij} : α) συναρτήσει του αριθμού ατόμων άνθρακα n_c των αλκανίων (ως γραμμική συνάρτηση), β) συναρτήσει του κανονικού σημείου βρασμού (T_b) των αλκανίων (ως πολυωνυμική συνάρτηση 2^{ου} βαθμού).

Οι Stamataki and Magoulas (2000) πρότειναν μια γραμμική συνάρτηση του k_{ij} , ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των αλκανίων, αξιοποιώντας μια εξίσου ευρεία βάση VLE δεδομένων από τη διεθνή βιβλιογραφία. Χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη μορφή της καταστατικής εξίσωσης PR, η t-mPR (Magoulas and Tassios,1990) για την ανάπτυξη της συσχέτισης. Οι συγγραφείς παρουσιάζουν αποτελέσματα πρόρρησης και με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης PR όπου η γενικευμένη συσχέτιση που προτείνουν συμπεριφέρεται με επιτυχία.

Οι Pelegrianni et.al (2012) ανέπτυξαν γενικευμένες συσχετίσεις για τους δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης στα δυαδικά συστήματα H_2S -αλκάνια και CO_2 -αλκάνια, ως συνάρτηση α) του αριθμού των ατόμων του άνθρακα των αλκανίων (n_c) και β) του κανονικού σημείου βρασμού των αλκανίων (T_b). Οι συγγραφείς δεν παρουσιάζουν τα αποτελέσματα των συσχετίσεων τους στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας.

Από τις παραπάνω συσχετίσεις, στα πλαίσια της εργασίας αυτής, χρησιμοποιούνται οι συσχετίσεις των Valderrama et.al (1987) και των Stamataki και Magoulas (2000) για λόγους σύγκρισης, όπως αναλυτικά παρουσιάζεται στην Ενότητα 3.4. Οι μαθηματικές εκφράσεις των συσχετίσεων αυτών έχουν ως ακολούθως:

- Valderrama et.al (1987)

$$k_{i,j} = A - \frac{B}{T_{r,alkanes}} \quad (3.1)$$

$$A = 0,62191 - 1,51874\omega + 0,79807\omega^2$$

$$B = 0,81689 - 3,49981\omega + 3,83143\omega^2$$

όπου,

$T_{r,alkanes}$ = η ανηγμένη θερμοκρασία των αλκανίου

ω = ακεντρικός παράγοντας του αλκανίου

Η συσχέτιση χρησιμοποιείται με την καταστατική εξίσωση PR ενώ, όπως προαναφέρθηκε, εφαρμόζεται σε δυαδικά συστήματα υδρόθειο-αλκάνια με αριθμό ατόμων άνθρακα από πέντε ως εννέα.

- Stamataki and Magoulas (2000)

$$k_{i,j} = 0,1029 - 0,1498\omega \quad (3.2)$$

όπου,

ω = ακεντρικός παράγοντας αλκανίου

Η συσχέτιση χρησιμοποιείται τόσο με την καταστατική εξίσωση PR όσο και με την τροποποιημένη t-mPR σε συστήματα που εκτείνονται έως και H₂S-C₂₀ αλλά και σε δεδομένα που αφορούν βαρύτερα συστήματα H₂S-C₂₆, H₂S-C₃₂, H₂S-C₄₀, και τα οποία παρήχθησαν από το θερμοδυναμικό μοντέλο LCVM (Boukouvalas et.al, 1994). Το εν λόγω μοντέλο συσχέτισης, αναφέρεται παρακάτω ως μοντέλο S&M.

3.2 Ανάπτυξη γενικευμένης συσχέτισης των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης k_{ij} για τα δυαδικά συστήματα H₂S-αλκάνια

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας επιχειρείται η ανάπτυξη μιας νέας γενικευμένης συσχέτισης για τους συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij} των δυαδικών συστημάτων H₂S-αλκάνια. Χρησιμοποιήθηκε μία ευρεία βάση πειραματικών VLE δεδομένων που καλύπτει έως και το σύστημα H₂S- nC₂₀. Το εύρος της θερμοκρασίας κυμαίνεται από 182,33 – 477,6 °K, ενώ της πίεσης από 0,09-12,41 MPa. Στον Πίνακα 3.1 παρατίθενται τα πειραματικά δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για κάθε δυαδικό σύστημα, οι σχετικές

βιβλιογραφικές αναφορές, το εύρος των θερμοκρασιών και πιέσεων που περιλαμβάνουν καθώς και ο αριθμός των πειραματικών σημείων που ήταν διαθέσιμα (P-T, x_1, y_1).

Πίνακας 3.1- Βάση πειραματικών δεδομένων για την ανάπτυξη της συσχέτισης των συντελεστών αλληλεπίδρασης στα δυαδικά συστήματα H₂S - αλκάνια

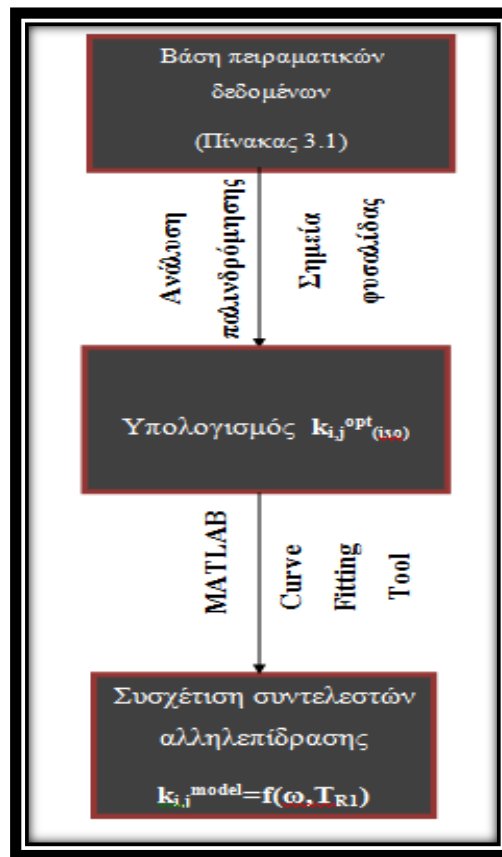
| Σύστημα H ₂ S- Αλκάνιο | Βιβλιογραφική πηγή | Α.Π.Σ | Εύρος T(K) | Εύρος P (MPa) |
|-----------------------------------|---------------------------------------|-------|--------------|---------------|
| C ₁ | Reamer, (1951) Coquelet, (2006) | 65 | 223,17-344,3 | 0,4-11,03 |
| C ₂ | Knapp et al., (1982) | 45 | 182,33-283,2 | 0,09-3,09 |
| nC ₄ | Leu and Robinson, (1989) | 40 | 366,5-418,1 | 1,48-4,64 |
| nC ₅ | Knapp et al., (1982) | 37 | 277,6-444,3 | 0,14-8,96 |
| nC ₆ | Laughier and Richon, (1995) | 25 | 322,9-422,7 | 0,43-7,55 |
| nC ₇ | Ng et al., (1980) Theveneau (2006) | 84 | 293,2-477,6 | 0,16-8,36 |
| nC ₉ | Eakijn and de Vaney, (1974) | 15 | 310,9-477,6 | 0,14-2,77 |
| nC ₁₀ | Knapp et al., (1982) | 36 | 277,6-444,2 | 0,13-12,41 |
| nC ₁₂ | Feng and Mather, (1993a) | 33 | 313,2-434,3 | 0,57-5,68 |
| nC ₁₆ | Feng and Mather, (1993b) | 25 | 323,3-423,2 | 0,53-7,41 |
| nC ₂₀ | Feng and Mather, (1992) | 28 | 323-423,2 | 0,4-7,67 |

*Α.Π.Σ, Αριθμός Πειραματικών Σημείων

Για την ανάπτυξη της γενικευμένης συσχέτισης, ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα όπως παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.1 και αναλύονται στη συνέχεια:

Βήμα 1: Προσδιορισμός $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$

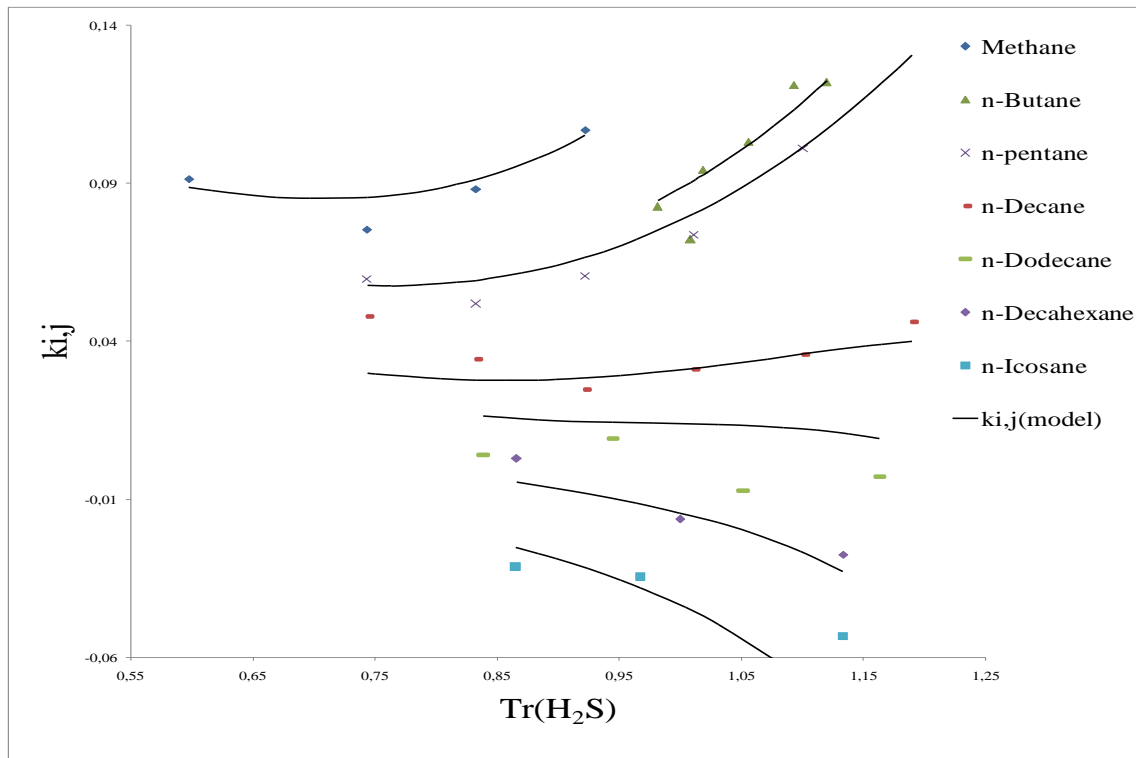
Προσδιορίστηκε, αρχικά, η βέλτιστη τιμή k_{ij} για κάθε ισόθερμη ($k_{ij}^{opt}_{(iso)}$) κάθε δυαδικού συστήματος, ελαχιστοποιώντας το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα (% AAPD_b) στην πίεση φυσαλίδας (bubble point pressure) επί του συνόλου των πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση PR. Η εξίσωση 2.3 αποτελεί την αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης.



Σχήμα 3.1- Βήματα ανάπτυξης της συσχέτισης των συντελεστών αλληλεπίδρασης στα συστήματα H₂S-αλκάνια

Οι τιμές των $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$, δίδονται στον Πίνακα 3.3 για κάθε ισόθερμη και δυαδικό σύστημα. Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζεται η μεταβολή των τιμών αυτών για κάθε δυαδικό σύστημα συναρτήσει της ανηγμένης θερμοκρασίας (T_r) του υδροθείου. Παρατηρείται ότι οι τιμές $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$ μειώνονται όσο μεγαλώνει ο αριθμός ατόμων άνθρακα του αλκανίου. Αναφορικά με τη θερμοκρασία, παρατηρείται ότι οι τιμές αυτές για τα δυαδικά συστήματα έως H₂S-nC₁₀ αυξάνουν συναρτήσει της ανηγμένης θερμοκρασίας του υδροθείου (η αύξηση μάλιστα αυτή φαίνεται περισσότερο έντονη στα μικρού αριθμού ατόμων άνθρακα συστήματα), ενώ για τα συστήματα μεγαλύτερα από το nC₁₀ παρατηρείται μια σχετική μείωση των τιμών $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$ συναρτήσει της ανηγμένης θερμοκρασίας του υδροθείου.

Εκτιμάται ότι και οι δύο αυτές εξαρτήσεις θα ήταν σκόπιμο να ληφθούν υπόψη στην ανάπτυξη της γενικευμένης συσχέτισης.



Σχήμα 3.2- Μεταβολή της τιμής των συντελεστών αλληλεπίδρασης στα συστήματα H_2S -αλκάνια (σημεία $\rightarrow k_{ij}^{opt}_{(iso)}$, καμπύλες $\rightarrow k_{ij}^{model}$)

Από την εκτενή επισκόπηση της διαθέσιμης βιβλιογραφίας, προκύπτει ότι η εξάρτηση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης από τη πίεση είναι αμελητέα. Θεωρώντας ότι αυτό αποτελεί μια γενική διαπίστωση, υιοθετείται στην παρούσα εργασία και δεν εξετάζεται περαιτέρω.

Βήμα 2: Ανάλυση ευαισθησίας

Για τη βελτιστοποίηση της συσχέτισης χρησιμοποιείται ανάλυση ευαισθησίας ως προς το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας $AADP_b\%$ για το σύνολο των δεδομένων κάθε ισόθερμης (εξίσωση 2.6). Για κάθε υπολογιζόμενη τιμή $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$, προσδιορίζεται η αντίστοιχη ευαισθησία $S(iso)$ και ο αντίστοιχος συντελεστής βαρύτητας $w(iso)$ με τις Σχέσεις 3.3 και 3.4. Ως δk_{ij} ορίζεται η τιμή που αντιστοιχεί σε μεταβολή $\pm 5\%$ επί του αντίστοιχου βέλτιστου συντελεστή $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$. Η ευαισθησία $S(iso)$, αντικατοπτρίζει την ευαισθησία της κάθε ισόθερμης στο μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας για $\pm 5\%$ μεταβολή στην τιμή του βέλτιστου συντελεστή αλληλεπίδρασης $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$. Ο συντελεστής βαρύτητας w , εκφράζει το ποσοστό ευαισθησίας κάθε ισόθερμης ως προς τη συνολική ευαισθησία όλων των ισόθερμων. Η μεθοδολογία αυτή έχει εφαρμοστεί με επιτυχία στην ανάπτυξη αντίστοιχων συσχετίσεων για το συντελεστή αλληλεπίδρασης στα

δυναδικά συστήματα N₂-αλκάνια, CH₄-αλκάνια, CO₂-αλκάνια σύμφωνα με τους Avlonitis et.al (1994) και Kordas et. al, (1994 και 1995).

Η ευαισθησία S(iso) υπολογίζεται με τον παρακάτω τύπο:

$$S(iso) = \frac{AADP_b \% (k_{ij}^{opt} (iso)) - AADP_b \% (k_{ij}^{opt} (iso) \pm \delta k_{ij})}{\delta k_{ij}} \quad (3.3)$$

Όπου,

$AADP_b \% (k_{ij}^{opt} (iso))$ = το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας που προκύπτει από την εφαρμογή του συντελεστή $k_{ij}^{opt} (iso)$ στα πειραματικά δεδομένα της ισόθερμης(iso) που αντιστοιχεί.

$AADP_b \% (k_{ij}^{opt} (iso) \pm \delta k_{ij})$ = το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας που προκύπτει από την εφαρμογή της τιμής $k_{ij}^{opt} (iso) \pm \delta k_{ij}$ στα πειραματικά δεδομένα της ισόθερμης(iso) που αντιστοιχεί.

Ο συντελεστής βαρύτητας κάθε ισόθερμης w(iso) υπολογίζεται ως εξής:

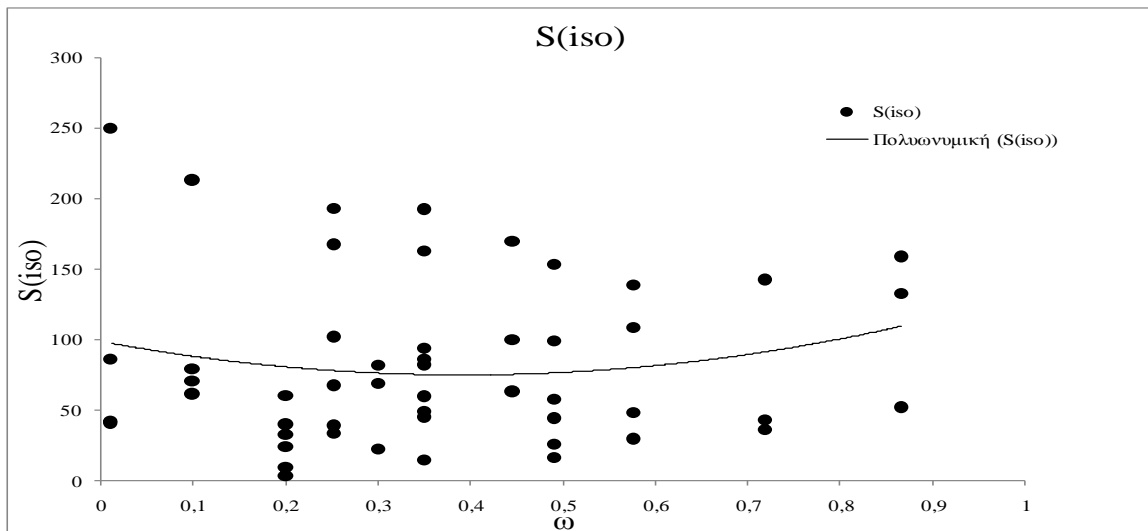
$$w = \frac{S(iso)}{\sum_1^N S(iso)} \quad (3.4)$$

Όπου

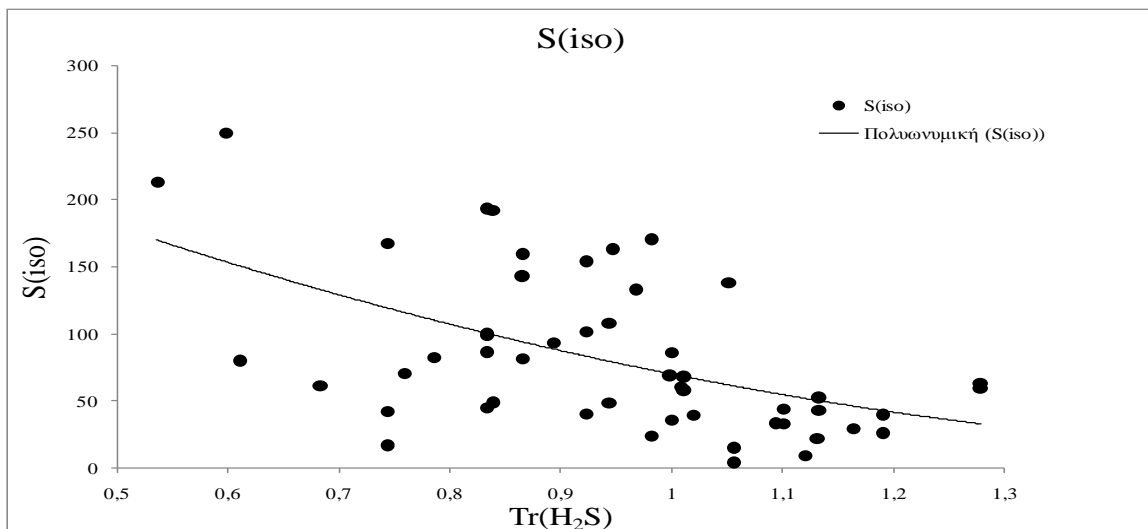
N, ο συνολικός αριθμός των ισόθερμων

S(iso) = Η ευαισθησία κάθε ισόθερμης στο μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας

Οι υπολογιζόμενες τιμές της ευαισθησίας S(iso) για κάθε διαφορετικό σύνολο ισόθερμων πειραματικών δεδομένων του Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.3 και 3.4 ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των αλκανίων (ω) και την ανηγμένη θερμοκρασία του υδροθείου (T_r), αντίστοιχα. Στο Σχήμα 3.3 παρατηρείται ότι δεν υφίσταται σημαντική μεταβολή της ευαισθησίας ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των αλκανίων ενώ, στο Σχήμα 3.4 διαπιστώνεται μείωση της υπολογιζόμενης ευαισθησίας όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.



Σχήμα 3.3- Μεταβολή της ευαισθησίας $S(ISO)$ ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των αλκανίων (ω)



Σχήμα 3.4- Μεταβολή της ευαισθησίας $S(ISO)$ ως προς την ανηγμένη θερμοκρασία του υδροθείου (T_r)

Συγκρίνοντας τις τιμές της ευαισθησίας στα μελετώμενα συστήματα με τις αντίστοιχες τιμές στα συστήματα N₂-αλκάνια (Avlonitis et.al ,1994) και CO₂-αλκάνια (Kordas et. Al, 1994) προκύπτουν τα εξής:

- Η ευαισθησία στα συστήματα H₂S-αλκάνια μεταβάλλεται μεταξύ των τιμών 0 και 200 και συγκεκριμένα η πλειοψηφία των υπολογιζόμενων $S(ISO)$ έχουν τιμή μικρότερη από 100 (Σχήμα 3.3), ενώ στα συστήματα N₂-αλκάνια και CO₂-αλκάνια μεταβάλλεται από 50 μέχρι 1300 και από 100 μέχρι 500 αντίστοιχα. Συνεπώς, τα

συστήματα H₂S-αλκάνια χαρακτηρίζονται από μικρότερη ευαισθησία ως προς το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας.

- Και στις τρεις συγκρινόμενες μελέτες, παρατηρείται μείωση της ευαισθησίας όσο αυξάνεται η θερμοκρασία (Σχήμα 3.2).

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ο διαθέσιμος αριθμός των πειραματικών δεδομένων στα δυαδικά H₂S-αλκάνια είναι μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο στις άλλες δυο ομάδες συστημάτων.

Βήμα 3: Ανάπτυξη της συσχέτισης

Οι τιμές των $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$, για κάθε δυαδικό σύστημα και ισόθερμη, μαζί με την τιμή του ακεντρικού παράγοντα (ω) του αλκανίου του συστήματος, των αντίστοιχων τιμών T_r του υδροθείου καθώς και των αντίστοιχων τιμών των συντελεστών βαρύτητας $w(iso)$ για κάθε σύστημα και ισόθερμη και για το σύνολο των εξεταζόμενων δυαδικών συστημάτων, εισήχθησαν στην ειδική εφαρμογή “Curve Fitting Tool” του προγράμματος “Matlab”. Εξετάστηκαν διαφορετικές μορφές συσχετίσεων των υπολογιζόμενων συντελεστών αλληλεπίδρασης ($k_{ij}^{opt}_{(iso)}$) συναρτήσεως των παραμέτρων ω και T_r , λαμβάνοντας υπόψη και την ευαισθησία κάθε ισόθερμης μέσω του συντελεστή βαρύτητας της $w(iso)$ και επιλέχθηκε εκείνη με το μεγαλύτερο συντελεστή συσχέτισης R^2 και με το μικρότερο δυνατό αριθμό σταθερών παραμέτρων. Προς τούτο χρησιμοποιήθηκε ως αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης, η εξίσωση 3.5.

$$F = \sum_I^N \left(\frac{k_{ij}^{opt}_{(iso)} - k_{ij}^{model}}{k_{ij}^{opt}_{(iso)}} w(iso) \right)^2 \quad (3.5)$$

Όπου,

$N = \text{o συνολικός αριθμός των ισόθερμων}$

$k_{ij}^{opt}_{(iso)} = \text{o βέλτιστος δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης κάθε ισόθερμης (iso)}$

$k_{ij}^{model} = \text{οι υπολογιζόμενες τιμές του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης από την αναπτυχθείσα συσχέτιση}$

$w(iso) = \text{o συντελεστής βαρύτητας κάθε ισόθερμης (iso)}$

Επιλέχθηκε τελικά η μορφή της εξίσωσης 3.6. Οι τιμές των σταθερών παραμέτρων a, b, c δίδονται στον Πίνακα 3.2

$$k_{ij}^{\text{model}} = a + \left[\frac{b}{T_r^2 + 1} + c\omega \right] [T_r^6 + 1] \quad (3.6)$$

Όπου,

$a, b, c =$ οι σταθερές παράμετροι της συσχέτισης

$T_r =$ η ανηγμένη θερμοκρασία του υδροθείου $T_r = T/T_C$, και T_C , η κρίσιμη θερμοκρασία του υδροθείου

$\omega =$ ο ακεντρικός παράγοντας του αλκανίου

Πίνακας 3.2- Τιμές των σταθερών παραμέτρων (a,b,c) της αναπτυχθείσας συσχέτισης για τους συντελεστές αλληλεπίδρασης στα συστήματα H₂S-αλκάνια.

| Παράμετρος συσχέτισης | Τιμή |
|-----------------------|----------|
| a | -0,03909 |
| b | 0,1673 |
| c | -0,09928 |

Στον Πίνακα 3.3 δίδονται οι υπολογισμένες από τη γενικευμένη συσχέτιση τιμές k_{ij} (k_{ij}^{model}) και οι αντίστοιχες τιμές $k_{ij}^{\text{opt}}(\text{iso})$ για κάθε δυαδικό σύστημα. Στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η συμπεριφορά της συσχέτισης σε σχέση με τις τιμές ($k_{ij}^{\text{opt}}(\text{iso})$) για ορισμένα από τα εξεταζόμενα δυαδικά συστήματα.

Πίνακας 3.3- Υπολογιζόμενοι (k_{ij}^{model}) και βέλτιστοι ($k_{ij}^{opt}_{(iso)}$) δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης στις επιμέρους θερμοκρασίες των συστημάτων H₂S-Αλκάνια

| Σύστημα H ₂ S -αλκάνιο | T(°K) | $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$ | k_{ij}^{model} |
|--------------------------------------|--------|------------------------|------------------|
| C ₁ | 223,17 | 0,0913 | 0,0887 |
| | 277,59 | 0,0753 | 0,0856 |
| | 310,92 | 0,0881 | 0,0912 |
| | 344,26 | 0,1069 | 0,1051 |
| C ₂ | 199,93 | 0,0796 | 0,0839 |
| | 227,92 | 0,0778 | 0,0788 |
| | 255,32 | 0,0839 | 0,0757 |
| | 283,15 | 0,0844 | 0,0756 |
| C ₄ | 366,45 | 0,0826 | 0,0847 |
| | 376,45 | 0,0723 | 0,0903 |
| | 380,35 | 0,0943 | 0,0927 |
| | 394,25 | 0,1032 | 0,1023 |
| | 408,15 | 0,1211 | 0,1134 |
| | 418,15 | 0,1220 | 0,1225 |
| C ₅ | 277,59 | 0,0596 | 0,0576 |
| | 310,93 | 0,0518 | 0,0593 |
| | 344,26 | 0,0606 | 0,0665 |
| | 377,59 | 0,0737 | 0,0803 |
| | 410,93 | 0,1010 | 0,1015 |
| | 444,26 | 0,1869 | 0,1306 |
| C ₆ | 322,95 | 0,0608 | 0,0544 |
| | 372,95 | 0,0609 | 0,0685 |
| | 422,65 | 0,0443 | 0,0961 |
| C ₇ | 293,25 | 0,0532 | 0,0458 |
| | 310,93 | 0,0614 | 0,0463 |
| | 313,25 | 0,0477 | 0,0465 |
| | 333,28 | 0,0447 | 0,0488 |
| | 352,59 | 0,0650 | 0,0527 |
| | 353,15 | 0,0577 | 0,0528 |
| | 373,22 | 0,0647 | 0,0587 |
| | 394,26 | 0,0948 | 0,0667 |
| | 477,59 | 0,1197 | 0,1154 |
| C ₉ | 310,93 | 0,0420 | 0,0337 |
| | 366,48 | 0,0376 | 0,0386 |
| | 477,59 | 0,0503 | 0,0647 |
| C ₁₀ | 277,59 | 0,0478 | 0,0300 |
| | 310,93 | 0,0342 | 0,0278 |
| | 344,26 | 0,0247 | 0,0284 |
| | 377,59 | 0,0311 | 0,0314 |
| | 410,93 | 0,0358 | 0,0359 |
| | 444,23 | 0,0462 | 0,0400 |
| C ₁₂ | 313,20 | 0,0041 | 0,0162 |
| | 352,60 | 0,0092 | 0,0143 |
| | 392,70 | -0,0072 | 0,0133 |
| | 434,30 | -0,0029 | 0,0093 |
| C ₁₆ | 323,30 | 0,0028 | -0,0045 |
| | 373,30 | -0,0164 | -0,0143 |
| | 423,20 | -0,0276 | -0,0330 |
| C ₂₀ | 323,00 | -0,0314 | -0,0252 |
| | 361,20 | -0,0346 | -0,0381 |
| | 423,20 | -0,0535 | -0,0785 |

3.3 Αξιολόγηση της ικανότητας πρόρρησης της συσχέτισης

Η γενικευμένη συσχέτιση που αναπτύχθηκε, χρησιμοποιείται στη συνέχεια για την πρόρρηση της τιμής της πίεσης φυσαλίδας (P_b) για κάθε δυαδικό σύστημα. Στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με βάση το σταθμισμένο μέσο όρο των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b^{weighted}(\%)$). Στην περίπτωση αυτή ο σταθμισμένος μέσος όρος προκύπτει μέσω της εξίσωσης 2.7 (σταθμισμένος μέσος όρος των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων, των ισόθερμων, στη πίεση φυσαλίδας). Συγκεκριμένα, εφαρμόστηκαν οι βέλτιστες τιμές $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$ και οι τιμές της συσχέτισης k_{ij}^{model} στις ισόθερμες κάθε συστήματος και συγκρίνονται τα μεταξύ τους αποτελέσματα στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας.

Τα αποτελέσματα κρίνονται πολύ ικανοποιητικά. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται στα δυαδικά συστήματα του υδροθείου με το εξάνιο (H_2S-C_6) και με το δωδεκάνιο (H_2S-C_{12}).

Πίνακας 3.4- Σταθμισμένος Μέσος όρος $AADP_b^{weighted}(\%)$ στα συστήματα H_2S -αλκάνια (Σύγκριση μεταξύ k_{ij}^{model} και $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$)

| Σύστημα H_2S - n-αλκάνιο | $AADP_b^{weighted}(\%)$ | |
|-------------------------------|-------------------------|------------------|
| | $k_{ij}^{opt}_{(iso)}$ | k_{ij}^{model} |
| C_1 | 3,3 | 3,9 |
| C_2 | 1,2 | 1,9 |
| C_4 | 1,7 | 1,7 |
| C_5 | 1,3 | 2,1 |
| C_6 | 2,1 | 4,2 |
| C_7 | 3,0 | 3,5 |
| C_9 | 1,7 | 2,9 |
| C_{10} | 3,5 | 4,4 |
| C_{12} | 3,2 | 4,9 |
| C_{16} | 2,5 | 3,1 |
| C_{20} | 4,4 | 4,9 |

Δεδομένου ότι στον Πίνακα 3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δυαδικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν στη βάση δεδομένων για την ανάπτυξη της συσχέτισης, η ικανότητα πρόρρησης της συσχέτισης ελέγχθηκε και επί άλλων δεδομένων που δεν έχουν χρησιμοποιηθεί και αναφέρονται στον Πίνακα 3.5 με ένδειξη αστερίσκο (*).

Η χρήση της αναπτυχθείσας συσχέτισης στην πρόρρηση αυτών των συγκεκριμένων πειραματικών δεδομένων αποτελεί και τη λεγόμενη απευθείας πρόρρηση του μοντέλου (model straight prediction).

Επιπλέον, η ικανότητα πρόρρησης της συσχέτισης αξιολογήθηκε συγκριτικά με τις γενικευμένες συσχετίσεις των Stamataki and Magoulas (2000) και των Valderrama, et.al (1987).

Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρόρρησης της πίεσης φυσαλίδας συγκριτικά για τις ακόλουθες περιπτώσεις χρήσης τιμών k_{ij} :

1. Βέλτιστες τιμές ($k_{ij}^{opt}_{(system)}$) για κάθε σύστημα. Οι τιμές αυτές έχουν εξαχθεί με ανάλυση παλινδρόμησης στο σύνολο των πειραματικών δεδομένων κάθε συστήματος. Η σύγκριση αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία, καθώς αναδεικνύει εάν είναι χρήσιμη η προσθήκη της θερμοκρασίας στη συσχέτιση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης σε κάθε σύστημα.
2. Υπολογιζόμενες τιμές k_{ij} από την αναπτυγμένη συσχέτιση (k_{ij}^{model}). Στην περίπτωση αυτή, το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα προκύπτει ως ο σταθμισμένος μέσος όρος των μέσων απόλυτων σχετικών σφαλμάτων στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b^{weighted}(\%)$) που προκύπτουν από την εφαρμογή της συσχέτισης στις ισόθερμες κάθε συστήματος (εξίσωση 2.9).
3. Υπολογιζόμενες τιμές k_{ij} από τη συσχέτιση των Stamataki and Magoulas (2000). Σημειώνεται ότι για την ανάπτυξη της συσχέτισης αυτής έχουν χρησιμοποιηθεί όλα τα πειραματικά δεδομένα του Πίνακα 3.4. εκτός αυτών των Robinson and Kalra (1976).

Τα αποτελέσματα του μέσου σχετικού απόλυτου σφάλματος στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b(\%)$) στις περιπτώσεις χρήσης των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης $k_{ij}^{opt}_{(system)}$ και $k_{ij}(S\&M)$ προκύπτουν από την εφαρμογή τους στο σύνολο των πειραματικών δεδομένων κάθε συστήματος (εξίσωση 2.6).

Πίνακας 3.5- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στη πίεση φυσαλίδας (AADP_b%) στα συστήματα H₂S-αλκάνια(Σύγκριση μεταξύ $k_{ij}^{opt}(\text{system})$, k_{ij}^{model} και $k_{ij}(S\&M)$)

| Σύστημα H ₂ S | Βιβλιογραφική Πηγή | Α.Π.Σ | T(°K) Εύρος | P(MPa) Εύρος | AADP _b (%) | | |
|---|---|-------|----------------|-----------------|-------------------------------|------------------------|-------------------|
| | | | | | $k_{ij}^{opt}(\text{system})$ | k_{ij}^{model} ** | k_{ij} (S&M) |
| C ₁ | Reamer et.al, (1951), *Kohn and Kurata (1958), *Robinson et al., (1957,1959) | 99 | 277,6-366,5 | 0,4-11 | 4,0 | 3,8 | 5,5 |
| C ₂ | Knapp et. al, (1982) | 51 | 182,3-283,2 | 0,1-3,1 | 1,6 | 1,9 | 1,9 |
| C ₃ | *Knapp et. al, (1982) | 22 | 280,4-344,3 | 1,4-2,8 | 1,3 | 1,5 | 1,3 |
| nC ₄ | Leu and Robinson, (1989) | 40 | 366,5-418,1 | 1,5-4,6 | 1,9 | 1,7 | 2,3 |
| nC ₅ | Knapp et .al, (1982) | 47 | 277,6-444,3 | 0,1-9 | 3,2 | 2,1 | 3,4 |
| nC ₆ | Laughier and Richon,(1995) | 25 | 322,9-422,7 | 0,4-7,6 | 2,3 | 4,2 | 2,3 |
| nC ₇ | Ng et al., (1980) Theveneau et.al (2006) | 84 | 293,2-477,6 | 0,1-9,4 | 4,4 | 3,5 | 4,5 |
| nC ₇ | *Robinson and Kalra (1976) | 39 | 310,9-394,2 | 0,2-9,5 | 4,7 | 4,9 | 6,4 |
| nC ₉ | Eakijn and de Vaney, (1974) | 15 | 310,9-477,6 | 0,1-2,8 | 2,2 | 2,9 | 2,3 |
| nC ₁₀ | Knapp et al., (1982) | 44 | 277,6-444,2 | 0,1-12,4 | 4,6 | 4,4 | 4,6 |
| nC ₁₂ | Feng and Mather, (1993a) | 33 | 313,2-434,3 | 0,6-5,7 | 3,7 | 4,9 | 5,8 |
| nC ₁₆ | Feng and Mather, (1993b) | 25 | 323,3-423,2 | 0,5-7,4 | 4,2 | 3,1 | 4,5 |
| nC ₂₀ | Feng and Mather, (1992) | 28 | 323-423,2 | 0,4-7,7 | 5,3 | 4,9 | 5,5 |
| <i>Ισομερές</i> | | | | | | | |
| iC ₄ | *Leu and Robinson,(1989) | 36 | 344,3-398,2 | 1,1-8,9 | 2,6 | 2,1 | 2,7 |
| iC ₅ | *Leu and Robinson, (1992) | 32 | 323,1-413,1 | 0,2-8,4 | 4,3 | 3,2 | 4,3 |
| Neopentane | *Leu and Robinson, (1992) | 26 | 323,1-413,2 | 0,4-7,5 | 4,7 | 3,6 | 4,7 |
| AADP_b^{weighted}(%) | | | | | 3,6 | 3,4 | 4,2 |

*Α.Π.Σ.= Αριθμός Πειραματικών Σημείων, ** Στη περίπτωση αυτή το AADP_b% υπολογίζεται ως ο σταθμισμένος μέσος όρος των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων (AADP_b^{weighted}(%)), που προκύπτουν από την εφαρμογή του k_{ij}^{model} στις ισόθερμες κάθε συστήματος(εξίσωση 2.7).

Επίσης να σημειωθεί ότι, για να προσαρμοστούν τα αποτελέσματα στις συνθήκες που επικρατούν κατά τη διαχείριση του όξινου αερίου στην πράξη, δηλαδή σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 273 °K, από τον Πίνακα 3.5 έχουν αφαιρεθεί πειραματικά σημεία χαμηλότερων θερμοκρασιών (στα συστήματα H₂S-C₁ και H₂S-C₃). Τα πειραματικά δεδομένα του συστήματος υδροθείου-αιθανίου (H₂S-C₂) περιλαμβάνονται στον Πίνακα 3.5 διότι δεν υπάρχουν άλλα διαθέσιμα σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρόρρησης της πίεσης φυσαλίδας που προκύπτουν από την εφαρμογή της αναπτυχθείσας συσχέτισης k_{ij}^{model} και της συσχέτισης των Valderrama, et.al (1987), μόνο στο πεδίο εφαρμογής της τελευταίας, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο μέρος 3.1.1.

Πίνακας 3.6- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στη πίεση φυσαλίδας (AADP_b%) για τα δυαδικά συστήματα υδροθείου (H₂S) με εξάνιο (C₆), επτάνιο (C₇), ενιάνιο (C₉)

| Σύστημα H ₂ S n-αλκάνιο | T(°K) | Α.Π.Σ | Βιβλιογραφική Πηγή | Εύρος P(Mpa) | AADP _b % | |
|--|-------|-------|--------------------------------|-----------------|---------------------|------------|
| | | | | | k_{ij}^{model} | Valderrama |
| nC ₆ | 323 | 8 | Laugier and Richon, (1995) | 0,4-7,5 | 2,6 | 2,9 |
| | 373 | 8 | | | 1,8 | 4,9 |
| | 423 | 9 | | | 7,9 | 9,1 |
| <i>AADP_b^{weighted} (%)</i> | | | | | 4,2 | 5,8 |
| nC ₇ | 311 | 13 | Ng et.al, (1980) | 0,1-9,4 | 5,0 | 3,6 |
| | 352 | 11 | | | 4,2 | 7,4 |
| | 394 | 15 | | | 6,0 | 7,0 |
| | 478 | 10 | | | 3,0 | 7,9 |
| <i>AADP_b^{weighted} (%)</i> | | | | | 4,7 | 6,1 |
| nC ₉ | 311 | 5 | Eakijn and de Vaney, (1974) | 0,1-2,7 | 4,2 | 3,8 |
| | 367 | 5 | | | 1,4 | 5,8 |
| | 478 | 5 | | | 3,0 | 2,9 |
| <i>AADP_b^{weighted} (%)</i> | | | | | 2,9 | 4,2 |

* Α.Π.Σ.: Αριθμός Πειραματικών Σημείων

3.4 Σχολιασμός των αποτελεσμάτων αξιολόγησης

- Σύγκριση μεταξύ k_{ij}^{model} και $k_{ij}^{opt} (system)$

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η απόδοση της συσχέτισης στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας σε σύγκριση με τη χρήση των βέλτιστων συντελεστών κάθε συστήματος ($k_{ij}^{opt} (system)$). Στο σύνολο των συστημάτων στα οποία εφαρμόστηκε, η συσχέτιση δίδει σταθμισμένο μέσο όρο (Σ.Μ.Ο.) των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων AADP_b

$w_{\text{weighted}} = 3,4\%$ (Πίνακας 3.5) ενώ στην περίπτωση των βέλτιστων συντελεστών (κάθε συστήματος) ο αντίστοιχος σταθμισμένος μέσος όρος είναι της τάξης του 3,6%. Η διαφορά αυτή επιβεβαιώνεται στην πλειοψηφία των επιμέρους συστημάτων, όπου η εφαρμογή της συσχέτισης συνεπάγεται μικρότερα μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα. Η προκύπτουσα διαφορά των σφαλμάτων οφείλεται στην πολύ καλή προσέγγιση των βέλτιστων συντελεστών αλληλεπίδρασης κάθε ισόθερμης $k_{ij}^{\text{opt}}(\text{iso})$, όπως αναλύθηκε παραπάνω (Σχήμα 3.2), που επιτυγχάνει το αναπτυχθέν μοντέλο.

Σε ότι αφορά τα πειραματικά δεδομένα που δε συμπεριελήφθησαν στην ανάπτυξη της συσχέτισης παρατηρούνται τα εξής:

- Η συσχέτιση σημειώνει εξαιρετικά αποτελέσματα στα μελετώμενα ισομερή, με μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα μικρότερα από εκείνα που αντιστοιχούν στους βέλτιστους συντελεστές αλληλεπίδρασης ($k_{ij}^{\text{opt}}(\text{system})$).
- Η συσχέτιση, επίσης, ανταποκρίνεται θετικά και στην πρόρρηση της πίεσης φουσαλίδας στα πειραματικά δεδομένα του συστήματος H₂S-C₇ των Robinson και Kalra (1976), αποδίδοντας μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα 4,9% έναντι 4,7% που αντιστοιχεί στο $k_{ij}^{\text{opt}}(\text{system})$. Ανάλογο συμπέρασμα προκύπτει και για το σύστημα H₂S-C₃.
- Στο σύστημα H₂S-CH₄, το οποίο αναλύεται εκτενέστερα στη συνέχεια, η χρήση της συσχέτισης συνεπάγεται μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση της φουσαλίδας της τάξης του 3,8% ενώ η χρήση του βέλτιστου συντελεστή αλληλεπίδρασης του συστήματος, δίδει $AADP_b = 4\%$. Το προκύπτον αποτέλεσμα είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον λαμβάνοντας υπόψη ότι για την ανάπτυξη του μοντέλου, εκ των αναφερθέντων πειραματικών δεδομένων του Πίνακα 3.5, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα μόνο από τους Reamer et.al, (1951).

➤ **Σύγκριση μεταξύ k_{ij}^{model} και συσχέτισης των Stamataki και Magoulas (2000) (μοντέλο S&M)**

Η εφαρμογή της αναπτυχθείσας συσχέτισης δίδει σταθμισμένο μέσο όρο (Σ.Μ.Ο) των μέσων σχετικών απόλυτων σφαλμάτων, στο σύνολο των συστημάτων, στην πίεση φουσαλίδας $AADP_b^{\text{weighted}} = 3,4\%$ ενώ το μοντέλο S&M αποδίδει Σ.Μ.Ο. της τάξης του 4.2%, στο σύνολο των πειραματικών δεδομένων του Πίνακα 3.5. Αυτό αντανακλά και την ευρύτερη εικόνα μεταξύ των δυο συσχετίσεων, καθώς, στα περισσότερα επιμέρους

συστήματα, η αναπτυχθείσα συσχέτιση (k_{ij}^{model}) είναι ακριβέστερη. Σχετικά πολύ μικρό προβάδισμα του μοντέλου S&M επιτυγχάνεται στα συστήματα H_2S-C_3 , C_6 και C_9 εκ των οποίων τα πειραματικά δεδομένα του πρώτου συστήματος χρησιμοποιήθηκαν στην ανάπτυξη του μοντέλου S&M ενώ δεν συμπεριλήφθηκαν στην ανάπτυξη της συσχέτισης k_{ij}^{model} . Επιπρόσθετα, στα πειραματικά δεδομένα των Robinson and Kalra (1976) του δυαδικού συστήματος H_2S-C_7 , που δε χρησιμοποιήθηκαν στη δημιουργία καμίας εκ των δυο συσχετίσεων, η προτεινόμενη συσχέτιση k_{ij}^{model} έχει σημαντικά καλύτερη απόδοση, δίδοντας μικρότερο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (4.9% έναντι 6.4%). Τέλος, το μοντέλο S&M, λαμβάνοντας υπόψη ότι αποτελεί απλή γραμμική συσχέτιση των συντελεστών αλληλεπίδρασης ως προς τον ακεντρικό παράγοντα των υδρογονανθράκων, σημειώνει αρκετά καλά αποτελέσματα.

➤ **Σύγκριση μεταξύ k_{ij}^{model} και συσχέτισης των Valderrama et.al (1987)**

Η συσχέτιση που αναπτύχθηκε από τους Valderrama et.al προορίζεται για την πρόρρηση των δυαδικών συστημάτων του υδροθείου με αλκάνια από C_6 μέχρι C_9 . Είναι συνάρτηση του ακεντρικού παράγοντα και της ανηγμένης θερμοκρασίας των αλκανίων. Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως προς το μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας για κάθε ισόθερμη αλλά και το σταθμισμένο αντίστοιχο σφάλμα για κάθε σύστημα, έπειτα από εφαρμογή των δυο μοντέλων, στα συστήματα H_2S-C_6 , C_7 , C_9 . Στον ίδιο Πίνακα περιλαμβάνεται και η βάση πειραματικών δεδομένων της συσχέτισης των Valderrama et.al (βιβλιογραφικές αναφορές, εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων). Η εφαρμογή της συσχέτισης που αναπτύχθηκε, συνεπάγεται χαμηλότερα σφάλματα από τη συσχέτιση των Valderrama et.al. Θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η συσχέτιση των Valderrama et.al έχει πολύ συγκεκριμένο και στενό πεδίο εφαρμογής σε σχέση με τη συσχέτιση της παρούσας εργασίας.

3.5 Πρόρρηση ισορροπίας φάσεων δυαδικών συστημάτων του H_2S με ελαφρείς υδρογονάνθρακες (C_1 έως C_4)

Στην ενότητα αυτή, πραγματοποιείται αξιολόγηση της συσχέτισης (k_{ij}^{model}) ως προς την ικανότητα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων στα αναφερθέντα δυαδικά συστήματα. Τα αποτελέσματα περιλαμβάνουν τα διαγράμματα Πίεσης-Σύστασης Υγρής και Ατμώδους Φάσης (P-x,y) για κάθε ισόθερμη των συστημάτων H_2S-C_1 και H_2S-C_4 , που προκύπτουν από τη χρήση k_{ij} από τη συσχέτιση που αναπτύχθηκε στην εργασία αυτή καθώς και από το μοντέλο των Stamatakis & Magoulas. Τέλος, η ακρίβεια της συσχέτισης, εξετάζεται

συνολικά, ως προς τη πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας στα πειραματικά δεδομένα των τεσσάρων πρώτων δυαδικών συστημάτων (H_2S-C_1 έως C_4).

- **Διαγράμματα Φάσεων P-x,y**

Εκτός από τη πρόρρηση της πίεσης στο σημείο φυσαλίδας, ιδιαίτερα σημαντική είναι και η πρόρρηση της σύστασης της ατμώδους φάσης. Έχοντας υπολογίσει τα δυο παραπάνω μεγέθη, με την εξίσωση PR, μπορούμε να σχεδιάσουμε διαγράμματα πίεσης ως προς τη μεταβολή της σύστασης υγρής (x_1) και ατμώδους (y_1) φάσης (Διαγράμματα Φάσεων (P-x,y)) του ενός εκ των δυο συστατικών του μείγματος. Τα διαγράμματα αυτά περιλαμβάνουν τα πειραματικά σημεία της πίεσης φυσαλίδας (P_{exp-x_1}) και δρόσου (P_{exp-y_1}), την καμπύλη των υπολογιζόμενων τιμών της πίεσης φυσαλίδας για δεδομένη υγρή σύσταση (P_{cal-x_1}) και την καμπύλη των υπολογιζόμενων τιμών της πίεσης ως προς την υπολογιζόμενη σύσταση της ατμώδους φάσης ($P_{cal-y_{cal}}$) για τη δεδομένη σύσταση της υγρής φάσης. Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, το βασικό συστατικό είναι το υδρόθειο, επομένως ο δείκτης 1 στην υγρή και ατμώδη σύσταση αντιστοιχεί σε αυτή την ένωση. Στη συνέχεια παρατίθενται τα σχετικά διαγράμματα για τα δυαδικά συστήματα του υδροθείου με μεθάνιο και υδροθείου με βουτάνιο. Για τα συστήματα H_2S-C_2 και H_2S-C_3 , δεν είναι εφικτό να σχεδιαστούν διαγράμματα P-x,y καθώς τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα σε αυτά, είναι ισοβαρή.

➤ **Σύστημα H_2S-CH_4**

Ανατρέχοντας στον Πίνακα 3.5, η εφαρμογή της συσχέτισης που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία ανταποκρίνεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα δίδοντας μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (στην πίεση φυσαλίδας) 3,8% έναντι 5,5% του μοντέλου S&M. Η διαφορά αυτή οφείλεται κυρίως στην απόδοση των δυο συσχετίσεων στα δεδομένα της ισόθερμης των 277,6 °K (Πίνακας 3.7). Οι δυο συσχετίσεις είναι σχεδόν το ίδιο αποτελεσματικές στις ισόθερμες των 310,9 και 344,3 °K, σε ότι αφορά την πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας του συστήματος. Επιπρόσθετα, σε ότι αφορά την πρόρρηση του γραμμομοριακού κλάσματος της ατμώδους φάσης του μείγματος σε υδρόθειο (y_1), η χρήση του αναπτυχθέντος μοντέλου συσχέτισης k_{ij}^{model} χαρακτηρίζεται από μικρότερο μέσο απόλυτο σφάλμα και στις τρεις μελετώμενες θερμοκρασίες (Πίνακας 3.7).

Βάσει των παραπάνω συμπεραίνεται ότι η συσχέτιση που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας, ανταποκρίνεται καλύτερα σε ότι αφορά την πρόρρηση της πίεσης

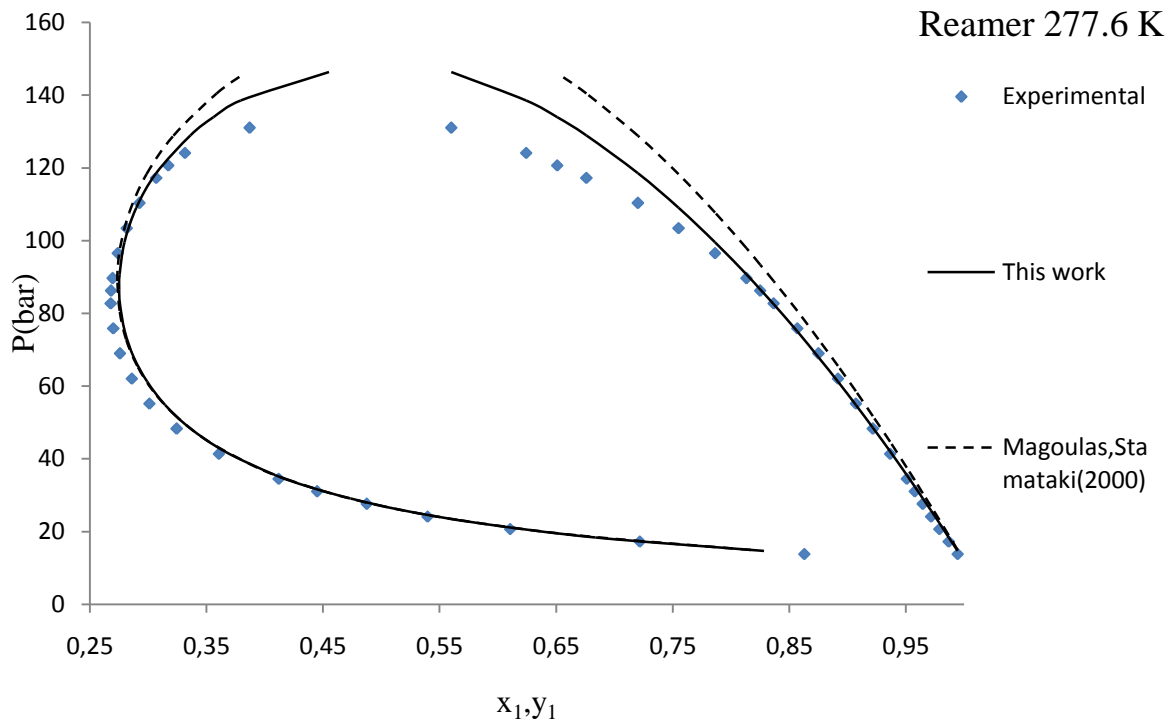
φυσαλίδας και του γραμμομοριακού κλάσματος της ατμώδους φάσης εν συγκρίσει με το μοντέλο S&M.

Πίνακας 3.7- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και μέσο απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση ($AADy_1$), στο σύστημα H_2S-CH_4 , σε διαφορετικές θερμοκρασίες

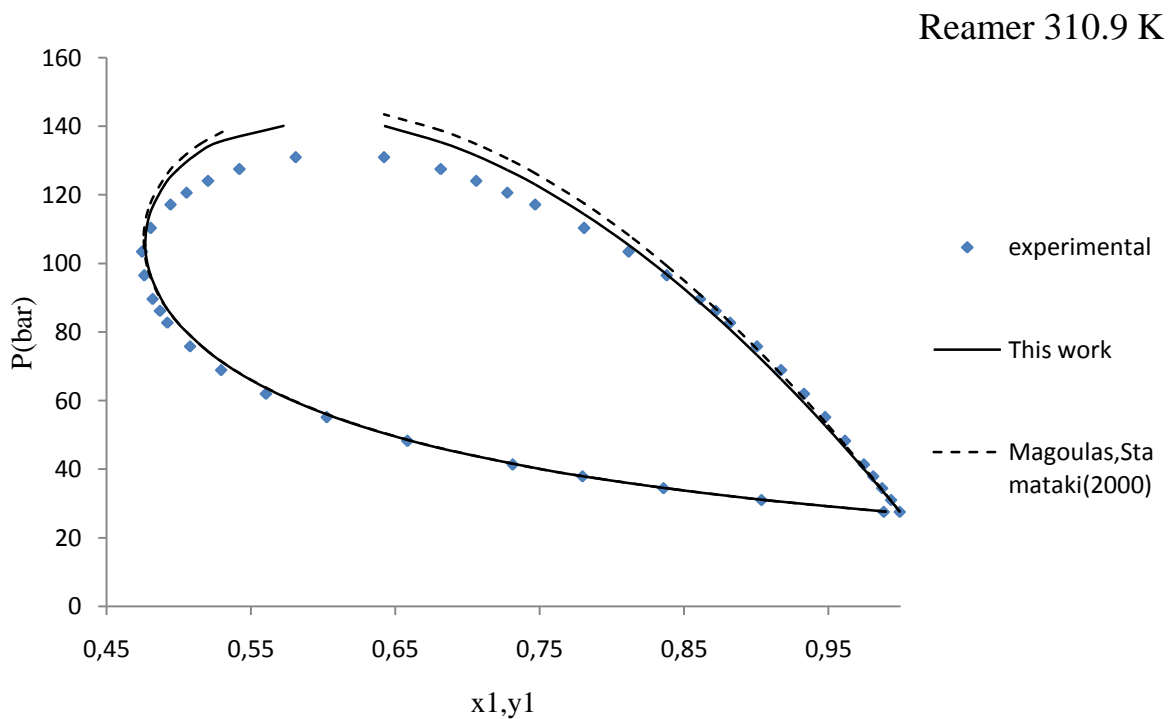
| H_2S-CH_4 | | | | | |
|----------------|--------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $T(^{\circ}K)$ | Α.Π.Σ. | $AADP_b\%$ | | $1000 * AADy_1$ | |
| | | k_{ij}^{model} | $k_{ij} (S\&M)$ | k_{ij}^{model} | $k_{ij} (S\&M)$ |
| 277,6 | 37 | 4,4 | 9,1 | 16,8 | 49,3 |
| 310,9 | 33 | 3,4 | 3,4 | 14,5 | 21,2 |
| 344,3 | 17 | 3,7 | 3,4 | 33 | 43,4 |

*Α.Π.Σ.: Αριθμός Πειραματικών Σημείων

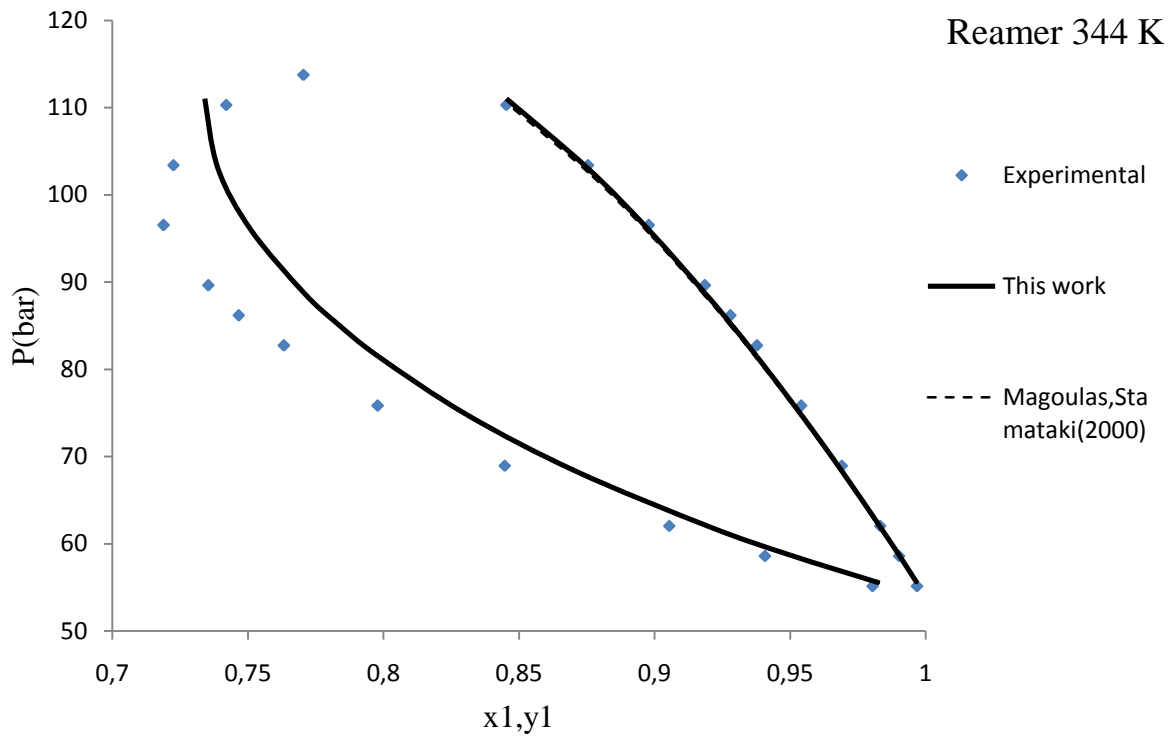
Σύμφωνα με τα Διαγράμματα Φάσεων ($P-x_1, y_1$) (Σχήματα 3.5 έως 3.11), επιβεβαιώνεται η μεγάλη διαφορά των δυο συσχετίσεων ως προς την ικανότητα πρόρρησης των πειραματικών δεδομένων στη θερμοκρασία των 277,6 °K (Σχήματα 3.5, 3.8, 3.10). Στις άλλες δυο θερμοκρασίες, τα δυο μοντέλα έχουν ανάλογη συμπεριφορά στα δεδομένα και των τριών συγγραφέων. Το γεγονός αυτό ενισχύει την αξιοπιστία της συσχέτισης καθώς για την ανάπτυξη της χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά σημεία μόνο από τους Reamer et al, σε αντίθεση με την δημιουργία του μοντέλου S&M, που χρησιμοποιήθηκαν σημεία και από τους τρεις συγγραφείς. Επίσης, παρατηρείται ότι στις υψηλές πιέσεις των ισόθερμων πειραματικών δεδομένων του Reamer et al, (1951) και οι δυο συσχετίσεις αποκλίνουν, με τη συσχέτισή μας να επιτυγχάνει καλύτερη πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων (Σχήματα 3.5, 3.6, 3.7). Τέλος, το μοντέλο συσχέτισης S&M ανταποκρίνεται καλύτερα στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας των πειραματικών δεδομένων των Kohn and Kurata (1958) στη θερμοκρασία των 310,92 °K, έως τη πίεση των 85 bar. Για μεγαλύτερες πιέσεις, και σε αυτή τη περίπτωση, η εφαρμογή των τιμών k_{ij}^{model} , προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά σημεία της πίεσης φυσαλίδας (Σχήμα 3.11).



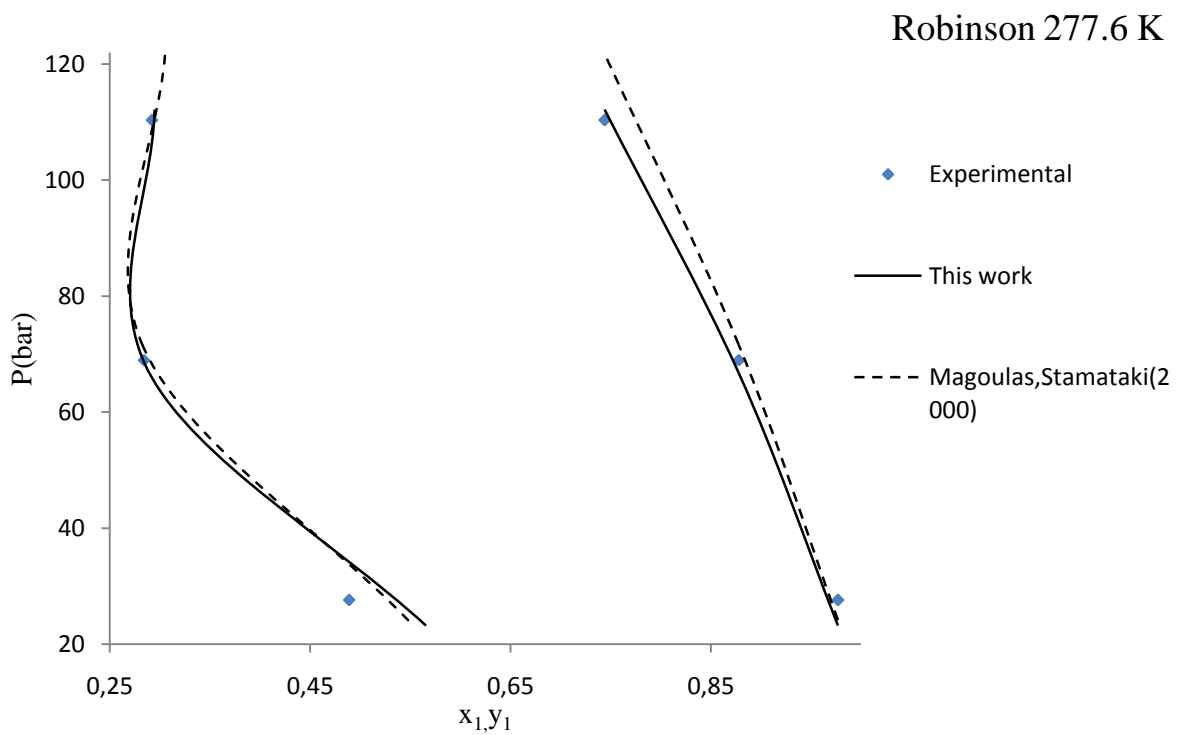
Σχήμα 3.5- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 277,6 °K, στο σύστημα H₂S-CH₄ [πειραματικά σημεία από Reamer et.al, (1951)]



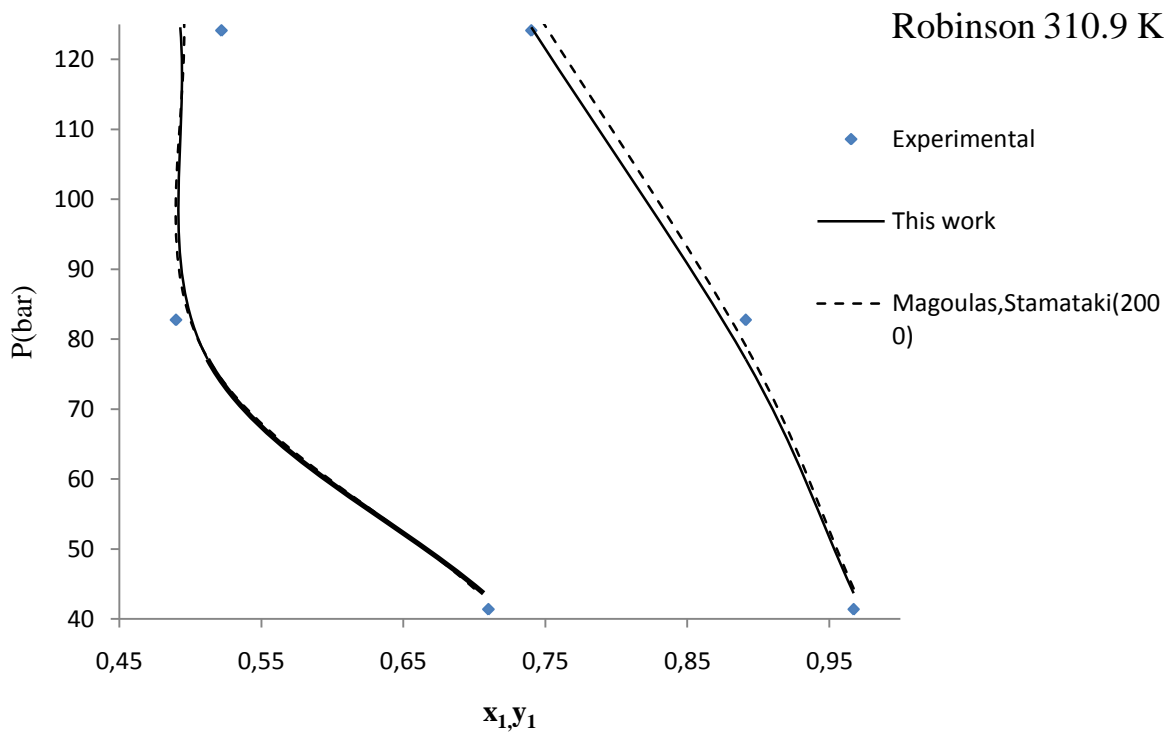
Σχήμα 3.6- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 310,9 °K, στο σύστημα H₂S-CH₄ [πειραματικά σημεία από Reamer et al, (1951)]



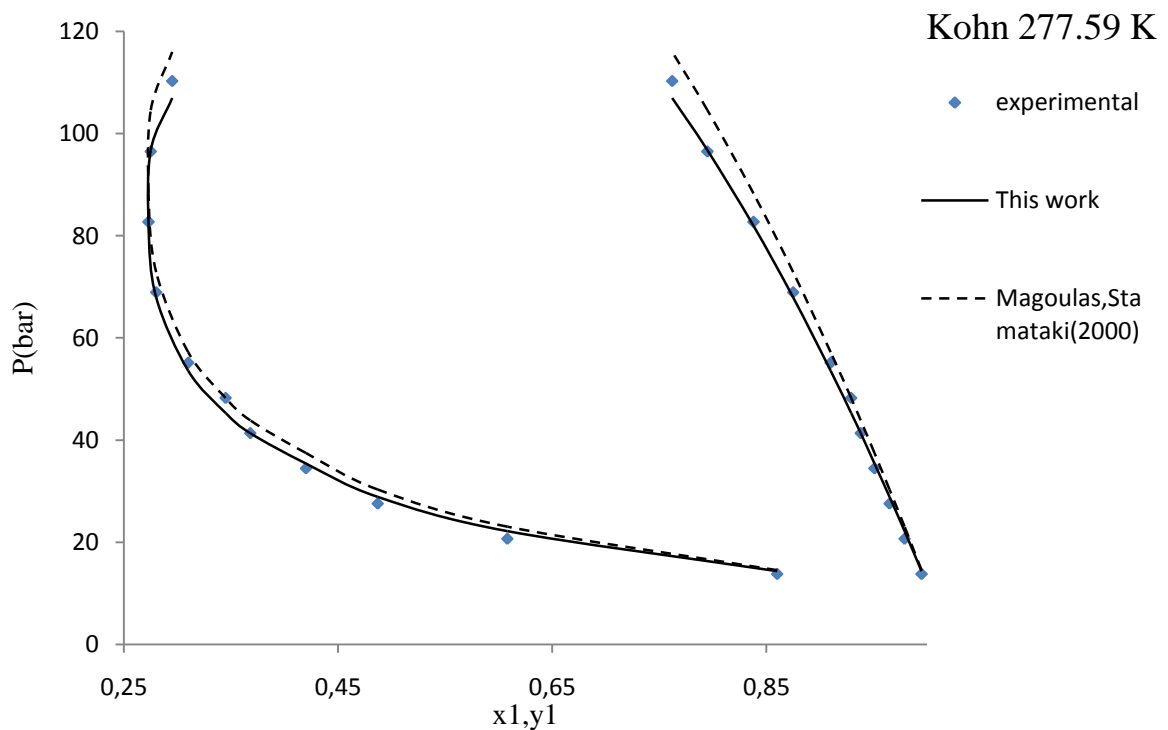
Σχήμα 3.7- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 344 °K, στο σύστημα H₂S-CH₄ [πειραματικά σημεία από Reamer et.al, (1951)]



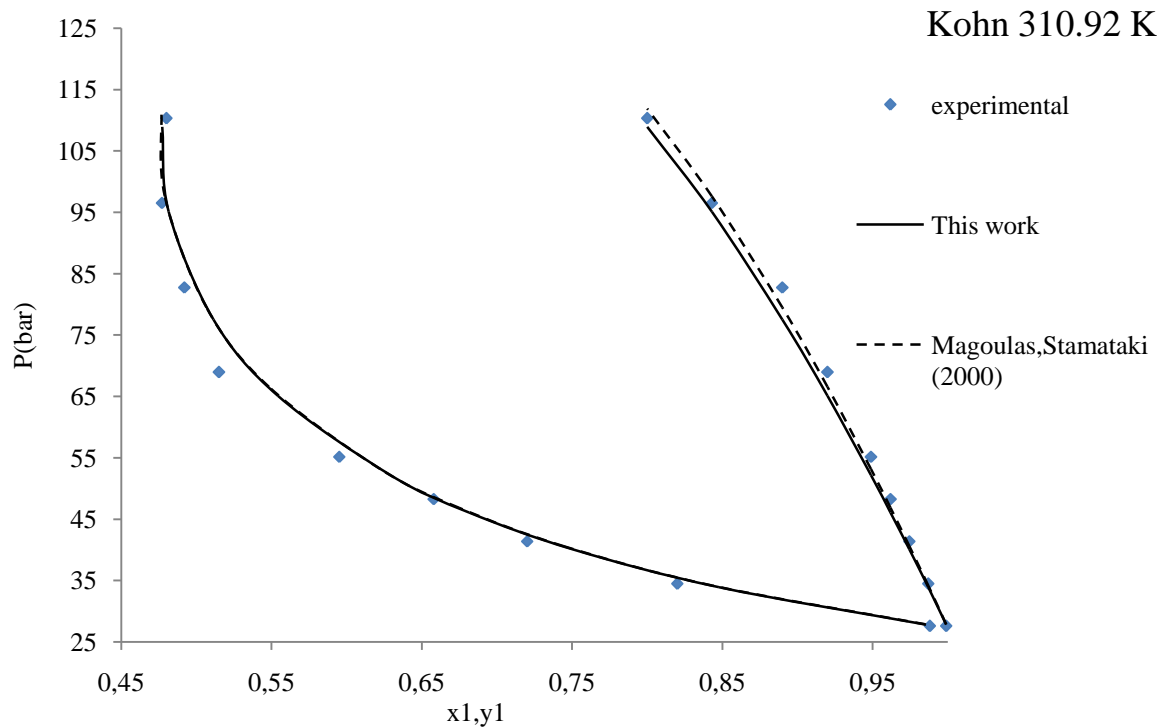
Σχήμα 3.8- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 277,6 °K, στο σύστημα H₂S-CH₄ [πειραματικά σημεία από Robinson et.al, (1959)]



Σχήμα 3.9- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 310,9 °K, στο σύστημα H₂S-CH₄ [πειραματικά σημεία από Robinson and Bailey (1957)]



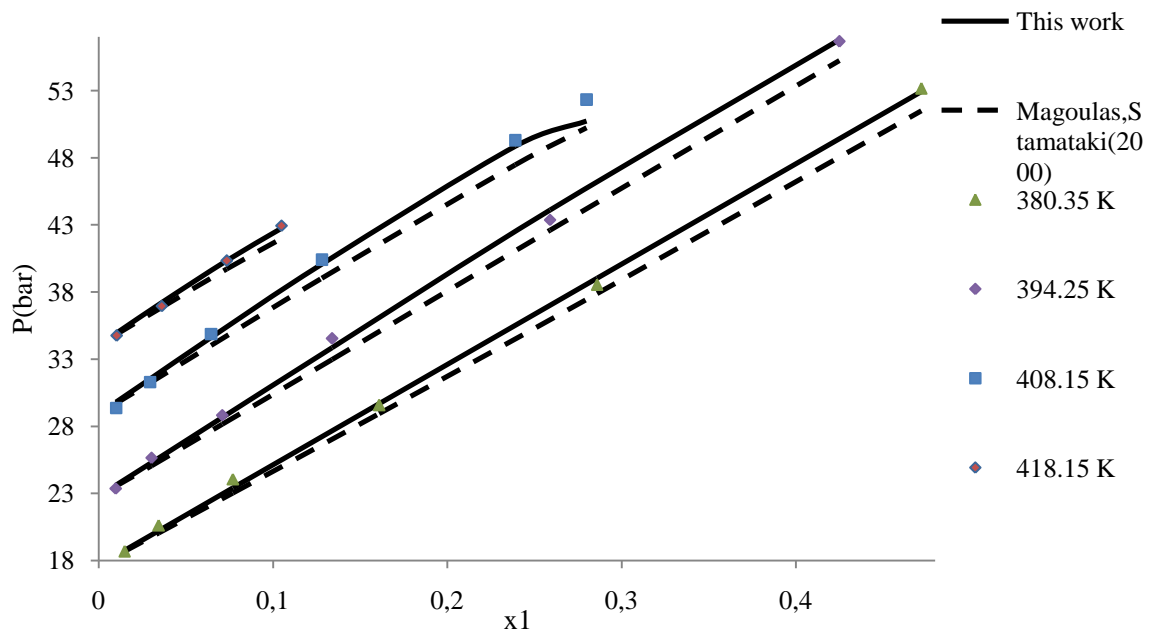
Σχήμα 3.10- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 277,59 °K, στο σύστημα H₂S-CH₄, [πειραματικά σημεία από Kohn and Kurata (1958)]



Σχήμα 3.11- Διάγραμμα P-x,y στη θερμοκρασία των 310,92 °K, στο σύστημα H₂S-CH₄. [πηγή Kohn and Kurata (1958)]

➤ Σύστημα H₂S-C₄H₁₀

Στο Σχήμα 3.12 παρουσιάζονται οι καμπύλες πρόρρησης της πίεσης κορεσμού για διαφορετικές συστάσεις της υγρής φάσης στο δυαδικό μείγμα, με βάση τις δύο συσχετίσεις. Δεν περιλαμβάνεται η σύσταση της ατμώδους φάσης, εξαιτίας των πολύ υψηλών σφαλμάτων που προκύπτουν και από τα δύο μοντέλα όσο και από τους βέλτιστους συντελεστές αλληλεπίδρασης. Βάσει του διαγράμματος, η αναπτυχθείσα συσχέτιση οδηγεί σε καλύτερη πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας, ιδιαίτερα, όσο αυξάνεται η πίεση και η θερμοκρασία του συστήματος.

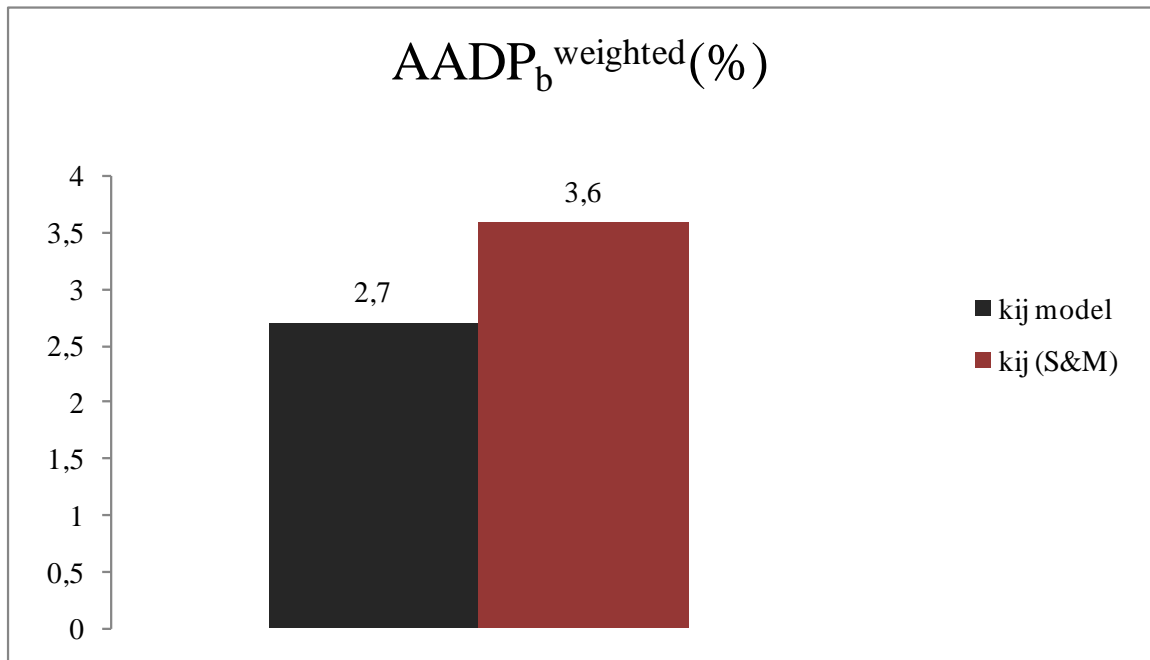


Σχήμα 3.12- Διάγραμμα πίεσης ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην υγρή φάση στο σύστημα $H_2S-C_4H_{10}$. [πηγή Leu and Robinson (1989)]

➤ Συνολική αξιολόγηση (H_2S-C_1 ως C_4)

Στο Σχήμα 3.13 αναγράφονται οι σταθμισμένοι μέσοι όροι $AADP_b^{weighted}(\%)$ κατά τα πρότυπα της εξίσωσης 2.9, που αντικατοπτρίζουν τη συνολική απόδοση των εξεταζόμενων δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης στην πρόρρηση των συστημάτων H_2S-C_1 ως H_2S-C_4 . Λαμβάνοντας υπόψη, τα $AADP_b\%$ (Πίνακας 3.5) που δίδουν οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij}^{model} και $k_{ij}(S\&M)$ στα τέσσερα αυτά συστήματα, και τον αριθμό των πειραματικών σημείων (NP) κάθε συστήματος, υπολογίζονται τα $AADP_b^{weighted}(\%)$ (εξίσωση 2.9) για τη χρήση κάθε δυαδικού συντελεστή.

Η συμπεριφορά της αναπτυχθείσας συσχέτισης στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας, στα τέσσερα πρώτα μελετώμενα δυαδικά συστήματα του H_2S με τα ελαφριά αλκάνια C_1 ως C_4 είναι αρκετά ικανοποιητική, με σταθμισμένο μέσο όρο σφάλματος $AADP_b^{weighted}$ της τάξης του 2,7% (Σχήμα 3.13). Το μοντέλο των Stamataki and Magoulas (2000) δίδει $AADP_b^{weighted}$ της τάξης του 3,6%



Σχήμα 3.13- Σταθμισμένος μέσος όρος (AADP_b weighted (%)) στα συστήματα H₂S-ελαφρά αλκάνια (C₁ ως C₄)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΔΥΑΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ H₂S-CO₂

Οι ενώσεις υδρόθειο και διοξειδίο του άνθρακα αποτελούν βασικό, κυρίαρχο θα έλεγε κανείς, μέρος του όξινου αερίου. Ως εκ τούτου, η δυνατότητα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς του διμερούς μείγματος H₂S-CO₂ είναι σημαντικό θέμα. Επιπρόσθετα, το εν λόγω σύστημα παρουσιάζει υψηλό ενδιαφέρον λόγω της μη ιδανικότητας του όπως αναπτύχθηκε στο Κεφάλαιο 1. Για την αντιμετώπιση του θέματος αυτού στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική επισκόπηση αντίστοιχων ερευνητικών εργασιών που έχουν πραγματοποιηθεί για τα συστήματα H₂S-CO₂ και καταγράφηκαν το είδος, πλήθος και συνθήκες των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων.

Για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων με τη χρήση καταστατικών εξισώσεων, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός των συντελεστών αλληλεπίδρασης μεταξύ υδρόθειου και διοξειδίου του άνθρακα. Ακολουθήθηκε μεθοδολογία ανάλογη με αυτήν που έχει εκτενώς περιγραφεί στο Κεφάλαιο 3 και η οποία περιελάμβανε:

1. Τον προσδιορισμό των βέλτιστων συντελεστών αλληλεπίδρασης (k_{ij}^{opt}) με βάση τα VLE δεδομένα και τη διερεύνηση τυχόν εξάρτησης των τιμών αυτών από την πίεση και τη θερμοκρασία.
2. Την εξέταση ανάπτυξης γενικευμένης συσχέτισης με βάση τις παρατηρήσεις σχετικά με την εξάρτηση των τιμών k_{ij}^{opt} από την πίεση και τη θερμοκρασία.
3. Πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς με βάση τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

4.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι λόγω της τοξικότητας του H₂S, τα πειραματικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα στη βιβλιογραφία για το σύστημα H₂S-CO₂, είναι σχετικά περιορισμένα. Ο πρώτος που παρουσίασε μετρήσεις ισορροπίας φάσεων είναι ο Steckel (1945) σε θερμοκρασίες από 252 °K έως 273 °K. Τα πειραματικά αυτά δεδομένα, ωστόσο, δεν

αντιστοιχούν στις συνθήκες όπου πρακτικά εφαρμόζεται η εισπίεση του όξινου αερίου (είναι ιδιαίτερα χαμηλές). Από την άλλη πλευρά καταγράφεται στη βιβλιογραφία μια σχετική αμφισβήτηση ως προς την αξιοπιστία των πειραματικών αυτών δεδομένων καθώς η τάση ατμών (vapor pressure) του διοξειδίου του άνθρακα που παρουσιάζεται, είναι κατά 1 ατμόσφαιρα μεγαλύτερη από την γενικώς αποδεκτή (Bierlein and Kay, 1953).

Οι Bielrein and Kay (1953) πραγματοποίησαν PVT πειραματικές μετρήσεις σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 273 °K και έως τους 366 °K. Συγκεκριμένα, η εργασία τους περιελάμβανε μετρήσεις πίεσης-όγκου-θερμοκρασίας (PVT measurements) για 8 μείγματα H₂S-CO₂, με διαφορετικές συστάσεις, αλλά και για τις αντίστοιχες καθαρές ενώσεις. Εκτός από τα PVT δεδομένα παρουσίασαν και ισοβαρή δεδομένα που προέκυψαν από γραφική αναπαράσταση T-x δεδομένων, τα οποία δεν υπέστησαν οποιαδήποτε επεξεργασία σύμφωνα με τους συγγραφείς.

Οι Sobocinsky and Kurata (1959) πραγματοποίησαν μετρήσεις ισορροπίας φάσεων (ισοβαρή πειραματικά δεδομένα) που καλύπτουν θερμοκρασιακό εύρος από 224 °K έως τους 364K.

Οι Robinson et.al, (1957 και 1959) μελέτησαν την ισορροπία φάσεων του τριαδικού συστήματος H₂S-CO₂-CH₄ και παρουσίασαν τα σχετικά αποτελέσματα, στα οποία περιλαμβάνονται και ορισμένα πειραματικά σημεία του δυαδικού συστήματος H₂S-CO₂.

Οι Kellerman et. al, (1995), στο πλαίσιο εργασίας για λογαριασμό της GPA (Gas Processors Association), πραγματοποίησαν μετρήσεις πυκνότητας στο μελετώμενο σύστημα σε μείγματα με περιεκτικότητα σε υδρόθειο από 50% ως 6% και βάση αυτών υπολόγισαν τα όρια της διφασικής περιοχής στα μείγματα αυτά.

Οι Charoy et.al, (2013) πραγματοποίησαν μετρήσεις ισορροπίας φάσεων σε θερμοκρασίες από 258 °K έως 313 °K. Παρουσιάζουν επίσης αποτελέσματα πρόρρησης χρησιμοποιώντας τις κλασικές καταστατικές εξισώσεις PR και SRK.

Η πιο πρόσφατη έρευνα σε επίπεδο πειραματικών μετρήσεων στο σύστημα H₂S-CO₂ είναι αυτή των Nazeri et.al, (2016). Οι αναφερόμενοι διενήργησαν μετρήσεις πυκνότητας αέριας και υγρής φάσης καθώς και του υπερκρίσιμου ρευστού για μείγμα υδρόθειου-διοξειδίου του άνθρακα με σύσταση 4,95% H₂S και 95,05% CO₂, και εξέτασαν την ικανότητα πρόρρησης διαφόρων καταστατικών εξισώσεων.

4.2 Πειραματικά δεδομένα H₂S-CO₂

Για τη μελέτη και την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων του εν λόγω συστήματος, αξιοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα του Πίνακα 4.1 όπως αυτά αποκωδικοποιήθηκαν και καταγράφηκαν από τη βιβλιογραφική διερεύνηση.

Εξ αυτών χρησιμοποιήθηκαν εκείνα που αντιστοιχούν σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 0°C (273 °K), ώστε να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για το πεδίο εφαρμογής της εισπίεσης όξινου αερίου, όπου δεν συναντώνται θερμοκρασίες κάτω από 0 °C.

Πίνακας 4.1-Βάση πειραματικών δεδομένων για την ισορροπία φάσεων στο σύστημα H₂S-CO₂

| Βιβλιογραφική Πηγή | Τύπος δεδομένων | Εύρος P(MPa) | Εύρος T(°K) |
|-------------------------------|--|--------------|-------------|
| Bierlein And Kay, (1953) | -Ισορροπία φάσεων (P,T,x,y) -Ισογραμμομοριακά (P-T) | 2,0-8,1 | 254,1-366,4 |
| Sobocinsky and Kurata, (1959) | Ισορροπία φάσεων (P,T,x,y) | 0,7-8,3 | 224,8-363,7 |
| Robinson (1959) | Ισορροπία φάσεων (P,T,x,y) | 2,8-11,0 | 277,6-344,3 |
| Robinson and Bailey, (1957) | Ισορροπία φάσεων (P,T,x,y) | 4,1-12,4 | 310,9 |
| Kellerman et.al, (1995) | Ισογραμμομοριακά (P-T) | 1,8-8,9 | 248,1-332,5 |
| Charoy et.al, (2013) | Ισορροπία φάσεων (P,T,x,y) | 0,6-5,5 | 258,0-313,0 |

4.3 Προσδιορισμός του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης k_{ij}^{opt}

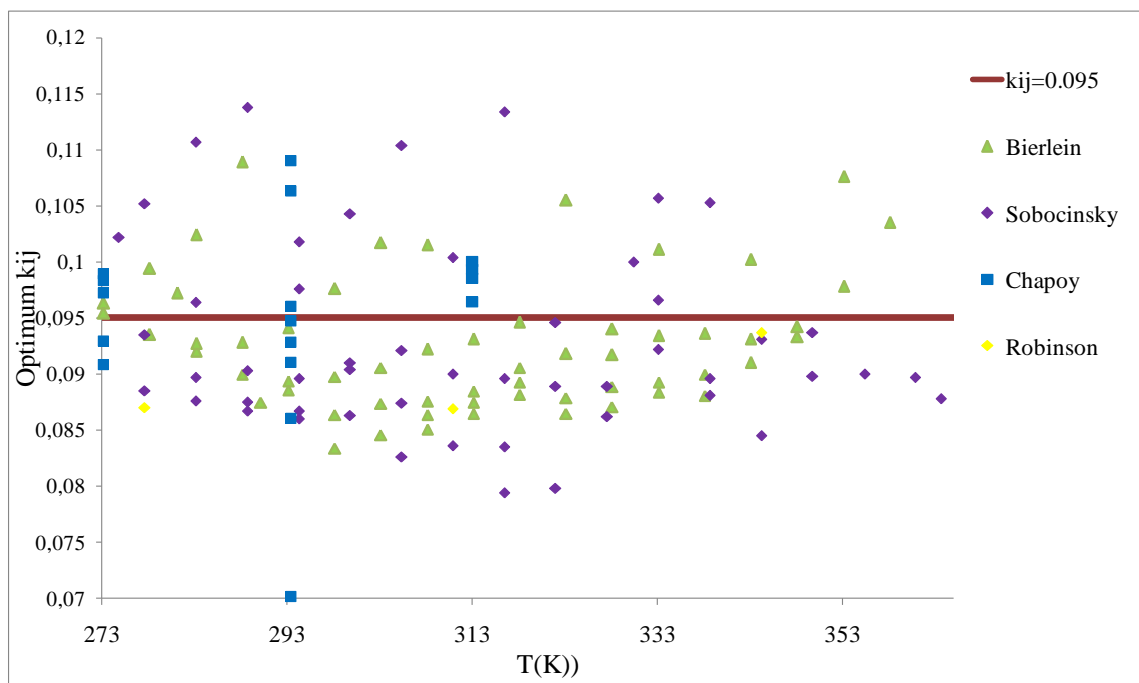
Για τον προσδιορισμό του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης στο σύστημα αυτό, υπολογίζονται οι τιμές k_{ij}^{opt} για κάθε πειραματικό σημείο της μορφής P-T,x,y του Πίνακα 4.1, με τη χρήση του λογισμικού EOSKIJ.

Εξετάζεται, στη συνέχεια, η εξάρτηση των τιμών αυτών από τη θερμοκρασία και την πίεση. Αναπτύσσεται γενικευμένη συσχέτιση των k_{ij} ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης και αξιολογείται η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης τόσο με τη χρήση των τιμών k_{ij} από τη γενικευμένη συσχέτιση, όσο και με τη χρήση μιας μέσης τιμής $k_{ij} = 0,095$ η οποία προτείνεται από τους Charoy et.al, (2014).

➤ Επίδραση της θερμοκρασίας

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών k_{ij}^{opt} ως προς τη θερμοκρασία. Στο ίδιο σχήμα τοποθετείται και η γραμμή που αντιστοιχεί στη σταθερή μέση τιμή του συντελεστή αλληλεπίδρασης ($k_{ij}=0,095$) για λόγους σύγκρισης. Παρατηρείται, ότι δεν υπάρχει ιδιαίτερη διαφοροποίηση των βέλτιστων τιμών του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης ως προς τη θερμοκρασία. Η διασπορά των τιμών είναι πυκνότερη κάτω από την ευθεία που αντιστοιχεί στη τιμή $k_{ij}=0,095$.

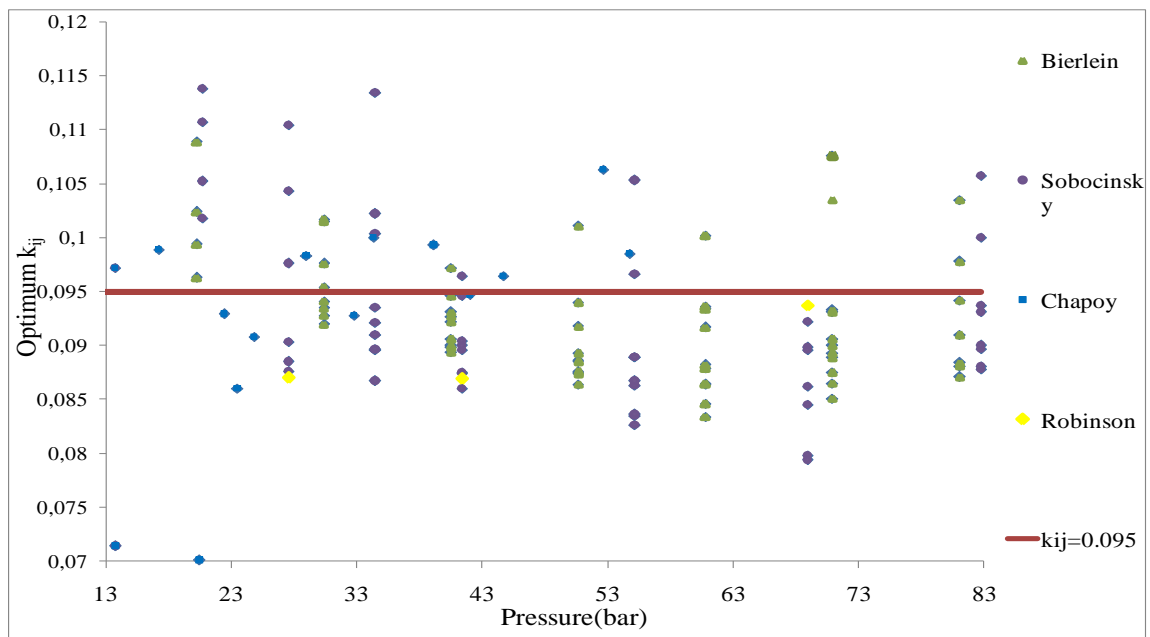
Οι παρατηρήσεις αυτές έρχονται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα της έρευνας των Charoy et.al, (2013), οι οποίοι επίσης εντοπίζουν πολύ χαμηλή εξάρτηση του συντελεστή αλληλεπίδρασης από τη θερμοκρασία.



Σχήμα 4.1- Μεταβολή του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης (k_{ij}^{opt}) με τη θερμοκρασία, στο σύστημα H_2S-CO_2

➤ Επίδραση της πίεσης

Οι Charoy et.al, (2013) δεν έχουν συμπεριλάβει στην εργασία τους την επίδραση της πίεσης στη μεταβολή του βέλτιστου συντελεστή αλληλεπίδρασης του συστήματος H_2S-CO_2 . Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η διακύμανση των τιμών k_{ij}^{opt} συναρτήσει της πίεσης και η διασπορά των τιμών αυτών συγκριτικά ως προς τη μέση τιμή 0,095. Και σε αυτή την περίπτωση δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφοροποίηση των τιμών.



Σχήμα 4.2- Μεταβολή του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης (k_{ij}^{opt}) με την πίεση, στο σύστημα H_2S-CO_2

Αυτό που παρατηρείται στα Σχήματα 4.1 και 4.2 είναι ότι οι υπολογιζόμενοι βέλτιστοι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}^{opt}) με βάση τα πειραματικά δεδομένα των Bierlein and Kay και των Sobocinsky and Kurata βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους. Η τάση των τιμών των k_{ij}^{opt} που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα του Chapoy φαίνεται να διαφέρει από εκείνη των προηγούμενων συγγραφέων.

Παρά το γεγονός ότι η παρατηρούμενη εξάρτηση των τιμών k_{ij}^{opt} από τη θερμοκρασία και την πίεση αξιολογείται ως σχετικά ασθενής, η εργασία προχώρησε στην ανάπτυξη γενικευμένης συσχέτισης έχοντας ως δεδομένο την ανάγκη για τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια στη μελέτη των συστημάτων όξινο αερίου.

Αναπτύχθηκε ένα διπαραμετρικό μοντέλο του k_{ij} ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας ($k_{ij}=f(P,T)$) κατά τρόπο αντίστοιχο με εκείνο που έχει περιγραφεί εκτενώς στο Κεφάλαιο 3 και προς τούτο χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα της μορφής P-T,x,y του Πίνακα 4.1. Η μαθηματική διατύπωση της συσχέτισης, που προέκυψε κατόπιν αρκετών προσπαθειών, είναι της μορφής:

$$k_{ij}=a T+b \frac{1}{P} \quad (4.1)$$

όπου

$a, b =$ οι σταθερές παράμετροι της συσχέτισης (εξίσωση 4.1)

$T =$ θερμοκρασία του συστήματος ($^{\circ}K$)

$P =$ η πίεση του συστήματος (bar)

Οι τιμές των σταθερών συντελεστών a και b της συσχέτισης (εξίσωση 4.1), δίνονται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2- Τιμές των σταθερών παραμέτρων (a και b) της αναπτυχθείσας συσχέτισης για τους συντελεστές αλληλεπίδρασης στο σύστημα H_2S-CO_2

| a | b |
|-----------|--------|
| 0,0002419 | 0,7151 |

Η ακρίβεια της συσχέτισης στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας και του γραμμομοριακού κλάσματος του υδροθείου στην ατμώδη φάση συγκρίνεται και με τη χρήση της μέσης τιμής $k_{ij} = 0,095$ η οποία προτείνεται από τους Chapoy et.al, (2014), όπως έχει ήδη αναφερθεί. Τα αποτελέσματα, εκφραζόμενα με το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και με το μέσο απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση ($AADy_1$) ανά ισόθερμη, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και μέσο απόλυτο σφάλμα του γραμμομοριακού κλάσματος της ατμώδους φάσης ($AADy_1$) [Σύγκριση μεταξύ $k_{ij}=0,095$ και $k_{ij}=f(P,T)$]

| $T(^{\circ}K)$ | $k_{ij}=0,095$ | | $k_{ij}=f(P,T)$ | | Βιβλιογραφική πηγή |
|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|
| | $AADP_b\%$ | $1000 * AADy_1$ | $AADP_b\%$ | $1000 * AADy_1$ | |
| 273 | 0,77% | 1,4 | 1,23% | 2,1 | Chapoy et.al, (2013) |
| 293 | 1,20% | 9,8 | 1,93% | 9,2 | Chapoy et.al, (2013) |
| 313 | 0,73% | 9,0 | 0,69% | 9,0 | Bierlein and Kay, (1953) Sobocinsky and Kurata, (1959) |
| 333 | 0,65% | 12,0 | 0,56% | 11,9 | Bierlein and Kay, (1953) Sobocinsky and Kurata, (1959) |

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3, η συσχέτιση εμφανίζει σχετικά καλύτερη πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας και του γραμμομοριακού κλάσματος του υδροθείου στην ατμώδη φάση στις θερμοκρασίες 313 °K και 333 °K, με πολύ μικρή όμως διαφορά, ενώ με τη χρήση της σταθερής τιμής τα αποτελέσματα είναι λίγο καλύτερα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Αυτό θα μπορούσε κανείς να το εκτιμήσει ως αναμενόμενο δεδομένου ότι από το Σχήμα 4.1 είναι εμφανής η συγκέντρωση των τιμών k_{ij}^{opt} πολύ κοντά στην τιμή 0,095.

Βάσει της παραπάνω πρώτης συγκριτικής αξιολόγησης, αποφασίστηκε, στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής και των αποτελεσμάτων που ακολουθούν, να χρησιμοποιηθεί η σταθερή τιμή $k_{ij} = 0,095$, δίδοντας βέβαια τη δυνατότητα, όπου χρειάζεται (κυρίως υψηλότερες θερμοκρασίες), της εφαρμογής/χρήσης και της γενικευμένης συσχέτισης για λόγους μεγαλύτερης ακρίβειας.

4.4 Πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων του συστήματος

Η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων του συστήματος H_2S-CO_2 , βασίζεται:

α) στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας και της σύστασης της ατμώδους φάσης. Στη περίπτωση αυτή χρησιμοποιείται το λογισμικό VLEEOS.

β) στην πρόρρηση P-T διαγραμμάτων. Σε αυτή τη περίπτωση γίνεται χρήση του λογισμικού WinProp(CMG).

4.4.1 Πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας και της σύστασης της ατμώδους φάσης

Αρχικά παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4 τα αποτελέσματα της πρόρρησης της πίεσης φυσαλίδας και της σύστασης της ατμώδους φάσης, εκφραζόμενα με το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και με το μέσο απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση ($AADy_1$). Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιούνται είναι οι βέλτιστοι ($k_{ij}^{opt}_{(system)}$) του συνόλου των πειραματικών δεδομένων της μορφής P-T,x,y από κάθε βιβλιογραφική πηγή που αναφέρεται στον Πίνακα 4.1 και η σταθερή τιμή του $k_{ij}= 0,095$.

Η σταθερή τιμή σημειώνει εξαιρετικά αποτελέσματα εν συγκρίσει με τις τιμές του βέλτιστου δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης. Στην περίπτωση των δεδομένων των Bierlein and Kay, των Sobocinsky and Kurata και των Chapoy et.al, τα σφάλματα είναι πρακτικά ίδια και οφείλεται και στο γεγονός ότι οι βέλτιστοι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης είναι πρακτικά πολύ κοντά στην τιμή του 0,095. Στην περίπτωση των

Robinson et al, παρατηρείται μία μείωση των βέλτιστων συντελεστών αλληλεπίδρασης σε σχέση με την τιμή του 0,095, γεγονός που οδηγεί σε λίγο υψηλότερα σφάλματα στην πρόρρηση της πίεσης φυσαλίδας και του γραμμομοριακού κλάσματος του υδροθείου στην ατμώδη φάση.

Πίνακας 4.4- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και μέσο απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση ($AADy_1$) στο σύστημα H_2S-CO_2

| Βιβλιογραφική Πηγή | Α.Π.Σ | Εύρος P(MPa) | Εύρος T(°K) | $k_{ij}^{opt}_{(system)}$ | AADP _b % | | 1000*AADy ₁ | |
|------------------------------|-------|--------------|-------------|---------------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| | | | | | $k_{ij}^{opt}_{(system)}$ | $k_{ij}=0,095$ | $k_{ij}^{opt}_{(system)}$ | $k_{ij}=0,095$ |
| Bierlein and Kay (1953) | 69 | 2,0-8,1 | 273,1-366,4 | 0,0964 | 0,9 | 0,9 | 9,4 | 9,7 |
| Sobocinsky and Kurata (1959) | 60 | 1,4-8,3 | 277,6-363,7 | 0,0957 | 1,1 | 1,1 | 13,8 | 14 |
| Chapoy et.al, (2013) | 17 | 1,4-5,4 | 273,1-313 | 0,0986 | 0,9 | 1,1 | 7,6 | 5,8 |
| Robinson et.al, (1957,1959) | 4 | 2,8-6,9 | 277,6-344,3 | 0,0811 | 1,8 | 2,5 | 17,2 | 18,6 |

* Α.Π.Σ.: Αριθμός Πειραματικών Σημείων

Στον Πίνακα 4.5 παρατίθενται και τα αποτελέσματα της πρόρρησης, σημείο προς σημείο, που προκύπτουν με τη χρήση του παραπάνω δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης, στα πειραματικά σημεία των Sobocinsky and Kurata (1959). Τα υψηλότερα απόλυτα σχετικά σφάλματα στην πίεση φυσαλίδας ($ADP_b\%$) εντοπίζονται στις χαμηλές πιέσεις (14-28 bar), όμως δεν υπερβαίνουν το 5%. Όμοιο συμπέρασμα προκύπτει και ως προς το απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση (ADy_1) του μείγματος.

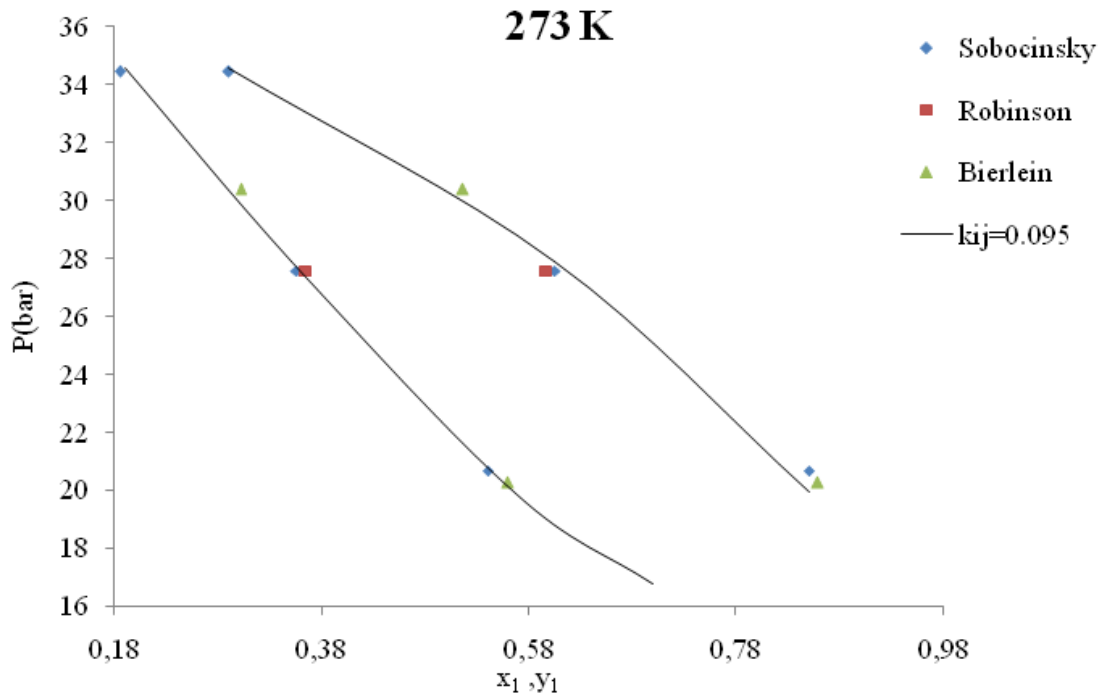
Πίνακας 4.5- Απόλυτο σχετικό σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($ADP_b\%$) και απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα του υδροθείου στην ατμώδη φάση (ADy_1) στο σύστημα H_2S-CO_2 , (πειραματικά δεδομένα των Sobocinsky and Kurata(1959)).

| $T[^\circ K]$ | $x_1 \text{ exp}$ | $P_{b, \text{exp}}(\text{bar})$ | $ADP_b\%$ | $y_1 \text{ exp}$ | $1000*ADy_1$ |
|---------------|-------------------|---------------------------------|-----------|-------------------|--------------|
| 280,4 | 0,983 | 13,79 | 1,17 | 0,922 | 7,8 |
| 277,6 | 0,967 | 13,79 | 0,99 | 0,855 | 11,6 |
| 294,3 | 0,978 | 20,684 | 1,99 | 0,894 | 13,1 |
| 288,7 | 0,948 | 20,684 | 4,11 | 0,77 | 28,3 |
| 283,1 | 0,907 | 20,684 | 4,55 | 0,651 | 30,5 |
| 277,6 | 0,85 | 20,684 | 3,65 | 0,54 | 24,8 |
| 305,4 | 0,971 | 27,579 | 2,46 | 0,871 | 23,9 |
| 299,8 | 0,933 | 27,579 | 2,56 | 0,75 | 29,9 |
| 294,3 | 0,884 | 27,579 | 1,59 | 0,637 | 27,9 |
| 288,7 | 0,815 | 27,579 | 0,36 | 0,54 | 8,7 |
| 283,1 | 0,725 | 27,579 | 1,4 | 0,449 | 4 |
| 277,6 | 0,605 | 27,579 | 1,27 | 0,355 | 3,7 |
| 316,5 | 0,975 | 34,474 | 2,21 | 0,899 | 19,8 |
| 310,9 | 0,935 | 34,474 | 1,8 | 0,784 | 22,9 |
| 305,4 | 0,885 | 34,474 | 0,52 | 0,68 | 15,3 |
| 299,8 | 0,826 | 34,474 | 0,01 | 0,583 | 10,4 |
| 294,3 | 0,75 | 34,474 | 0,59 | 0,489 | 7,7 |
| 288,7 | 0,64 | 34,474 | 1,45 | 0,395 | 3,2 |
| 283,1 | 0,497 | 34,474 | 0,8 | 0,303 | 1,6 |
| 277,6 | 0,29 | 34,474 | 0,24 | 0,185 | 5,9 |
| 274,8 | 0,154 | 34,474 | 0,36 | 0,1 | 10,9 |
| 327,6 | 0,989 | 41,369 | 2,21 | 0,957 | 10,2 |
| 322 | 0,947 | 41,369 | 1,03 | 0,835 | 19,2 |
| 316,5 | 0,901 | 41,369 | 0,26 | 0,731 | 20 |
| 310,9 | 0,848 | 41,369 | 0,01 | 0,638 | 15,9 |
| 305,4 | 0,78 | 41,369 | 0,82 | 0,548 | 9,8 |
| 299,8 | 0,7 | 41,369 | 0,34 | 0,46 | 10,5 |
| 294,3 | 0,577 | 41,369 | 1,4 | 0,369 | 4,4 |
| 288,7 | 0,419 | 41,369 | 1 | 0,272 | 2,4 |
| 283,1 | 0,209 | 41,369 | 0,12 | 0,14 | 9,8 |

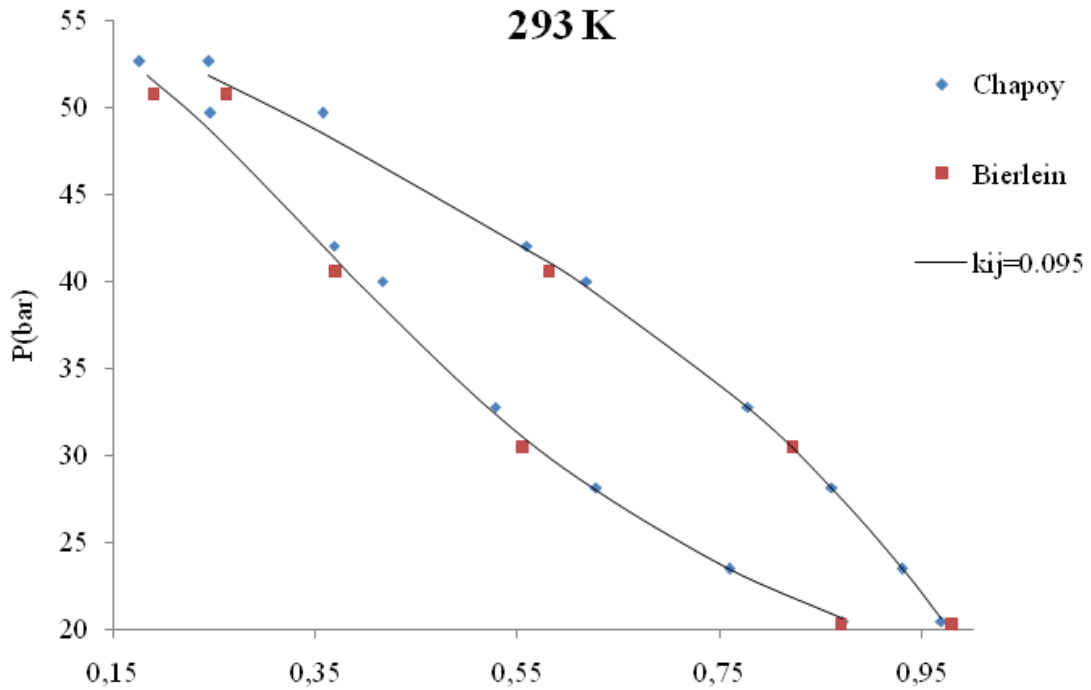
| $T [^{\circ}K]$ | $x_1 \text{ exp}$ | $P_{b,\text{exp}}(\text{bar})$ | $ADP_b\%$ | $y_1 \text{ exp}$ | $1000 \cdot ADy_1$ |
|-----------------|-------------------|--------------------------------|-----------|-------------------|--------------------|
| 281,5 | 0,13 | 41,369 | 0,42 | 0,088 | 10,1 |
| 338,7 | 0,959 | 55,158 | 1,49 | 0,891 | 14 |
| 333,1 | 0,914 | 55,158 | 1,1 | 0,79 | 22,4 |
| 327,6 | 0,86 | 55,158 | 0,04 | 0,695 | 23,4 |
| 322 | 0,8 | 55,158 | 0,19 | 0,604 | 26,8 |
| 316,5 | 0,72 | 55,158 | 1,42 | 0,522 | 17 |
| 310,9 | 0,626 | 55,158 | 1,53 | 0,44 | 12,1 |
| 305,4 | 0,505 | 55,158 | 1,66 | 0,352 | 9,4 |
| 299,8 | 0,356 | 55,158 | 0,9 | 0,245 | 16,4 |
| 294,3 | 0,15 | 55,158 | 0,57 | 0,112 | 8 |
| 293,1 | 0,1 | 55,158 | 0,11 | 0,075 | 7 |
| 352,6 | 0,966 | 68,948 | 1,11 | 0,937 | 1,5 |
| 349,8 | 0,941 | 68,948 | 0,48 | 0,891 | 0,2 |
| 344,3 | 0,891 | 68,948 | 0,2 | 0,805 | 2,7 |
| 338,7 | 0,84 | 68,948 | 0,15 | 0,715 | 15,5 |
| 333,1 | 0,781 | 68,948 | 0,41 | 0,63 | 22,5 |
| 327,6 | 0,701 | 68,948 | 0,68 | 0,54 | 27 |
| 322 | 0,599 | 68,948 | 1,86 | 0,451 | 26,5 |
| 316,5 | 0,487 | 68,948 | 1,86 | 0,364 | 26,4 |
| 310,9 | 0,36 | 68,948 | 0,82 | 0,27 | 25,6 |
| 305,4 | 0,195 | 68,948 | 0,23 | 0,155 | 14,2 |
| 302,6 | 0,09 | 68,948 | 0,29 | 0,072 | 9 |
| 363,7 | 0,962 | 82,737 | 0,41 | 0,939 | 5,9 |
| 360,9 | 0,938 | 82,737 | 0,42 | 0,901 | 9,2 |
| 355,4 | 0,888 | 82,737 | 0,35 | 0,83 | 10,4 |
| 349,8 | 0,835 | 82,737 | 0,63 | 0,76 | 10,3 |
| 344,3 | 0,774 | 82,737 | 0,55 | 0,684 | 14,4 |
| 338,7 | 0,696 | 82,737 | 0,16 | 0,61 | 11,1 |
| 333,1 | 0,595 | 82,737 | 1,44 | 0,545 | 4,3 |
| 330,4 | 0,535 | 82,737 | 1,69 | 0,515 | 20 |

Στα Σχήματα 4.3-4.6 παρουσιάζονται τα διαγράμματα P-x,y για τις θερμοκρασίες 273, 293, 313 και 333 °K αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα ικανοποιητικά, παρά τις παρατηρούμενες σχετικές αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών δεδομένων για τις ίδιες συνθήκες που προέρχονται από κάθε ερευνητή.

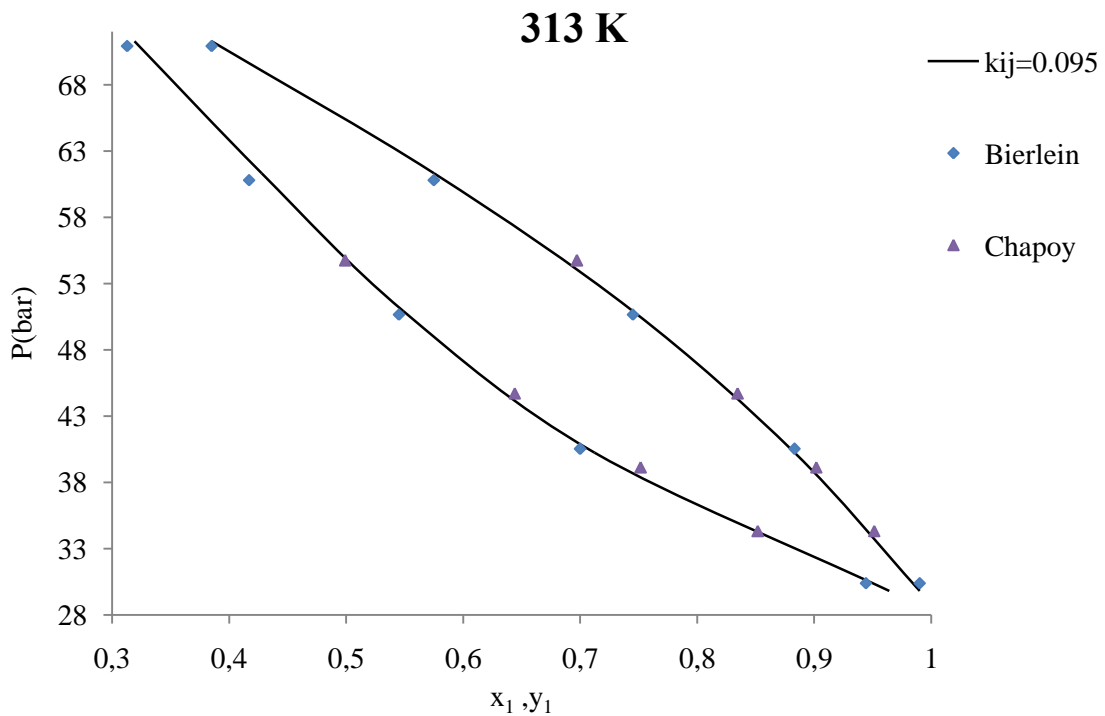
Το απόλυτο σχετικό σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας δεν υπερβαίνει το 5% στη θερμοκρασία των 273 °K, το 1,7% στη θερμοκρασία των 293 °K, το 2,5% στη θερμοκρασία των 313 °K και 3% στη θερμοκρασία των 333 °K.



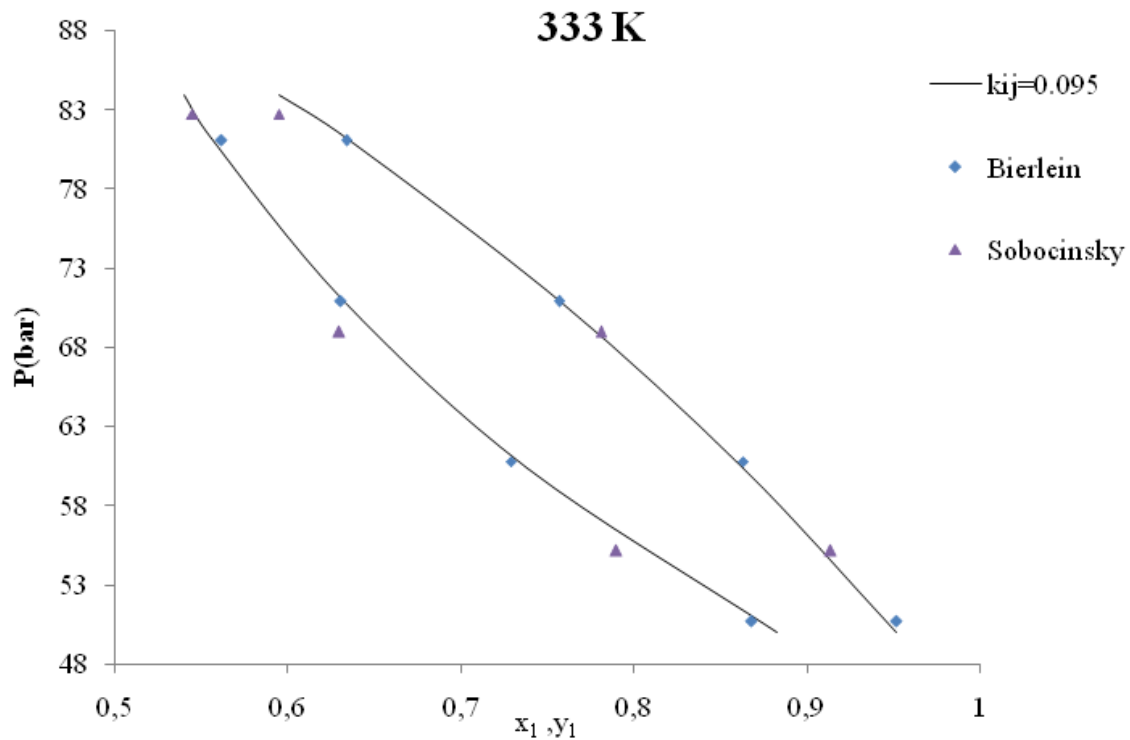
Σχήμα 4.3- Διάγραμμα P-x,y του συστήματος H₂S-CO₂ στη θερμοκρασία των 273 °K



Σχήμα 4.4- Διάγραμμα P-x,y του συστήματος H₂S-CO₂ στη θερμοκρασία των 293 °K



Σχήμα 4.5- Διάγραμμα P-x,y του συστήματος H₂S-CO₂ στη θερμοκρασία των 313 °K



Σχήμα 4.6- Διάγραμμα P-x,y του συστήματος H_2S-CO_2 στη θερμοκρασία των 333 °K

4.4.2 Προσδιορισμός P-T διαγραμμάτων του συστήματος H_2S-CO_2 (P-T diagrams)

Για την πρόρρηση των P-T διαγραμμάτων χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό λογισμικό WinProp της εταιρείας CMG και η καταστατική εξίσωση PR.

Χρησιμοποιήθηκαν τα ισογραμμομοριακά πειραματικά δεδομένα των Bierlein and Kay (1959) και των Kellerman et.al, (1995). Οι πειραματικές μετρήσεις των πρώτων καλύπτουν μεγάλο εύρος συστάσεων του μείγματος H_2S-CO_2 , από 100% CO_2 ως και 100% H_2S , ενώ των Kellerman et.al, περιορίζονται σε συστάσεις $\leq 50\%$ σε υδρόθειο.

Παρατηρήθηκε, ωστόσο, ότι σε μείγματα όπου η σύσταση σε CO_2 είναι μεγαλύτερη από 80% η πρόρρηση με τη χρήση της καταστατικής PR, είχε σοβαρά προβλήματα τόσο με τη χρήση των βέλτιστων συντελεστών αλληλεπίδρασης, όσο και με τη χρήση της σταθερής τιμής $k_{ij}=0,095$. Σύμφωνα με τους Bierlein and Kay (1953) και τον Steckel (1949), να μην παρατηρείται ανάπτυξη του φαινομένου αζεοτροπίας σε τέτοιου είδους συστήματα, όμως, υπάρχουν ενδείξεις ότι αναπτύσσονται ενδομοριακές δυνάμεις που προκαλούν το φαινόμενο αυτό, το οποίο ωστόσο δεν αντικατοπτρίζεται στα προκύπτοντα διαγράμματα φάσεων P-T. Επίσης, οι Sobocinsky and Kurata (1959) στην έρευνα που πραγματοποίησαν, αναφέρουν ότι υπάρχει τάση προς αζεοτροπία. Τα παραπάνω

αναδεικνύουν την ιδιαίτερη φύση των μειγμάτων H_2S-CO_2 με υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα, γεγονός που δικαιολογεί την αδυναμία πρόρρησης αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων και ειδικά με χρήση καταστατικών εξισώσεων όπως η PR.

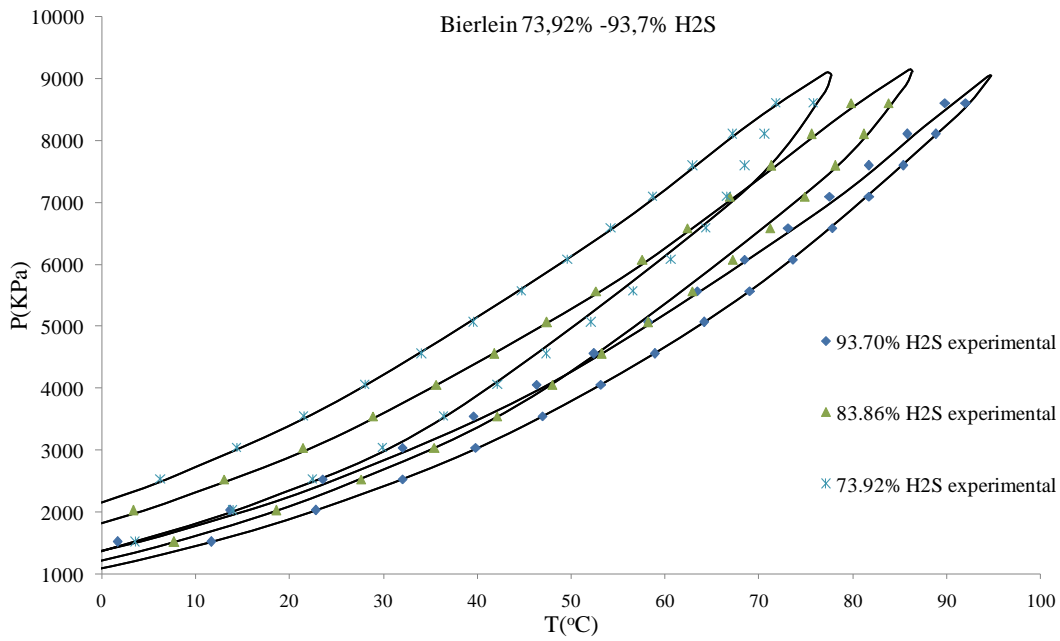
Στα Σχήματα 4.7 έως 4.10 απεικονίζονται τα P-T διαγράμματα για το δυαδικό σύστημα H_2S-CO_2 με περιεκτικότητες σε υδρόθειο μεγαλύτερες του 17%, και με τη χρήση $k_{ij}=0,095$. Τα αποτελέσματα είναι εξαιρετικά σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών για κάθε διαφορετική σχέση συγκέντρωσης υδρόθειου/διοξειδίου του άνθρακα.

Με τη χρήση της σταθερής τιμής $k_{ij}=0,095$ προσδιορίζονται με ακρίβεια τόσο τα σημεία φουσαλίδας, όσο και τα σημεία δρόσου.

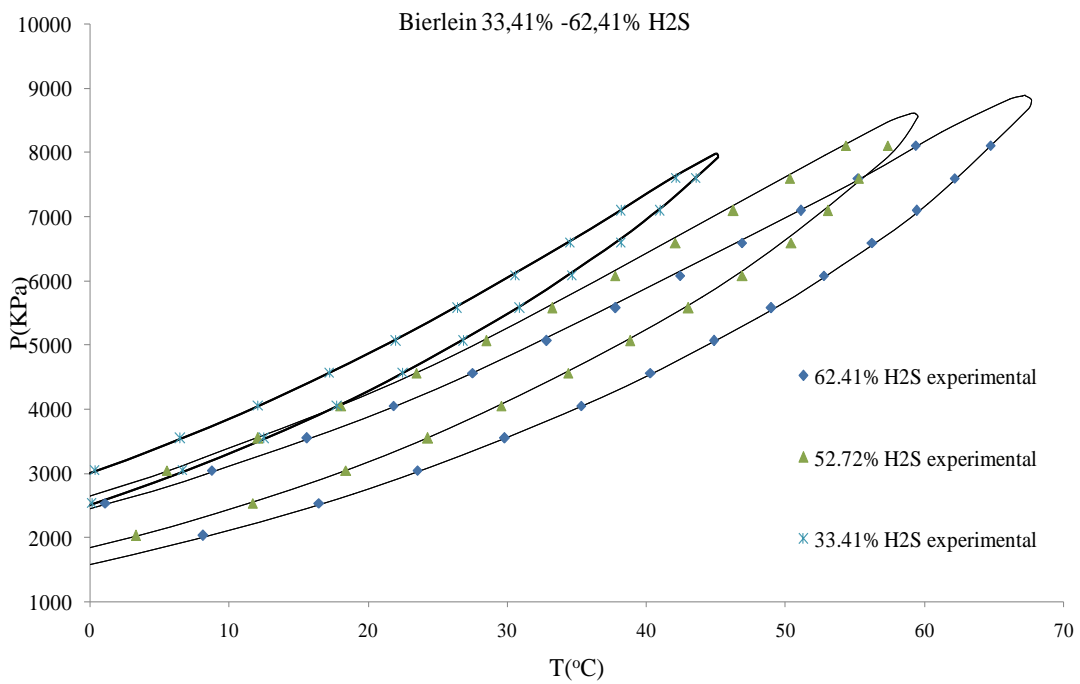
Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα στη πρόρρηση των πιέσεων φουσαλίδας και δρόσου, στα δεδομένα αυτά, που αναγράφονται στον Πίνακα 4.6. Τα μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα είναι υψηλότερα στα δεδομένα των Kellerman et.al, κατά τη περιγραφή (k_{ij}^{opt}) αλλά και τη πρόρρηση τους ($k_{ij}=0,095$). Πιθανή εξήγηση μπορεί να αποτελέσει το γεγονός ότι τα σημεία αυτά δεν προέκυψαν από πειραματικές μετρήσεις ισορροπίας φάσεων, αλλά από υπολογιστικές διαδικασίες. Για την αναπαραγωγή των διαγραμμάτων αλλά και τη πρόρρηση των πιέσεων φουσαλίδας και δρόσου στα διάφορα μείγματα, χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό WinProp(CMG).

Πίνακας 4.6- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα (AADP%) στη πίεση φουσαλίδας και δρόσου σε ισογραμμομοριακά δεδομένα του συστήματος H_2S-CO_2

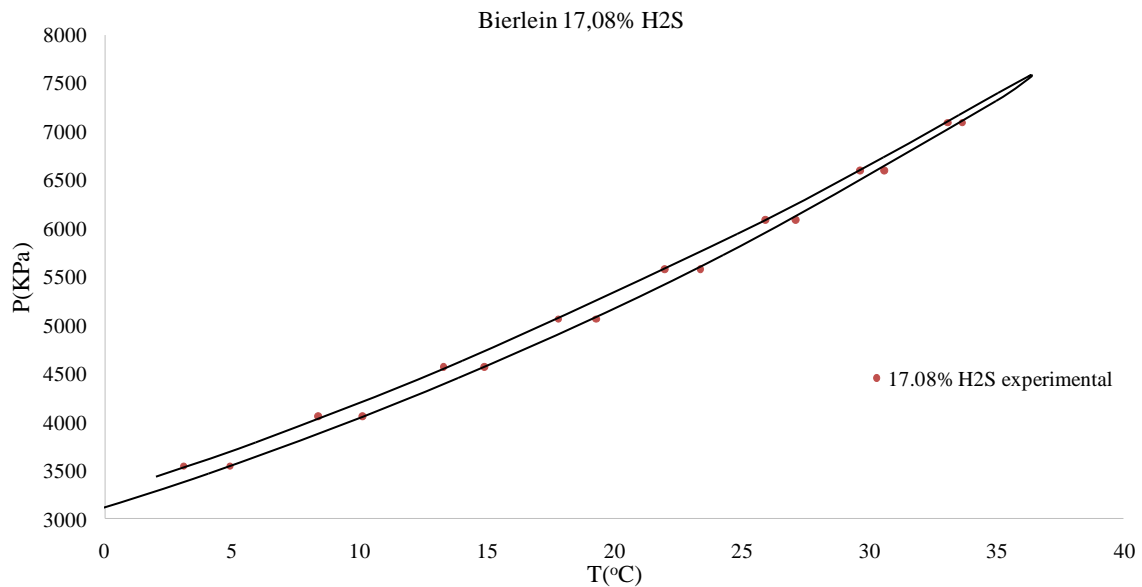
| Περιεκτικότητα σε H_2S % | k_{ij}^{opt} | AADP% | | Βιβλιογραφική Πηγή |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|
| | | k_{ij}^{opt} | $k_{ij}=0,095$ | |
| 93,7 | 0,1172 | 0,2 | 1,3 | Bierlein and Kay (1953) |
| 83,86 | 0,0991 | 1,2 | 0,9 | |
| 73,92 | 0,0997 | 0,9 | 0,9 | |
| 62,41 | 0,0970 | 0,4 | 0,5 | |
| 52,72 | 0,0930 | 0,5 | 0,5 | |
| 33,41 | 0,0630 | 5,9 | 5,1 | |
| 17,08 | 0,0895 | 0,2 | 0,3 | |
| 49,99 | 0,0855 | 6,5 | 6,0 | Kellerman et.al, 1995 |
| 29,33 | 0,0731 | 2,9 | 3,9 | |



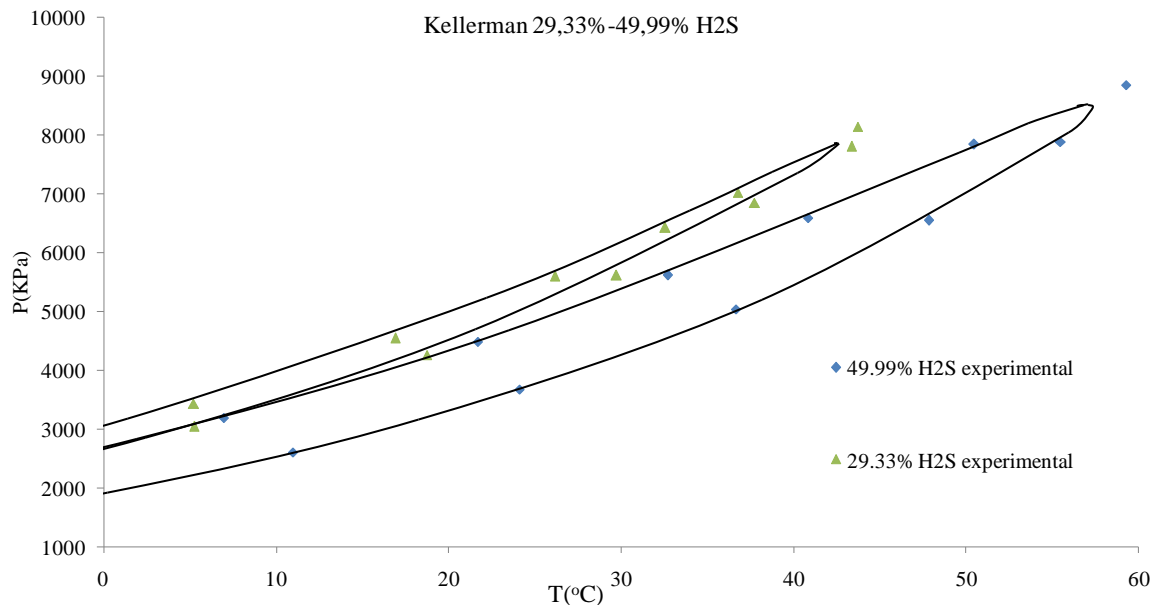
Σχήμα 4.7- Διαγράμματα P-T για το σύστημα H_2S-CO_2 και για συστάσεις 73,92% - 93,7% σε H_2S ($k_{ij}=0,095$)



Σχήμα 4.8- Διαγράμματα P-T για το σύστημα H_2S-CO_2 και για συστάσεις 33,41% - 62,41% σε H_2S ($k_{ij}=0,095$)



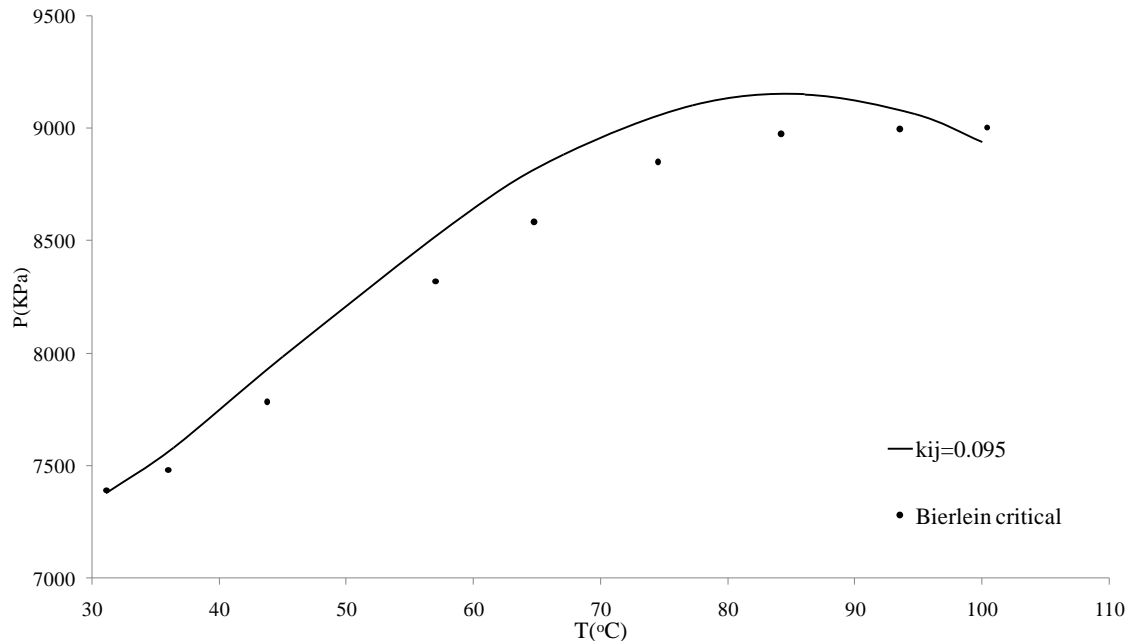
Σχήμα 4.9- Διάγραμμα P-T για το σύστημα H₂S-CO₂ και για σύσταση 17,08% σε H₂S ($k_{ij}=0,095$)



Σχήμα 4.10- Διαγράμματα P-T για το σύστημα H₂S-CO₂ και για συστάσεις 29,33%, και 49,99% σε H₂S ($k_{ij}=0,095$)

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται οι τιμές της ψευδοκρίσιμης πίεσης και θερμοκρασίας σε διαφορετικές συστάσεις σε H₂S από τους Bierlein and Kay (1953). Στο διάγραμμα αυτό παρουσιάζεται επίσης και η πρόρρηση των τιμών αυτών με τη χρήση $k_{ij}=0,095$. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ψευδοκρίσιμα σημεία που παρουσιάζουν οι Bierlein and Kay έχουν εκτιμηθεί γραφικά από τους ερευνητές βάσει των πειραματικών δεδομένων τους. Τα αποτελέσματα της πρόρρησης είναι πολύ ικανοποιητικά αν ληφθεί υπόψη α) η αδυναμία που εμφανίζουν οι καταστατικές εξισώσεις στη πρόρρηση του κρίσιμου σημείου, β) η μη

ιδανικότητα του συστήματος. Αυτό επισημαίνεται και τους Charoy et al, (2013) οι οποίοι επίσης παρατηρούν ότι η PR προσεγγίζει τα πειραματικά δεδομένα των Bierlein and Kay καλύτερα θέτοντας k_{ij} μηδενικό παρά με τη χρήση k_{ij} που έχει προκύψει από τη χρήση των VLE δεδομένων και το οποίο είναι μη αναμενόμενο δεδομένης αυτής της υψηλής μη ιδανικότητας που παρουσιάζει το σύστημα αυτό.



Σχήμα 4.11-Διάγραμμα μεταβολής της ψευδοκρίσιμης θερμοκρασίας και πίεσης στο σύστημα H₂S-CO₂ ($k_{ij}=0,095$)

4.5 Πρόρρηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων του συστήματος H₂S-CO₂

Στο μέρος αυτό της εργασίας μελετάται η πρόρρηση της πυκνότητας του συστήματος H₂S-CO₂ με τη χρήση τόσο της καταστατικής εξίσωσης PR όσον και της τροποποιημένης της μορφής (JPR), αυτής των Jhaveri-Youngren (1984) η οποία περιλαμβάνει το συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (Volume Shift Parameter) για την ακριβέστερη πρόρρηση της πυκνότητας της υγρής φάσης του συστήματος.

Κατά την εφαρμογή της εξίσωσης JPR, χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου του Πίνακα 4.7 οι οποίοι αφορούν σε διαφορετικές προτεινόμενες τιμές για το συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου του H₂S (κατά Jhaveri and Youngren (1984) και κατά Stamatakis and Magoulas (2000)), ενώ στην περίπτωση του CO₂ χρησιμοποιείται η τιμή που προτείνεται από τους Jhaveri and Youngren όπως εκτενέστερα έχει παρουσιαστεί στο Κεφάλαιο 2. Όσον αφορά στο δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης

του συστήματος αυτού χρησιμοποιήθηκε η τιμή $k_{ij}=0,095$ όπως προέκυψε από την ανάλυση που προηγήθηκε.

Πίνακας 4.7- Συντελεστές διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου των καθαρών ενώσεων H_2S και CO_2

| Συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (Volume Shift Parameter) | | |
|---|--------------|----------|
| Βιβλιογραφική Πηγή | Χημική ένωση | Τιμή |
| Stamataki and Magoulas, (2000) | H_2S | -0,10356 |
| Jhaveri and Youngren, (1984) | H_2S | -0,12880 |
| Jhaveri and Youngren, (1984) | CO_2 | -0,08170 |

Ως βάση πειραματικών δεδομένων για τη μελέτη της πυκνότητας του όξινου αερίου χρησιμοποιήθηκε η εργασία των Kellerman et.al, (1995) οι οποίοι υλοποίησαν μια σειρά μετρήσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις στην αέρια, υγρή και υπερκρίσιμη κατάσταση του μείγματος, σε διάφορες συστάσεις του συστήματος H_2S-CO_2 και σε ένα εύρος πιέσεων που κυμαίνεται μεταξύ 0,1-24,2 MPa και θερμοκρασιών μεταξύ 250-450 °K, αλλά και ισόθερμες μετρήσεις σε επιλεγμένες συστάσεις και θερμοκρασίες (P-T δεδομένα). Τα δεδομένα αυτά παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8- Βάση πειραματικών δεδομένων της πυκνότητας στο σύστημα H_2S-CO_2

| Σύσταση | Βιβλιογραφική Πηγή | Εύρος P(MPa) | Εύρος T(K) |
|--------------------------------|----------------------------|--------------|------------|
| 49,99% H_2S 50,01% CO_2 | Kellerman et.al, (1995) | 0,1-22,4 | 265-350 |
| 29,33% H_2S 70,67% CO_2 | | 0,1-24,2 | 262-400 |
| 9,55% H_2S 90,45% CO_2 | | 0,1-21,1 | 264-450 |
| 6,07% H_2S 93,93% CO_2 | | 0,1-23,7 | 250-450 |

Η κατηγοριοποίηση των δεδομένων (Πίνακας 4.9) στις καταστάσεις (υγρή αέρια και υπερκρίσιμη) έγινε βάσει:

- της ψευδοανηγμένης ανηγμένης θερμοκρασίας ($T_r^{mix}=T/T_C^{mix}$) και πίεσης ($P_r^{mix}=P/P_C^{mix}$) κάθε μείγματος, όπου
 T_C^{mix} = η ψευδοκρίσιμη κρίσιμη θερμοκρασία κάθε μείγματος του Πίνακα 4.8
 P_C^{mix} = η ψευδοκρίσιμη κρίσιμη πίεση κάθε μείγματος του Πίνακα 4.8
- της πίεσης του σημείου φυσαλίδας (P_{bubble}) και του σημείου δρόσου (P_{dew}).
- της θερμοκρασίας του σημείου φυσαλίδας (T_{bubble}) και του σημείου δρόσου (T_{dew})

Πίνακας 4.9- Κριτήρια (θερμοκρασία και πίεση) διάκρισης μεταξύ των καταστάσεων (υγρή, αέρια και υπερκρίσιμη)

| Κατάσταση | Πίεση | Θερμοκρασία |
|-------------|---------------------------------|-----------------|
| Υγρή | $P > P_{bubble}$ | $T_r^{mix} < 1$ |
| Αέρια | $P < P_{dew}$ ή $P_r^{mix} < 1$ | $T > T_{dew}$ |
| Υπερκρίσιμη | $P_r^{mix} > 1$ | $T_r^{mix} > 1$ |

• **Αναφορά σε προηγούμενες ερευνητικές εργασίες**

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν αντίστοιχες εργασίες που έχουν γίνει σε ότι αφορά την πρόρρηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων του συστήματος H₂S-CO₂.

Οι Boyle and Carroll (2002) μελέτησαν και εκείνοι τα πειραματικά δεδομένα των Kellerman et.al, (1995). Για την πρόρρηση των δεδομένων αυτών, χρησιμοποίησαν την καταστατική εξίσωση PR και την τροποποιημένη μορφή της (PR-Peneloux) κατά τη μεθοδολογία που προτείνουν οι Peneloux et.al, (1982). Βάσει των αποτελεσμάτων που παρουσιάζουν οι αναφερόμενοι συγγραφείς, η PR είναι ακριβέστερη, σε σύγκριση με την PR-Peneloux, ως προς την πρόρρηση της πυκνότητας σε όλες τις καταστάσεις (υγρή, αέρια και υπερκρίσιμη).

Η πιο πρόσφατη διαθέσιμη σχετική μελέτη είναι εκείνη των Nazeri et.al, (2016), Οι ερευνητές πραγματοποίησαν μετρήσεις πυκνότητας στην αέρια, στην υγρή και στην υπερκρίσιμη κατάσταση ενός μείγματος με 4,95% H₂S και 95,05% CO₂. Επίσης, εξέτασαν την ικανότητα πρόρρησης διαφόρων καταστατικών εξισώσεων και τροποποιήσεων τους. Σε αυτές περιλαμβάνονται επίσης οι εξισώσεις PR και η PR-Peneloux. Συγκρίνοντας τα

αποτελέσματα των δυο αναφερόμενων εξισώσεων, η PR είναι ακριβέστερη στον προσδιορισμό της πυκνότητας του υπερκρίσιμου ρευστού, ενώ με την εφαρμογή της PR-Peneloux επιτυγχάνεται ικανοποιητικότερη πρόρρηση της πυκνότητας της αέριας κατάστασης αλλά ακόμη περισσότερο της υγρής κατάστασης.

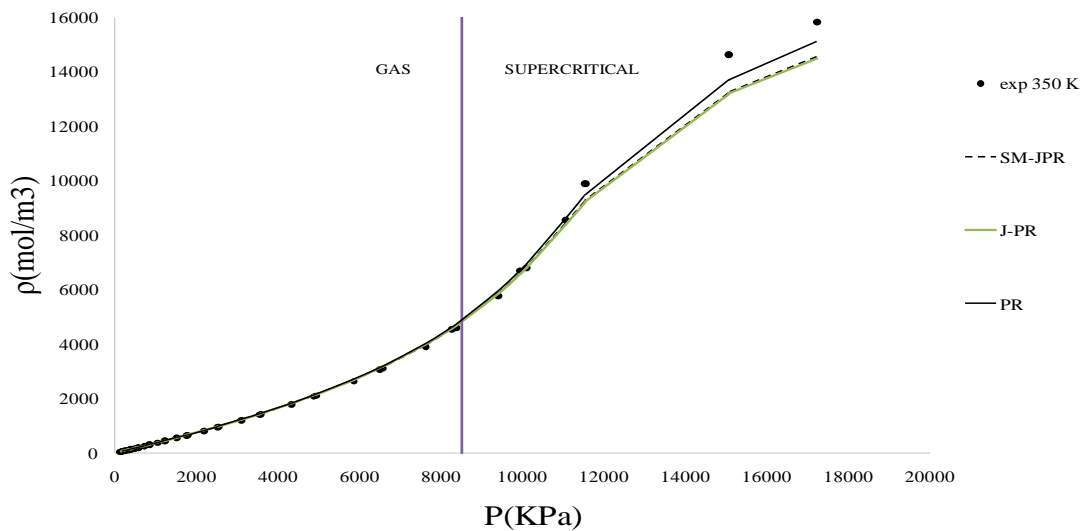
- **Χρήση των ισόθερων πειραματικών δεδομένων των Kellerman et.al, (1995)**

Τα πειραματικά δεδομένα των Kellerman et.al, (1995), περιλαμβάνουν μετρήσεις πυκνότητας [ρ (mol/m³)] στην αέρια κατάσταση καθώς και μετρήσεις πυκνότητας του υπερκρίσιμου ρευστού σε διαφορετικές πιέσεις και για τέσσερα μείγματα H₂S-CO₂ με διαφορετικές συστάσεις σε ισόθερμες που κυμαίνονται μεταξύ των 325 και 450 °K.

Στα Σχήματα 4.12-4.15 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πρόρρησης της πυκνότητας με τις εξισώσεις PR (μαύρη συμπαγής γραμμή-χωρίς τη χρήση συντελεστών διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου), JPR (πράσινη συμπαγής γραμμή-με χρήση των προτεινόμενων από τους συγγραφείς συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου για το H₂S και το CO₂) και SM-JPR (μαύρη διακεκομμένη γραμμή - με χρήση του προτεινόμενου από τους συγγραφείς συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου για το H₂S και του προτεινόμενου από τους Jhaveri and Youngren για το CO₂). Στα διαγράμματα αυτά παρατηρούνται τα εξής:

- **Σύστημα με περιεκτικότητα 49,99% H₂S-50,01% CO₂:**

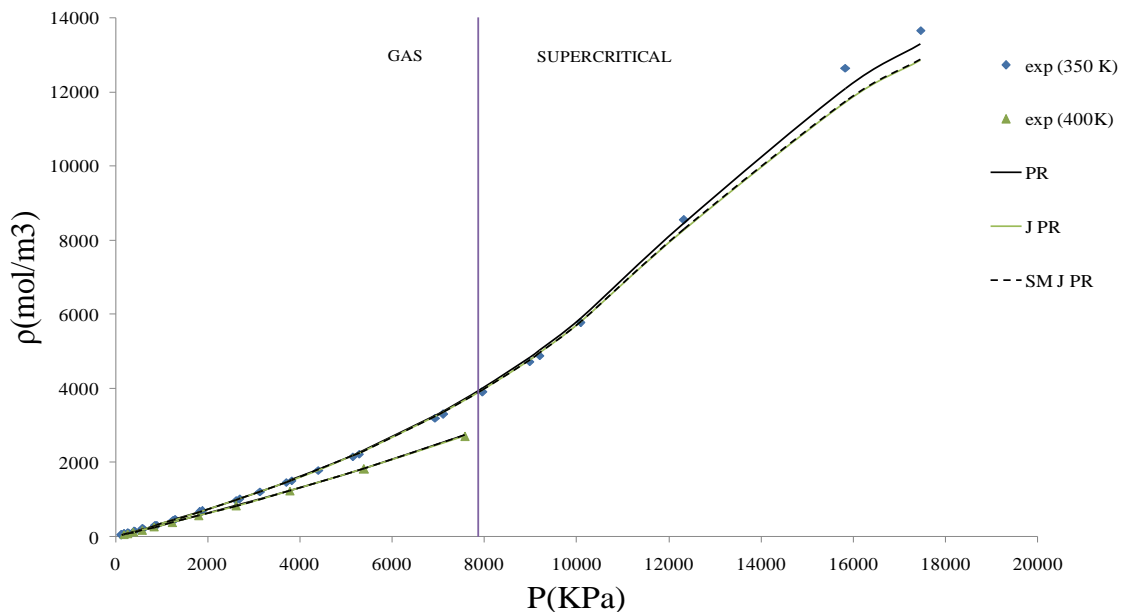
Όσο αυξάνει η πίεση στην υπερκρίσιμη κατάσταση οι καταστατικές εξισώσεις αποκλίνουν, με την PR να έχει καλύτερη απόδοση (AAD_p=5%). Σε πιέσεις χαμηλότερες των 11500 KPa και οι τρεις εξισώσεις προσεγγίζουν εξίσου καλά τα πειραματικά σημεία στην αέρια κατάσταση, αλλά και στην υπερκρίσιμη κατάσταση του συστήματος.



Σχήμα 4.12- Μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη πίεση στο σύστημα H₂S (49,99%)-CO₂ (50,01%)

➤ **Σύστημα με περιεκτικότητα 29,33% H₂S-70,67% CO₂:**

Ανάλογη, αλλά σχετικά καλύτερη είναι η συμπεριφορά των καταστατικών εξισώσεων και στην περίπτωση αυτή (AAD_ρ=2,6% για την PR).

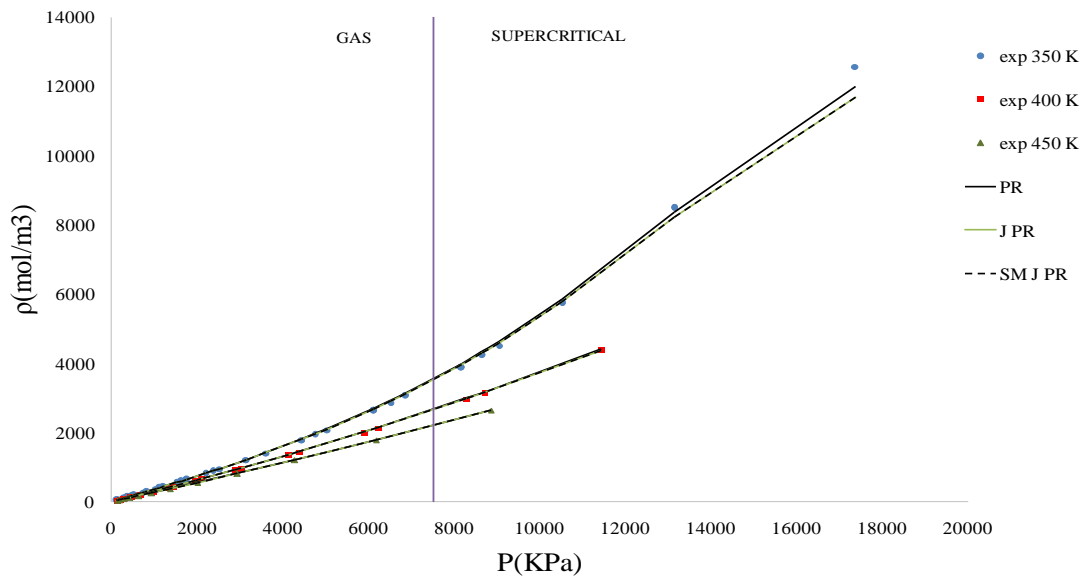


Σχήμα 4.13- Μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη πίεση στο σύστημα H₂S (29,33%)-CO₂ (70,67%)

➤ **Σύστημα με περιεκτικότητα 9,55% H₂S-90,45% CO₂:**

Στις ισόθερμες των 400 και 450 °K, και τα τρία εξεταζόμενα θερμοδυναμικά μοντέλα σημειώνουν εξαιρετικά αποτελέσματα [AAD_ρ(PR)=0,4%, AAD_ρ(JPR)=0,3%, AAD_ρ(SM-JPR)=0,3%]. Επίσης ικανοποιητική είναι και η πρόρρηση των πυκνοτήτων

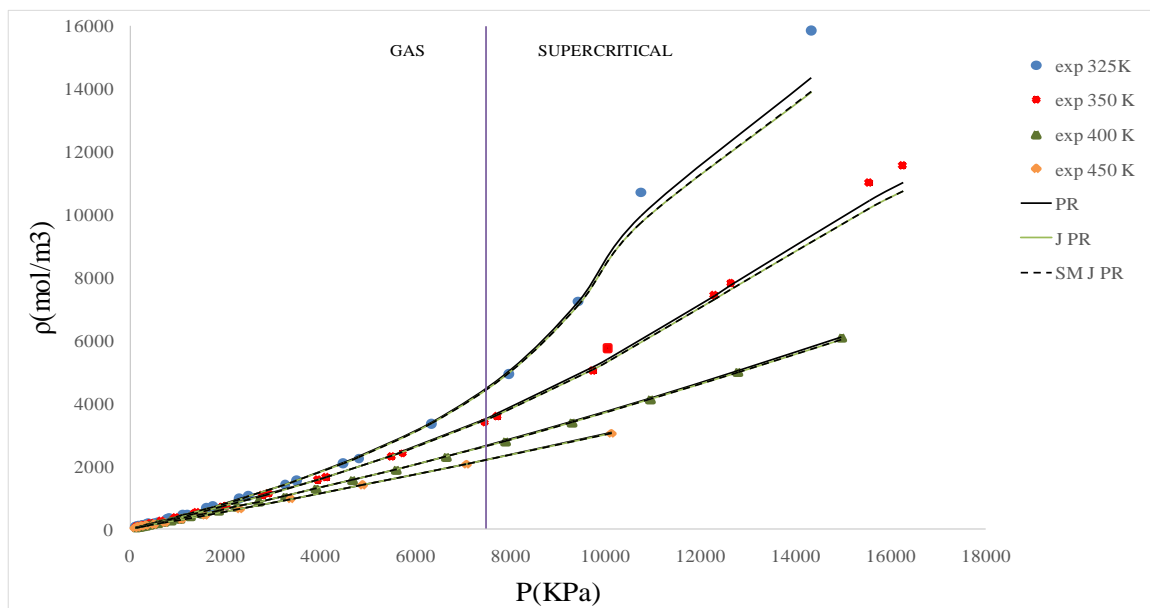
και από τις τρεις εξισώσεις στην ισόθερμη των 350 °K έως τα 11000 KPa. Για μεγαλύτερες πιέσεις, και εδώ, φαίνεται ότι η PR είναι ακριβέστερη.



Σχήμα 4.14- Μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη πίεση στο σύστημα H₂S (9,55%)-CO₂(90,45%)

➤ Σύστημα με περιεκτικότητα 6,07% H₂S- 93,93% CO₂:

Στις ισόθερμες των 325 και 350 °K, η PR φαίνεται να προσεγγίζει καλύτερα τα σημεία που αντιστοιχούν σε υψηλές πιέσεις στην υπερκρίσιμη κατάσταση. Στις ισόθερμες των 400K και 450 °K και οι τρεις εξισώσεις σημειώνουν εξαιρετικά αποτελέσματα στην πρόρρηση της πυκνότητας [AAD_ρ(PR)=0,5%, AAD_ρ(JPR)=0,3%, AAD_ρ(SM-JPR)=0,3%].



Σχήμα 4.15- Μεταβολή της πυκνότητας ως προς τη πίεση στο σύστημα H₂S (6,07%)-CO₂(93,93%)

Σε γενικές γραμμές, από τα διαγράμματα μεταβολής της πυκνότητας ως προς την πίεση, διαπιστώνεται ότι και τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα προσεγγίζουν πολύ ικανοποιητικά τα πειραματικά σημεία στην αέρια κατάσταση σε όλα τα μελετώμενα συστήματα. Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων πυκνοτήτων, σημειώνονται στην υπερκρίσιμη κατάσταση και συγκεκριμένα σε πιέσεις μεγαλύτερες των 11 MPa, με την PR να έχει ακριβέστερη πρόρρηση των πειραματικών σημείων.

- **Ισογραμμομοριακά πειραματικά δεδομένα των Kellerman et.al, (1995)**

Στον Πίνακα 4.10, καταγράφονται τα αποτελέσματα της πρόρρησης της πυκνότητας, εκφρασμένα ως μέσα απόλυτα σχετικά σφάλματα (AADp%) μεταξύ πειραματικής και υπολογιζόμενης τιμής για την SM-JPR, την JPR και την PR για τέσσερις διαφορετικές συστάσεις H₂S-CO₂, για κάθε κατάσταση του συστήματος (υγρή, αέρια, υπερκρίσιμη) που αφορούν στις ισογραμμομοριακές πειραματικές μετρήσεις των Kellerman et.al, (1995). Επίσης στα Σχήματα 4.16- 4.19 παρουσιάζεται ο σταθμισμένος μέσος όρος των σφαλμάτων της κάθε μορφής της Κ.Ε. που χρησιμοποιήθηκε για τις επιμέρους καταστάσεις (υγρής, αέριας και υπερκρίσιμης) και για το σύνολο των συστάσεων που μελετήθηκαν για το σύστημα. Οι υπολογισμοί της πυκνότητας πραγματοποιήθηκαν με χρήση του λογισμικού WinProp.

Όσον αφορά στις επιμέρους συστάσεις που μελετήθηκαν παρατηρήθηκαν τα εξής (Πίνακας 4.10):

- Στην αέρια κατάσταση, οι τροποποιημένες μορφές παρουσιάζουν μεταξύ τους παρόμοιο σφάλμα (< 1,5%) και μικρότερο της PR (<2,0%), σε όλες τις μελετώμενες συστάσεις.
- Στην υγρή κατάσταση οι τροποποιημένες μορφές παρουσιάζουν σφάλματα που κυμαίνονται από 2,1 – 4,37% ενώ η PR από 2,9 – 4,9%. Μικρότερο σφάλμα παρουσιάζει η SM-JPR έναντι της JPR στην περίπτωση της σύστασης περίπου 50-50% H₂S-CO₂ ενώ στις άλλες συστάσεις παρουσιάζουν σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό καταδεικνύει ότι ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου που προτείνουν οι Stamataki and Magoulas (2000) για την ένωση του υδροθείου, είναι καταλληλότερος για τη πρόρρηση της πυκνότητας, από τον αντίστοιχο συντελεστή των Jhaveri and Youngren (1984).
- Η μεγάλη διαφορά, εντοπίζεται στην υπερκρίσιμη κατάσταση του μείγματος. Εκεί η εφαρμογή της PR, των μελετώμενων εξισώσεων, αποδίδει κατά 2% μέσο όρο,

καλύτερη πρόρρηση της πυκνότητας. Ιδιαίτερα στο σύστημα με σύσταση 50% υδροθείο-50% διοξείδιο του άνθρακα, η διαφορά στο μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα μεταξύ PR και JPR, ξεπερνάει το 3%.

- Όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα, οι JPR και οι SM-JPR συγκλίνουν ως προς την πρόρρηση της πυκνότητας, καθώς η μόνη διαφοροποίηση μεταξύ τους είναι ο συντελεστής διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου του υδροθείου.

Πίνακας 4.10- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα της πυκνότητας (AADρ%) στο σύστημα H₂S-CO₂

| Κατάσταση | SM-JPR | JPR | PR | Σύσταση H ₂ S(%) | Α.Π.Σ | |
|---|--|-------------|-------------|-----------------------------|---------------|-----|
| AADρ | Υγρή | 3,6% | 4,3% | 2,9% | 49,99 | 23 |
| | Αέρια | 0,7% | 0,7% | 1,2% | | 29 |
| | Υπερκρίσιμη | 6,7% | 7,1% | 3,9% | | 16 |
| | AADρ _{mix} ^{weighted} | 3,1% | 3,4% | 2,4% | | 68 |
| | Υγρή | 2,2% | 2,1% | 4,9% | 29,33 | 19 |
| | Αέρια | 1,4% | 1,3% | 2,0% | | 20 |
| | Υπερκρίσιμη | 4,5% | 4,7% | 2,6% | | 31 |
| | AADρ _{mix} ^{weighted} | 3,0% | 3,0% | 3,1% | | 70 |
| | Υγρή | 3,2% | 3,3% | 3,5% | 9,55 | 15 |
| | Αέρια | 1,5% | 1,4% | 2,0% | | 22 |
| | Υπερκρίσιμη | 5,4% | 5,4% | 3,6% | | 40 |
| | AADρ _{mix} ^{weighted} | 3,8% | 3,9% | 3,1% | | 77 |
| | Υγρή | 4,3% | 4,4% | 4,0% | 6,07 | 18 |
| | Αέρια | 1,0% | 1,0% | 1,5% | | 32 |
| | Υπερκρίσιμη | 5,7% | 5,76% | 4,0% | | 27 |
| | AADρ _{mix} ^{weighted} | 3,4% | 3,45% | 3,0% | | 77 |
| | AADρ_l^{weighted} | 3,3% | 3,6% | 3,8% | Σύνολο | 75 |
| | AADρ_g^{weighted} | 1,1% | 1,1% | 1,6% | | 103 |
| AADρ_{sc}^{weighted} | 5,4% | 5,5% | 3,5% | 114 | | |
| Σύνολο(AADρ^{weighted}) | 3,4% | 3,5% | 2,9% | 292 | | |

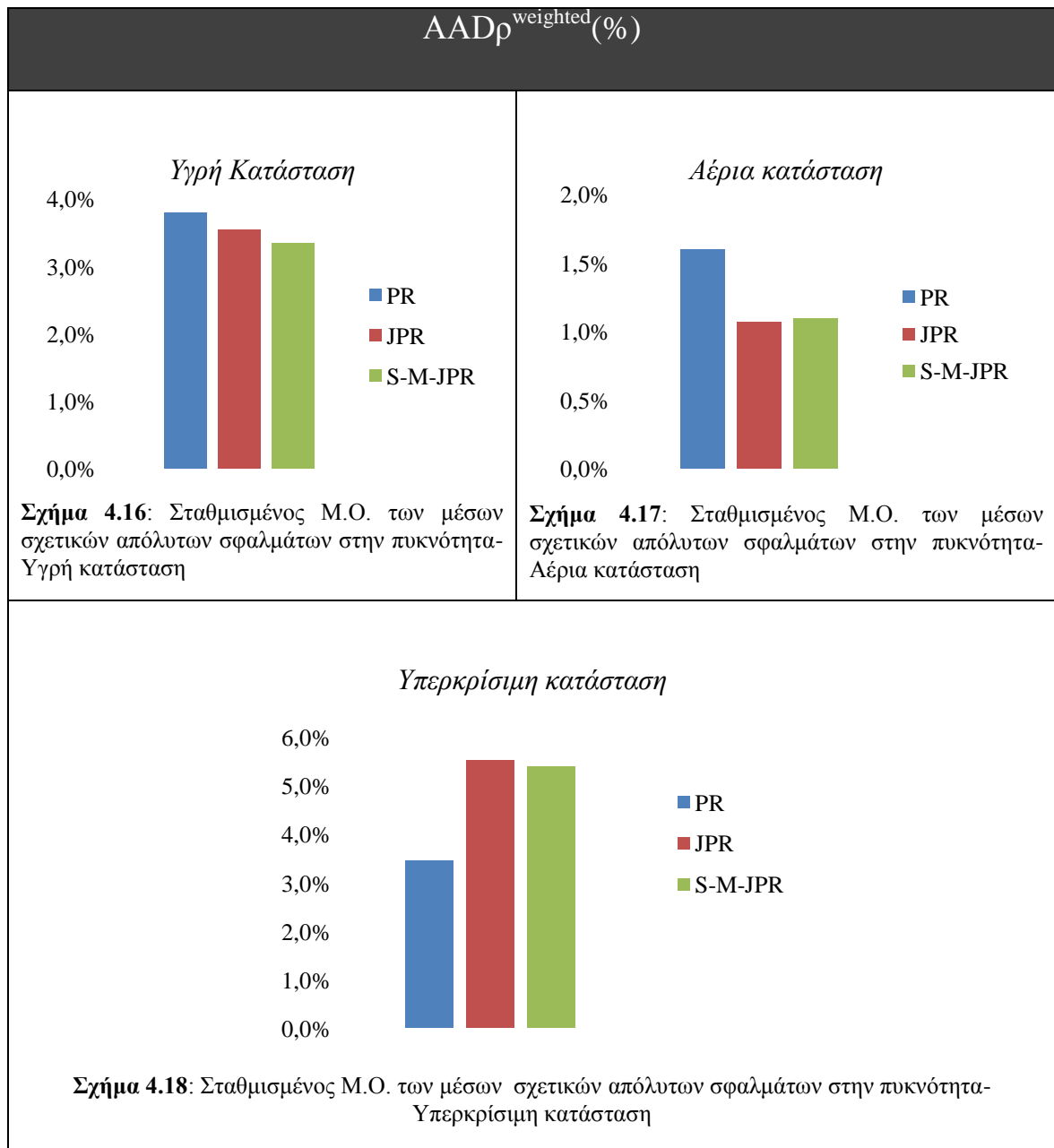
*Α.Π.Σ.: Αριθμός Πειραματικών Σημείων

Από τη γενική εικόνα που παρουσιάζει η απόδοση των διαφόρων μορφών της PR στην πρόρρηση της πυκνότητας του συστήματος H₂S – CO₂ συμπεραίνονται τα εξής:

- Οι τροποποιημένες μορφές (JPR και SM-JPR) παρουσιάζουν βελτιωμένη απόδοση (AADρ_l^{weighted}): 3,6 και 3,3% αντίστοιχα) σε σχέση με την PR (3,8%) στην υγρή κατάσταση των μειγμάτων που μελετήθηκαν. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς η διόρθωση γραμμομοριακού όγκου που ενσωματώνεται, έχει βασικό στόχο τη βέλτιστη πρόρρηση των ιδιοτήτων της υγρής φάσης (Σχήμα 4.16)
- Όλες οι μορφές παρουσιάζουν πολύ χαμηλό μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα (AADρ < 2%) στην πρόρρηση της πυκνότητας της αέριας κατάστασης, όπως άλλωστε

αναμένεται και με βάση τη συμπεριφορά εν γένει της καταστατικής εξίσωσης στην κατάσταση αυτή (Σχήμα 4.17).

- Στην υπερκρίσιμη κατάσταση υπερέχει ως προς την πρόρρηση της πυκνότητας η PR (3,5%), σε σχέση με τις τροποποιημένες μορφές (JPR και SM-JPR) που παρουσιάζουν ανάλογο $AAD\rho_{sc}^{weighted}$ της τάξης του 5,5%. (Σχήμα 4.18).



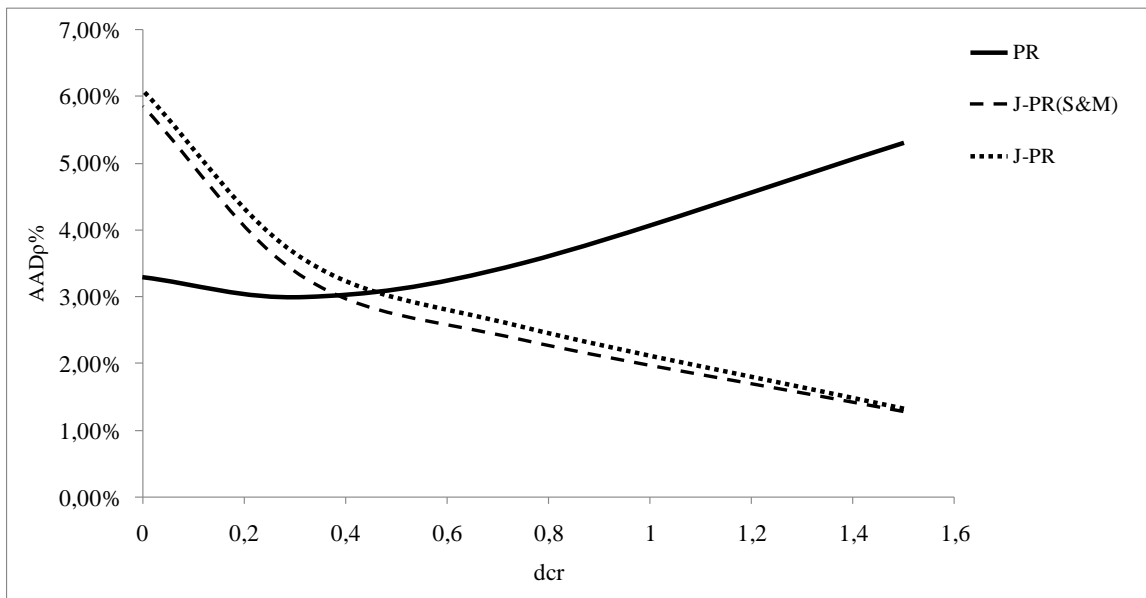
Επιπρόσθετα, διαπιστώθηκε ότι στην υγρή κατάσταση του συστήματος, η εξίσωση PR επιτύγχανε καλύτερα αποτελέσματα, όσο η θερμοκρασία και η πίεση προσέγγιζαν τις ψευδοκρίσιμες τιμές τους. Στα πλαίσια της εργασίας, ορίζεται ως απόσταση από το ψευδοκρίσιμο σημείο το μέγεθος d_{cr} , όπου:

$$d_{cr} = \sqrt{(1-T_r^{mix})^2 + (1-P_r^{mix})^2} \quad (4.2)$$

$$T_r^{mix} = T/T_C^{mix} \text{ και } P_r^{mix} = P/P_C^{mix}$$

T_C^{mix}, P_C^{mix} οι ψευδοκρίσιμες ιδιότητες του εκάστοτε μείγματος του Πίνακα 4.5

Στο Σχήμα 4.19 επιβεβαιώνεται και ποιοτικά το παραπάνω συμπέρασμα ενώ παράλληλα φαίνεται ότι η SM-JPR είναι περισσότερο αποτελεσματική κατά την απομάκρυνση από το ψευδοκρίσιμο σημείο.



Σχήμα 4.19- Μεταβολή του μέσου απόλυτου σχετικού σφάλματος ως προς την απόσταση των πειραματικών σημείων από τα ψευδοκρίσιμα σημεία των μειγμάτων (Υγρή κατάσταση συστήματος).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΤΡΙΑΔΙΚΟ ΣΥΣΤΗΜΑ H₂S- CO₂-CH₄

Στο Κεφάλαιο αυτό εξετάζεται η ισορροπία φάσεων του τριαδικού συστήματος H₂S-CO₂-CH₄ οι ενώσεις του οποίου συμμετέχουν αθροιστικά σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% σε ένα μείγμα όξινου αερίου, με βάση όλα όσα έχουν αναπτυχθεί στα Κεφάλαια 3 και 4 σχετικά με τους συντελεστές αλληλεπίδρασης των επιμέρους δυαδικών συστημάτων και τη διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου για τον προσδιορισμό της πυκνότητας της υγρής φάσης.

5.1 Βιβλιογραφική επισκόπηση

Η ισορροπία φάσεων και οι θερμοφυσικές ιδιότητες του τριαδικού συστήματος H₂S-CO₂-CH₄ έχουν μελετηθεί σε ένα ευρύ πεδίο θερμοκρασιών, πιέσεων και συστάσεων. Οι πρώτοι ερευνητές ήταν οι Robinson and Bailey (1957). Πραγματοποίησαν VLE μετρήσεις στους 38 °C και σε πιέσεις 4,1, 8,3 και 11 MPa, μεταβάλλοντας τη σύσταση του μείγματος στις επιμέρους πιέσεις.

Ακολούθησε η έρευνα των Robinson et.al, (1959) , οι οποίοι πραγματοποίησαν VLE μετρήσεις στους 4,4 °C και 71,1 °C, σε πιέσεις από 2,8 έως 11 MPa εφαρμόζοντας την ίδια πειραματική διαδικασία με την παραπάνω μελέτη.

Στη συνέχεια, οι Hensel and Massoth (1964), μελέτησαν την ισορροπία φάσεων του συστήματος σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (-34 και -51 °C) και σε εύρος πιέσεων (2,1 MPa έως 4,8 MPa).

Επιπρόσθετα, οι Ng et.al, (1984) διερεύνησαν τα όρια της διαφασικής (two phase boundary) και τριφασικής (three phase boundary) ισορροπίας σε τριαδικό μείγμα με σύσταση 50% CH₄, 10% CO₂, 40% H₂S. Το θερμοκρασιακό εύρος της αναφερόμενης μελέτης εκτείνεται από -83 °C μέχρι 29 °C και οι μελετώμενες πιέσεις ανέρχονται έως τα 13 MPa.

Τέλος, οι Bennion et.al, (2002) πραγματοποίησαν μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους του συστήματος, σε θερμοκρασίες που κυμαίνονται από 2 έως 80 °C και πιέσεις από 7 έως 30 MPa, σε μείγμα σύστασης 81% H₂S, 15% CO₂, 3,95% CH₄ και 0,05% H₂O.

Από τα πειραματικά δεδομένα των ερευνητικών εργασιών που προαναφέρθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν εκείνα των Robinson and Bailey (1957) και των Robinson et.al, (1959) διότι, οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας προσέγγιζαν περισσότερο τις αντίστοιχες συνθήκες που συναντώνται στην πράξη κατά την εισπίεση όξινου αερίου εντός ταμιευτήρων υδρογονανθράκων. Η μελέτη των Ng et.al, παρά τις αξιοσημείωτες παρατηρήσεις που περιλαμβάνει, εκτείνεται κυρίως σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 0°C και το μείγμα που εξέτασαν έχει αρκετά υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο, γεγονός που δεν συναντάται συχνά στις υπάρχουσες εφαρμογές της εισπίεσης όξινου αερίου.

Για τη μελέτη και πρόρρηση της πυκνότητας χρησιμοποιούνται οι πειραματικές μετρήσεις των Bennion et.al, (2002), θεωρώντας μη ύπαρξη νερού το οποίο άλλωστε είναι αμελητέο.

5.2 Πρόρρηση ισορροπίας φάσεων

Ο Πίνακας 5.1 περιλαμβάνει τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων καθώς και την αντίστοιχη βιβλιογραφική πηγή των χρησιμοποιούμενων πειραματικών δεδομένων που αφορούν την ισορροπία φάσεων του μελετώμενου συστήματος.

Πίνακας 5.1- Βάση πειραματικών δεδομένων για την ισορροπία φάσεων στο σύστημα H₂S-CO₂-CH₄

| Βιβλιογραφική Πηγή | Εύρος P(Mpa) | Εύρος T(°K) |
|----------------------------|--------------|-------------|
| Robinson and Bailey (1957) | 4,1-12,4 | 277,6-344,3 |
| Robinson et.al, (1959) | 2,8-11,0 | 310,9 |

Η εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης PR γίνεται με τη χρήση των ακόλουθων δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης:

1. Για το σύστημα H₂S-CH₄ οι τιμές που προκύπτουν από την εξίσωση 3.6 με βάση τη συσχέτιση που έχει αναπτυχθεί στην παρούσα εργασία,
2. Για το σύστημα H₂S-CO₂, η σταθερή τιμή 0,095 όπως έχει αναλυθεί στο Κεφάλαιο 4 και

3. Για το σύστημα CO₂-CH₄ οι τιμές της μελέτης των Kordas et.al, (1995) όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2.

Πίνακας 5.2- Δυαδικόι Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (k_{ij}) για τη πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και της πυκνότητας του συστήματος H₂S-CO₂-CH₄

| Δυαδικόι Συντελεστές Αλληλεπίδρασης | | |
|-------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Σύστημα | Τιμή | Πηγή |
| H ₂ S-CH ₄ | =f($\omega, T_r(H_2S)$) | k_{ij}^{model} (εξίσωση 3.6) |
| H ₂ S-CO ₂ | 0,095 | Κεφάλαιο 4 |
| CO ₂ -CH ₄ | =f($T_r(CO_2)$) | Kordas et.al, (1995) |

Ειδικότερα για το δυαδικό σύστημα CO₂-CH₄ οι Kordas et.al, (1995) προτείνουν τη σχέση 5.1 για τον υπολογισμό των συντελεστών αλληλεπίδρασης:

$$k_{ij} = 0,5219 - 0,8254T_{ri} + 0,4494T_{ri}^3 \quad (5.1)$$

Όπου,

T_{ri} =η ανηγμένη θερμοκρασία του CO₂

Επίσης, οι συγγραφείς συστήνουν την τιμή 0,1 για τον συντελεστή k_{ij} στο δυαδικό σύστημα CO₂-CH₄ σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 300 °K. Ως εκ τούτου, στις ισόθερμες των 310,9 και 344,3 °K των πειραματικών δεδομένων του Πίνακα 5.1, χρησιμοποιείται η τιμή $k_{ij}=0,1$, ενώ για την ισόθερμη των 277,6 °K εφαρμόζεται η εξίσωση 5.1 από την οποία προκύπτει η τιμή $k_{ij}=0,11$.

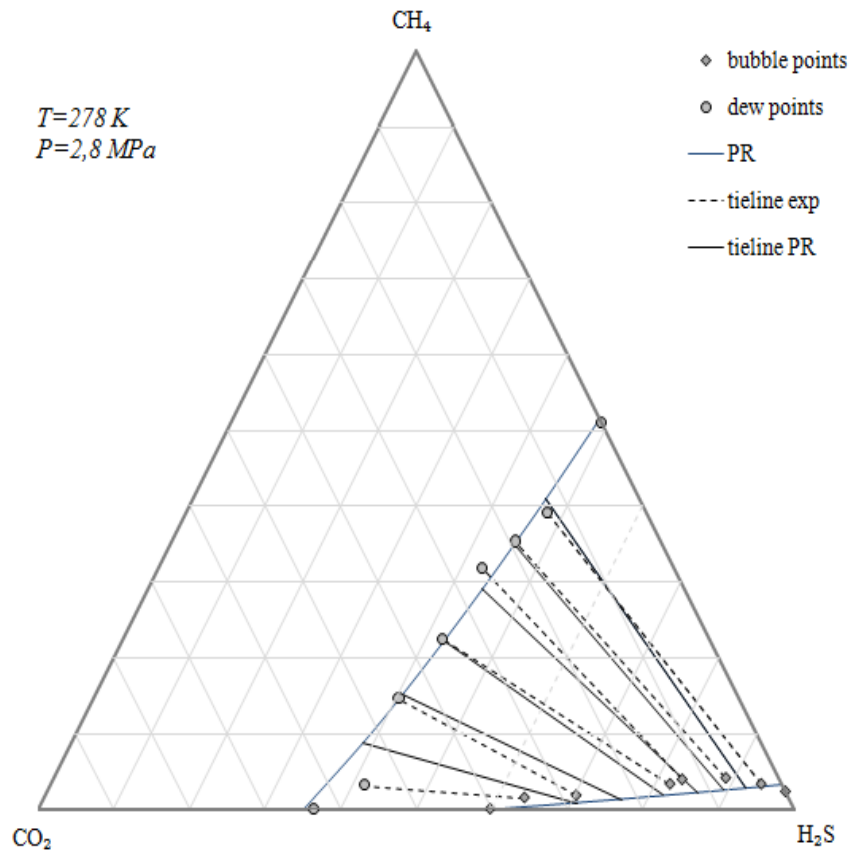
• Αποτελέσματα πρόρρησης

Η ισορροπία φάσεων ενός τριαδικού συστήματος μπορεί να αποδοθεί γραφικά μέσω τριγωνικών διαγραμμάτων τα οποία αναπαριστούν τη σύσταση της υγρής και ατμώδους φάσης που συνυπάρχουν σε διαφορετικές θερμοκρασίες και πιέσεις.

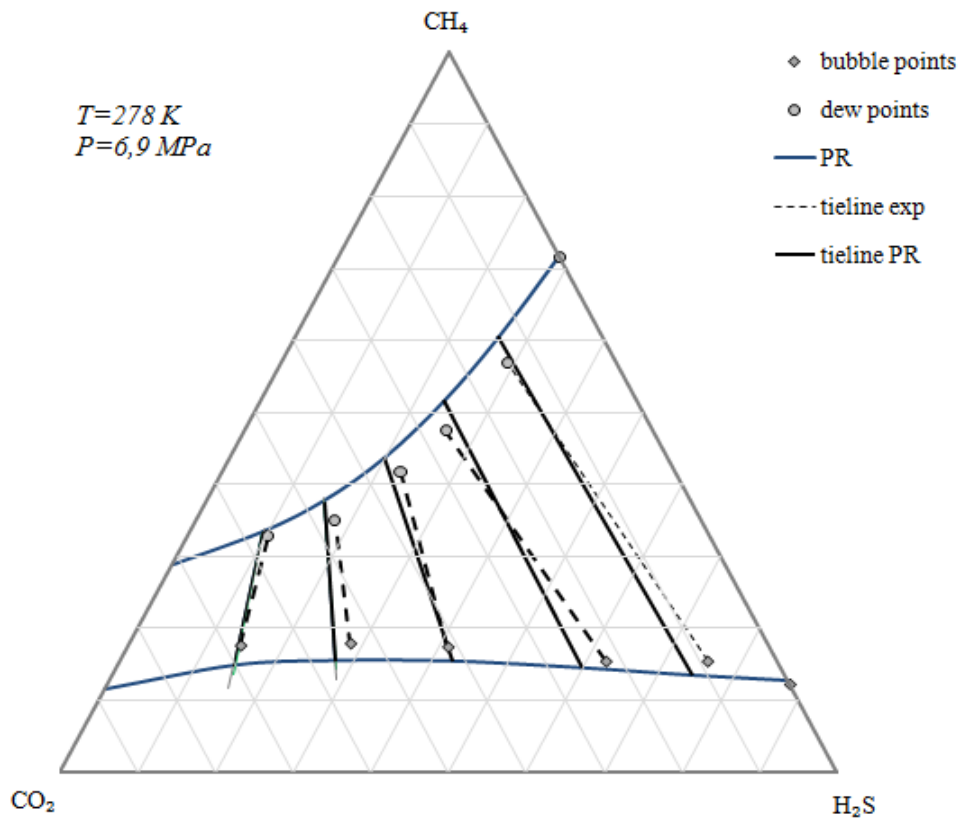
Κάθε κορυφή του τριγωνικού διαγράμματος (Σχήμα 5.1) αντιστοιχεί σε μια από τις καθαρές ενώσεις του τριμερούς συστήματος. Κάθε σημείο εντός του τριγωνικού

διαγράμματος αντιπροσωπεύει την εκάστοτε σύσταση της υγρής φάσης η οποία, στην προκειμένη περίπτωση, έχει σημείο φυσαλίδας - bubble point (γκρί σημεία-κύκλοι) 2,8 MPa σε θερμοκρασία 278 °K και τη σύσταση της αντίστοιχης ατμώδους φάσης με ίδιο σημείου δρόσου - dew point (γκρί σημεία-ρόμβοι). Πρακτικά, οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στη σύσταση της κορεσμένης υγρής και κορεσμένης ατμώδους φάσης σε ισορροπία. Τα τριγωνικά διαγράμματα προκύπτουν από υπολογισμούς flash ξεκινώντας από ένα μείγμα συγκεκριμένης σύστασης το οποίο φέρεται σε μια πίεση και θερμοκρασία. Οι συστάσεις των φάσεων που προκύπτουν μετά την ισορροπία μετρώνται και αποτυπώνονται ως σημεία (σύσταση υγρής και σύσταση ατμώδους φάσης) εντός του τριγωνικού διαγράμματος. Οι γραμμές σύνδεσης των σημείων φυσαλίδας και δρόσου αντίστοιχα (tie lines) αναπαριστούν το «μονοπάτι» ισορροπίας υγρού-ατμού στη διφασική περιοχή. Παράλληλα με τους υπολογισμούς flash για τα τριγωνικά διαγράμματα, πραγματοποιήθηκαν και οι κλασικοί υπολογισμοί για την πρόρρηση του σημείου φυσαλίδας για κάθε ζεύγος θερμοκρασίας, πίεσης.

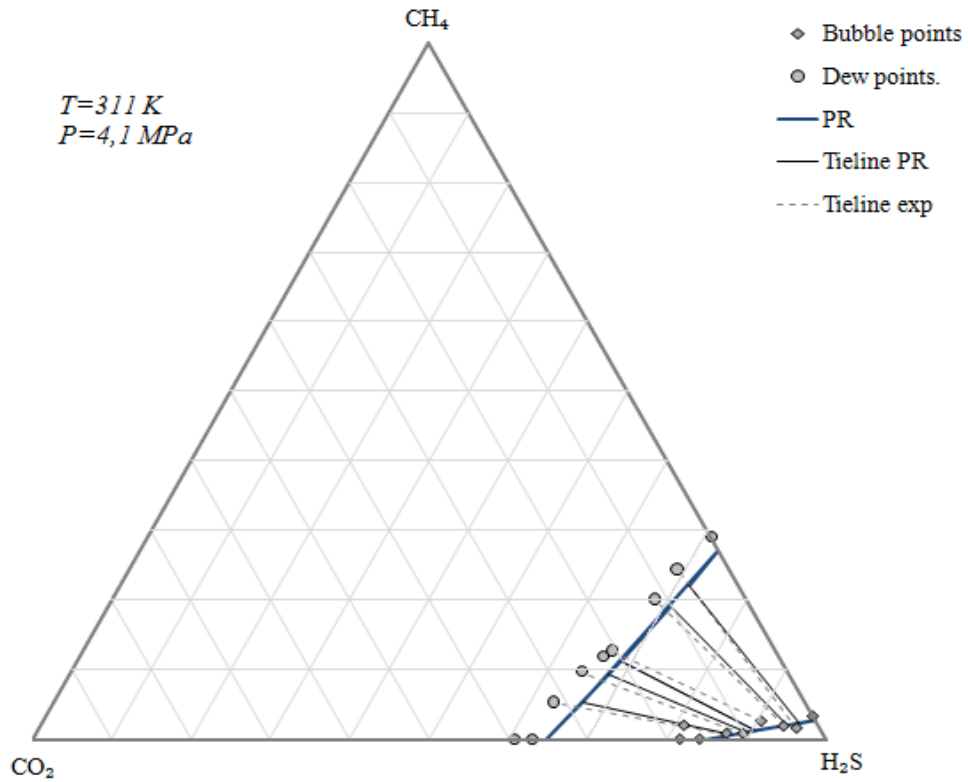
Με βάση όσα προαναφέρθηκαν σχετικά με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης και των συντελεστών αλληλεπίδρασης, κατασκευάζονται τα τριγωνικά διαγράμματα φάσεων σε κάθε διαθέσιμη θερμοκρασία, πίεση και σύσταση του μείγματος. Στα Σχήματα 5.1 έως 5.5 παρουσιάζονται ενδεικτικά τριγωνικά διαγράμματα, ενώ στον Πίνακα 5.1 δίδονται αναλυτικά όλα τα αποτελέσματα των υπολογισμών που έχουν γίνει σχετικά με τα σφάλματα στην πίεση φυσαλίδας καθώς και στη σύσταση της κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης.



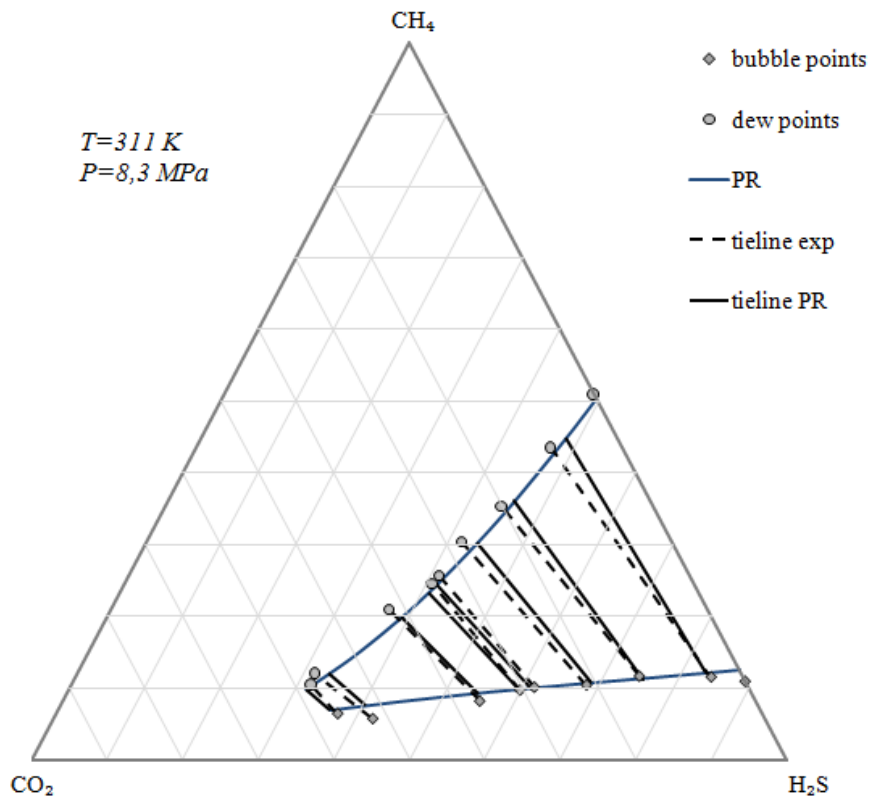
Σχήμα 5.1- Τριγωνικό Διάγραμμα ($T= 278\text{ }^\circ\text{K}$, $P= 2,8\text{ MPa}$)



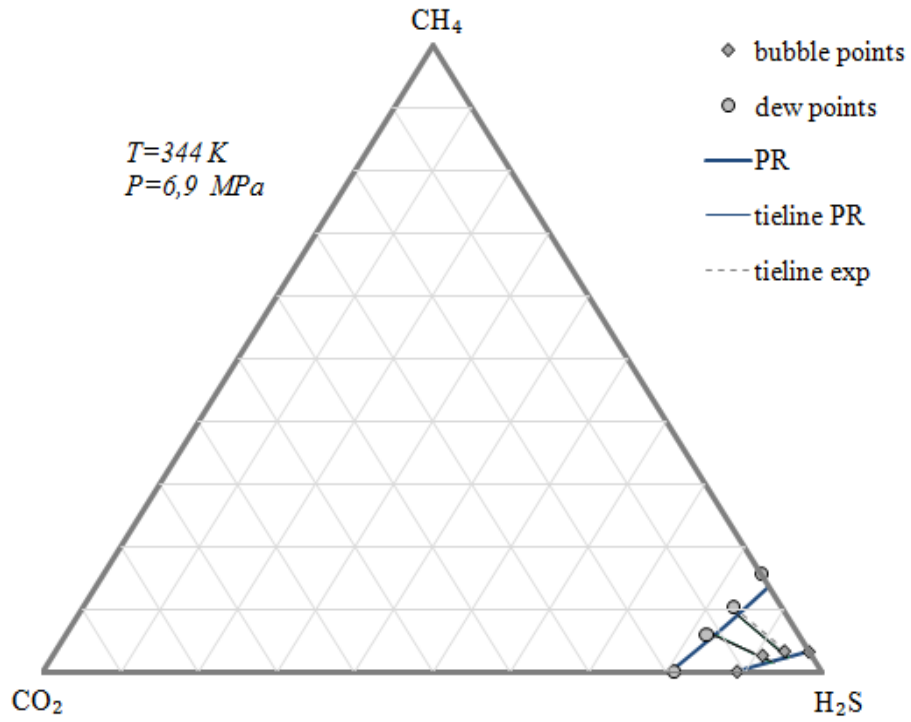
Σχήμα 5.2- Τριγωνικό Διάγραμμα ($T= 278\text{ }^\circ\text{K}$, $P= 6,9\text{ MPa}$)



Σχήμα 5.3- Τριγωνικό Διάγραμμα (T= 311 °K, P= 4,1MPa)



Σχήμα 5.4- Τριγωνικό Διάγραμμα (T= 311 °K, P= 8,3 MPa)



Σχήμα 5.5- Τριγωνικό Διάγραμμα (T= 344 °K, P= 6,9 MPa)

Πίνακας 5.3- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πίεση φυσαλίδας ($AADP_b\%$) και μέσο απόλυτο σφάλμα στο γραμμομοριακό κλάσμα των επιμέρους συστατικών στην ατμώδη (AAD_y) και υγρή φάση (AAD_x) στο τριαδικό σύστημα $H_2S-CO_2-CH_4$

| P (MPa) | T (°K) | Α.Π.Σ. | AADP _b % | 1000*AAD _x | | | 1000*AAD _y | | |
|--------------------------------|-----------|--------|------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| | | | | H ₂ S | CO ₂ | CH ₄ | H ₂ S | CO ₂ | CH ₄ |
| 2,8 | | 8 | 15,7 | 26,7 | 29,0 | 10,5 | 9,6 | 9,8 | 9,9 |
| 6,9 | 278 | 7 | 5,6 | 11,8 | 23,6 | 17,3 | 21,2 | 7,8 | 22,6 |
| 11 | | 3 | 3,8 | 16,0 | 26,3 | 15,3 | 26,6 | 2,2 | 25,4 |
| 4,1 | | 9 | 6,8 | 16,4 | 19,6 | 5,5 | 26,6 | 21,2 | 10,3 |
| | 311 | | | | | | | | |
| 8,3 | | 8 | 2,1 | 12,4 | 4,0 | 7,9 | 11,0 | 15,3 | 7,3 |
| 6,9 | | 4 | 3,3 | 6,3 | 2,9 | 7,0 | 11,8 | 6,0 | 11,2 |
| | 344 | | | | | | | | |
| 9,2 | | 2 | 4,4 | 12,7 | 15,1 | 11,9 | 24,1 | 13,0 | 11,0 |
| Σταθμισμένος Μέσος Όρος | | | 6,7 | 15,6 | 17,7 | 10,1 | 17,8 | 12,3 | 13,0 |

*Α.Π.Σ.: Αριθμός Πειραματικών Σημείων

Τόσο από τα διαγράμματα όσο και από τον αναλυτικό πίνακα προκύπτει ότι, με εξαίρεση τις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες και τις σε αντιστοιχία με αυτές πολύ χαμηλές πιέσεις, ο προσδιορισμός των σημείων κορεσμού είναι αρκετά ικανοποιητικός. Τα αποτελέσματα σχετικά με τη σύσταση της κορεσμένης υγρής και ατμώδους φάσης είναι ιδιαίτερα καλά με ένα σταθμισμένο μέσο απόλυτο σφάλμα που δεν υπερβαίνει τη τιμή 0,018, χωρίς να εμφανίζεται κάποια συστηματικότητα σε υποεκτίμηση ή υπερεκτίμηση των τιμών.

Είναι εμφανές ότι όσο αυξάνει η θερμοκρασία και η πίεση, η αποτύπωση της ισορροπίας φάσεων σε τριγωνικό διάγραμμα είναι ακριβέστερη.

5.3 Πρόρρηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων

Χρησιμοποιήθηκαν τα πειραματικά δεδομένα των Bennion et.al, (2002) οι οποίοι πραγματοποίησαν μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους στην υγρή κατάσταση, σε τριαδικό μείγμα με σύσταση: 81% H₂S, 15% CO₂, 3,95% CH₄, και 0,05% H₂O. Το θερμοκρασιακό εύρος της πειραματικής μελέτης εκτείνεται από 2 έως 80°C και οι πιέσεις κυμαίνονται από 7 έως 30MPa. Στα πλαίσια της εργασίας, η εξαιρετικά μικρή ποσότητα υγρασίας δεν λήφθηκε υπόψη. Το ποσοστό αυτό κατανέμεται στα υπόλοιπα συστατικά και η προκύπτουσα σύσταση είναι: 81,04% H₂S, 15,01% CO₂, 3,95% CH₄.

Για την αξιολόγηση του προσδιορισμού της πυκνότητας χρησιμοποιήθηκε τόσο η κλασική καταστατική εξίσωση PR, όσο και η ενσωμάτωση των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume shift parameters) κατά Jhaveri and Youngren (1984) και Stamataki and Magoulas (2000), όπως έχει εκτενώς αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4 και παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.

Πίνακας 5.4- Συντελεστές διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου των καθαρών ενώσεων στη πρόρρηση του τριαδικού συστήματος H₂S-CO₂-CH₄

| Βιβλιογραφική Πηγή | Χημική ένωση | Τιμή |
|-------------------------------|------------------|----------|
| Stamataki and Magoulas (2000) | H ₂ S | -0,10356 |
| Jhaveri and Youngren (1984) | H ₂ S | -0,12880 |
| Jhaveri and Youngren (1984) | CO ₂ | -0,08170 |
| Jhaveri and Youngren (1984) | CH ₄ | -0,1595 |

➤ Αποτελέσματα πρόρρησης

Στο Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται τα σχετικά αποτελέσματα εκφρασμένα ως μέσα σχετικά απόλυτα σφάλματα μεταξύ πειραματικής και υπολογιζόμενης τιμής (AADp%), που προκύπτουν από κάθε εξεταζόμενο θερμοδυναμικό μοντέλο (PR, JPR, SM-JPR).

Πίνακας 5.5- Μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα στην πρόρρηση της πυκνότητας (AADρ) στο τριαδικό σύστημα H₂S-CO₂-CH₄

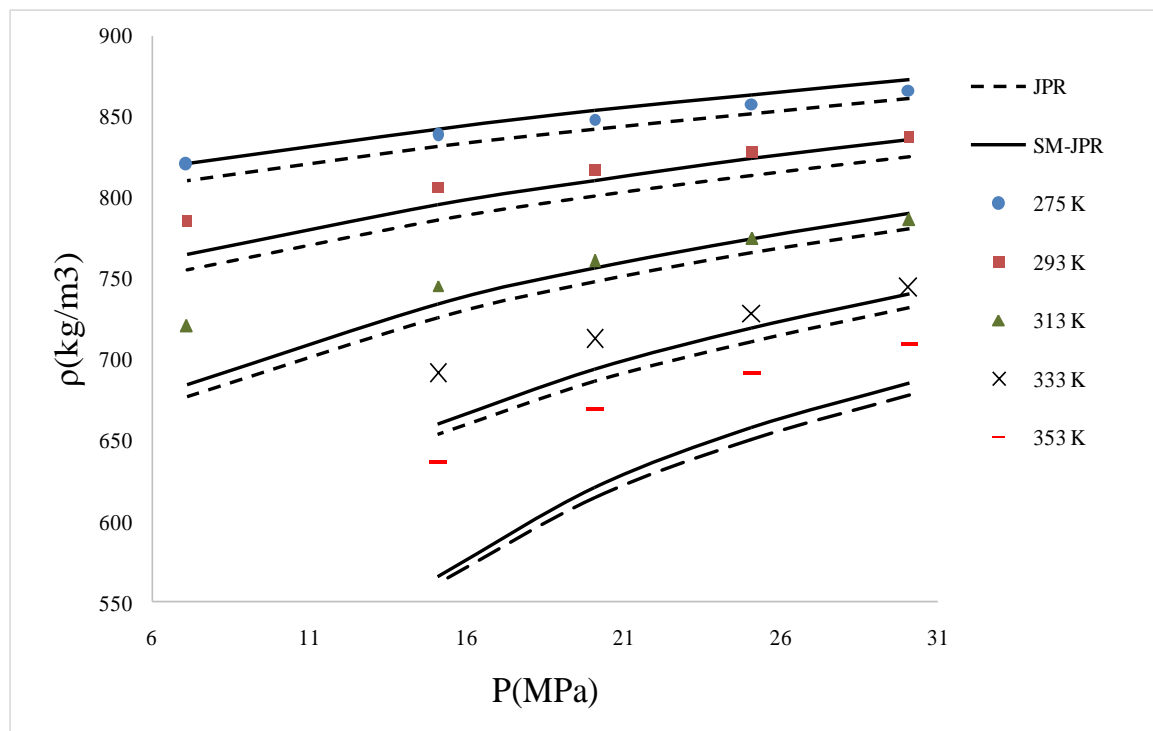
| Εύρος P (MPa) | T (°K) | AADρ | | |
|---------------|--------|------|------|--------|
| | | PR | JPR | SM-JPR |
| 7,1-30,1 | 275 | 7,8% | 0,8% | 0,5% |
| 7,1-30,1 | 293 | 5,6% | 2,4% | 1,1% |
| 7,1-30,1 | 313 | 4,9% | 2,5% | 1,5% |
| 7,1-30,1 | 333 | 3,6% | 3,3% | 2,2% |
| 15,1-30,1 | 353 | 3,0% | 7,6% | 6,7% |
| Σύνολο | | 5,1% | 3,1% | 2,1% |

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο προσδιορισμός της πυκνότητας είναι σε κάθε περίπτωση πολύ ικανοποιητικός με μέγιστο σχετικό μέσο απόλυτο σφάλμα της τάξης του 8% για την PR, η οποία αναμένεται να έχει και το μεγαλύτερο πρόβλημα στην πρόρρηση των υγρών όγκων.

Καλύτερη απόδοση σημειώνεται με τη χρήση της JPR και πιο συγκεκριμένα όταν στην καταστατική εξίσωση εφαρμοστεί ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (volume shift parameter) για την χημική ένωση του υδροθείου, που προτείνουν οι Stamataki and Magoulas (2000).

Ωστόσο, στη μεγαλύτερη θερμοκρασία που εξετάζεται (353 °K) και στο εύρος των πιέσεων 15,1-30,1 MPa, το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα των τροποποιημένων μορφών είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της PR.

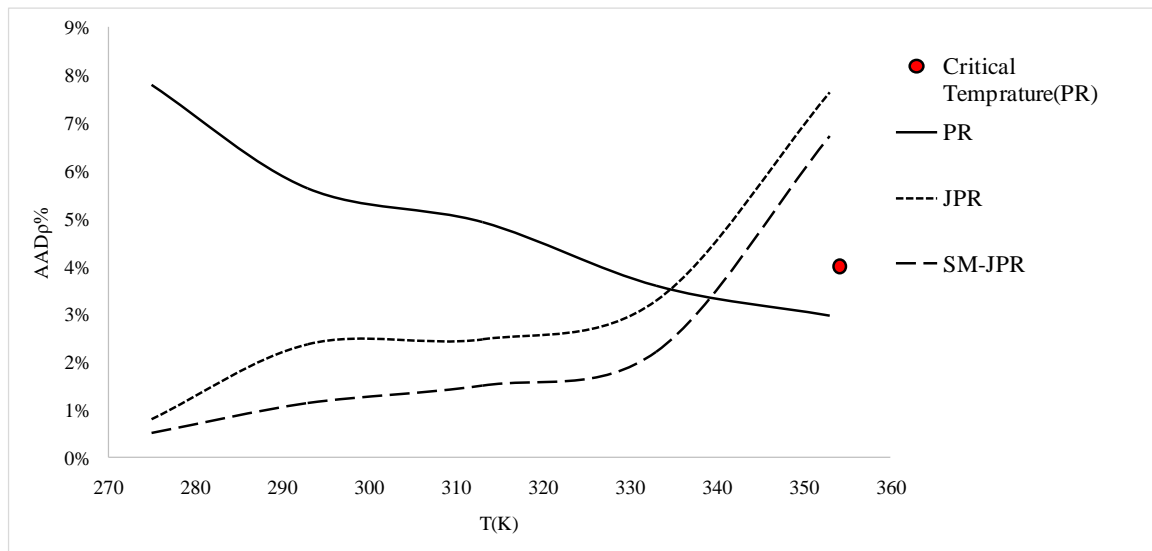
Η ακριβέστερη αποτύπωση της πρόρρησης των πυκνοτήτων στις επιμέρους πιέσεις για κάθε ισόθερμη, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6. Σε αυτό περιλαμβάνονται οι πειραματικές τιμές (σημεία), και οι καμπύλες πρόρρησης για την JPR (μαύρη διακεκομμένη γραμμή) και SM-JPR (μαύρη συμπαγής γραμμή). Σε αυτό δεν υπάρχει η καμπύλη πρόρρησης που αντιστοιχεί στην PR διότι αποκλίνει σημαντικά από τα πειραματικά σημεία σε σύγκριση με τις άλλες δυο καμπύλες.



Σχήμα 5.6- Μεταβολή της πυκνότητας στην υγρή κατάσταση του συστήματος $H_2S-CO_2-CH_4$, ως προς τη πίεση (Σύγκριση μεταξύ JPR και SM-JPR)

Παρατηρείται ότι γενικά στις χαμηλές πιέσεις η απόκλιση των καμπύλων πρόρρησης από τα πειραματικά σημεία είναι μεγαλύτερη. Όσο αυξάνεται η πίεση, η ακρίβεια της πρόρρησης είναι μεγαλύτερη με καλύτερη εκείνη της SM-JPR. Επίσης, παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και τα δύο μοντέλα παρουσιάζουν σταδιακά μεγαλύτερες αποκλίσεις που πάντα είναι εντονότερες στις χαμηλές πιέσεις. Σταθερά υπερέχει θετικά η SM-JPR.

Στο Σχήμα 5.7 απεικονίζεται η μεταβολή του AADp% ως προς την θερμοκρασία. Το διάγραμμα περιλαμβάνει και την ψευδοκρίσιμη θερμοκρασία του μείγματος όπου με βάσει τους υπολογισμούς που έχουν γίνει (με την PR) για τη συγκεκριμένη σύσταση του τριμερούς μείγματος εκτιμάται ότι αυτή αντιστοιχεί στη θερμοκρασία των 354 °K. Παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του συστήματος (πλησιάζοντας στη ψευδοκρίσιμη θερμοκρασία) το μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα της PR μειώνεται ενώ το αντίστοιχο σφάλμα των τροποποιημένων μορφών αυξάνεται.



Σχήμα 5.7- Μεταβολή του μέσου σχετικού απολύτου σφάλματος AADp% ως προς τη θερμοκρασία (Σύστημα H₂S-CO₂-CH₄)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η διαχείριση του παραγόμενου και διαχωριζόμενου στην επιφάνεια όξινου αερίου από κοιτάσματα υδρογονανθράκων με υψηλή συγκέντρωση σε όξινες ενώσεις (διοξειδίο του άνθρακα ή/και υδροθείο) αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα της πετρελαϊκής βιομηχανίας. Η πτωτική πορεία της αγοράς θείου και οι αυστηρότεροι περιβαλλοντική περιορισμοί για τις εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου οδηγούν τις πετρελαϊκές εταιρείες αλλά και την επιστημονική κοινότητα στη διερεύνηση και εφαρμογή νέων τεχνικών διαχείρισης των όξινων αερίων σε αντικατάσταση των μέχρι σήμερα ακολουθούμενων συμβατικών μεθοδολογιών.

Η εισπίεση του όξινου αερίου σε μερικώς εξαντλημένα κοιτάσματα πετρελαίου και μάλιστα υπό συνθήκες πλήρους ανάμιξης, αποτελεί μια έντονα αναπτυσσόμενη, ελκυστική και βιώσιμη τεχνική, η οποία συνδράμει, πέραν των άλλων, και στην αύξηση των οικονομικών αποτελεσμάτων της εκμετάλλευσης. Ο σχεδιασμός της απαιτεί την ενδελεχή μελέτη της ισορροπίας φάσεων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των καθαρών ενώσεων και των μιγμάτων τους που συνιστούν το όξινο αέριο. Είναι ένα σύνθετο θέμα το οποίο απετέλεσε και αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Για την προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων και της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων που αποτελούν το όξινο αέριο, χρησιμοποιήθηκε η καταστατική εξίσωση PR και η τροποποιημένη της μορφή, J-PR, με σκοπό τη βελτίωση στην πρόρρηση της πυκνότητας στην υγρή κατάσταση. Στο πλαίσιο χρήσης των εξισώσεων αυτών, μελετήθηκαν οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης των σχετικών με το όξινο αέριο, δυαδικών συστημάτων.

Για τα δυαδικά συστήματα του υδροθείου με τα αλκάνια, αναπτύχθηκε μια νέα γενικευμένη συσχέτιση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης, ως συνάρτηση του ακεντρικού παράγοντα του αλκανίου και της ανηγμένης θερμοκρασίας του υδροθείου. Η συσχέτιση χρησιμοποιήθηκε για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων στα συστήματα αυτά με μεγαλύτερη βαρύτητα να δίνεται στα δυαδικά συστήματα του H_2S με τους ελαφρείς υδρογονάνθρακες.

Στο σύστημα H_2S-CO_2 , κατόπιν της μελέτης που πραγματοποιήθηκε για το δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης, επιλέχθηκε η χρήση μιας ενιαίας τιμής για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και της πυκνότητας του συστήματος. Για την πρόρρηση της πυκνότητας, χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις PR και J-PR, και στη δεύτερη ενσωματώθηκαν συντελεστές διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου της διαθέσιμης βιβλιογραφίας.

Στο τριαδικό σύστημα $H_2S-CO_2-CH_4$, πραγματοποιήθηκε πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων με χρήση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης που προέκυψαν από τη μελέτη των Κεφαλαίων 3 και 4. Επίσης, έγινε πρόρρηση της πυκνότητας του συστήματος κατ' ανάλογο τρόπο με το σύστημα H_2S-CO_2 .

Η αξιολόγηση της ικανότητας πρόρρησης των εξισώσεων PR και J-PR και των συμπεριλαμβανομένων σε αυτές, δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης και συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου, έγινε σε επίπεδο:

- Σφαλμάτων μεταξύ πειραματικών και υπολογιζόμενων τιμών
- Ποιοτικής αποτύπωσης της πρόρρησης των πειραματικών τιμών μέσω διαγραμμάτων (P-T, P-x,y,P-ρ, κ.λπ.)

Σύμφωνα, λοιπόν, με τη διεξαγόμενη μελέτη και αξιολόγηση προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η συσχέτιση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης για τα δυαδικά συστήματα του υδροθείου με τα αλκάνια, που αναπτύχθηκε στο πλαίσιο της εργασίας, περιγράφει πολύ ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων των συστημάτων του υδροθείου με τους ελαφρείς υδρογονάνθρακες. Ιδιαίτερα αξιοσημείωτη είναι η απόδοση της συσχέτισης στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων του δυαδικού συστήματος H_2S-CH_4 που αποτελεί βασικό μέρος του όξινου αερίου. Επίσης, θετική είναι η ανταπόκριση της συσχέτισης και στα βαρύτερα δυαδικά συστήματα.
- Η χρήση της ενιαίας τιμής για το δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης στο σύστημα H_2S-CO_2 σημειώνει εξαιρετικά αποτελέσματα στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων του συστήματος. Η απόδοση της PR και της J-PR στη πρόρρηση της πυκνότητας, είναι πολύ ικανοποιητική με την PR να έχει σημαντικό προβάδισμα στην υπερκρίσιμη κατάσταση. Η J-PR αποδίδει καλύτερα τη πυκνότητα στην αέρια κατάσταση του

συστήματος. Στην υγρή κατάσταση του συστήματος, η JPR είναι η πιο ακριβής, ιδιαίτερα κατά την ενσωμάτωση του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου για την ένωση του υδροθείου, που προτείνεται από τους Stamataki and Magoulas.

- Η εφαρμογή της PR στο τριαδικό σύστημα $H_2S-CO_2-CH_4$, με χρήση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης που προέκυψαν από τη μελέτη των αντίστοιχων δυαδικών συστημάτων, κρίνεται αρκετά ικανοποιητική με εξαίρεση τις χαμηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Η πρόρρηση της πυκνότητας στην υγρή κατάσταση του συστήματος, είναι αισθητά καλύτερη με την χρήση της J-PR και του συντελεστή διόρθωσης των Stamataki and Magoulas.
- Επίσης, παρατηρήθηκε ότι κατά τη πρόρρηση της πυκνότητας στην υγρή κατάσταση των συστημάτων H_2S-CO_2 και $H_2S-CO_2-CH_4$, η ακρίβεια της PR βελτιώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα, όσο η θερμοκρασία των μειγμάτων προσεγγίζει την ψευδοκρίσιμη τιμή της.

Ως γενικό συμπέρασμα της διερεύνησης των θεμάτων αυτών, προκύπτει ότι η θερμοδυναμική μοντελοποίηση που παρουσιάζεται στην εργασία αυτή, με κεντρικό άξονα τις εξισώσεις PR και J-PR, αποδίδει πολύ ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων και τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των μειγμάτων που συναποτελούν το όξινο αέριο.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Avlonitis G., Mourikas, G., Stamataki, S. and Tassios, D. (1994) «*A Generalized Correlation for the Interaction Coefficients of N₂-Hydrocarbon Binary Mixtures.*» Fluid Phase Equilibria, 101, 53-68.

Bennion D.B, Thomas F.B., Schulmeister B.E., Imer D., Shtepani E (2002) «*The Phase Behavior of Acid Disposal Gases and the Potential Adverse Impact on Injection or Disposal Operations*» Petroleum Society's Canadian International Petroleum Conference.

Bierlein, J. A., Kay, W. B. (1953) «*Phase Equilibrium Properties of System Carbon Dioxide-Hydrogen Sulfide sulfide*» Ind. Eng. Chem., 45, 618.

Boschee, P, (2015) «*Tackling the Challenges of Sour Gas Processing*», <http://www.spe.org/news/article/tackling-the-challenges-of-sour-gas-processing>.

Boyle T.B. and Carroll J.J. (2002) «*Study determines best methods for calculating acid-gas density*» Oil & Gas Journal.

Carroll, J.J. and Mather, A.E. (1995) «*A Generalized Correlation for the Peng-Robinson Interaction Coefficients for Paraffin- Hydrogen Sulfide Binary Systems.*» Fluid Phase Equilibria, 105, 221-228.

Carroll, J.J. (2010) «*Acid Gas Injection and Carbon Dioxide Sequestration*» Wiley-Scrivener Publishing.

Chapoy A., Coquelet C., Liu, H., Valtz, A., Tohidi, B. (2013) «*Vapour-liquid equilibrium data for the hydrogen sulphide (H₂S) + carbon dioxide (CO₂) system at temperatures from 258 to 313 K*» Fluid Phase Equilib., 2013, 356, 223-228.

Coquelet, C., Valtz, A.; Stringari, P.; Popovic, M.; Richon, D.; Mougin, P., (2014) «*Phase equilibrium data for the hydrogen sulphide+methane system at temperatures from 186 to 313 K and pressures up to about 14 Mpa.*» Fluid Phase Equilibria., 383, 94-99.

Davison R. J., Mayder, A., Hladiuk, D. W. and Jarrell, J. (1999). «*Zama acid gas disposal/miscible flood implementation and results*» Journal of Canadian Petroleum Technology, 38:2, 45-54.

Eakijn, B.E. and de Vaney, W.E. (1974) «*Vapor-Liquid Equilibria in Hydrogen-Hydrogen Sulfide—C₉ Hydrocarbon Systems.*» AIChE Symp. Ser, 70, 80-90.

Encyclopedia of hydrocarbons (2007), «*VOLUME III / NEW DEVELOPMENTS: ENERGY, TRANSPORT, SUSTAINABILITY*», Istituto della Enciclopedia italiana in collaboration with ENI

Feng G.X. and Mather A.E. (1993a) «*Solubility of H₂S in n-dodecane.*» Fluid Phase Equilibria, 87, 341-346.

Feng G.X. and Mather A.E. (1993b) «*Solubility of H₂S in n-hexadecane at Elevated Pressure.*» Can. J. Chem. Eng.,71, 327-328.

Feng G.X., Mather A.E. and Carroll, J.J. (1995) «*The Solubility of Hydrogen Sulfide in Mixtures of n-hexadecane and n-eicosane.*» Can. J. Chem. Eng.,73, 154-155.

Hauwert, P. (2014) «*Sweetening and Sulfur recovery of sour associated gas and lean acid gas in the Middle east*» SPE-172058-MS

Haynes B., JR, Kaura N., Faulkner A. (2008) «*Life Cycle of a Depletion Drive and Sour Gas Injection Development: An example of from an A4CReservoir, South Oman*» Presented at the IPTC held in Kuala Lumpur, Malaysia.

Hensel W.E. and Massoth F.E. (1964) «*Phase Equilibria for the Ternary System: CH₄-CO₂-H₂S at Low Temperature*», J.Chem.Eng.Data, 9:352-356

Jamaluddin A.K.M., Bennion D.B., Thomas F.B., Clark M.A. (1996) «*Acid/Sour Gas Management in the Petroleum Industry*» SPE 49522, Presented in I.P.E.C. held in Abu Dhabi

Jhaveri B.S. and Youngren G.K. (1984) «*Three Parameters Modification of the Peng-Robinson Equation of State to Improve Volume Predictions.*» SPE, Paper 1311.

Kellerman S.J., Stouffer C. E., Eubank P. T., Holste J. C., Hall K. R., (1995) «*Thermodynamic Properties of CO₂ + H₂S Mixtures*» - Texas A & M University, B. E. Gammon, and K. N. Marsh, Thermodynamics Research Center, June

Knapp H., Döring R., Oellrich L., Plöcker V. and Prausnitz J.M. (1982) «*Vapor-Liquid Equilibria for Mixtures of Low Boiling Substances.*» DECHEMA Chemistry Data Series, VI.

Kohn J. P. Kurata F. (1958) «*Heterogeneous phase equilibria of the methane - hydrogen sulfide system*», AIChE J., 4, 211-217

Kokal S. and Al-Utaibi A. (2005) «*Sulfur Disposal by Acid Gas Injection: A Road Map and a Feasibility Study*» SPE, Paper 93387

Kordas A., Magoulas K., Stamataki S. and Tassios D.P. (1995) «*Methane-Hydrocarbons Interaction Parameters Correlation for the Peng-Robinson and the Translated Peng-Robinson Equations of State.*» Fluid Phase Equilibria, 112, 33-44.

Kordas A., Tsoutsouras K., Stamataki S. and Tassios D.P. (1994) «*A Generalized Correlation for the Interaction Coefficients of CO₂-Hydrocarbon Binary Mixtures.*» Fluid Phase Equilibria, 93, 141-166.

Laugier S. and Richon D. (1995) «*Vapor-Liquid Equilibria for Hydrogen Sulfide + Hexane, + Cyclohexane, + Benzene, + Pentadecane, and + (Hexane and Pentadecane).*» J. Chem. Eng. Data, 40, 153-159.

Leu, A. D. and Robinson, D. B. (1992) «*High-pressure vapor-liquid equilibrium phase properties of the isopentane- hydrogen sulfide and neopentane-hydrogen sulfide binary systems*» J. Chem. Eng. Data, 37, 14-17

Leu A.D and Robinson D.B. (1989) «*Equilibrium Phase Properties of the n-butane-Hydrogen Sulfide and Isobutane- Hydrogen Sulfide Binary Systems.*» J. Chem. Eng. Data, 34, 315-319.

Lock B. W. (1997). «*Acid gas disposal – A field perspective.*» In: Proceedings of the Seventy-Sixth Gas Processors Association Annual Convention, San Antonio, TX, March 10-12, 1999, Tulsa, OK, p. 161-170.

Magoulas K. and Tassios D. (1990) «*Thermophysical Properties of n-alkanes from C₁ to C₂₀ and their Prediction for Higher Ones.*» Fluid Phase Equilibria, 56, 119-140.

Moysan J.M., Paradowski H. and Vidal, J. (1986) «*Prediction of Phase Behaviour of Gas-Containing Systems with Cubic Equations of State.*» Chem. Eng. Science, 41, 2069-2074.

Nazeri M., Chapoy, A., Valtz A., Coquelet C. (2016) «*Densities and derived thermophysical properties of the 0.9505 CO₂+ 0.0495 H₂S mixture from 273 K to 353 K and pressures up to 41 MPa*» Fluid Phase Equilibria 423, 156-171

Ng H.J, Robinson D.B., and Leu A.D. (1985) «*Critical Phenomena in a Mixture of Methane, Carbon and Hydrogen Sulfide*» Fluid Phase Equil., 19:273-286

Ng H.J., Karla H., Robinson D.B. and Kubota H. (1980) «*Equilibrium Phase Properties of the Toluene-Hydrogen Sulfide and n-heptane-Hydrogen Sulfide Binary Systems.*» J. Chem. Eng. Data, 25, 51-55.

Peneloyx A., Rauzy E., and Freze R., (1982) «*A Consistent Correlation for Redlich-Kwong-Soave Volumes*» Fluid Phase Equilibria 8:7-23.

- Peng D., and D. Robinson. (1976a) «*A New Two Constant Equation of State.*» Industrial Engineering and Chemistry Fundamentals 15, no. 1: 59-64
- Pitzer K.S. (1955) «*The volumetric and thermodynamic properties of fluids, I: Theoretical basis and virial coefficients.*» J. Am. Chem. Soc., 77: 3427-3433.
- Poling B.E., Prausnitz J.M, O'Connell J. (2000) «*The Properties of Gases and Liquids*» 5th ed., Mc Graw Hill, New York,
- Reamer H.H., Sage B.H., Lacey W. N. (1951) «*Phase equilibria in hydrocarbon systems volumetric and phase behavior of the methane + hydrogen sulfide system*» Ind. Eng. Chem., 43, 976-81
- Robinson D. B., Bailey J. A. (1957) «*The carbon dioxide - hydrogen sulphide - methane system. Part I: Phase behaviour at 100 degF*» Can. J. Chem. Eng., 35, 151-158
- Robinson D. B., Kalra, H. (1976) «*The Equilibrium Phase Properties of Selected Binary Systems: n-Heptane-Hydrogen Sulfide, n-Heptane-Carbon Dioxide, i-Butane- Nitrogen*» GPA, RR No. 18
- Robinson D. B., Lorenzo A. P.; Macrygeorgos C. A. (1959) «*The carbon dioxide - hydrogen sulphide - methane system: Part II. Phase behavior at 40 degF. and 160 degF.*» Can. J. Chem. Eng., 37, 212-217
- Soave G. (1959) «*Equilibrium Constants from a Modified Redlick-Kwong Equation of State*» Chemical Engineering and Science 27: 1197-1203
- Sobocinski D. P., Kurata F. (1959) «*Heterogeneous Phase Equilibria of the Hydrogen Sulfide - Carbon Dioxide System*» AIChE J., 5, 545-551
- Stamataki S. and Avlonitis G. (2004) «*Μηχανική Πετρελαίων*» Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π
- Stamataki S. and Magoulas K. (2000) «*Prediction of Phase Equilibria and Volumetric Behavior of Fluids with High Concentration of Hydrogen Sulfide*», Oil and Gas Science and Technology, Vol. 55, No. 5, pp. 511-522, Editions Technip.
- Tassios D. (2002) «*Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*» Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π
- Theveneau P., Coquelet C.; Richon, D. (2006) «*Vapour liquid equilibrium data for the hydrogen sulphide + n-heptane system at temperatures from 293.25 to 373.22K and pressures up to about 6.9MPa*» Fluid Phase Equilib.: 249, 179-186

Valderrama J.O., Obaid-Ur-Rehrman S. and Cisternas L.A. (1987) «*Application of a New Cubic Equation of State to Hydrogen Sulfide Mixtures.*» Chem. Eng. Science, 42, 2935-2940.

Van Vark W., Masalmeh S.K., Van Dorp J., Abu Al Nasr M., Al-Shanbashi S. (2004) «*Simulation Study of Miscible Gas Injection for Enhanced Oil Recovery in Low Permeable Carbonate Reservoirs in Abu Dhabi.*» SPE 88717

Whorton P.L., Brownscombe E.R., Dyes A.B. (1950) «*Methods of producing oil by means of carbon dioxide*», No. of Patent: US2623596A

Wichert, E., and Royan, T. (1996) «*Sulfur Disposal by Acid Gas Injection*» Paper No. SPE 35585, Gas Technology Symposium in Calgary

Zhang P. Y., Huang S. and Zhou X. L. (2004) «*Effect of CO₂ impurities on Gas-Injection EOR Processes*» SPE.– 89477