



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ  
ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΙΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΡΡΗΣΗ  
ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ**

**Ζαρκαλίου Αχιλλέας**

**Επιβλέπων Επαμεινώνδας Βουτσάς, καθηγητής**

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2018

,

,

,

2

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

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

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή, κύριο Επαμεινώνδα Βουτσά για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα σημαντικό κεφάλαιο της χημικής θερμοδυναμικής καθώς και για το ενδιαφέρον και την καθοδήγησή του κατά την διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας αυτής.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την Νεφέλη Νόβακ που με τις υψηλού επιπέδου γνώσεις της σε θεωρητικό και τεχνικό επίπεδο, καθώς και με την μεταδοτικότητα και την κατανόηση που έδειξε προς το πρόσωπό μου συνέβαλλε τα μέγιστα στην εκπόνηση της συγκεκριμένης εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω του γονείς μου για την αμέριστη στήριξη που μου παρείχαν καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

,

,

,

4

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	8
2. ABSTRACT.....	11
3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	14
4. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	16
4.1. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ .....	16
4.1.1. Ορισμός και βασικές σχέσεις ισορροπίας φάσεων.....	16
4.1.2. Διαγράμματα φάσεων P-T.....	18
4.1.3. VPL Συμπεριφορά .....	20
4.2. ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ .....	22
4.2.1. Κυβικές καταστατικές εξισώσεις.....	22
4.2.2. Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng – Robinson.....	23
4.3. UMR-PRU .....	27
4.4. UNIFAC.....	25
5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ UMR-PR Fit .....	30
5.1. ΠΡΟΡΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ .....	30
5.1.1. Υπολογισμός ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα $T'_c, P'_c, \omega'$ .....	30
5.1.2. Σχολιασμός – αποτελέσματα.....	35
Τάσεις ατμών.....	35
Υγροί όγκοι.....	35
5.1.3. Συμπεράσματα .....	36
5.2. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ- Προσαρμογή δυαδικών παραμέτρων του UMR-PR Fit.....	38
5.2.1. Επίδραση του Fitting στο μοντέλο UMR. .... Error! Bookmark not defined.	
5.2.2. Οι ομάδες αερίων στο UMR-PR Fit.....	38
5.2.3. Δυαδικές ενεργειακές παράμετροι της UNIFAC. ....	39
5.2.4. Αποτελέσματα –Σχολιασμός .....	39
5.2.4.1. Αλκάνια.....	40
Μεθάνιο – Αλκάνια (CH <sub>4</sub> - CH <sub>2</sub> ).....	40
Αιθάνιο– Αλκάνια (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - CH <sub>2</sub> ).....	45
Άζωτο– Αλκάνια (N <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> ) .....	47
Διοξείδιο του άνθρακα-αλκάνια (CO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> ).....	49
5.2.4.2. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες .....	51
Μεθάνιο- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες [CH <sub>4</sub> - ACH/ACCH].....	52
Αιθάνιο –Αρωματικοί υδρογονάνθρακες [C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> - ACH/ACCH].....	53

Άζωτο-αρωματικοί υδρογονάνθρακες [N2- ACH/ACCH] .....	55
Διοξείδιο του άνθρακα –αρωματικοί υδρογονάνθρακες [CO2- ACH/ACCH] .....	55
5.2.4.3.    Κυκλοαλκάνια .....	56
Μεθάνιο-κυκλοαλκάνια [CH4- cCH2].....	56
Αιθάνιο- κυκλοαλκάνια [C2H6- ACH/ACCH] .....	57
Άζωτο –κυκλοαλκάνια[N2- cCH2] .....	58
Διοξείδιο του άνθρακα –κυκλοαλκάνια [CO2-cCH2] .....	58
Αέριο - Αέριο .....	58
6.    ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ .....	60
6.1.    Μεθοδολογία .....	60
6.2.    Αποτελέσματα- Σχολιασμός .....	60
6.2.1.    Συνθετικά φυσικά αέρια / Synthetic Natural Gases ( SNGs).....	60
6.2.2.    Πραγματικά φυσικά αέρια / Real Natural Gases ( RNGs ) .....	68
6.2.3.    Συνθετικά αέρια ταμειυτήρια / Synthetic gas condensates ( SGCs).....	74
6.2.3.1.    P-T Συμπεριφορά .....	77
6.2.3.2.    VPL %.....	80
7.    ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	90
8.    ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	92
9.    ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ.....	94
10.   ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	96
11.   ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ .....	97
12.   ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	98
13.   ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	101
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	103
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	105
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ.....	107
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ.....	112
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε .....	129
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ .....	138
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ .....	142
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η.....	152

,

,

,

7

## 1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η γνώση της ισορροπίας φάσεως είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον σχεδιασμό διεργασιών που αφορούν την βιομηχανία φυσικού αερίου, όπως η εξόρυξη, η αποθήκευση, η μεταφορά και η τελική διανομή στο καταναλωτή. Για το λόγο αυτό στη βιομηχανία χρησιμοποιούνται ευρύτατα, θερμοδυναμικά μοντέλα πρόβλεψης ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού. Μια τέτοια κατηγορία μοντέλων, είναι τα αποκαλούμενα EoS -G<sup>E</sup>, τα οποία συνδυάζουν μια κυβική καταστατική εξίσωση με ένα μοντέλο πρόβλεψης συντελεστού ενεργότητας, αναπτύσσοντας με αυτό τον τρόπο νέους, προηγμένους κανόνες ανάμειξης για τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις σε σχέση με του κλασσικούς κανόνες ανάμειξης van der Waals του ενός ρευστού.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε ένα μοντέλο της συγκεκριμένης κατηγορίας με σκοπό την χρήση του για την πραγματοποίηση υπολογισμών σε πετρελαϊκά ρευστά. Το μοντέλο που αναπτύχθηκε κάνει χρήση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson Fit (PR-Fit) και των κανόνων ανάμειξης Universal Mixing Rules (UMR), που έχουν αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς (ΕΘΦΜ). Η PR-Fit, διαφέρει ως προς τη χρήση ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα ( $T'_c$ ,  $P'_c$  και  $\omega'$ ), από την κλασσική PR, που χρησιμοποιεί τις πειραματικές τιμές για αυτές τις ιδιότητες. Οι νέες τιμές  $T'_c$ ,  $P'_c$  και  $\omega'$  προκύπτουν μέσω προσαρμογής τους σε πειραματικά δεδομένα τάσης ατμών και κορεσμένου όγκου υγρής φάσης.

Η μελέτη της ανάπτυξης του EoS-G<sup>E</sup> μοντέλου UMR-PR Fit αποτελεί σύνθεση τριών επιμέρους σταδίων: - της μελέτης της ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού καθαρών συστατικών, δυαδικών μιγμάτων και τέλος πολυσυστατικών μιγμάτων. Καθ' όλη την διάρκεια της παραπάνω μελέτης πραγματοποιήθηκε σύγκριση του υπό ανάπτυξη μοντέλου με το αντίστοιχο μοντέλο UMR-PRU, το οποίο αναπτύχθηκε στο ΕΘΦΜ.

Η μελέτη της περιγραφής ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού σε καθαρά συστατικά έγινε μέσω της πρόρρησης τάσης ατμών και κορεσμένων όγκων υγρής φάσης με τις καταστατικές εξισώσεις PR και PR -Fit. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι η χρήση των τροποποιημένων τιμών για τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα βελτίωσε την ακρίβεια των υπολογισμών σημαντικά.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υπολογισμός των ενεργειακών παραμέτρων αλληλεπίδρασης της UNIFAC μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα. Οι αλληλεπιδράσεις που εξετάστηκαν είναι μεταξύ των ομάδων των αερίων (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>) και των ομάδων των παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων. Η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιήθηκε με τρεις διαφορετικούς κανόνες συνδυασμού για την παράμετρο του απωστικού όρου της K.E., τα οποία θα αποκαλούνται UMR-PR Fit[s=1,s=2,s=4/3].



Ακολούθησαν υπολογισμοί ισορροπίας για δυαδικά μίγματα για όλα τα αέρια και το σύνολο των υδρογονανθράκων. Η πρόρρηση πιέσεων ισορροπίας και ποσοστού ατμών φάσης σε δυαδικά με τα παραπάνω μοντέλα έδωσε παρόμοια αποτελέσματα και για τα τρία μοντέλα UMR-PR Fit που αναπτύχθηκαν. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των UMR-PR Fit με το UMR-PRU μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι δυαδικές παράμετροι που υπολογίστηκαν περιγράφουν ικανοποιητικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων των αερίων που μελετήθηκαν.

Η ανωτέρω μελέτη ολοκληρώθηκε με την εφαρμογή των θερμοδυναμικών μοντέλων που αναπτύχθηκαν σε πολυσυστατικά μίγματα. Η εξέταση της συμπεριφοράς των μοντέλων σε πολυσυστατικά μίγματα έγινε μέσω των υπολογισμών ισορροπίας σε μια σειρά από μίγματα φυσικού αερίου, συνθετικά (SNGs) και πραγματικά (RNGs), καθώς και σε συνθετικά μίγματα αερίων ταμιευτήρων (SGCs).

Για τα SNGs τα περισσότερα πειραματικά σημεία βρίσκονται κοντά στο cricondentherm για το λόγο αυτό η αξιολόγηση των μοντέλων έγινε μέσω υπολογισμών θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση, για όλο το εύρος θερμοκρασιών των πειραματικών δεδομένων. Για τα συνθετικά μίγματα φυσικών αερίων, τα μοντέλα UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] παρουσιάζουν χαμηλά σφάλματα, παρόμοια με το μοντέλο UMR-PRU. Το μοντέλο UMR-PR Fit[s=1] πέραν του ελαφρώς αυξημένου σφάλματος παρουσιάζει και ανικανότητα πρόβλεψης διφασικής ισορροπίας για περισσότερα πειραματικά σημεία. Η βελτίωση του UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] ως προς το αντίστοιχο UMR-PRU οφείλεται στην τάση των συγκεκριμένων μοντέλων να εκτιμούν καλύτερα τις υψηλότερες πιέσεις σημείου δρόσου, κοντά στο σημείο μέγιστης -πίεσης διφασικής ισορροπίας (cricondenbar). Στην συγκεκριμένη περιοχή το UMR-PRU υποεκτιμά τα πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο στην περιοχή του σημείου μέγιστης- θερμοκρασίας διφασικής ισορροπίας (cricondentherm), τα σφάλματα των μοντέλων UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] είναι υψηλότερα από αυτά που λαμβάνουμε με το UMR-PRU.

Η παραπάνω συμπεριφορά παρατηρείται εντονότερα στα μίγματα των πραγματικών φυσικών αερίων που εξετάστηκαν. Όπως και στα μίγματα των συνθετικών φυσικών αερίων, τα μοντέλα UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] δίνουν καλύτερα αποτελέσματα στις υψηλότερες πιέσεις, ενώ παρουσιάζουν αυξημένο σφάλμα κοντά στο cricondentherm σε σχέση με το UMR-PRU.

Η μελέτη ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού διαφοροποιείται για τα συνθετικά μίγματα αερίων ταμιευτήρων ως προς το είδος των υπολογισμών που πραγματοποιούνται για την αξιολόγηση των μοντέλων. Για τα συγκεκριμένα μίγματα τα περισσότερα σημεία βρίσκονται κοντά στην περιοχή του cricondenbar για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία για όλο το εύρος πιέσεων των πειραματικών δεδομένων. Για τα συγκεκριμένα συστήματα τα σφάλματα είναι μικρότερα για

το μοντέλο UMR-PR Fit[s=4/3]. Το μοντέλο UMR-PR Fit[s=2] παρουσιάζει επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα. Το UMR-PR Fit[s=1] παρουσιάζει και εδώ αδυναμία πρόβλεψης διφασικής ισορροπίας σε πολλές περιπτώσεις.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ποσοστού όγκου υγρών συμπυκνωμάτων (Volume percent Liquid) σε μίγματα φυσικού αερίου. Τα σφάλματα που παρουσιάζουν τα μοντέλα UMR-PR Fit, ενώ είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα του UMR-PRU, δεν καθιστούν κάποιο από αυτά ιδιαίτερα αξιόπιστο ως προς τον υπολογισμό της συγκεκριμένης ιδιότητας.

Η παραπάνω μελέτη οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το μοντέλο UMR-PR Fit[s=2] είναι ένα αρκετά αξιόπιστο εργαλείο πρόβλεψης και περιγραφής ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού για πετρελαϊκά ρευστά και ιδιαίτερα για μίγματα φυσικού αερίου.

## 2. ABSTRACT

The knowledge of vapor-liquid phase equilibria is very important for the designing of processes which concern the oil and gas industry. For these reason thermodynamic models are vastly used for the prediction of phase equilibria behavior. A category of those models is the EoS-G<sup>E</sup> which combine a cubic equation of state (EoS) with a an activity coefficient model, in order to create new superior combing rules.

In this diploma Thesis the UMR-PR Fit model was developed, which combines the PR-Fit EoS with the Universal Mixing Rules (UMR) that were developed at the Thermodynamics and Transport Phenomena Lab. The PR Fit EoS differs from the original PR by the use of pseudocritical and acentric factor ( $T_c', P_c', \omega'$ ) instead of the experimental values of the pure components. The new modified values were generated from fitting of experimental pressure and liquid volume data.

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

The results of pure components phase equilibria calculation showed significant improvement with the use of PR-Fit EoS instead of the original PR. Subsequently we calculated the binary interaction parameters for the UNIFAC groups needed, in order to apply the UMR-PR Fit model in mixtures similar to those of petroleum fluids. This procedure was repeated for three different combing rules for the repulsive term  $b$  of the PR EoS. As a result we developed three models which are called UMR-PR Fit[ $s=2, s=4/3$  and  $s=1$ ]. The application of the model in binary mixtures gave similar results for all UMR-PR Fit models. The comparison with similar results given by the UMR-PRU model lead to the conclusion that the parameters that were calculated give an efficient description of the group interaction they refer.

The final and most important stage of this study was the application of the UMR-PR Fit models that were developed at multicomponent mixtures with composition similar to petroleum fluids. The models were used for phase equilibria calculation at synthetic natural gas mixtures, real natural gas mixtures and synthetic natural gas condensates. From the evaluation of the UMR-PR Fit models application in those systems we conclude that the UMR-PR Fit[ $s=2$ ]thermodynamic model is an efficient and accurate tool for phase equilibria predictions in natural gas mixtures.

,

,

,

,

,

,

### 3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα πετρελαϊκά ρευστά, στα οποία ανήκει το φυσικό αέριο είναι περίπλοκα πολυσυστατικά μίγματα που περιέχουν κυρίως υδρογονάνθρακες. Τα πετρελαϊκά ρευστά αποτελούνται από διάφορες οικογένειες υδρογονανθράκων όπως αλκάνια, αρωματικές και ναφθενικές ενώσεις και ανόργανα αέρια με συχνότερα το άζωτο ( $N_2$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ), το υδρογόνο ( $H_2$ ) και το υδρόθειο ( $H_2S$ ). Επιπλέον, στην πλειοψηφία των κοιτασμάτων, τα πετρελαϊκά ρευστά βρίσκονται σε ισορροπία με μια υδατική φάση.

Το φυσικό αέριο αποτελεί το ελαφρύτερο πετρελαϊκό μίγμα. Συναντάται σε κοιτάσματα είτε αυτούσιο είτε ως συνοδό αέριο (associated gas) παρουσία άλλων υδρογονανθράκων. Κύριο συστατικό του φυσικού αερίου είναι το μεθάνιο, ενώ περιλαμβάνει και άλλες ενώσεις που προαναφέρθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο ( $N_2$ ,  $CO_2$  κτλ.). Η εξόρυξη, επεξεργασία και διανομή του αερίου είναι σημαντική για την παγκόσμια οικονομία διότι αποτελεί καύσιμο ευρείας βιομηχανικής χρήσης. Η δεύτερη κατηγορία πετρελαϊκών ρευστών που απαντάται σε αέρια μορφή είναι τα αέρια ταμιευτήρια. Τα συγκεκριμένα μίγματα αποτελούνται κυρίως από μεθάνιο και άλλους βαρύτερους υδρογονάνθρακες με ως και 40 άτομα άνθρακα και είναι αρκετά βαρύτερα από το φυσικό αέριο. Το διάγραμμα φάσεων των συγκεκριμένων ρευστών προβλέπει διφασική περιοχή στις συνθήκες του ταμιευτήρα, συνεπώς το βαρύτερο κλάσμα του μπορεί να συμπυκνωθεί κατά την εξόρυξη λόγω πτώσης πίεσης.

Η γνώση της ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού είναι ιδιαίτερως σημαντική για την πετρελαϊκή βιομηχανία. Τα πετρελαϊκά ρευστά από την εξόρυξη έως και την διανομή τους στον τελικό καταναλωτή υπόκεινται σε συνεχείς μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας. Ο ακριβής προσδιορισμός της καμπύλης κόρου, παρέχει την δυνατότητα πρόβλεψης της μέγιστης θερμοκρασίας και πίεσης στην οποία συνυπάρχει υγρή και αέρια φάση. Οι συγκεκριμένες ιδιότητες κάθε μίγματος ονομάζονται Cricondetherm και Cricondebar αντίστοιχα. Οι παραπάνω ιδιότητες καθώς και άλλες όπως το σημείο δρόσου και το ποσοστό της υγρής φάσης σε περίπτωση διαχωρισμού του μίγματος αποτελούν τις σημαντικότερες σχεδιαστικές παραμέτρους για τις διεργασίες της πετρελαϊκής βιομηχανίας. Κρίνεται συνεπώς απαραίτητη η δυνατότητα πρόβλεψης των παραπάνω ιδιοτήτων. Τα εργαλεία που χρησιμοποιούνται ευρέως για την πρόβλεψη των παραπάνω ιδιοτήτων είναι οι καταστατικές εξισώσεις (K.E.). Ιδιαίτερα για τα πετρελαϊκά ρευστά χρησιμοποιούνται κατά βάση οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (Cubic Equation of State) λόγω της απλότητας, του χαμηλού υπολογιστικού κόστους και της ικανοποιητικής ακρίβειας υπολογισμού της ισορροπίας φάσεων, θερμοδυναμικών, ογκομετρικών και θερμοφυσικών ιδιοτήτων.

Οι καταστατικές εξισώσεις ωστόσο παρουσιάζουν αδυναμία να πραγματοποιήσουν ακριβείς υπολογισμούς για πολυσυστατικά μίγματα που παρουσιάζουν υψηλή ασυμμετρία

και μίγματα που περιέχουν πολικά συστατικά. Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το παραπάνω μειονέκτημα προτάθηκε συνδυασμός των κλασικών καταστατικών εξισώσεων με μοντέλα συντελεστή ενεργότητας ή αλλιώς ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $G^E$ ). Τα συνδυαστικά θερμοδυναμικά μοντέλα που προκύπτουν ονομάζονται EoS- $G^E$ . Η διαφοροποίηση τους από τις καταστατικές εξισώσεις (EoS), εντοπίζεται στην αντικατάσταση των κλασικών κανόνων ανάμιξης της van der Waals με κανόνες ανάμιξης που προκύπτουν από την εξίσωση, της ελεύθερης ενέργειας Gibbs του  $G^E$  μοντέλου και της καταστατικής εξίσωσης που χρησιμοποιείται. Σημαντική κατηγορία των παραπάνω EoS- $G^E$  μοντέλων αποτελούν τα μοντέλα που χρησιμοποιούν σαν  $G^E$  μοντέλο τη UNIFAC. Το πλεονέκτημα της UNIFAC έναντι των υπολοίπων  $G^E$  μοντέλων είναι αφενός η ικανότητα πρόρρησης, μέσω της συνεισφοράς των ομάδων και αφετέρου η ύπαρξη δυαδικών παραμέτρων στη βιβλιογραφία για πολλά διαφορετικά μίγματα. Ως εκ τούτου, τα συγκεκριμένα μοντέλα παρέχουν την δυνατότητα πρόβλεψης ισορροπίας φάσης για μίγματα απουσία πειραματικών δεδομένων. Στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων μεταφοράς της σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, έχουν αναπτυχθεί μοντέλα τέτοιου είδους, όπως το UMR-PRU που χρησιμοποιεί την κλασσική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson και τον κανόνα ανάμιξης UMR (Universal Mixing Rule) που κάνει χρήση της UNIFAC ως μοντέλο υπολογισμού της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $G^E$ ).

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη ενός EoS- $G^E$  χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Peng – Robinson (PR) και τους κανόνες ανάμιξης UMR που αναπτύχθηκαν στο ΕΘΦΜ. Η τροποποιημένη PR χρησιμοποιεί ψευδοκρίσιμες ιδιότητες και ακεντρικό παράγοντα ( $T_c'$ ,  $P_c'$  και  $\omega'$ ) προσαρμοσμένων σε όγκους υγρής φάσης και την τάση ατμών καθαρών συστατικών, έναντι των πειραματικών. Το συγκεκριμένο μοντέλο εφαρμόζεται για υπολογισμούς ισορροπίας σε μίγματα φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων (gas condensates).

## 4. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΑΤΜΟΥ-ΥΓΡΟΥ

#### 4.1.1. Ορισμός και βασικές σχέσεις ισορροπίας φάσεων.

Έστω ένα κλειστό σύστημα χωρίς χημική αντίδραση που περιέχει μια υγρή και μια ατμώδη φάση. Θερμοδυναμική ισορροπία αποκαθίσταται όταν, μετά από κάποιο χρονικό διάστημα δεν παρατηρείται μακροσκοπικά μεταφορά μάζας από την μία φάση στην άλλη υπό σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Σύμφωνα με τον πρώτο και τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, όταν ένα σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία η εντροπία του μεγιστοποιείται, ενώ η ελεύθερη ενέργεια Gibbs παίρνει την ελάχιστη τιμή της.

Για την ελεύθερη ενέργεια Gibbs ισχύει η σχέση:

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

Όπου  $\mu_i$  το χημικό δυναμικό του συστατικού  $i$  και  $N_i$  ο αριθμός των γραμμομορίων της αντίστοιχης ουσίας και  $n$  ο αριθμός των φάσεων.

Η σχέση [1] ισχύει και για την ατμώδη και για την υγρή φάση, και η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs δίνεται ως άθροισμα των επιμέρους. Εφόσον η συνολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs είναι ελάχιστη στην ισορροπία από την σχέση [1] προκύπτει:

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

Όπου  $I$  και  $II$ , δείκτες που αντιστοιχούν στην υγρή και την ατμώδη φάση αντίστοιχα.

Σε ένα πραγματικό (μη ιδανικό) σύστημα υπό σταθερή θερμοκρασία η μεταβολή του χημικού δυναμικού υπολογίζεται από την σχέση :

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

Όπου  $f_i$  η τάση διαφυγής του συστατικού  $i$ .

Συνδυάζοντας τις σχέσεις [2] και [3] φτάνουμε στο συμπέρασμα ότι στην ισορροπία φάσεων υγρού-ατμού έχουμε ισότητα των τάσεων διαφυγής των δυο φάσεων :

$$f_i^l = f_i^v \quad [4]$$

Η ισότητα των τάσεων διαφυγής δύο φάσεων είναι αναγκαία συνθήκη για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων. [Τασσίος 2001].

Η τάση διαφυγής εκφράζεται ως συνάρτηση της πίεσης και του συντελεστή τάσης διαφυγής σύμφωνα με την εξίσωση [5].



$$f_i = z_i \varphi_i P \quad [5]$$

Όπου  $z_i$  το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού  $i$ ,  $\varphi_i$  ο συντελεστής τάσης διαφυγής του συστατικού  $i$  και  $P$  η πίεση.

Η διαδικασία υπολογισμού της πίεσης ισορροπίας, δηλαδή της πίεσης εκείνης για την οποία υγρό και ατμός συνυπάρχουν για δεδομένη σύσταση και θερμοκρασία, με τη χρήση καταστατικών εξισώσεων βασίζεται στον υπολογισμό των συντελεστών τάσης διαφυγής για κάθε φάση κάνοντας χρήση μιας καταστατικής εξίσωσης σε συνδυασμό με την εξίσωση ισότητας των τάσεων διαφυγής.

Με παρόμοιο τρόπο γίνεται ο υπολογισμός των σημείων φυσαλίδας και δρόσου, με τα οποία γίνεται η κατασκευή των διαγραμμάτων P-x-y, όπως αυτό της εικόνας 1. Έστω μια υγρή και μια αέρια φάση που βρίσκονται σε ισορροπία σε κάποια υψηλή πίεση. Ισχύει η ισότητα των τάσεων διαφυγής [εξίσωση 4]. Η ποσοτική περιγραφή της ισορροπίας ατμού-υγρού γίνεται μέσω των λόγων ισορροπίας  $K_i$  σύμφωνα με την εξίσωση [6].

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^l}{\varphi_i^v} \quad [6]$$

Όπου  $y_i, x_i$  το γραμμομοριακό κλάσμα της αέριας και της υγρής φάσης του συστατικού  $i$  αντίστοιχα.

Στην περίπτωση υπολογισμού σημείων φυσαλίδας (bubble point), λαμβάνουμε μια αρχική τιμή της πίεσης για δεδομένη θερμοκρασία και σύσταση υγρής φάσης. Αφού υπολογιστεί το κλάσμα  $K_i$  στη συνέχεια υπολογίζεται το άθροισμα

$$\sum y_i = \sum K_i x_i \quad [7]$$

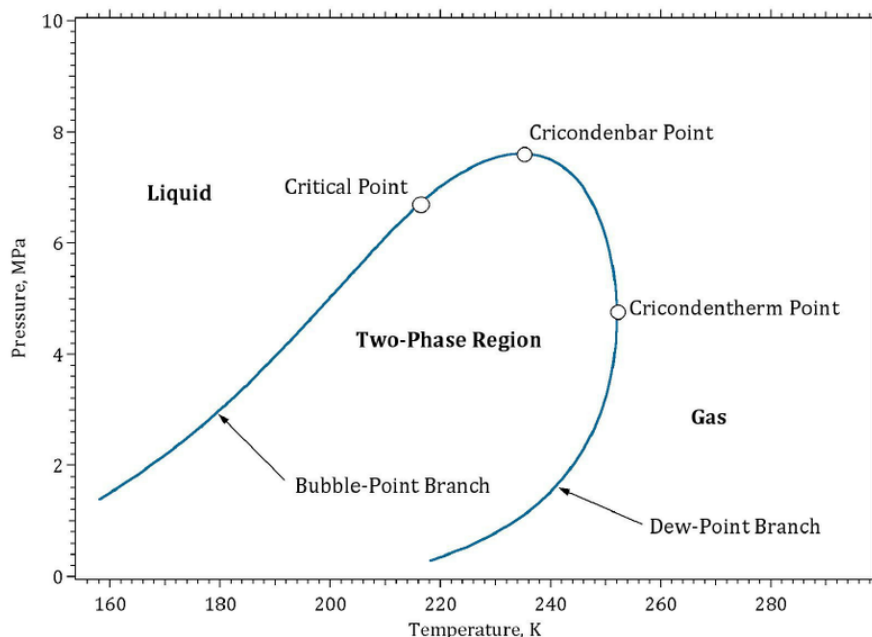
Όταν το παραπάνω άθροισμα λάβει τιμή ίση με την μονάδα σταματάει η επαναληπτική διαδικασία.

Για τον υπολογισμό των σημείων δρόσου (dew points) η διαδικασία είναι αντίστοιχη με την διαφορά ότι αυτή την φορά αντί για αρχική τιμής του ποσοστού υγρής φάσης, λαμβάνουμε αρχική για το ποσοστού ατμώδους φάσης. Σε αυτή την περίπτωση το άθροισμα της επαναληπτικής διαδικασίας είναι το εξής :

$$\sum x_i = \sum \frac{y_i}{K_i} \quad [8]$$

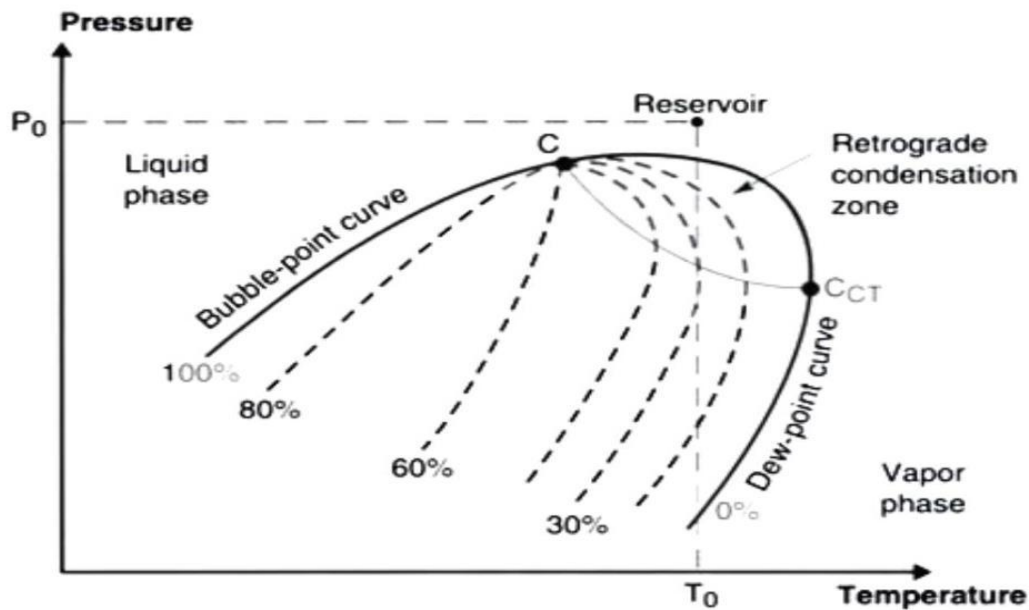
#### 4.1.2. Διαγράμματα φάσεων P-T.

Επιλύοντας την σχέση [4] για δεδομένη σύσταση μίγματος και σταθερή θερμοκρασία, υπολογίζεται η πίεση ισορροπίας. Επαναλαμβάνοντας την παραπάνω διαδικασία για τα σημεία δρόσου και φυσαλίδας, κατασκευάζουμε τα διαγράμματα P-T. Η συνήθης μορφή αυτού του διαγράμματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1 Τυπικό διάγραμμα φάσης φυσικού αερίου, [K.S. Pedersen and P. L. Christensen, 2006].

Τα συγκεκριμένα διαγράμματα αποτελούνται από δύο καμπύλες που ενώνονται στο κρίσιμο σημείο, την καμπύλη σημείων φυσαλίδας (bubble point) και την καμπύλη σημείων δρόσου (dew point). Στην περιοχή πάνω από την καμπύλη σημείων φυσαλίδας υπάρχει εξ ολοκλήρου υγρή φάση και αντίστοιχα κάτω από την καμπύλη σημείων δρόσου, αέρια. Οι δύο αυτές καμπύλες περικλείουν την διφασική περιοχή. Πάνω από το κρίσιμο σημείο υπάρχει μια πυκνή φάση οι οποία έχει ενδιαμέσες ιδιότητες. Σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στα καθαρά συστατικά, το κρίσιμο σημείο δεν αποτελεί την μέγιστη θερμοκρασία, στην οποία μπορεί να υπάρξει υγρή φάση. Το κρίσιμο σημείο αντιπροσωπεύει τη μέγιστη θερμοκρασία, στην οποία όλο το ρευστό μπορεί να υπάρξει στη υγρή φάση. Η μέγιστη θερμοκρασία και πίεση, στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν υγρό και ατμός, ονομάζονται cricondentherm και cricondenbar αντίστοιχα [Τασσίος, 2001].



Εικόνα 2 Παλινδρομική συμπύκνωση σε μίγματα υδρογονανθράκων [ Rojev, 1997].

Ένα σημαντικό φαινόμενο που απασχολεί την πετρελαϊκή βιομηχανία είναι η παλινδρομική συμπύκνωση (retrograde condensation). Σε θερμοκρασία υψηλότερη της κρίσιμης, εάν από μία πίεση  $P_0$ , όπου το μίγμα βρίσκεται εξ ολοκλήρου στην ατμώδη φάση (Εικόνα 2), μειωθεί ισοθερμοκρασιακά η πίεση, παρατηρείται συμπύκνωση και δημιουργείται μίγμα υγρού- ατμού. Περαιτέρω μείωση οδηγεί ξανά σε κατάσταση κορεσμένου ατμού. Σαν αποτέλεσμα παρατηρούνται δυο σημεία δρόσου για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της κρίσιμης.

Η παλινδρομική συμπύκνωση είναι πολύ σημαντική κατά την παραγωγή αέριων συμπυκνωμάτων από κοιτάσματα, καθότι η πτώση της πίεσης, εξαιτίας της ανάκτησης αερίου, μπορεί να οδηγήσει σε συμπύκνωση –και κατά συνέπεια σε απώλεια- πολύτιμων βαρέων συστατικών του αερίου. Μεγάλη είναι επίσης η σημασία της παλινδρομικής συμπύκνωσης και στα συστήματα διανομής φυσικού αερίου, όπου η πτώση πίεσης μπορεί να επιτρέψει τον σχηματισμό υγρής φάσης και να οδηγήσει στην απόφραξη των σωληνώσεων [Τασσίος, 2001].

### 4.1.3. VPL Συμπεριφορά

Το VPL αποτελεί το ποσό του όγκου της υγρής φάσης σε σχέση με τον ολικό υγρής και αέριας φάσης και ορίζεται από την σχέση:

$$VPL * 100 = \frac{v_L L}{v_L L + v_g V} * 100 \quad [9]$$

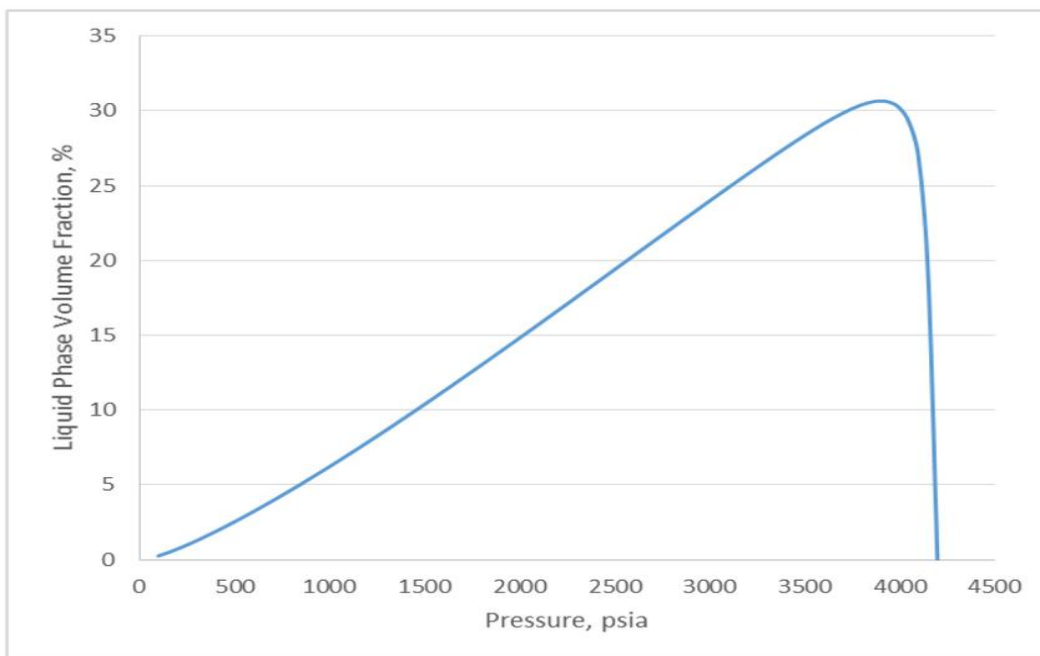
Όπου

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

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

Κατά την εξόρυξη κοιτασμάτων που περιέχουν τέτοια μίγματα, παρατηρείται υγροποίηση των βαρύτερων συστατικών του μίγματος λόγω πτώση πίεσης. Συνεπώς είναι αναγκαία η πρόβλεψη της συγκεκριμένης συμπεριφοράς με το θερμοδυναμικό μοντέλο που αναπτύξαμε.

Στη συνέχεια παρατίθεται ένα χαρακτηριστικό διάγραμμα που απεικονίζει την συγκεκριμένη συμπεριφορά συναρτήσει της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία.



Εικόνα 3 Διάγραμμα VPL% συναρτήσει της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία [researchgate]

Όπως παρατηρούμε στο παραπάνω διάγραμμα το μέγιστο του ποσοστού της υγρής φάσης είναι μικρότερο από 100%, συνεπώς αντιλαμβανόμαστε ότι το παραπάνω αέριο βρίσκεται σε θερμοκρασία υψηλότερη της κρίσιμης. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η πίεση το ποσοστό της υγρής φάσης αυξάνεται έως ότου φθάσει στην μέγιστη τιμή του (upper pressure VPL) και στην συνέχεια μειωθεί. Η περιοχή για την οποία παρατηρείται μείωση της υγρής φάσης είναι η περιοχή παλινδρομικής συμπύκνωσης.

Για τον υπολογισμό του VPL απαιτείται η πραγματοποίηση υπολογισμών flash για κάθε τιμή πίεσης της διφασικής περιοχής υπό σταθερή θερμοκρασία, ώστε να βρεθούν οι συστάσεις αέριας φάσης στις συνθήκες αυτές. Επιπλέον, απαιτείται ακριβής υπολογισμός του υγρού όγκου και του αέριου όγκου του μίγματος στην ισορροπία, ώστε να μπορεί να προβλεφθεί το ποσοστό του όγκου που καταλαμβάνει η υγρή φάση σε σχέση με τον συνολικό όγκο του αερίου. Η διαδικασία του υπολογισμού περιγράφεται στη συνέχεια.

Έστω ένα μίγμα το οποίο εκτονώνεται ισοθερμοκρασιακά μέσω μια βαλβίδας στραγγαλισμού σε ένα δοχείο και στη συνέχεια αποκαθίσταται θερμοδυναμική ισορροπία. Θεωρούμε δεδομένη τη γραμμοριακή σύσταση του μίγματος, την μολαρική ροή τροφοδοσίας και την θερμοκρασία. Σκοπός της παραπάνω διαδικασίας είναι ο υπολογισμός της σύστασης της υγρής και της αέριας φάσης καθώς και ο όγκος που καταλαμβάνει η κάθε φάση στην ισορροπία.

Οι σχέσεις που διέπουν την παραπάνω διαδικασία είναι οι εξής:

$$F * z_i = L x_i + V y_i \quad [10]$$

$$F = L + V \quad [11]$$

Όπου  $F$  η γραμμοριακή ροή του μίγματος,  $L, V$  οι μολαρικές ροές της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα.

Η επίλυση των παραπάνω εξισώσεων σε συνδυασμό με την εξίσωση [6] οδηγεί στην εξίσωση :

$$\beta = \frac{V}{F} = \frac{z_i - x_i}{x_i(K_i - 1)} \quad [12]$$

Από την παραπάνω εξίσωση υπολογίζονται οι μολαρικές ροές της αέριας και της υγρής φάσης. Στη συνέχεια με τη χρήση της γραμμομοριακής πυκνότητας υπολογίζουμε τον όγκο της υγρής και της αέριας φάσης αντίστοιχα.

## 4.2. ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ

### 4.2.1. Κυβικές καταστατικές εξισώσεις.

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

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

$$P = P_R + P_A$$

[13]

Όπου  $P_R$  και  $P_A$  αντιστοιχούν στον απωστικό και στον ελκτικό όρο πίεσης αντίστοιχα.

Σημειώνεται πως ο απωστικός όρος της πίεσης είναι πάντα θετικός, ενώ ο ελκτικός όρος είναι πάντα αρνητικός, εκφράζοντας την επίδραση των απωστικών και των ελκτικών διαμοριακών δυνάμεων μεταξύ των μορίων του ρευστού [Τασιός, 2001].

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

Για την εφαρμογή μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης σε υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων μιγμάτων υδρογονανθράκων, απαιτείται η ικανότητα ακριβούς πρόβλεψης των τάσεων ατμών καθαρών συστατικών. Τέλος, μια κυβική καταστατική εξίσωση πρέπει να είναι ισοδύναμη με την Αρχή των Αντίστοιχων Καταστάσεων τριών παραμέτρων, δηλαδή να μπορεί να γίνει πρόβλεψη της συμπεριφοράς μη πολικών ή και ελαφρώς πολικών ενώσεων, όπως οι υδρογονάνθρακες, με γνώση μόνο των κρίσιμων ιδιοτήτων  $T_c$  και  $P_c$  και του κεντρικού παράγοντα  $\omega$ . Καθώς η Αρχή των Αντίστοιχων Καταστάσεων τριών παραμέτρων θεωρείται μια ικανή προσέγγιση της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά όλων των ειδών υδρογονανθράκων που περιλαμβάνονται σε πετρελαϊκά ρευστά, μια κυβική καταστατική εξίσωση με τρεις παραμέτρους είναι επαρκής για την περιγραφή των συστημάτων αυτών [Τασιός, 2001].

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

#### 4.2.2. Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng – Robinson.

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng – Robinson παρατίθεται στη συνέχεια :

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad [14]$$

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

Για τον ελκτικό όρο ισχύει :

$$a(T_r) = a(T_r) * a_c \quad [15]$$

Ο πρώτος όρος του γινομένου να αποτελεί την εξάρτηση του ελκτικού όρου της καταστατικής από τη θερμοκρασία, όπως περιγράφεται στη συνέχεια:

$$a(T_r) = a_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad [16]$$

$$m = 0.37464 - 1.5422\omega - 0.26992\omega^2 \quad [17]$$

και ο δεύτερος μπορεί να προσδιοριστεί απευθείας από τις κρίσιμες ιδιότητες του ρευστού από την σχέση:

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [18]$$

Η απωστική παράμετρος δίνεται από την σχέση :

$$b = 0.07780 \frac{R T_c}{P_c} \quad [19]$$

όπου  $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T_c$  και  $P_c$  η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα και  $T_r$  η ανηγμένη ως προς την κρίσιμη, τιμή της θερμοκρασίας,  $\omega$  ο ακεντρικός παράγοντας. [ Peng and Robinson , 1976].

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

$$z^3 - (1 - B)z^2 + (A - 2B - 3B^2)z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad [20]$$

Όπου

$$A = \frac{\alpha(T_r)P}{R^2T^2} \quad [21]$$

Και

$$B = \frac{bP}{RT} \quad [22]$$

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

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής υπολογίζεται μέσω της σύμφωνα με την σχέση [16].

$$\ln \phi = (z - 1) - \ln z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V \left( P - \frac{RT}{V} \right) dV \quad [23]$$

Για την εφαρμογή των καταστατικών εξισώσεων σε μίγματα απαιτείται η χρήση κανόνων ανάμιξης για τον υπολογισμό των όρων  $a$  και  $b$  του μίγματος από τα επιμέρους συστατικά του. Οι συμβατικοί κανόνες ανάμιξης van der Waals ενώ παρέχουν αξιόπιστα αποτελέσματα κατά την εφαρμογή σε μίγματα υδρογονανθράκων παρόμοιου μέγεθος, δεν παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα όταν εφαρμόζονται σε μίγματα με μεγάλη ασυμμετρία όπως τα πετρελαϊκά ρευστά. Στα μίγματα αυτά προτείνεται χρήση μη μηδενικών δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης  $k_{ij}$  που υπολογίζονται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με τους κανόνες ανάμιξης van der Waals οι όροι  $a, b$  για ένα μίγμα υπολογίζονται μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad [24]$$



$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad [25]$$

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad [26]$$

$$b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad [27]$$

Όπου  $x_i$ ,  $x_j$  τα γραμμομοριακά κλάσματα των ουσιών  $i$  και  $j$  αντίστοιχα,  $a_i$  και  $b_i$  οι παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης για τα καθαρά συστατικά και  $k_{ij}$  ο δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης.

### 4.3. UNIFAC

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

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

Έτσι, το μοντέλο UNIFAC δίνει την δυνατότητα να εκφραστούν οι δυαδικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ διαφορετικών χαρακτηριστικών ομάδων αντί για αλληλεπιδράσεις μορίων, μέσω μίας έκφρασης τοπικής σύστασης όμοιας με αυτήν της UNIQUAC.

Σύμφωνα με το μοντέλο της UNIFAC, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για ένα μίγμα δίνεται ως άθροισμα δύο όρων, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$G^E = G_{AC}^{E,Comb} + G_{Ac}^{E,res} \quad [28]$$

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

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

$$G^{E,comb} = G_{AC}^{E,FH} + G_{AC}^{E,SG} \quad [29]$$

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

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

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 * \sum_i x_i q_i \ln(\theta_i / \varphi_i) \quad [30]$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \gamma_k^i) \quad [31]$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln \sum_m \theta_m \Psi_{mk} - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nk}} \right) \quad [32]$$

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_i} \quad [33]$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_i} \quad [34]$$

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad [35]$$

$$X_m = \frac{\sum_j x_j v_m^j}{\sum_n \sum_1^{ng0} v_n^j x_j} \quad [36]$$

Όπου:  $r_i$  και  $r_j$  είναι η συνεισφορά όγκου για τα συστατικά  $i$  και  $j$  αντίστοιχα,  $q_i$  και  $q_j$  είναι η συνεισφορά επιφάνειας για τα συστατικά  $i$  και  $j$  αντίστοιχα,  $v_m(i)$  και  $v_n(j)$  είναι οι φορές που περιλαμβάνονται τα τις ομάδες  $m$  και  $n$  σε κάθε συστατικό  $i$  και  $j$  αντίστοιχα,  $ng0$  είναι ο συνολικός αριθμός των διαφορετικών ομάδων που περιλαμβάνονται στο σύστημα.

Τέλος, ισχύει ότι:

$$\Psi_{nm} = \exp\left(-\frac{U_{nm}}{RT}\right) \quad [37]$$

Η  $U_{nm}$  είναι η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφορετικών ομάδων της UNIFAC, και εκφράζεται γενικά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, συνήθως γραμμικές ή δευτεροβάθμιες. Μια καταστατική που χρησιμοποιεί τους κανόνες ανάμιξης UMR κάνει χρήση των συντελεστών της UNIFAC. Ωστόσο, για μη συμπυκνώσιμα αέρια συστατικά που δεν περιέχονται στην UNIFAC, όπως  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , πρέπει να διαμορφωθούν νέες ομάδες, και εν συνεχεία υπολογίζονται οι συντελεστές αλληλεπίδρασης με τις ήδη υπάρχουσες ομάδες της UNIFAC, για το κάθε μοντέλο ξεχωριστά.

#### 4.4. UMR-PR

Για την βελτίωση των κανόνων ανάμιξης, έχει επικρατήσει η χρήση των μοντέλων περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $G^E$ ) ή αλλιώς μοντέλων συντελεστή ενεργότητας, σε συνδυασμό με μια καταστατική εξίσωση. Τα θερμοδυναμικά μοντέλα αυτής της τάξης

ονομάζονται EoS-G<sup>E</sup> και σε αυτά οι κανόνες ανάμιξης προκύπτουν από την εξίσωση της περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G<sup>E</sup>) από την καταστατική εξίσωση στη θερμοκρασία του συστήματος και μια πίεση αναφοράς με την αντίστοιχη που υπολογίζεται από ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας στην ίδια θερμοκρασία.

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

Ένα τέτοιο μοντέλο είναι το UMR-PRU που συνδυάζει την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC μέσω των κανόνων ανάμιξης Universal Mixing Rules (UMR). Αυτοί οι κανόνες ανάμιξης προσφέρουν δυνατότητα εφαρμογής της καταστατικής εξίσωσης για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ακόμα και σε συστήματα με μεγάλες ασυμμετρίες. [Voutsas, Magoulas and Tassios, 2004].

Οι κανόνες ανάμιξης περιγράφονται παρακάτω :

$$\alpha = \frac{1}{A} * \frac{(G_{AC}^{E,res} + G_{AC}^{E,SG})}{RT} + \sum_i x_i a_i \quad [38]$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad [39]$$

$$b_{ij} = \frac{\left(b_i^s + b_j^s\right)^s}{2} \quad [40]$$

$$a = \frac{\alpha}{bRT} \quad [41]$$

Όπου:

$x_i$  το γραμμομοριακό κλάσμα υγρής φάσης του συστατικού  $i$ ,  
 $a, b$  η ελκτική και η απωστική παράμετρος της καταστατικής εξίσωσης για το μίγμα,  
 $a_i$  και  $b_i$  οι αντίστοιχες παράμετροι για τα καθαρά συστατικά,  
 $b_{ij}$ , η απωστική παράμετρος αλληλεπίδρασης δύο συστατικών  $i$  και  $j$ ,  
 $R$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων,  
 $A$  μία παράμετρος που αναφέρεται στην εκάστοτε καταστατική εξίσωση, και εν προκειμένω  
για την Peng- Robinson είναι ίση με 0.53,  
 $s$  είναι μια σταθερά, η οποία στην κλασική περίπτωση λαμβάνει τιμή  $s=2$ ,  
 $G_{AC}^{E,SG}$  είναι ο όρος Staverman- Guggenheim (SG),  
 $G_{AC}^{E,res}$  είναι το υπολειμματικό τμήμα της UNIFAC.

#### 4.5 UMR-PR Fit

Ο συνδυασμός της καταστατικής εξίσωσης PR με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας της UNIFAC οδηγεί στην σχέση [38] για τον ελκτικό όρο  $a$ . Όπως διακρίνεται στην παραπάνω σχέση, στον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs δεν συμπεριλαμβάνεται η συνεισφορά Florry-Huggins  $G_{AC}^{FG}$ . Για τον παραπάνω ενεργειακό όρο γίνεται παραδοχή ότι αλληλοαναιρείται με το αλγευρικό άθροισμα  $\sum_i x_i \ln \left( \frac{\varphi_i}{x_i} \right)$  το οποίο επίσης προκύπτει από τον συνδιασμό της PR με την UNIFAC.

Ωστόσο η παραδοχή αυτή προσδίδει στο μοντέλο UMR-PRU ικανοποιητική συμπεριφορά για υπολογισμούς πολυσυστατικών μιγμάτων, όταν για τον υπολογισμό της παραμέτρου  $b_{ij}$  και συνεπώς του απωστικού όρου  $b$  του μίγματος, στην εξίσωση [30] χρησιμοποιείται η τιμή  $s=2$  για τον συντελεστή  $s$ . Επειδή η προσαρμογή των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα των καθαρών συστατικών επηρέασε τον υπολογισμό του  $b$  μίγματος εξετάζεται αν επηρεάζεται η παραδοχή που γίνεται για να προκύψουν οι κανόνες ανάμιξης UMR. Συνεπώς κατά την ανάπτυξη του μοντέλου UMR-PR Fit θα μεταβληθεί η τιμή του συντελεστή  $s$  της εξίσωσης [30] με σκοπό να εξετάσουμε αν επηρεάζονται οι ενεργειακοί όροι της UNIFAC και κατά συνέπεια του UMR-PR Fit. Οι τιμές που θα χρησιμοποιηθούν πέραν της κλασικής  $s=2$  είναι οι  $s=4/3$  και  $s=1$ .

## 5. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ UMR-PR Fit

### 5.1. ΠΡΟΡΡΗΣΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

#### 5.1.1. Υπολογισμός ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα $T'_c$ , $P'_c$ , $\omega'$ .

Βασική προϋπόθεση για την ανάπτυξη ενός θερμοδυναμικού μοντέλου EoS- $G^E$  το οποίο θα πραγματοποιεί ακριβείς υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού για πολυσυστατικά μίγματα είναι η ικανοποιητική πρόρρηση ιδιοτήτων σε καθαρά συστατικά. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πρόρρηση τάσης ατμών και όγκων υγρής φάσης κατά την ισορροπία. Για την ικανοποιητική περιγραφή των ιδιοτήτων αυτών υπολογίστηκαν νέες παράμετροι καθαρών συστατικών  $T'_c$ ,  $P'_c$ ,  $\omega'$ , με προσαρμογή πειραματικών δεδομένων τάσης ατμών και όγκων υγρής φάσης για ένα σύνολο παραφινικών, ναφθениκών και αρωματικών υδρογονανθράκων με μεγάλο εύρος αριθμών ατόμων άνθρακα. Για τις επιλεγμένες ενώσεις από την βάση δεδομένων του [Daubert et al., 1994] αντλήθηκαν συσχετίσεις πειραματικών δεδομένων τάσεων ατμών και όγκων υγρής φάσης, συναρτήσσει της θερμοκρασίας. Η σχέση, που χρησιμοποιήθηκε από το DIPPR για την εξαγωγή των δεδομένων τάσεων ατμών δίνεται παρακάτω:

$$P^s(T) = \exp \left( A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \right) \quad [42]$$

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

$$V_L(T) = \left[ \frac{A}{B \left( 1 + \left( 1 - \frac{T}{C} \right) \right)} * 0.001 \right]^{-1} \quad [43]$$

Όπου:

$T$  η θερμοκρασία σε Kelvin,  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  είναι εμπειρικές σταθερές, διαφορετικές για κάθε ένωση.

Με χρήση των σχέσεων [35] και [36] αναπαρήχθησαν για κάθε συστατικό 20 πειραματικά σημεία τάσεων ατμών και υγρών όγκων, σε ένα εύρος θερμοκρασιών από  $T=1.001 * T_{tr}$  μέχρι και  $T=0.99 * T_c$ , προκειμένου να γίνει έλεγχος από το τριπλό σημείο μέχρι και το κρίσιμο σημείο για κάθε ένωση. Η τιμή της θερμοκρασίας τριπλού σημείου της κάθε ένωσης αντλήθηκε επίσης από την βάση δεδομένων του DIPPR. Το εύρος θερμοκρασίας επιλέχτηκε με τον τρόπο τέτοιο, ώστε να περιγράφεται η συμπεριφορά των ενώσεων σε όλο το εύρος της διφασικής ισορροπίας. Το τριπλό σημείο δεν συμπεριλήφθηκε στην μελέτη αυτή,

καθώς εκεί γίνεται εμφάνιση ισορροπίας στερεού-υγρού-ατμού, και συνεπώς απαιτείται η χρήση σχέσεων ισορροπίας για την στερεή φάση. Καθώς οι καταστατικές εξισώσεις δεν μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά την ισορροπία φάσεων σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, δεν συμπεριλήφθηκαν οι θερμοκρασίες πολύ κοντά στο τριπλό σημείο. Αντίστοιχα, δεν συμπεριλήφθηκε ούτε το κρίσιμο σημείο, καθώς εκεί ξεκινάει η υπερκρίσιμη περιοχή και η απότομη κλίση της καμπύλης P-V δημιουργεί οδηγεί σε υψηλά σφάλματα στον υπολογισμό του όγκου.

Οι νέες τιμές των παραμέτρων  $T_c$ ,  $P_c$  και  $\omega$  προέκυψαν μέσω μιας επαναληπτικής ρουτίνας ελαχιστοποίησης που περιγράφεται από την εξίσωση [37]. Συγκεκριμένα αφού για κάθε πειραματικό σημείο υπολογιστεί η τάση ατμών και ο όγκος κορεσμένου υγρού στη συνέχεια μέσω της σχέσης [31] υπολογίζω τις νέες παραμέτρους  $T_c'$ ,  $P_c'$  και  $\omega'$ . Στη συνέχεια επαναλαμβάνεται η παραπάνω διαδικασία έως ότου φτάσουμε στις τελικές τιμές των παραμέτρων.

$$F = \sum_1^{NP} \frac{\text{abs}(P_{exp} - P_{calc})}{P_{exp}} + \frac{\text{abs}(V_{exp} - V_{calc})}{V_{exp}} = \min \quad [44]$$

Η αξιοπιστία των δύο θερμοδυναμικών μεθόδων της PR και της PR-Fit ως προς την πρόρρηση τάσης ατμών εξετάζεται μέσω του μέσου σφάλματος πίεσης για δεδομένη θερμοκρασία:

$$ADP\% = \frac{P_{calc} - P_{exp}}{P_{exp}} * 100 \quad [45]$$

Αντίστοιχα για τον υγρό όγκο ισχύει:

$$ADV\% = \frac{V_{calc}^l - V_{exp}^l}{V_{exp}^l} * 100 \quad [46]$$

Όπου  $ADP$  (*Absolute Deviation of Pressure*) το απόλυτο επί τοις εκατό σφάλμα,  $P_{calc}$  η τάση ατμών όπως υπολογίστηκε από την καταστατική εξίσωση PR, και  $P_{exp}$  η πειραματική τιμή της τάσης ατμών,  $ADV$  (*Absolute Deviation of Volume*) το απόλυτο επί τοις εκατό σφάλμα στον υπολογισμό του όγκου,  $V_{calc}$  ο υγρός όγκος όπως υπολογίστηκε από την καταστατική εξίσωση PR, και  $V_{exp}$  η πειραματική τιμή του υγρού όγκου.

Στον πίνακα 1 παρατίθενται τα αποτελέσματα των παραπάνω υπολογισμών με τη χρήση των δυο καταστατικών εξισώσεων. Για κάθε ένωση πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί τάσης ατμών και όγκων υγρής φάσης για 30 πειραματικά σημεία.

Πίνακας 1 Μέσο σφάλμα ADP% και ADV% ανά ένωση για τις καταστατικές εξισώσεις PR και PR-Fit.

Abbreviation	PR		PR Fit	
	ADP%	ADV%	ADP%	ADV%
CO2	0.4	4.8	0.3	4.4
N2	0.8	8.9	0.6	6.8
CH4	0.7	8.6	0.1	6.7
C2H6	3.8	6.7	2.8	6.1
nC3	13.1	5.2	5.2	4.9
nC4	4.5	4.7	2.7	4.7
nC5	8.0	3.5	4.0	4.3
nC6	9.9	3.4	5.2	3.8
nC7	7.0	4.4	2.9	3.2
nC8	5.3	6.3	3.0	2.9
nC9	8.3	6.1	3.1	2.6
nC10	5.5	8.7	2.4	2.4
nC11	9.9	10.6	4.0	2.6
nC12	8.5	11.5	3.5	2.4
nC13	10.9	13.4	3.4	2.6
nC14	13.1	15.8	3.5	2.5
nC15	12.4	16.8	2.5	2.5
nC16	17.7	17.8	3.8	2.7
nC17	15.5	17.7	3.1	2.6
nC18	17.0	18.7	2.9	2.7
nC19	22.1	19.4	4.5	2.8



<b>nC20</b>	22.0	19.4	4.7	3.0
<b>nC21</b>	25.1	19.7	9.3	3.2
<b>nC22</b>	31.6	21.4	5.6	3.2
<b>nC23</b>	33.6	22.4	5.3	3.5
<b>nC24</b>	29.2	19.7	3.8	3.9
<b>nC25</b>	38.2	20.2	3.7	3.9
<b>nC28</b>	62.8	22.1	8.3	4.1
<b>nC30</b>	83.7	23.0	9.3	4.4
<b>iC4</b>	22.9	5.4	9.2	5.3
<b>iC5 (2-M-C4)</b>	13.2	4.3	5.8	4.7
<b>2,2-DM-C3</b>	0.3	5.8	0.3	5.6
<b>3-M-C5</b>	25.0	3.6	10.2	4.3
<b>2,2-DM-C4</b>	4.7	5.4	3.3	5.3
<b>2,3-DM-C4</b>	12.4	4.0	6.1	4.4
<b>2-M-C6</b>	19.0	3.6	7.7	4.1
<b>3-M-C6</b>	13.0	3.9	4.8	4.9
<b>2,4-DM-C5</b>	14.5	3.8	5.7	4.9
<b>2-M-C7</b>	11.8	5.4	4.1	3.4
<b>3-M-C7</b>	19.7	5.1	7.4	4.1
<b>2-M-C8</b>	11.0	6.0	2.8	3.0
<b>3-M-C8</b>	15.1	6.1	4.2	3.2
<b>2,2-DM-C7</b>	30.3	3.6	9.5	4.0
<b>2,6-DM-C7</b>	22.3	5.1	4.8	3.5
<b>2-M-C5</b>	14.9	3.3	4.9	4.0
<b>2,2-DM-C5</b>	15.6	31.0	4.3	9.0
<b>2,3-DM-C5</b>	10.5	4.2	3.8	5.3
<b>3,3-DM-C5</b>	10.3	4.1	8.3	4.3
<b>3-E-C5</b>	6.9	3.3	1.5	3.6
<b>2,2-DM-C6</b>	21.6	3.3	7.1	4.5

<b>2,3-DM-C6</b>	1.2	4.1	1.0	4.2
<b>2,4-DM-C6</b>	1.3	4.1	1.1	4.3
<b>2,5-DM-C6</b>	9.5	3.6	4.4	3.6
<b>3,3-DM-C6</b>	21.9	4.2	7.6	5.6
<b>3,4-DM-C6</b>	1.3	4.1	1.0	4.2
<b>2,3,4-TM-C5</b>	8.7	3.8	3.8	4.6
<b>2,3,3-TM-C5</b>	8.0	4.4	4.1	4.9
<b>2,2,3,3-TM-C4</b>	40.8	7.2	0.2	3.1
<b>3-E-C6</b>	1.4	4.8	1.2	4.2
<b>2-M-3-E-C5</b>	17.3	3.9	6.5	5.2
<b>3-M-3-E-C5</b>	5.9	4.0	3.7	4.5
<b>3-E-C7</b>	7.5	4.8	1.4	3.0
<b>2,2,3,3-TM-C5</b>	4.7	5.0	2.7	5.6
<b>2,2-DM-3-E-C5</b>	8.5	4.0	1.7	4.6
<b>2,4-DM-3-E-C5</b>	41.1	7.2	1.4	2.9
<b>3,3-DE-C5</b>	1.2	4.5	1.2	4.1
<b>cy-C5</b>	5.5	4.6	2.7	3.3
<b>cy-C7</b>	2.6	4.5	2.4	4.1
<b>cy-C8</b>	2.0	3.0	1.7	3.2
<b>o-xylene</b>	2.4	3.2	2.3	2.4
<b>l-p-benzene</b>	27.5	3.4	11.0	4.0
<b>Mesitylene</b>	3.4	6.2	4.2	5.5
<b>n-propyl-benzene</b>	15.8	4.0	14.5	5.6
<b>Napthalene</b>	1.3	4.1	4.8	2.1
<b>Tetralin</b>	11.1	4.2	5.6	4.1
<b>2-M- napthalene</b>	11.4	15.3	7.2	2.0
<b>Phenathrene</b>	8.0	4.5	4.6	6.4
<b>Benzene</b>	1.7	4.4	1.6	4.1
<b>Toluene</b>	9.5	3.6	6.7	4.5

m-xylene	1.8	5.8	1.5	2.4
p-xylene	11.8	4.4	6.1	2.7
E-benzene	2.3	4.0	2.3	2.5
<b>Total</b>	<b>13.6</b>	<b>8.2</b>	<b>4.2</b>	<b>4.2</b>

Όπου nC :κανονικό αλκάνιο, M-C μεθυλο-αλκάνιο, E-C αίθυλο-αλκάνιο cy-C κυκλοαλκάνιο.

### 5.1.2. Σχολιασμός – αποτελέσματα

#### Τάσεις ατμών

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω αποτελέσματα η PR-Fit προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια τόσο τις τάσεις ατμών όσο και τους όγκους κορεσμένους υγρού συγκριτικά με την PR. Ιδιαίτερα για βαρύτερες ενώσεις όπου τα σφάλματα που παρουσιάζει η κλασσική PR την καθιστούν ακατάλληλη, η PR-Fit παρουσιάζει συστηματικά καλύτερη πρόβλεψη. Συνολικά η PR Fit παρουσιάζει τέσσερις φορές μικρότερο σφάλμα πρόρρησης τάσης ατμών από την PR.

Για τα κανονικά αλκάνια με έως και 30 άτομα άνθρακα η προσαρμογή της κρίσιμης θερμοκρασίας και πίεσης καθώς και του ακεντρικού παράγοντα βελτιώνει αισθητά την ακρίβεια των υπολογισμών της Peng-Robinson. Συγκεκριμένα το μέσο σφάλμα πρόρρησης τάσης ατμών σχεδόν υποτετραπλασιάζεται. Η βελτίωση γίνεται εμφανέστερη όσο αυξάνει η ανθρακική αλυσίδα, όπως διακρίνεται στο Διάγραμμα 2. Για αλκάνια έως και 7 άνθρακα τα αποτελέσματα είναι παραπλήσια, ενώ για μεγαλύτερα μόρια η διαφοροποίηση αρχίζει να γίνεται ευδιάκριτη. Για κάθε ένωση τα μεγαλύτερα σφάλματα στον υπολογισμό της πίεσης παρουσιάζονται σε χαμηλά Tr και μειώνεται όσο αυξάνει η θερμοκρασία. Όπως και στα κανονικά αλκάνια και στα αλκάνια διακλαδισμένης αλυσίδας η μέθοδος PR-Fit εμφανίζει σαφές πλεονέκτημα στην πρόρρηση τάσης ατμών. Για τις περισσότερες ενώσεις το σφάλμα της PR-Fit κυμαίνεται κοντά στο 5% ενώ η κλασσική PR δίνει σφάλματα μεγαλύτερα του 10% πέραν μερικών εξαιρέσεων. Η εφαρμογή της PR-Fit βελτιώνει τους υπολογισμούς τάσης ατμών και για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Ιδιαίτερη βελτίωση υπάρχει όπως φαίνεται και στον πίνακα 1 για τις βαρύτερες ενώσεις όπου η κλασσική Peng-Robinson δίνει σφάλματα μεγαλύτερα του 10%. Για τα κυκλοαλκάνια και οι δύο μέθοδοι παρουσιάζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για την πρόρρηση τάσης ατμών με την PR-Fit να πλεονεκτεί ελαφρά της PR.

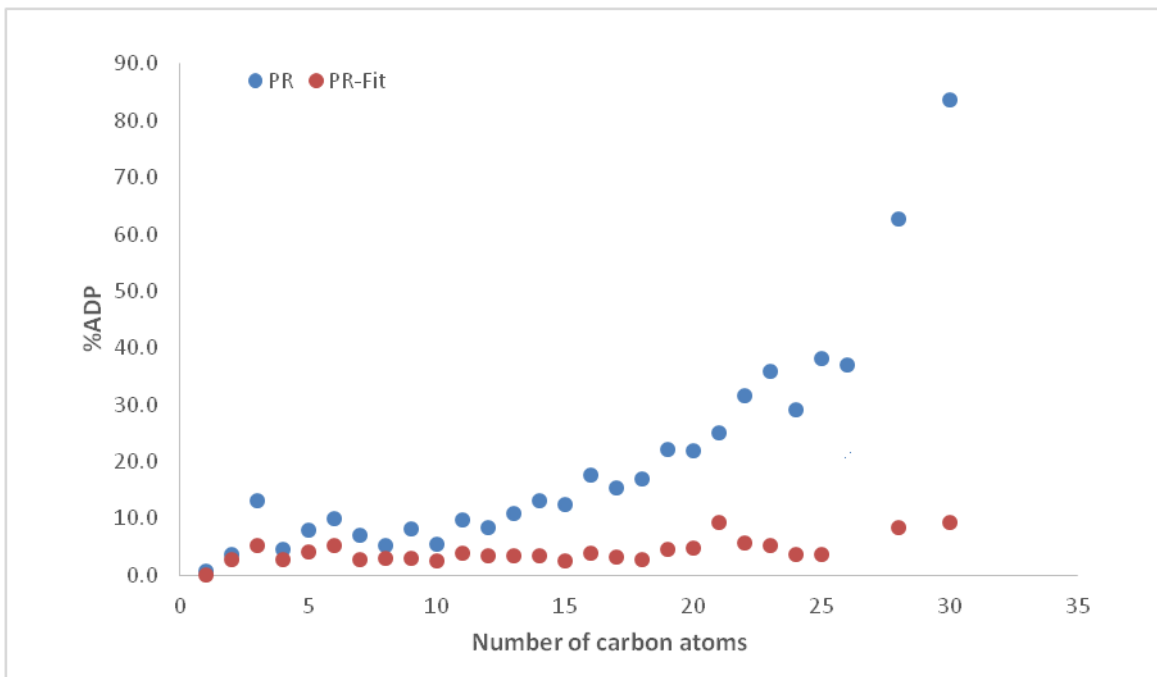
#### Υγροί όγκοι

Η πρόρρηση όγκων κορεσμένου υγρού με τη μέθοδο PR παρουσιάζει μεγαλύτερα σφάλματα από αυτά της τάσης ατμών για μικρά μοριακά βάρη. Για μεγαλύτερα μόρια ενώ

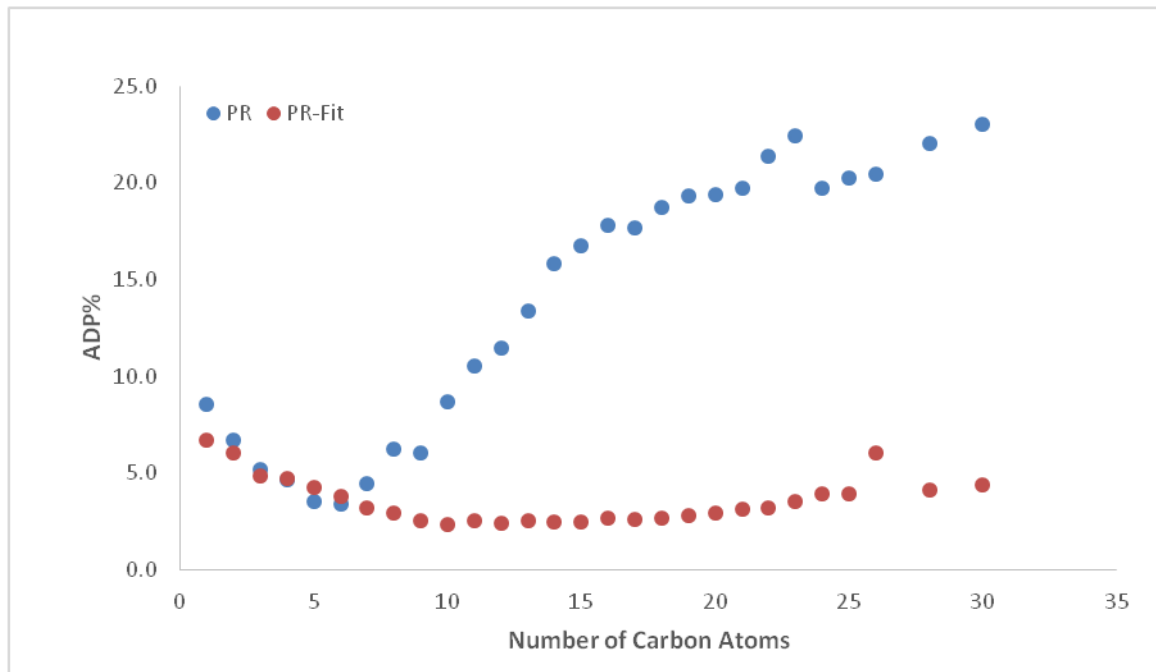
το σφάλμα είναι αρκετά υψηλότερο και η κλασική Peng-Robinson είναι αναξιόπιστη, η PR-Fit συνεχίζει να παρουσιάζει ικανοποιητική πρόρρηση. Τα σημαντικότερα σφάλματα παρουσιάζονται κοντά στη κρίσιμη θερμοκρασία. Για τα κανονικά αλκάνια το μέσο σφάλμα πρόρρησης υγρού όγκου με την PR-Fit είναι της τάξης του 4% ενώ η πρόρρηση χωρίς να έχει προηγηθεί Fitting, δίνει σφάλματα μεγαλύτερα του 10 % κυρίως για αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους, όπου ξεπερνά το 20%. Σε αντίθεση με το τι συμβαίνει στα κανονικά αλκάνια, όταν αυτά εμφανίζουν μία ή περισσότερες αλκαλικές διακλαδώσεις κατά κανόνα η πρόρρηση του όγκου κορεσμένου υγρού στην ισορροπία φάσεων εμφανίζει τα ίδια σφάλματα και στις δύο μεθόδους. Για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες οι υπολογισμοί όγκων υγρής φάσης είναι πιο ακριβείς με την PR Fit , ενώ για τα κυκλοαλκάνια η ακρίβεια είναι στα ίδια επίπεδα και για τις δύο εξισώσεις. Βελτίωση της τάσης ατμών και των κορεσμένων υγρών όγκων είναι ιδιαίτερα σημαντική. Ενώ η βελτίωση της πρόρρησης των όγκων κορεσμένου υγρού θα μπορούσε να βελτιωθεί μέσω της χρήσης όγκου διόρθωσης (volume translation), δεν θα μπορούσε να γίνει το ίδιο για την τάση ατμών. Η βελτίωση της τάσης ατμών υποδηλώνει ότι η διαδικασία της προσαρμογής των παραμέτρων των καθαρών συστατικών, προσδίδει στην καταστατική εξίσωση βελτιωμένη συμπεριφορά καθώς η πληροφορία της καλύτερης πρόρρησης παρέχεται μέσω των παραμέτρων  $a$  και  $b$  της PR και όχι μέσω κάποιου εξωτερικού εμπειρικού συντελεστή.

### 5.1.3. Συμπεράσματα

Η μεθοδολογία της προσαρμογής των τριών παραμέτρων  $T'_c, P'_c$  και  $\omega'$  βελτιώνει αισθητά την ακρίβεια της καταστατικής εξίσωσης Peng- Robinson. Για τα αλκάνια η PR- Fit δίνει ακριβέστερα αποτελέσματα όσον αφορά την πρόρρηση τάσης ατμών ιδιαίτερα για βαρύτερες ενώσεις, καθώς και για την πρόρρηση όγκων κορεσμένου υγρού. Για τις υπόλοιπες κατηγορίες υδρογονανθράκων το χαμηλότερο σφάλμα παρουσιάζει ξανά η PR Fit σε σχέση με την PR , ωστόσο η βελτίωση είναι μικρότερη.



Διάγραμμα 1 Σφάλμα πρόρρησης τάσης ατμών ανα καταστατική εξίσωση συναρτήση αριθμού ατόμων άνθρακα της ένωσης.



Διάγραμμα 2 Σφάλμα πρόρρησης υγρού όγκου ανα καταστατική εξίσωση συναρτήση αριθμού ατόμων άνθρακα της ένωσης

## 5.2. ΔΥΑΔΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ- Προσαρμογή δυαδικών παραμέτρων του UMR-PR Fit

### 5.2.1. Οι ομάδες αλληλεπίδρασης στο UMR-PR Fit

Μετά την μελέτη της συμπεριφοράς της PR-Fit στους υπολογισμούς καθαρών συστατικών, σειρά έχει ο υπολογισμός των δυαδικών παραμέτρων του μοντέλου UMR-PR Fit με σκοπό την εφαρμογή του σε μίγματα υδρογονανθράκων. Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως στόχο μίγματα φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων. Για να γίνει εφαρμογή του θερμοδυναμικού μοντέλου στα συγκεκριμένα μίγματα, πρέπει να βρεθούν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των χαρακτηριστικών ομάδων που απαρτίζουν τα μόρια που περιέχονται σε αυτά.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4 το μοντέλο UMR-PR Fit βασίζεται στο μοντέλο συνεισφοράς των ομάδων της UNIFAC, το οποίο απαιτεί δυαδικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις διαφορετικές ομάδες που περιέχονται σε ένα μίγμα.

Για τα συμπυκνώσιμα συστατικά οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης αντλήθηκαν από τους πίνακες της UNIFAC[Louli et al,2007]. Για τα μη συμπυκνώσιμα αέρια, δηλαδή τα CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> τα οποία στο φυσικό αέριο συναντώνται πάντοτε σε υπερκρίσιμη κατάσταση, θεωρήθηκαν ξεχωριστές ομάδες οι οποίες δεν εμπεριέχονται στους πίνακες της UNIFAC και για το χειρισμό τους απαιτείται υπολογισμός των συντελεστών αλληλεπίδρασης με όλες τις ομάδες της UNIFAC [Louli et al.,2007].

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

- Η ομάδα των αλκανίων, η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>, -CH και -C που εμφανίζονται στην ανθρακική αλυσίδα των αλκανίων,
- Η ομάδα των κυκλοαλκανίων, η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες -cCH<sub>2</sub> και -cCH της κλειστής ανθρακικής αλυσίδας,
- Η ομάδα των αρωματικών ενώσεων, η οποία περιλαμβάνει τις υποομάδες του βενζολικού δακτυλίου -ACH, -AC, καθώς και τις υποομάδες του δακτυλίου του μεθυλομένου βενζολικού δακτυλίου ή δακτυλίου του τολουολίου -ACCH<sub>3</sub>, -ACCH<sub>2</sub> και -ACCH και
- Οι ομάδες των αερίων, οι οποίες περιλαμβάνουν τα αέρια CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub> αντίστοιχα.

Όσον αφορά στις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις ομάδες των αλκαλίων, των αρωματικών υδρογονανθράκων και των κυκλοαλκανίων μεταξύ τους είναι καθορισμένες και παρουσιάζονται στους πίνακες της UNIFAC από όπου και αντλήθηκαν. Οι υπόλοιπες δυαδικές παράμετροι που αφορούν αλληλεπιδράσεις μεταξύ αερίων και υδρογονανθράκων, όσο και αερίων μεταξύ τους για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PR Fit, υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία.

### 5.2.2. Δυαδικές ενεργειακές παράμετροι της UNIFAC.

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4 οι σχέσεις ανάπτυξης του μοντέλου UMR καταλήγουν στην εξίσωση [37]. Συνεπώς για να εφαρμοστεί ο κανόνας ανάμιξης είναι απαραίτητος ο υπολογισμός των εκφράσεων  $U_{mn}$  και  $U_{nm}$  αντίστοιχα. Η έκφραση που χρησιμοποιήθηκε στην συγκεκριμένη εργασία είναι δευτεροβάθμια πολυωνυμική ως προς την θερμοκρασία [Hansen et al, 1992].

$$U_{mn} = A_{mn} + B_{mn}(T - 298.15) + C_{mn}(T - 298.15)^2 \quad [47]$$

Οι σταθερές  $A_{mn}$ ,  $B_{mn}$ ,  $C_{mn}$  και  $A_{nm}$ ,  $B_{nm}$ ,  $C_{nm}$  υπολογίστηκαν με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού δυαδικών συστημάτων. Χρησιμοποιήθηκαν για κάθε ομάδα αντιπροσωπευτικές ενώσεις διαφορετικού αριθμού ατόμων άνθρακα, και πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση των παραμέτρων της σχέσης [41] μέσω μιας μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, με στόχο την ελαχιστοποίηση μίας συνάρτησης ελαχιστοποίησης της μορφής:

$$F = \sum_{i=1}^{NP} \left( 100 * \left| \frac{P_i^{\text{exp}} - P_i^{\text{calc}}}{P_i^{\text{calc}}} \right| \right) \quad [48]$$

Όπου  $P_i^{\text{exp}}$  και  $P_i^{\text{calc}}$  είναι η πειραματική και η υπολογισμένη πίεση ισορροπίας αντίστοιχα.

Η παραπάνω ενέργεια πραγματοποιήθηκε για όλες τις ομάδες των αερίων ώστε να προκύψουν συσχετίσεις μεταξύ των αερίων και όλων των ομάδων που περιέχονται στους υδρογονάνθρακες.

### 5.2.3. Αποτελέσματα -Σχολιασμός

Για τον υπολογισμό των παραπάνω ενεργειακών παραμέτρων χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα πίεσης ισορροπίας και σύστασης αέριας φάσης για δεδομένες θερμοκρασίες και συστάσεις υγρής φάσης. Τα πειραματικά δεδομένα αυτά αντλήθηκαν από την βάση δεδομένων του μοντέλου UMR-PRU. [Louli et al, 2007]. Το γεγονός αυτό παρέχει την δυνατότητα άμεσης σύγκρισής των αποτελεσμάτων, του προς ανάπτυξη μοντέλου με το UMR-PRU.

Η παραπάνω διαδικασία επαναλήφθηκε τρεις φορές μεταβάλλοντας κάθε φορά την τιμή του συντελεστή  $s$  της εξίσωσης [39]. Ουσιαστικά αναπτύχθηκαν τρία διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα, το UMR-PR Fit [ $s=2$ ] για την κλασική τιμή του συντελεστή  $s$ , το UMR-PR Fit [ $s=4/3$ ] και το UMR-PR Fit [ $s=1$ ].

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών ισορροπίας φάσεων για τα δυαδικά μίγματα, με τη χρήση των τριών θερμοδυναμικών μοντέλων που

αναπτύχθηκαν και του αντίστοιχου μοντέλου UMR-PRU. Τα αποτελέσματα του μοντέλου UMR-PRU αντλήθηκαν από το αρχείο του ΕΘΦΜ.

### 5.2.3.1. Αλκάνια

Για την μελέτη των συγκεκριμένων αλληλεπιδράσεων πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού για ένα χαρακτηριστικό σύνολο δυαδικών μιγμάτων για κάθε κατηγορία αλληλεπιδράσεων. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε δυαδικά μίγματα μεθανίου -αλκανίων, αιθανίου- αλκανίων, αζώτου -αλκανίων και διοξειδίου του άνθρακα-αλκανίων. Η συμπεριφορά του μοντέλου κρίνεται με βάση τα αποτελέσματα για υπολογισμούς πίεσης ισορροπίας και σύστασης ατμώδους φάσης.

Πέρα από τα συστήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την εξαγωγή των παραμέτρων, είναι σημαντική η δυνατότητα ενός μοντέλου να πραγματοποιεί προεκβολή σε πιο ασύμμετρα συστήματα από αυτά στα οποία έγινε προσαρμογή δεδομένων. Για τον λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για κάποια δυαδικά μίγματα αερίων με αλκάνια μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στο παράρτημα Α.

Οι πίνακες με τα αναλυτικά σφάλματα για κάθε δυαδικό μίγμα που μελετήθηκε για κάθε κατηγορία αλληλεπίδρασης παρουσιάζονται στο παράρτημα Β.

*Πίνακας 2. Μέσο σφάλμα υπολογισμού πίεσης ισορροπίας (ADP%) και σφάλμα σύστασης ατμώδους φάσης ( $\Delta y^*100$ ) για δυαδικά μίγματα αερίων - αλκανίων με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.*

System	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
	ADP%	$\Delta y^*100$	ADP%	$\Delta y^*100$	ADP%	$\Delta y^*100$	ADP%	$\Delta y^*100$
CH4-Alkanes	4.3	1.8	5.6	1.8	5.1	1.8	4.8	1.4
C2H6-Alkanes	4.0	1.1	7.2	1.3	4.7	1.0	3.9	1.0
N2-Alkanes	6.6	2	7.5	1.3	7.4	1.5	8.7	1.4
CO2-Alkanes	4.0	0.9	5.2	2.3	4.3	2.1	3.9	2.1

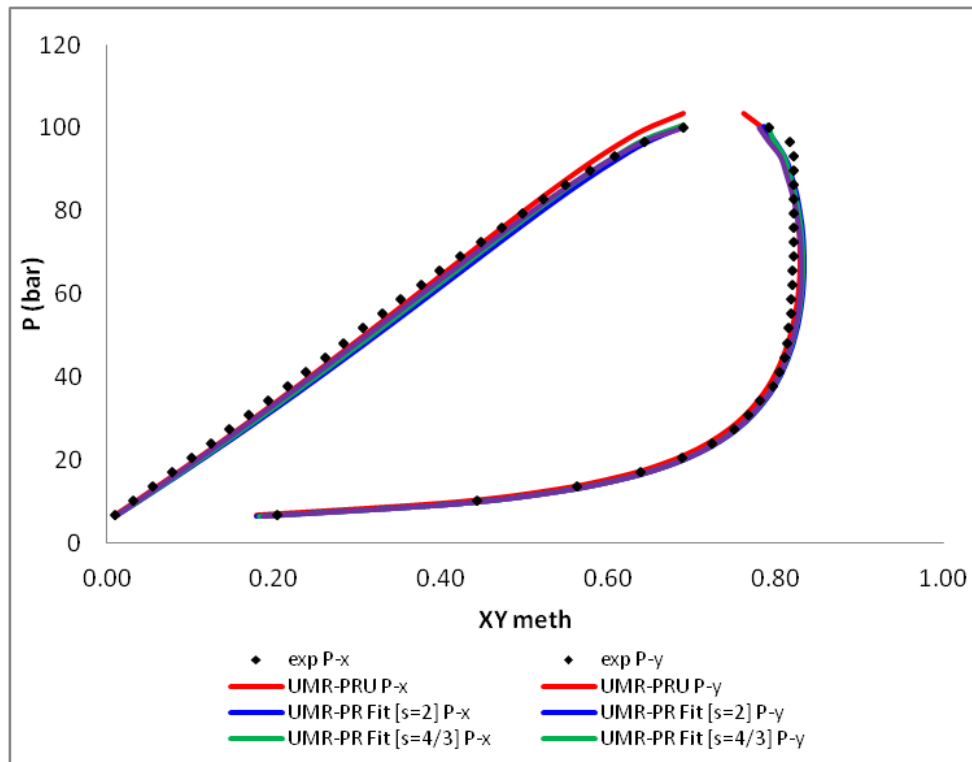
### Μεθάνιο – Αλκάνια (CH4- CH2)

Η δυνατότητα του μοντέλου να προβλέπει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις αντιπροσωπεύουν ένα μεγάλο μέρος των συνολικών στα μίγματα φυσικού αερίου. Τα σφάλματα των τριών μοντέλων δίνονται στον Πίνακα 2. Το μοντέλο UMR-PR Fit παρουσιάζει σχεδόν παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά την πρόρρηση πίεσης ισορροπίας δυαδικών μιγμάτων μεθανίου –αλκανίων. Ελαφρά βελτιωμένα αποτελέσματα παρουσιάζει το UMR- PR Fit [s=1]. Ωστόσο, παρότι οι τιμές των σφαλμάτων των μοντέλων UMR-PR Fit κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, δεν παρουσιάζουν βελτιωμένη συμπεριφορά ως προς το αντίστοιχο UMR-PRU μοντέλο. Το ίδιο συμβαίνει και για την πρόρρηση της σύστασης ατμώδους φάσης.

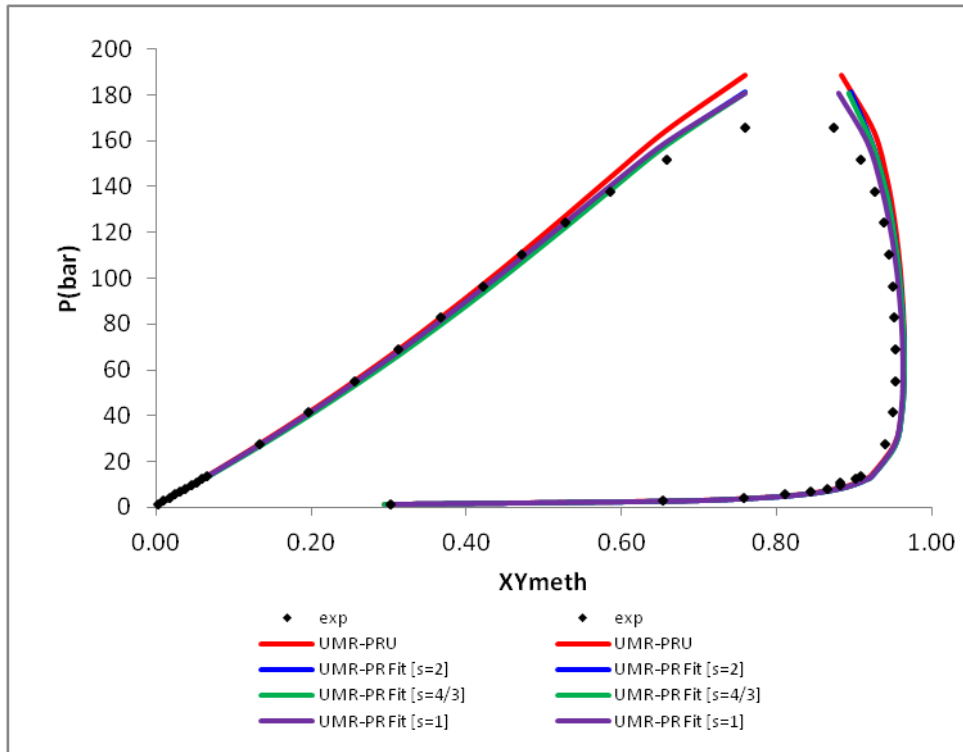


Κατά κανόνα για κάθε σύστημα το σφάλμα πίεσης αυξάνεται όσο αυξάνεται η τιμή της πειραματικής πίεσης. Σε χαμηλότερες πιέσεις τα θερμοδυναμικά μοντέλα ταυτίζονται.

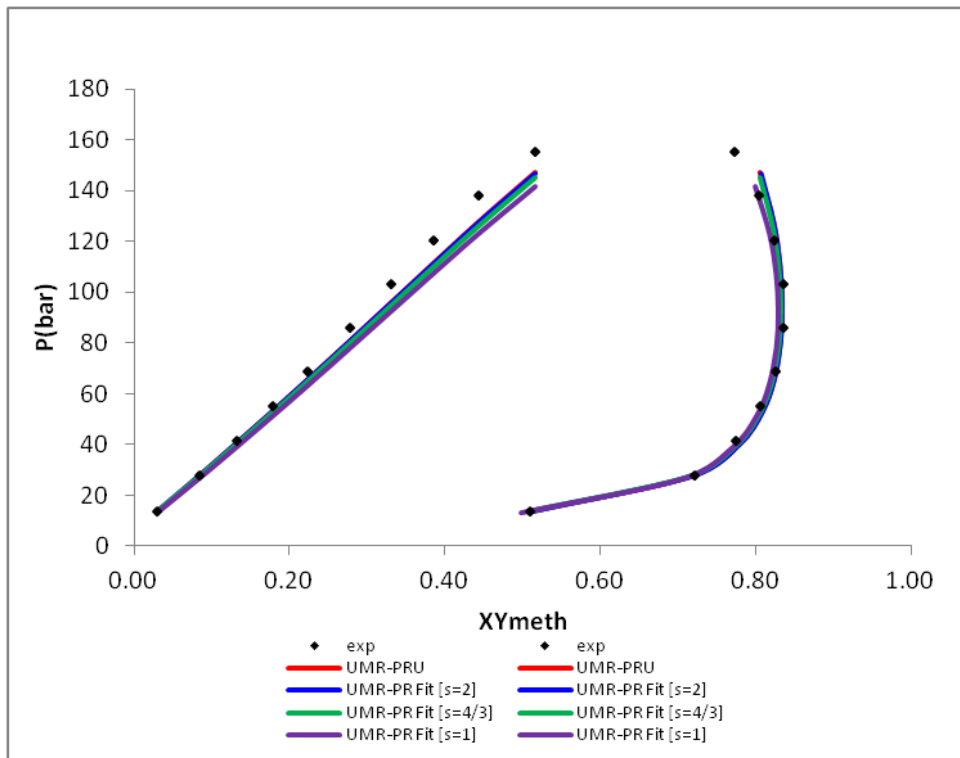
Στη συνέχεια παρουσιάζονται μερικά διαγράμματα P-x-y, για χαρακτηριστικά δυαδικά μίγματα της συγκεκριμένης κατηγορίας ώστε να παρατηρηθεί η συνολική συμπεριφορά των μοντέλων σε υπολογισμούς bubble point.. Επιλέχθηκαν τα δυαδικά μίγματα μεθανίου με κανονικό προπάνιο, κανονικά πεντάνιο, κανονικό επτάνιο καθώς και πιο ασύμμετρα μίγματα όπως το μεθάνιο-δωδεκάνιο και μεθάνιο δεκαεξάνιο. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στο μεθάνιο δεκαεξάνιο το οποίο αποτελεί το πιο ασύμμετρο σύστημα που μελετήθηκε. Η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς των μοντέλων που αναπτύχθηκαν εντοπίζεται ευκολότερα σε υψηλότερες πιέσεις.



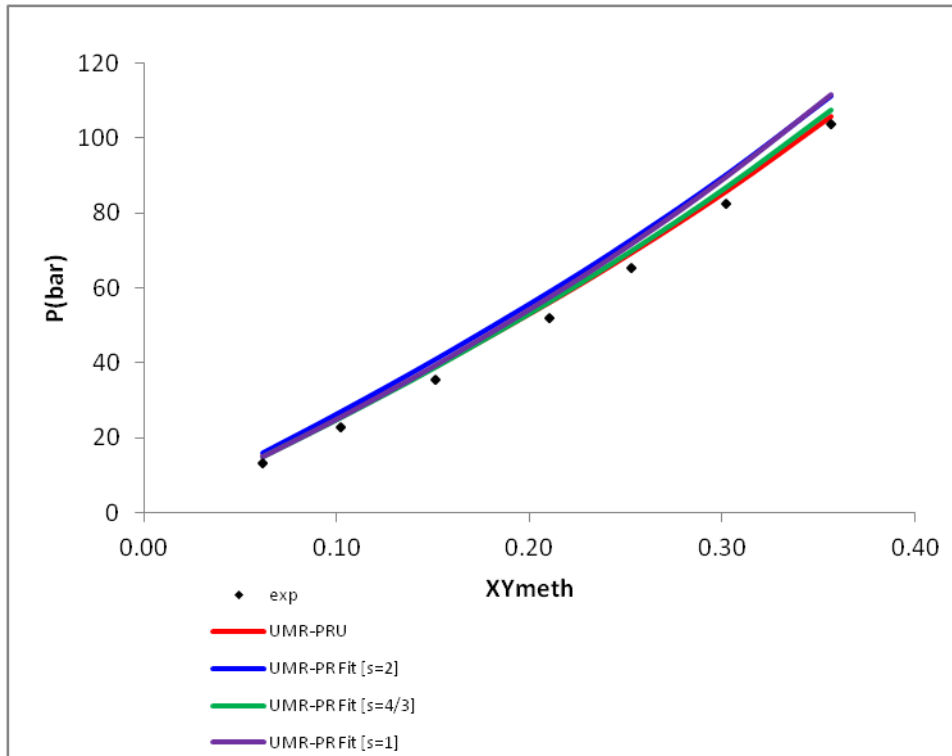
Διάγραμμα 3. Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 277.59 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό προπάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



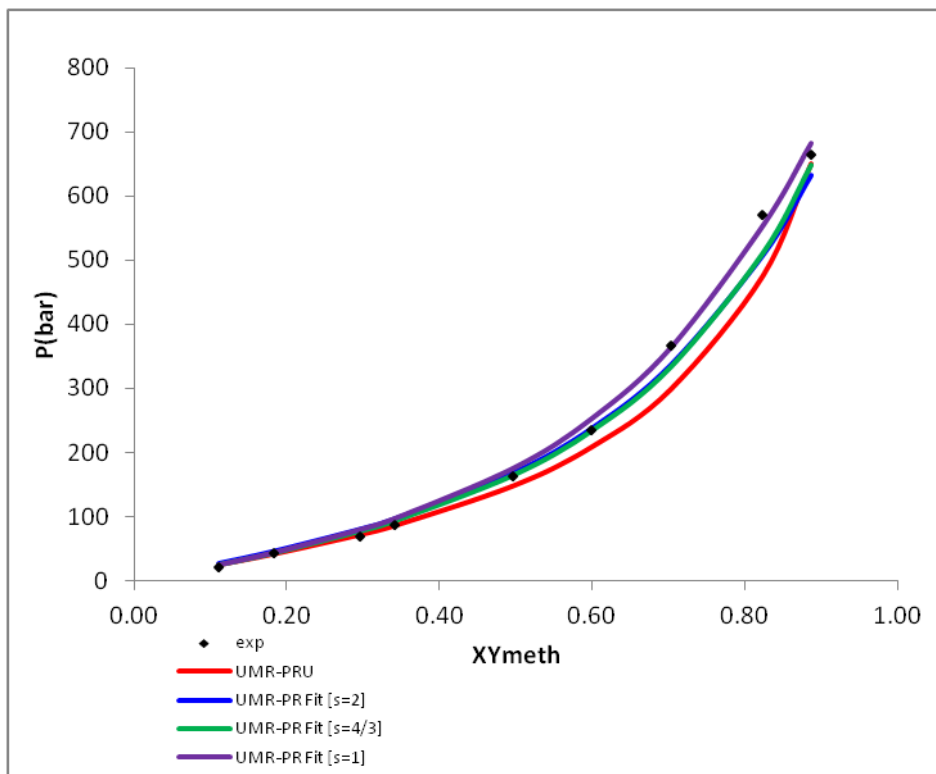
Διάγραμμα 4. Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 305.37 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό πεντάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



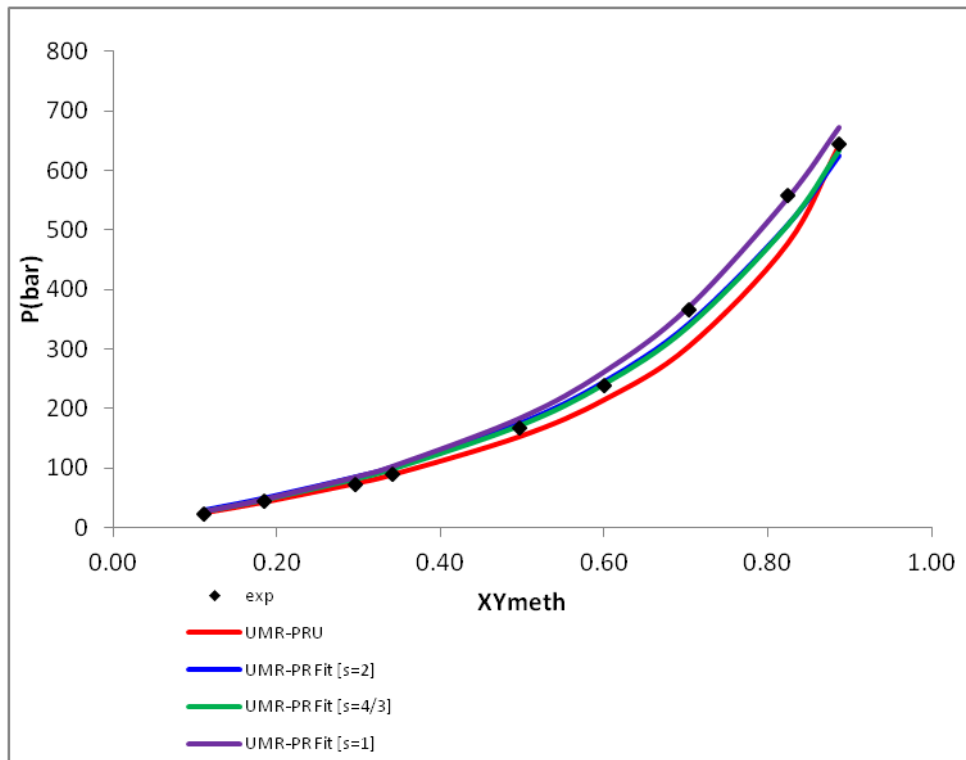
Διάγραμμα 5. Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 444.26 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό επτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



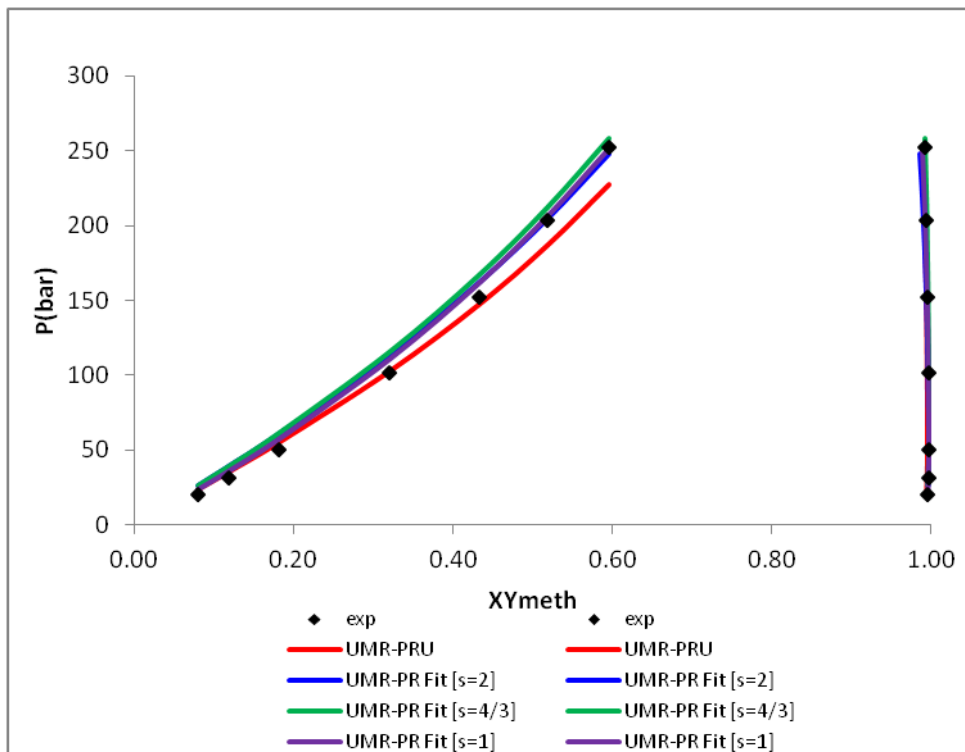
Διάγραμμα 6. Διάγραμμα P-x σε θερμοκρασία 323.2 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό δωδεκάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



Διάγραμμα 7. Διάγραμμα P-x σε θερμοκρασία 303.15 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό δεκαεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



Διάγραμμα 8. Διάγραμμα P-x σε θερμοκρασία 313.15 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό δεκαεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s

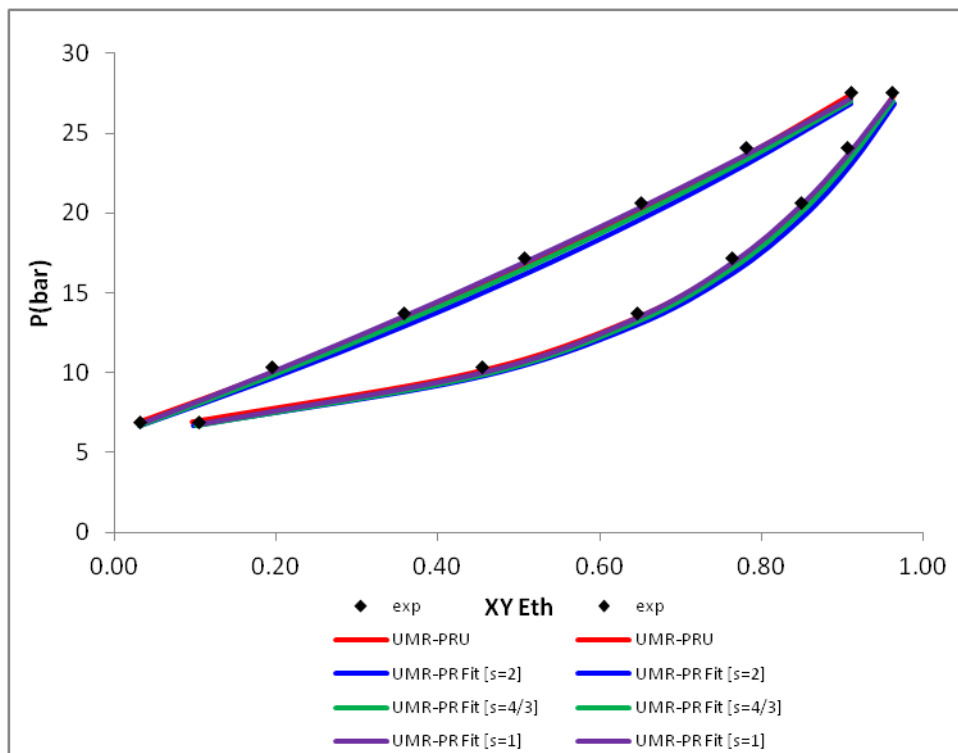


Διάγραμμα 9. Διάγραμμα P-x σε θερμοκρασία 462.45 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό δεκαεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s

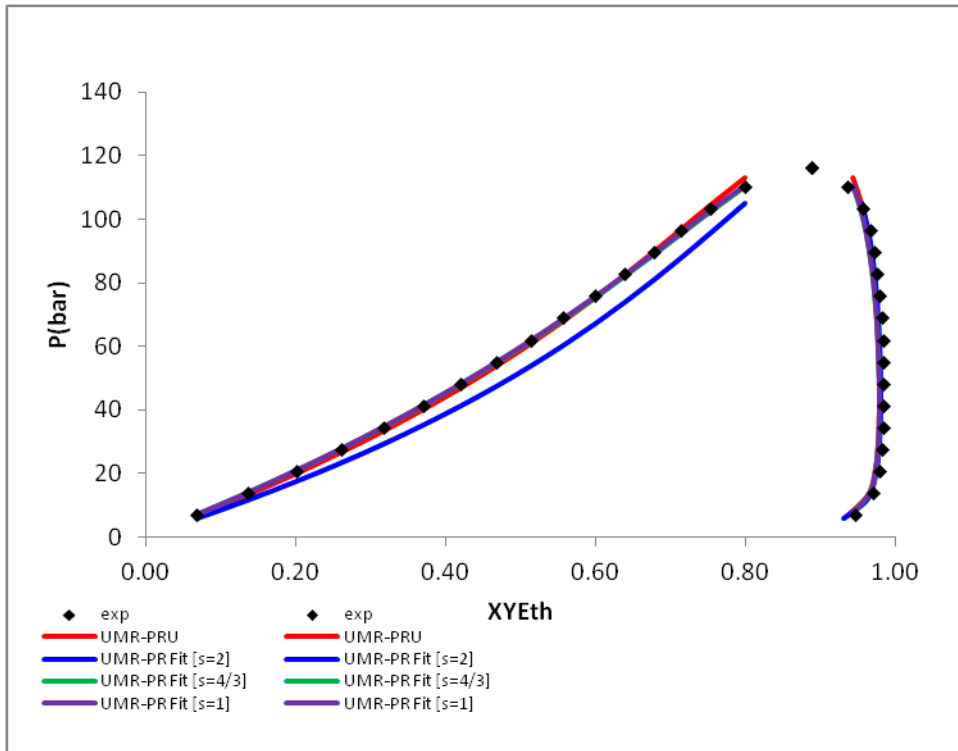
## Αιθάνιο– Αλκάνια (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>- CH<sub>2</sub>)

Στη συγκεκριμένη κατηγορία δυαδικών μιγμάτων το μοντέλο UMR-PR Fit [ $s=1$ ] παρουσιάζει βελτιωμένη συμπεριφορά σε σύγκριση με τα υπόλοιπα δύο. Ιδιαίτερα σε σχέση με το UMR-PR Fit [ $s=2$ ], το σφάλμα πίεσης ισορροπίας υποδιπλασιάζεται. Σε σύγκριση με το UMR-PRU τα αποτελέσματα είναι παρόμοια κάνοντας χρήση της τιμής [ $s=1$ ]. Η πρόρρηση της σύστασης αέριας φάσης εμφανίζει παρόμοια σφάλματα ανεξαρτήτως θερμοδυναμικού μοντέλου.

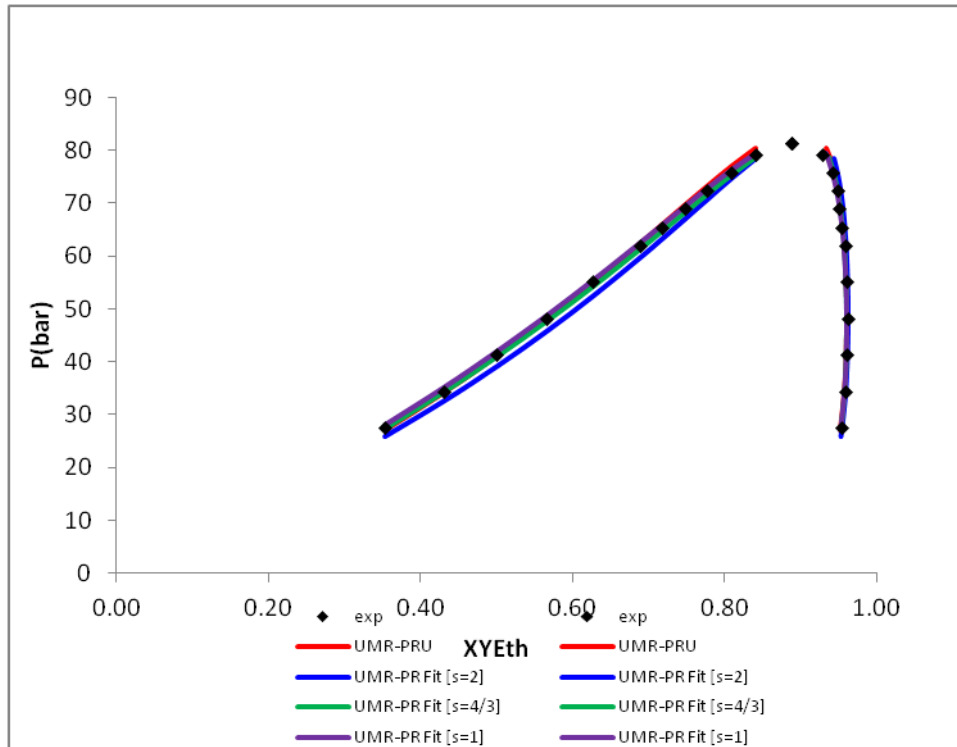
Στην συνέχεια παρουσιάζονται κάποια χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-y για τα συστήματα αιθανίου-αλκανίων.



Διάγραμμα 10. Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 283.15 K για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό προπάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s



Διάγραμμα 11 . Διάγραμμα P-x –γ σε θερμοκρασία 366.48 K για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό επτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s



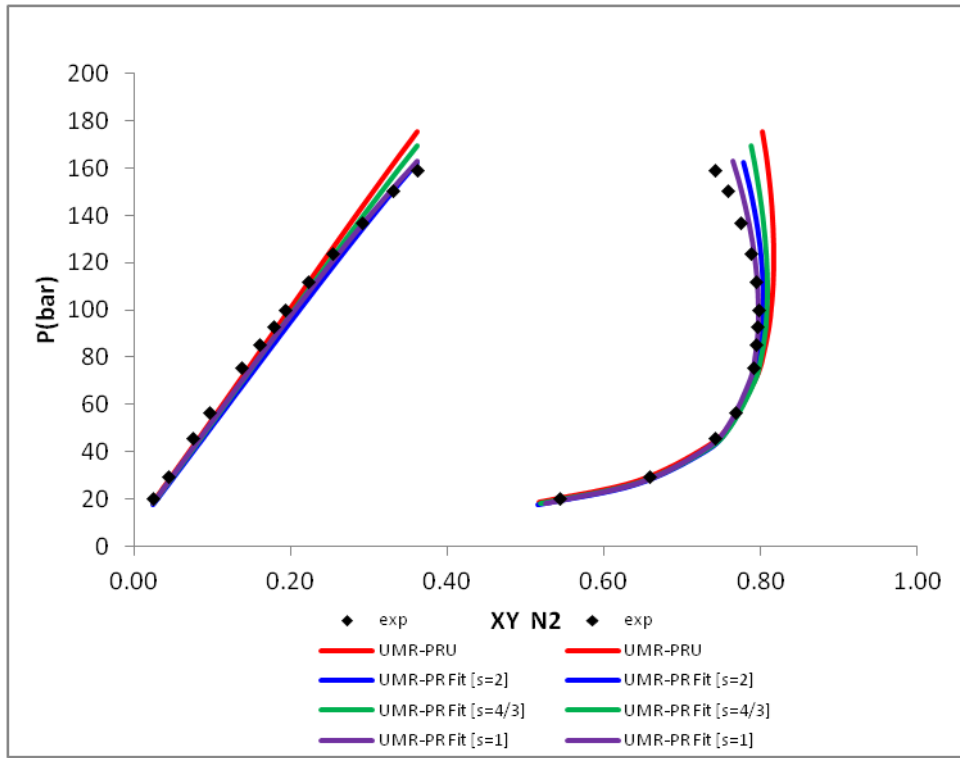
Διάγραμμα 12. Διάγραμμα P-x –γ σε θερμοκρασία 410.93 K για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό δεκάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s

## **Άζωτο- Αλκάνια (N<sub>2</sub>- CH<sub>2</sub>)**

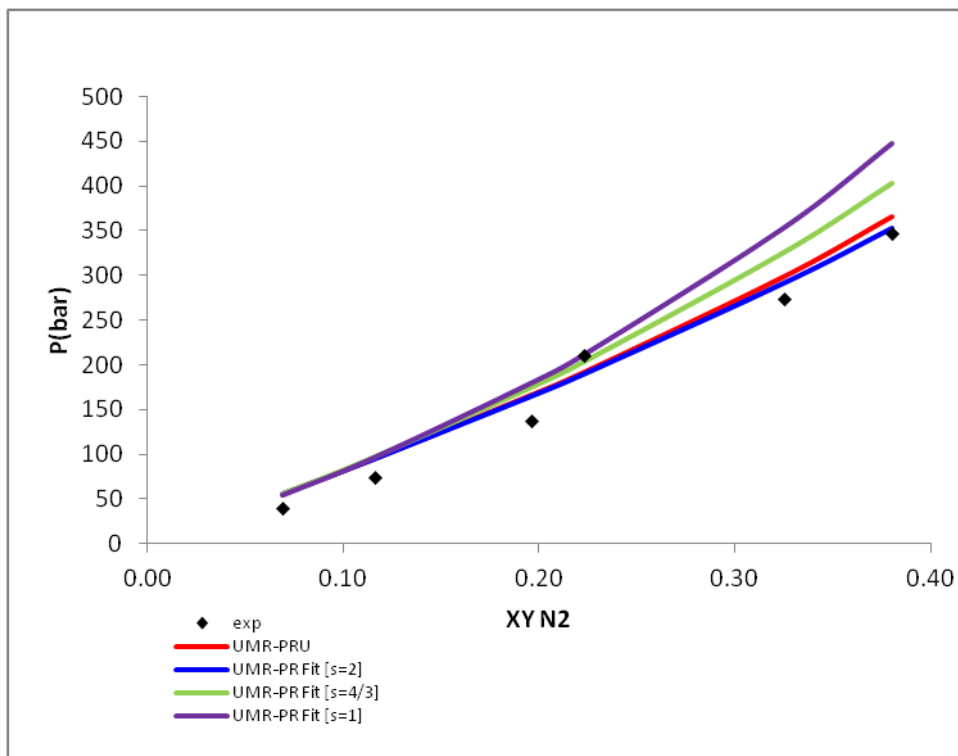
Τα συγκεκριμένα συστήματα παρουσιάζουν ενδιαφέρον καθώς είναι ιδιαίτεως ασύμμετρα. Όσον αφορά την πρόρρηση πίεσης ισορροπίας, το μοντέλο UMR-PR Fit δεν παρουσιάζει βέλτιστα αποτελέσματα για  $[s=1]$  αλλά για  $[s=2]$  και  $[s=4/3]$ . Για τα συγκεκριμένα συστήματα καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει το αντίστοιχο θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU. Κατά βάση η διαφοροποίηση της συμπεριφοράς των θερμοδυναμικών μοντέλων που εξετάζονται διακρίνεται ευκολότερα όσο αυξάνεται η τιμή της πειραματικής πίεσης. Σε αντίθεση με την πρόρρηση πίεσης ισορροπίας, η πρόρρηση σύστασης ατμών φάσης παρουσιάζει ελαφρώς βελτιωμένα αποτελέσματα σε σύγκριση με το μοντέλο UMR-PRU όπου το μέσο σφάλμα τείνει στο 2%.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-y για τα συγκεκριμένα μίγματα ώστε να δοθεί συνολική εικόνα για τους υπολογισμούς σημείου φυσαλίδας. Επιλέχθηκαν τα δυαδικά μίγματα άζωτου με κανονικό προπάνιο, κανονικό δεκάνιο και κανονικό εικοσάνιο.

Ενώ για μίγματα αζώτου με ελαφριά αλκάνια η χρήση της τιμής  $[s=1]$  φαίνεται να βελτιώνει τα αποτελέσματα, ιδιαίτερα για τα συστήματα άζωτο-κανονικό προπάνιο και άζωτο κανονικό πεντάνιο, όσο το μοριακό βάρος αυξάνεται και μεγαλώνει η ασυμμετρία, το UMR PR Fit  $[s=2]$  αποκτά ξεκάθαρο πλεονέκτημα. Η συμπεριφορά αυτή εντοπίζεται σε μίγματα αζώτου με δεκάνιο, δεκαεξάνιο και εικοσάνιο.

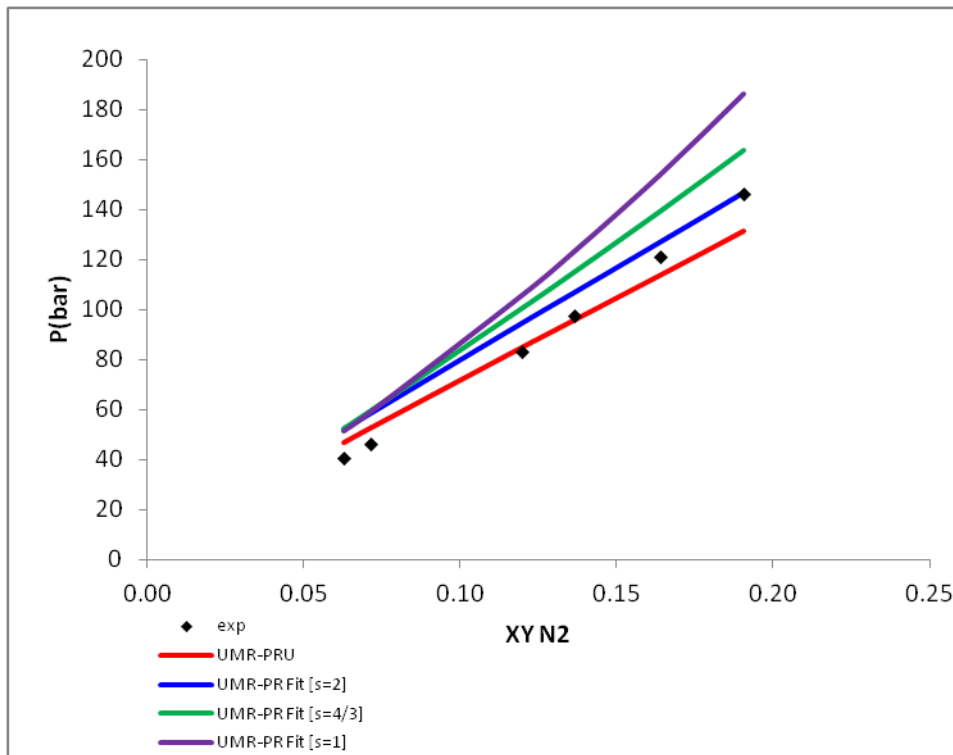


Διάγραμμα 13. Διάγραμμα P-x- $\gamma$  σε θερμοκρασία 290.0 K για το σύστημα άζωτο-κανονικό προπάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s



Διάγραμμα 14. Διάγραμμα P-x- $\gamma$  σε θερμοκρασία 344.3 K για το σύστημα άζωτο-κανονικό δεκανίο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s



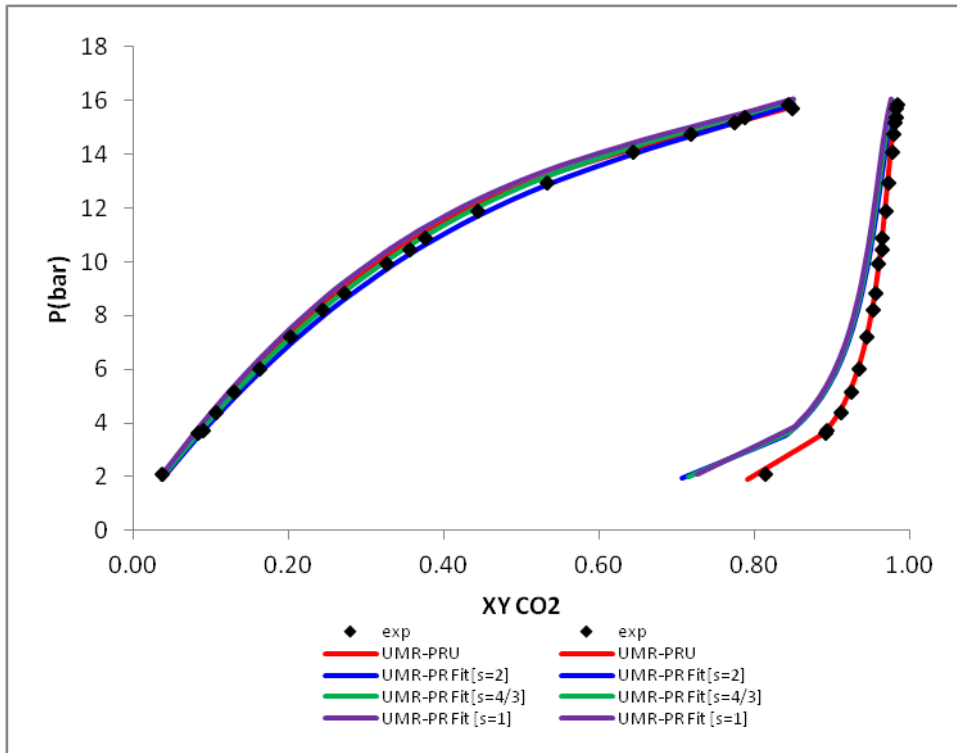


Διάγραμμα 15. Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 373,2 K για το σύστημα άζωτο-κανονικό εικοσάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s

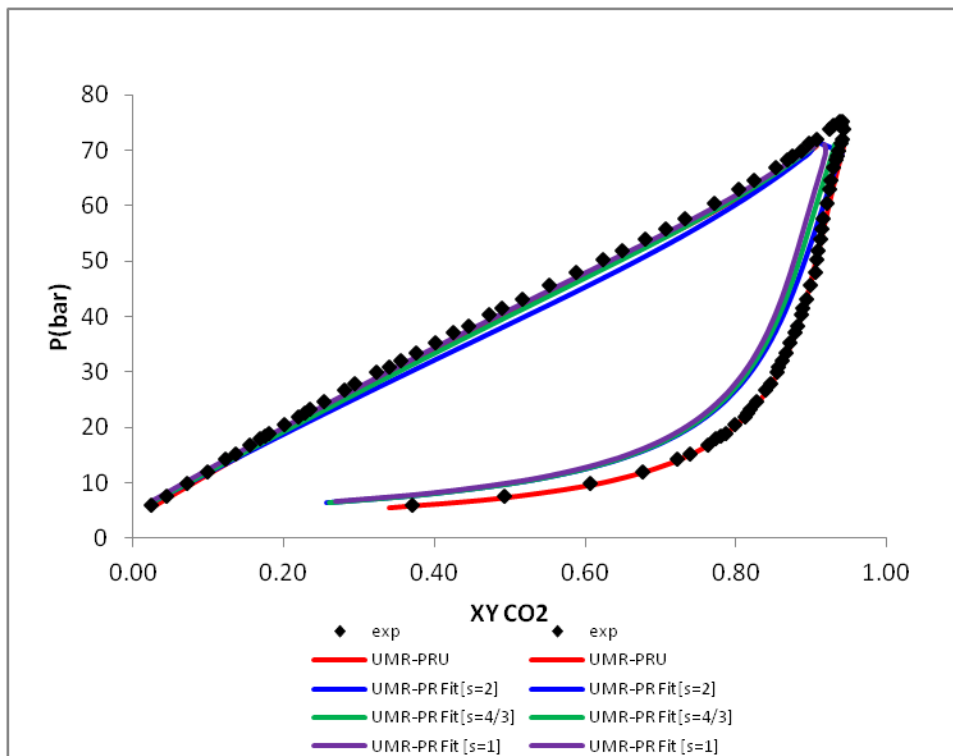
### Διοξείδιο του άνθρακα-αλκάνια (CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)

Το μοντέλο UMR-PR Fit παρουσιάζει βελτίωση όσον αφορά τον υπολογισμό της πίεσης ισορροπίας, όσο μειώνεται η τιμή του συντελεστή s. Το μοντέλο UMR-PR Fit[s=1] παρουσιάζει παρόμοιο σφάλμα με το αντίστοιχο UMR-PRU. Ωστόσο τα μοντέλα UMR-PR Fit στο σύνολό τους παρουσιάζουν αυξημένο σφάλμα στην πρόρρηση σύστασης ατμών φάσης.

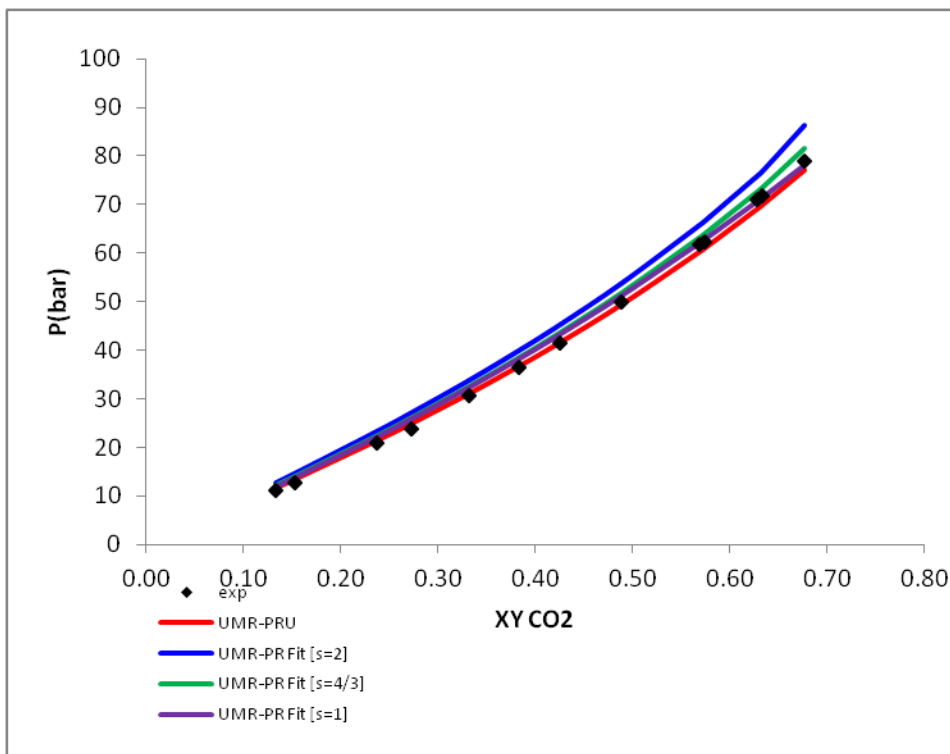
Στη συνέχεια παρατίθενται χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-y για δυαδικά μίγματα του τύπου CO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν το σύστημα CO<sub>2</sub>-nC<sub>3</sub> όπου διακρίνεται η βελτιωμένη συμπεριφορά του UMR-PR Fit[s=1], το σύστημα CO<sub>2</sub>-nC<sub>4</sub> σε μια χαμηλή και σε μία υψηλότερη θερμοκρασία όπου παρατηρείται το υψηλό σφάλμα Δγ και το σύστημα CO<sub>2</sub>-nC<sub>19</sub> το οποίο παρουσιάζει μεγάλη ασυμμετρία. Για το σύστημα CO<sub>2</sub>-nC<sub>19</sub> δεν διατίθενται πειραματικά σημεία κλάσματος ατμών φάσης.



Διάγραμμα 16 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 250.0 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-κανονικό βουτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



Διάγραμμα 17 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 311.09 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-κανονικό βουτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



Διάγραμμα 19 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 315.15 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-κανονικό δεκαννιάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

### 5.2.3.2. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμών ισορροπίας για τα δυαδικά μίγματα αερίων με αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Για την μελέτη της συμπεριφοράς αυτών των συστημάτων πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί bubble point σε μια σειρά από δυαδικά μίγματα το σύνολο των οποίων παρατίθενται στο παράρτημα Β.

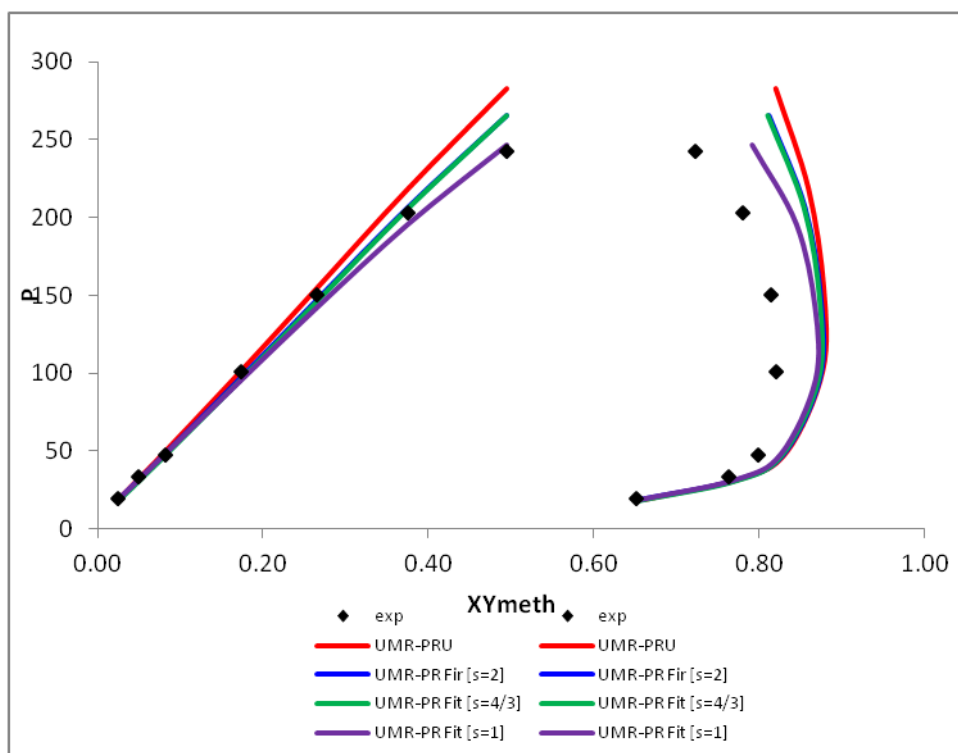
Πίνακας 3 Μέσο σφάλμα υπολογισμού πίεσης ισορροπίας (ADP%) και σφάλμα ποσοστού ατμών φάσης ( $\Delta\gamma^*100$ ) για δυαδικά μίγματα αερίων – αρωματικών υδρογονανθράκων με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
	ADP%	$\Delta\gamma^*100$	ADP%	$\Delta\gamma^*100$	ADP%	$\Delta\gamma^*100$	ADP%	$\Delta\gamma^*100$
CH4-Aromatics	7.2	1.7	6.9	1.9	7.7	1.7	7.5	1.4
C2H6-Aromatics	2.5	3.7	5.0	4.1	3.7	4.1	4.2	3.7
N2-Aromatics	6.5	1.6	5.4	1.6	6.5	1.7	5.6	1.7
CO2-Aromatics	3.7	0.6	5.3	0.6	3.7	0.6	3.7	0.6

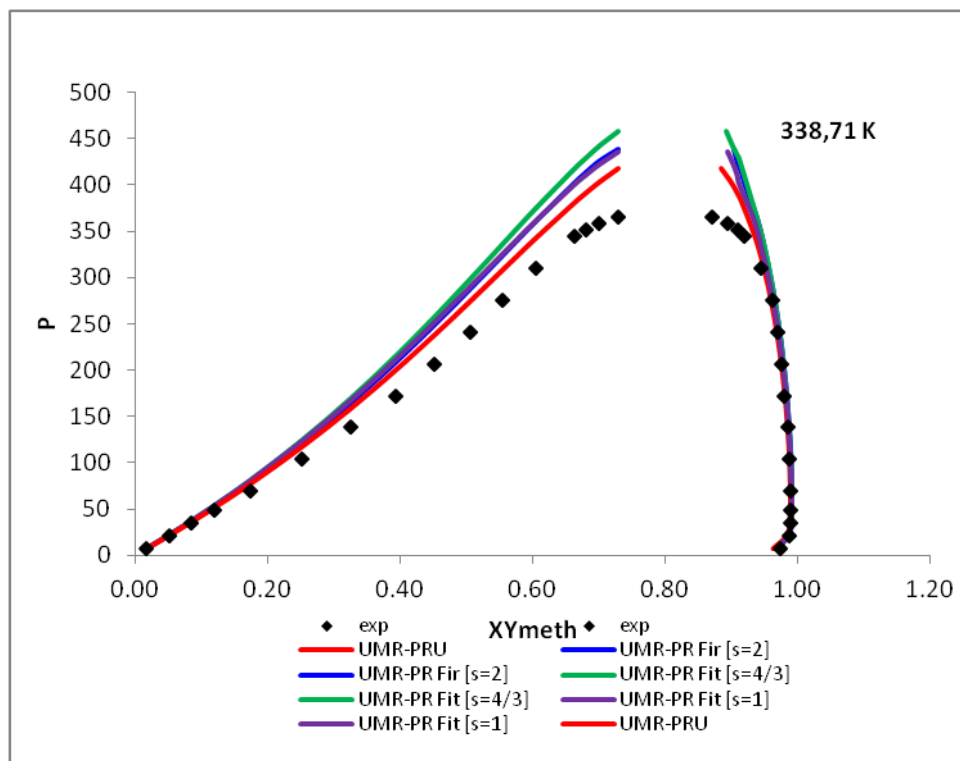
## Μεθάνιο- Αρωματικοί υδρογονάνθρακες [CH<sub>4</sub>- ACH/ACCH]

Οι συγκεκριμένες αλληλεπιδράσεις είναι ιδιαίτερα σημαντικές και περίπλοκες και αποτελούν σημαντική πηγή σφάλματος σε υπολογισμούς πολυσυστατικών μιγμάτων. Για τα συγκεκριμένα συστήματα το UMR-PR-Fit παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα σε σύγκριση με το UMR-PRU. Τα μεγαλύτερα σφάλματα παρουσιάζονται σε υψηλές πιέσεις άνω των 400 bar. Γενικότερα σε μεγάλες πιέσεις το σφάλμα στα εξεταζόμενα συστήματα φαίνεται να μεγαλώνει σημαντικά, τόσο για τους συμμετρικούς όσο και για τους ασύμμετρους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Όσον αφορά τον υπολογισμό της σύστασης ατμώδους φάσης τα ακριβέστερα αποτελέσματα παρουσιάζονται για το μοντέλο UMR-PR Fit[s=1]. Πρέπει να τονιστεί στο σημείο αυτό πως οι αρωματικές ομάδες, ειδικά σε συνηγμένους δακτυλίους, δεν περιγράφονται ικανοποιητικά από τις μεθόδους συνεισφοράς των ομάδων λόγω φαινομένων συντονισμού των δακτυλίων τους [Μαραβελέας, 2017].

Παρακάτω παρουσιάζονται μερικά χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-y για μίγματα μεθανίου – αρωματικών υδρογονανθράκων. Επιλέχθηκαν το δυαδικό μίγμα μεθάνιο-βενζόλιο διότι το βενζόλιο είναι η μοναδική ένωση που εξετάστηκε με συμμετρικό δακτύλιο, καθώς και το δυαδικό μίγμα μεθάνιο – τολουόλιο για το οποίο είχαμε τα περισσότερα πειραματικά σημεία από τις ενώσεις με ασύμμετρο δακτύλιο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η βελτίωση πρόρρησης πίεσης ισορροπίας για το δυαδικό μίγμα μεθάνιο-βενζόλιο, καθώς το βενζόλιο συναντάται σχεδόν πάντα σε μίγματα πετρελαϊκών ρευστών.



Διάγραμμα 20 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 421,05 K για το σύστημα μεθάνιο-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

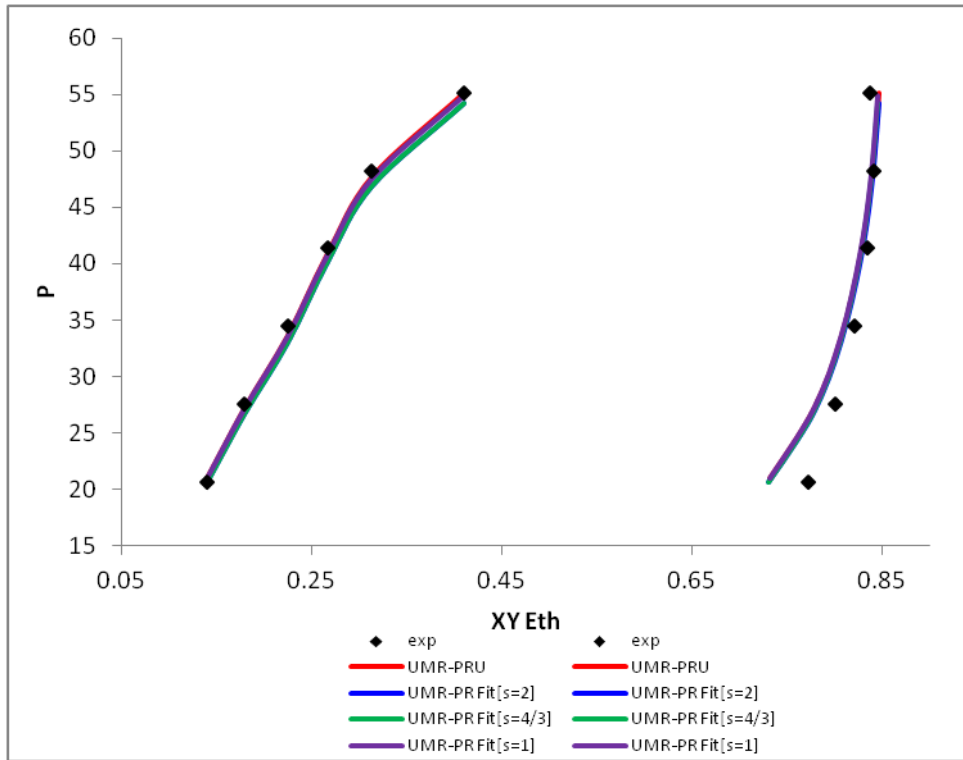


Διάγραμμα 21 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 338,71 K για το σύστημα μεθάνιο-τολουόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

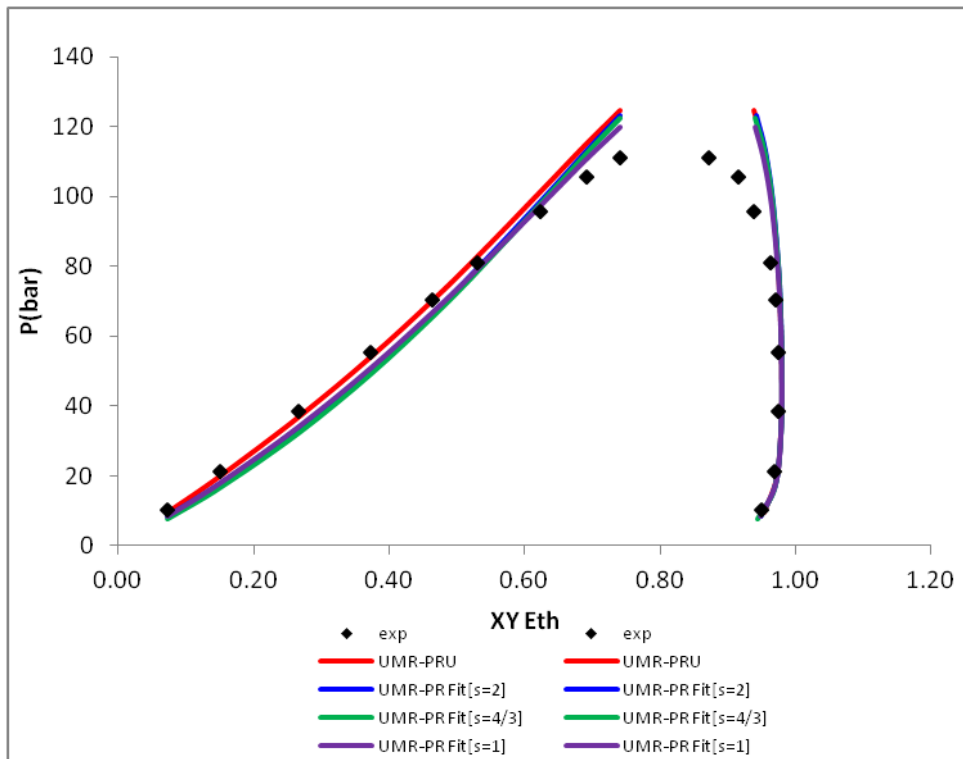
### Αιθάνιο –Αρωματικοί υδρογονάνθρακες [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>- ACH/ACCH]

Για τα συγκεκριμένα συστήματα το μοντέλο UMR-PR Fit δεν παρουσιάζει βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με το UMR-PRU. Ωστόσο ενδιαφέρον παρουσιάζει η πρόρρηση της σύστασης ατμώδους φάσης καθώς παρουσιάζει υψηλότερα σφάλματα από την πρόρρηση τάσης ατμών ανεξαρτήτως μοντέλου.

Στη συνέχεια παρατίθενται μερικά χαρακτηριστικά διαγράμματα P-x-y για δυαδικά μίγματα αιθανίου-αρωματικών ενώσεων. Επιλέχθηκαν τα συστήματα αιθάνιο-βενζόλιο λόγω του συμμετρικού δακτυλίου καθώς και το σύστημα αιθάνιο- μεσιτυλένιο που αποτελεί πηγή αύξησης του σφάλματος πρόρρησης κλάσματος ατμώδους φάσης.



Διάγραμμα 22 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 413,15 K για το σύστημα αιθάνιο-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα 23 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 402.8 K για το σύστημα αιθάνιο-μεσιτυλένιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή  $s$ .

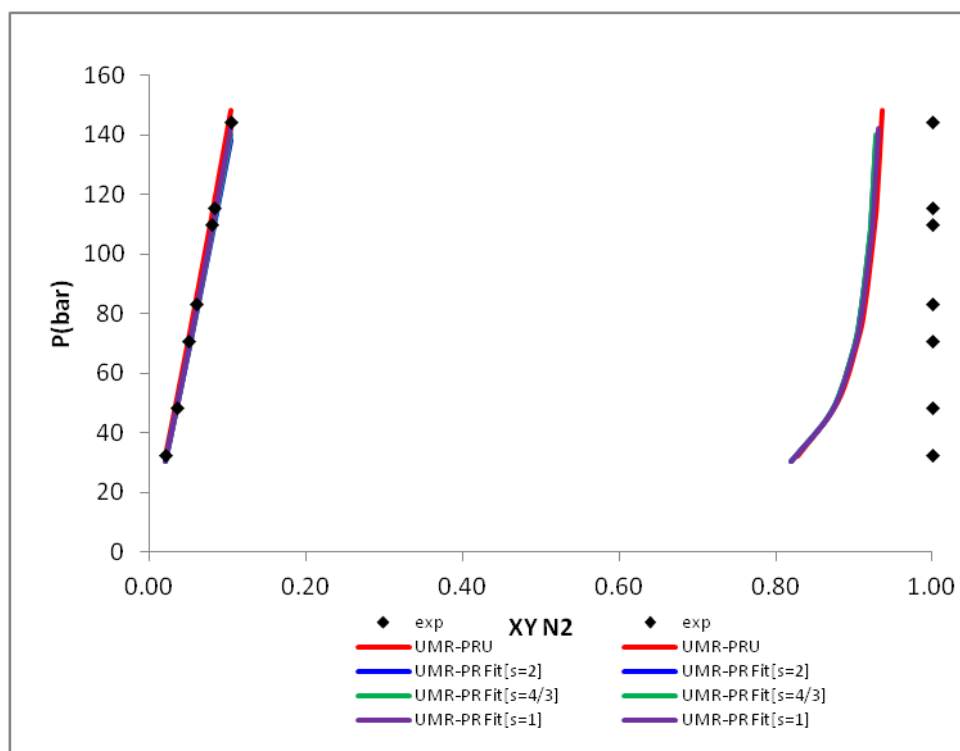
### Άζωτο-αρωματικοί υδρογονάνθρακες [N2- ACH/ACCH]

Για τα συγκεκριμένα συστήματα καλύτερη συμπεριφορά στην πρόρρηση της πίεσης ισορροπίας παρουσιάζουν τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit[s=4/3]. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι τα σφάλματα εμφανίζονται σε χαμηλότερες πιέσεις. Η πρόρρηση της σύστασης ατμών φάσης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά για όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα.

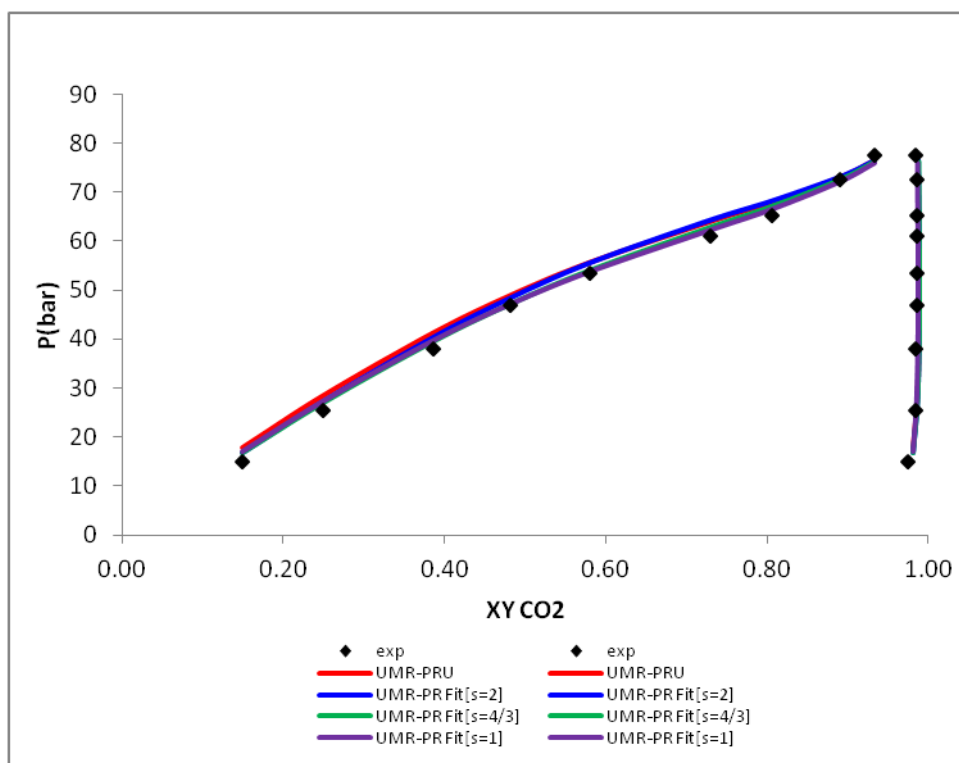
Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα P-x-y αζώτου-βενζολίου το οποίο παρουσιάζει αυξημένο σφάλμα Δy σε υψηλές θερμοκρασίες,.

### Διοξείδιο του άνθρακα -αρωματικοί υδρογονάνθρακες [CO2- ACH/ACCH]

Στη συγκεκριμένη κατηγορία δυαδικών μιγμάτων το μοντέλο UMR-PR Fit με τιμές συντελεστή s, [s=4/3] και [s=1] παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα πρόρρησης πίεσης ισορροπίας, όπως και το αντίστοιχο μοντέλο UMR-PRU. Αντιθέτως το UMR-PR Fit[s=2] παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα. Όσον αφορά την ικανότητα υπολογισμού σύστασης ατμών φάσης, δεν υπάρχει διαφοροποίηση για κανένα από τα θερμοδυναμικά μοντέλα που εξετάζονται. Στη συνέχεια παρουσιάζεται το διάγραμμα P-x-y για το δυαδικό μίγμα Διοξείδιο του άνθρακα-Βενζόλιο.



Διάγραμμα 24 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 410,9 K για το σύστημα άζωτο-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



Διάγραμμα 25 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 313,15 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

### 5.2.3.3. Κυκλοαλκάνια

Στον πίνακα 4 παρουσιάζονται τα σφάλματα για δυαδικά μίγματα των αερίων που εξετάζονται με κυκλοαλκάνια. Τα αναλυτικά αποτελέσματα για κάθε μίγμα παρουσιάζονται στο παράρτημα Β.

Πίνακας 4 Μέσο σφάλμα υπολογισμού πίεσης ισορροπίας (ADP%) και σφάλμα ποσοστού ατμών φάσης ( $\Delta y \cdot 100$ ) για δυαδικά μίγματα αερίων – κυκλοαλκανίων με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	UMR-PRU		UMR-PR Fit[s=2]		UMR-PR Fit[s=4/3]		UMR-PR Fit[s=1]	
	ADP%	$\Delta y \cdot 100$	ADP%	$\Delta y \cdot 100$	ADP%	$\Delta y \cdot 100$	ADP%	$\Delta y \cdot 100$
CH4-Cycloalkanes	7.1	1.2	4.6	1.1	4.9	1.0	4.5	0.9
C2H6-Cycloalkanes	5.0	1.1	2.4	1.0	2.3	0.9	2.4	0.9
N2-Cycloalkanes	12.4	2.2	11.4	1.7	11.3	1.8	10.6	1.6
CO2-Cycloalkanes	3.7	0.9	4.1	0.9	3.7	0.9	5.1	1.0

### Μεθάνιο-κυκλοαλκάνια [CH4- cCH2]

Για τα συγκεκριμένα δυαδικά μίγματα υπάρχει σαφής βελτίωση στην πρόρρηση πίεσης ισορροπίας με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PR Fit ανεξαρτήτως τιμής του συντελεστή s. Όσον αφορά την πρόρρηση της



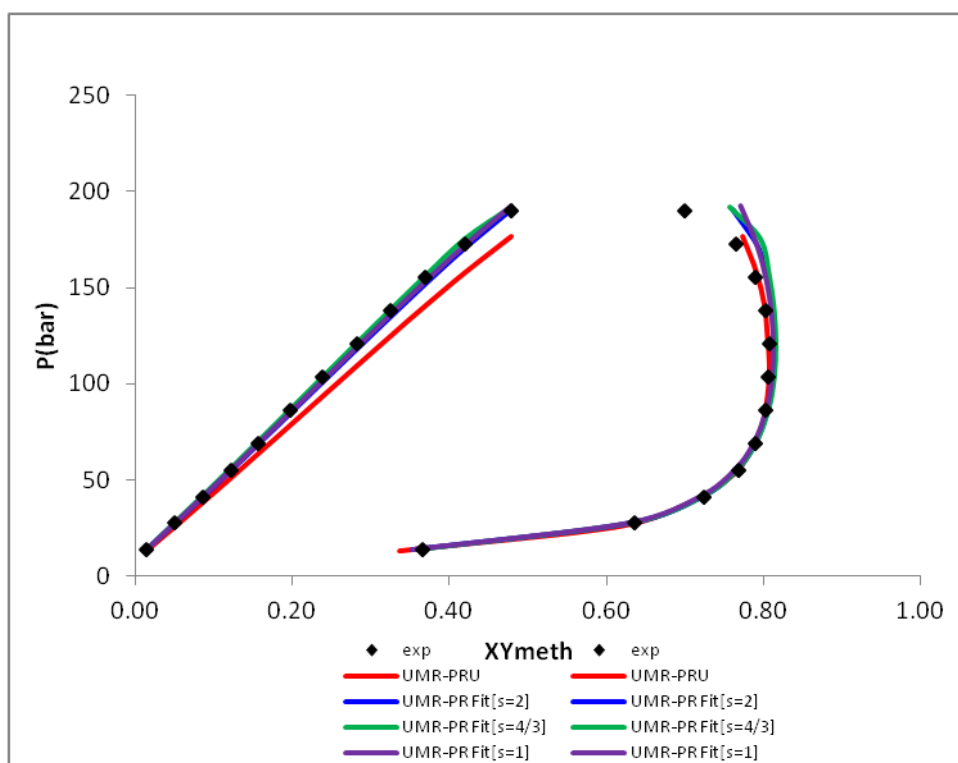
σύστασης ατμών φάσης τα αποτελέσματα των θερμοδυναμικών μοντέλων κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα P-x-y του συστήματος μεθάνιο-κυκλοεξάνιο για να δοθεί μια συνολικά εικόνα της πρόβλεψης σημείων φυσαλίδας. Στο διάγραμμά διακρίνεται η συνολικά βελτιωμένη προσέγγιση του μοντέλου UMR-PR Fit σε υψηλές όπου το UMR-PRU υποεκτιμά την πίεση ισορροπία.

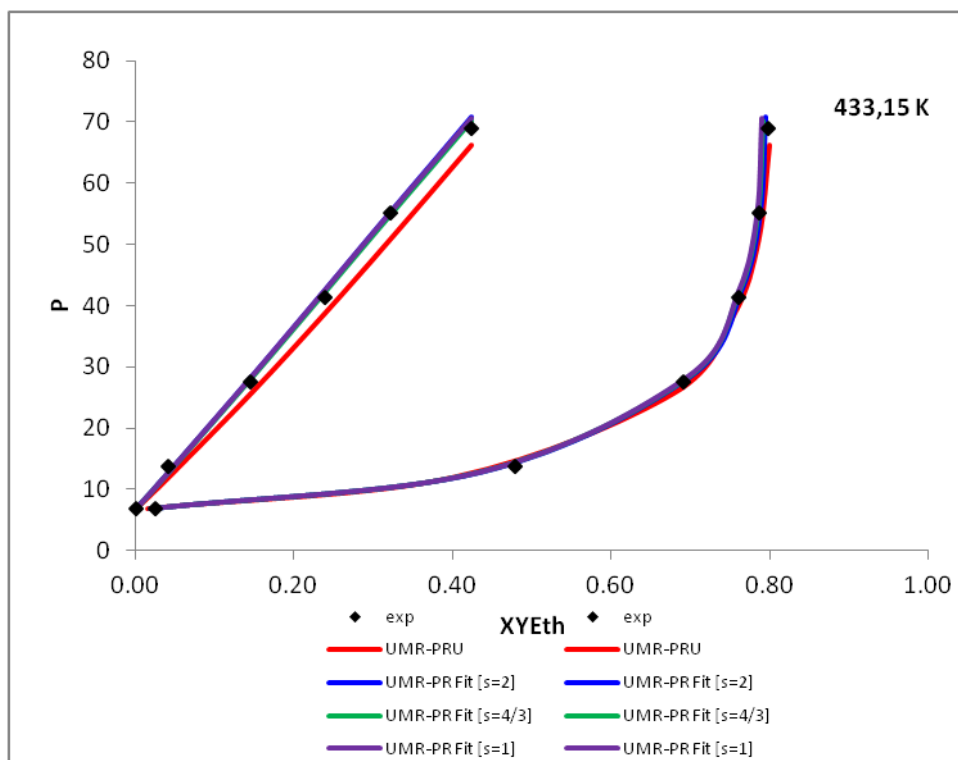
### Αιθάνιο-κυκλοαλκάνια [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-ACH/ACCH]

Για τα συγκεκριμένα συστήματα παρουσιάζεται σαφής βελτίωση που φθάνει έως και το 50% για το μοντέλα UMR-PR Fit. Σημειώνεται ότι ο καλύτερος υπολογισμός της πίεσης ισορροπίας για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PR Fit εμφανίζεται για κάθε τιμή του συντελεστή s που εξετάσαμε. Η πρόρρηση της σύστασης ατμών φάσης  $\Delta y \cdot 100$  παρουσιάζει παρόμοια αποτελέσματα για το σύνολο των θερμοδυναμικών μοντέλων που μελετήθηκαν.

Στη συνέχεια παρατίθεται το διάγραμμα P-x-y του συστήματος αιθάνιο-κυκλοεξάνιο, ώστε να δοθεί μια συνολικότερη εικόνα πρόβλεψης της ισορροπίας. Όπως και για το σύστημα μεθάνιο-κυκλοεξάνιο η βελτίωση του UMR-PR Fit εμφανίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες όπου το UMR-PRU υποεκτιμά την πίεση ισορροπίας.



Διάγραμμα 26 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 444,26 K για το σύστημα μεθάνιο-κυκλοεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.



Διάγραμμα 27 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 433,15 K για το σύστημα αιθάνιο-κυκλοεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

### Άζωτο -κυκλοαλκάνια [N<sub>2</sub>- cCH<sub>2</sub>]

Το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PR Fit ανεξαρτήτως τιμής του συντελεστή παρουσιάζει βελτιωμένα αποτελέσματα ως προς τον υπολογισμό πίεσης ισορροπίας σε σύγκριση με το μοντέλο UMR-PRU. Παρά την ελαφριά βελτίωση το μέσο σφάλμα για το σύνολο των δυαδικών μιγμάτων είναι αρκετά υψηλό. Όσον αφορά την πρόβλεψη της σύστασης της ατμώδους φάσης τα αποτελέσματα ακολουθούν παρόμοια συμπεριφορά. Η συγκεκριμένη συνολική συμπεριφορά των μοντέλων UMR, ίσως οφείλεται στην μεγάλη ασυμμετρία των συγκεκριμένων δυαδικών μιγμάτων.

### Διοξείδιο του άνθρακα -κυκλοαλκάνια [CO<sub>2</sub>-cCH<sub>2</sub>]

Το UMR-PR Fit παρουσιάζει βελτίωση όσον αφορά τον υπολογισμό της πίεσης ισορροπίας σε σύγκριση με το μοντέλο UMR-PRU. Η βελτίωση των υπολογισμών σύστασης ατμώδους φάσης είναι ελαφρύτερη. Για την συγκεκριμένη κατηγορία μιγμάτων, σε αντίθεση με τα μίγματα του τύπου N<sub>2</sub>-cCH<sub>2</sub> το σύνολο των θερμοδυναμικών μοντέλων παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα.

### Αέριο - Αέριο

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τους υπολογισμούς ισορροπίας για δυαδικά μίγματα μεταξύ των αερίων που μελετήθηκαν. Τα αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στο παράρτημα Β. Για τα συγκεκριμένα δυαδικά μίγματα το μοντέλο UMR-PR Fit παρουσιάζει βελτιωμένα αποτελέσματα σε σχέση με το αντίστοιχο UMR-PRU.

System	UMR-PRU		UMR-PR Fit[s=2]		UMR-PR Fit[s=4/3]		UMR-PR Fit[s=1]	
	ADP%	$\Delta\gamma*100$	ADP%	$\Delta\gamma*100$	ADP%	$\Delta\gamma*100$	ADP%	$\Delta\gamma*100$
Gas-Gas	7.1	1.2	4.6	1.1	4.9	1.0	4.5	0.9

Με την παρουσίαση και των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων, ολοκληρώνεται η διαδικασία ανάπτυξης του μοντέλου UMR-PR Fit. Στο επόμενο κεφάλαιο πραγματοποιείται μελέτη της συμπεριφοράς του συγκεκριμένου θερμοδυναμικού μοντέλου σε πολυσυστατικά μίγματα.

## **6. ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΑ ΜΙΓΜΑΤΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ**

### **6.1. Μεθοδολογία**

Για να διαπιστωθεί η αξιοπιστία των παραπάνω θερμοδυναμικών μοντέλων για βιομηχανικές εφαρμογές, τα μοντέλα εφαρμόστηκαν για την πρόρρηση ισορροπίας φάσεων σε πολυσυστατικά συστήματα υδρογονανθράκων. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί για τη δημιουργία διαγραμμάτων φάσης (P-T) σε μια σειρά συνθετικών φυσικών αερίων (SNGs), πραγματικών φυσικών αερίων (RNGs) και συνθετικών αέριων ταμιευτήρων (SGCs). Στην συνέχεια μελετήθηκε η ικανότητα των θερμοδυναμικών μοντέλων που αναπτύχθηκαν στον προσδιορισμό υγροποιημένου κλάσματος (VPL) αέριων ταμιευτήρων.

### **6.2. Αποτελέσματα- Σχολιασμός**

#### **6.2.1. Συνθετικά φυσικά αέρια / Synthetic Natural Gases (SNGs)**

Τα συγκεκριμένα μίγματα απαρτίζονται από ένα σύνολο παραφινικών, ναφθениκών και αρωματικών υδρογονανθράκων. Στη συγκεκριμένη κατηγορία μιγμάτων τα περισσότερα πειραματικά σημεία που έχουμε, βρίσκονται κοντά στο σημείο cricondetherm (criconT) για το λόγο αυτό αφού ολοκληρώσουμε τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεως υγρού-ατμού, υπολογίζουμε υπό σταθερή πίεση τη θερμοκρασία, για όλο το εύρος πίεσης των πειραματικών σημείων. Στη συνέχεια υπολογίζουμε τη διαφορά ανάμεσα στην πειραματική και την υπολογιζόμενη από το μοντέλο θερμοκρασία ( $T_{exp} - T_{calc}$ ). Η διαφορά αυτή κρίνει την αποτελεσματικότητα του μοντέλου στην πρόρρηση ισορροπίας φάσεως Y-A.

Πίνακας 5 Σύσταση μιγμάτων συνθετικών φυσικών αερίων SNGs

SNG	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Source	Blanco et al, 2000	Mørch et al,2006	Mørch et al,2006	Mørch et al,2006	Mørch et al,2006	Mørch et al,2006	Avila et al,2002	Avila et al,2002	Avila et al,2002	jarne et al,2004
CO2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25.9080
N2	-	-	-	-	-	-	0.6700	0.4800	0.8620	1.5590
C1	89.0000	93.5050	84.2800	96.6130	94.0850	93.5950	89.9584	88.7634	86.4838	69.1140
C2	7.0000	2.9720	10.0670	-	4.4680	2.6300	8.2200	8.5400	9.8320	2.6200
C3	-	1.0080	4.0280	-	-	-	0.9000	1.6800	2.3880	0.4230
i-C4	-	1.0500	0.5970	1.5270	-	1.4900	0.1100	0.2200	0.1830	0.1050
n-C4	4.0000	1.4650	1.0280	1.4750	-	1.4900	0.1300	0.2900	0.2310	0.1040
iC5	-	-	-	0.3850	-	0.7950	0.0084	0.0182	0.0139	0.0340
nC5	-	-	-	-	1.4470	-	0.0032	0.0084	0.0063	0.0230
cy-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-M-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-M-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1100
benzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M-cy-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cyC6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-M-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-M-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M-cy-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-C7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

SNG	11	12	13	14	15	16	17	18	19
Source	jarne et al,2004	Avila et al,2002	Louli et al,2012	Louli et al,2012	Louli et al,2012	Louli et al,2012	Louli et al,2012	Louli et al,2012	Avila et al,2002
CO2	1.7000	-	-	-	-	-	-	-	0.2020
N2	0.7720	0.4100	0.3481	-	-	-	-	-	0.3130
CH4	84.4460	96.4654	93.0413	93.1211	93.1757	83.9402	84.0795	84.1136	90.4183
C2H6	8.6830	2.5100	2.9959	3.0483	3.0642	10.0159	9.9730	9.9574	8.0380
nC3	3.2970	0.2130	0.9649	0.9936	1.0139	4.1088	4.0365	4.1112	0.8010
i-C4	0.2930	0.1840	1.0038	1.0323	1.0266	0.6012	0.6029	0.5762	0.0810
n-C4	0.5890	0.1970	1.3482	1.5099	1.5214	1.0314	1.0122	1.0306	0.1230
iC5	0.0840	0.0096	-	-	-	-	-	0.0028	0.0100
nC5	0.0860	0.0100	-	-	-	-	-	0.0078	0.0079
cy-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-M-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-M-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC6	0.0500	0.0010	-	-	-	-	-	0.0050	0.0047
benzene	-	-	-	0.2948	-	-	0.2959	-	-
M-cy-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cyC6	-	-	0.2978	-	-	0.3025	-	-	-
2-M-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-M-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M-cy-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-C7	-	-	-	-	0.1982	-	-	0.1954	0.0011

SNG	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
Source	Avila et al,2002	Avila et al,2002	Avila et al,2002	Avila et al,2002	Zhou et al,2005	Brown et al,2009	Brown et al,2009	Brown et al,2009	Brown et al,2009	Brown et al,2009	Zhou et al,2005	Zhou et al,2005	Atilhan et al,2011
CO2	0.1870	0.2000	0.5100	0.2840	0.4030	-	-	-	-	-	0.1690	0.4000	1.7010
N2	0.6180	2.8000	6.9000	5.6510	2.0310	-	-	-	-	-	0.2620	0.6700	1.6970
CH4	98.9430	96.6159	88.1882	83.3482	90.9910	90.2330	89.3425	92.2336	98.6882	97.3071	88.0230	77.7510	89.9820
C2H6	0.0820	0.1800	2.7200	7.5260	2.9490	6.8679	7.7123	6.3713	0.7059	1.6081	5.8240	10.5070	3.0090
nC3	0.0650	0.1029	0.8500	2.0090	1.5130	1.7107	2.2104	1.0492	0.4597	0.8781	3.2920	5.9690	1.5060
i-C4	0.0500	0.0499	0.1700	0.3050	0.7550	-	-	-	-	-	0.5370	1.7930	0.7520
n-C4		0.0095	0.3200	0.5200	0.7550	0.8480	0.5428	0.1582	0.0782	0.0905	0.9360	0.9920	0.7530
iC5	0.0170	0.0166	0.0850	0.1200	0.2990	-	-	-	-	-	0.2490	0.4950	0.3000
nC5			0.0940	0.1440	0.3040	0.2653	0.1326	0.0946	0.0358	0.0534	0.2360	0.4950	0.3000
cy-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-M-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0450	0.1390	-
3-M-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0150	0.1400	-
nC6	0.0320	0.0160	0.1190	0.0680	-	0.0514	0.0320	0.0440	0.0099	0.0295	0.0890	0.2180	-
benzene	-	-	-	-	-	0.0061	0.0042	0.0140	0.0035	0.0098	-	0.0300	-
M-cy-C5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0070	-
cyC6	-	-	-	-	-	0.0045	0.0056	0.0059	0.0032	0.0050	-	-	-
2-M-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0500	-
3-M-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0500	-
M-cy-C6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0200	-
n-C7	0.0027	0.0054	0.0258	0.0138	-	0.0094	0.0120	0.0158	0.0059	0.0073	0.1890	0.1290	-
Toluene					-	0.0025	0.0032	0.0086	0.0030	0.0059	-	0.0350	-
nC8	0.0033	0.0038	0.0180	0.0110	-	0.0012	0.0014	0.0032	0.0035	0.0025	0.0980	0.0500	-
nC9	-	-	-	-	-	0.0000	0.0010	0.0016	0.0022	0.0018	0.0360	0.0300	-
2.2.4 octane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0300	-
p-xylene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-C10	-	-	-	-	-	1.00E-06	3.00E-06	5.00E-06	0.0010	0.0012	-	-	-

Πίνακας 6 Μέσο σφάλμα πρόρρησης θερμοκρασίας για τα συστήματα SNGs, με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-New, UMR-MCPRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.

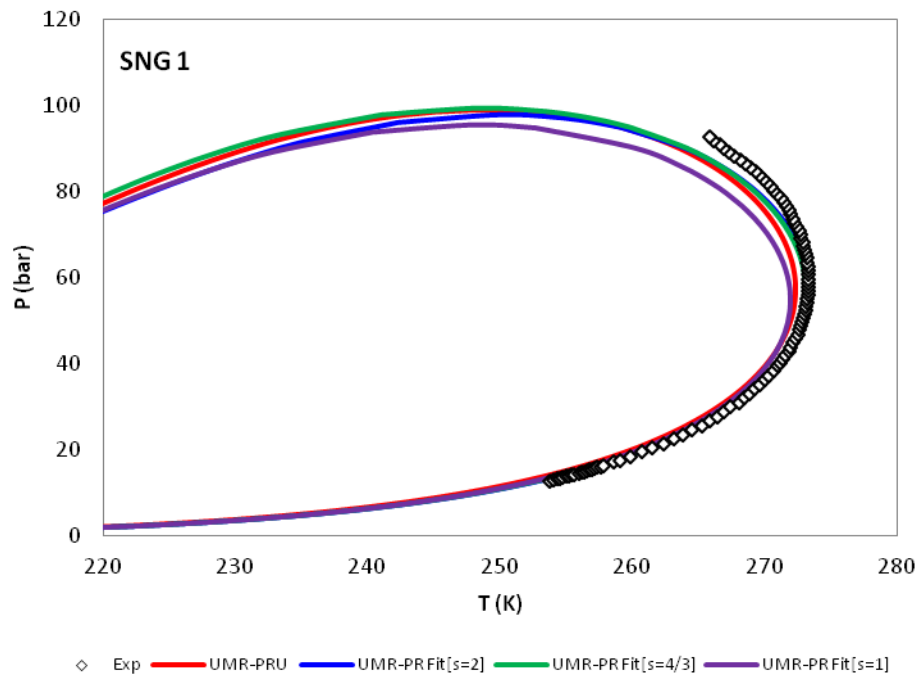
System	Experimental		UMR-PRU		UMR-PR Fit[s=2]		UMR-PR Fit[s=4/3]		UMR-PR Fit[s=1]		
	Exp NP	T range (K)	P range (bar)	NP	$\Delta T$ (K)	NP	$\Delta T$ (K)	NP	$\Delta T$ (K)	NP	$\Delta T$ (K)
SNG 1	100	253.7-273.3	12.7-92.5	100	1.6	100	0.7	100	0.8	100	4.0
SNG 2	18	236.6-253.3	10.4-89.2	17	1.5	16	2.5	17	1.3	16	1.2
SNG 3	18	236.2-262.2	10.4-87.0	17	1.9	17	3.2	17	1.5	16	2.1
SNG 4	16	241.9-268.3	6.4-79.2	16	0.6	16	0.9	16	1.1	16	0.7
SNG 5	23	243.4-276.8	3.0-94.4	23	4.7	23	3.4	23	3.1	23	2.1
SNG 6	20	240.8-278.4	3.4-93.2	20	3.2	20	3.1	20	0.9	20	1.2
SNG 7	15	200.3-226.9	5.4-66.7	13	1.7	13	2.3	12	2.1	12	1.8
SNG 8	19	202.9-237.7	2.9-71.2	18	1.5	17	1.2	16	1.0	16	1.2
SNG 9	22	199.9-240.8	2.3-77.7	18	1.3	18	1.3	18	2.4	18	2.6
SNG 10	63	213.6-252.2	1.2-60.2	63	0.9	63	1.3	63	1.6	63	1.3
SNG11	47	217.9-261.4	1.2-81.8	47	2.1	47	2.2	47	1.9	47	3.0
SNG12	14	203.6-218.9	4.7-58.4	12	1.7	12	1.2	11	1.3	11	1.3
SNG13	20	264.05-281.35	15.92-98.82	20	2.8	20	4.3	20	4.2	20	3.7
SNG14	13	257.25-280.05	6.2-102.22	13	2.0	13	2.1	13	1.6	13	2.0
SNG15	18	253.35-286.55	10.8-105.22	18	3.8	18	5.1	18	5.0	17	2.8
SNG16	25	256.05-282.05	3.6-98.6	24	2.6	24	3.3	25	3.2	24	2.7
SNG17	28	255.15-277.25	2.9-95.5	27	3.2	27	3.0	27	3.2	25	2.9
SNG18	26	261.95-286.25	5.6-97.2	25	2.6	26	5.1	26	3.4	24	5.7
SNG19	17	205.8-229.1	2.5-69.7	14	1.9	14	1.3	13	1.9	13	2.0
SNG20	18	204.7-245.5	2.3-63.9	18	1.5	18	2.6	18	4.1	18	1.4
SNG21	17	195.5-246.5	4.7-64.1	17	1.8	17	1.9	17	2.5	17	1.2
SNG22	36	211.6-277.3	1.9-106.0	32	3.3	29	3.0	32	4.8	29	5.7
SNG23	27	215.7-273.5	2.0-92.3	27	1.4	27	2.4	27	0.9	24	1.5
SNG26	6	210.6-266.38	2.0-91.77	6	6.2	6	4.6	6	9.0	6	3.2
SNG27	4	261.75-267.12	21.0-46.0	4	0.8	4	0.9	4	0.9	4	0.8
SNG28	4	261.19-264.23	21.0-46.0	4	1.0	4	1.0	4	1.0	4	0.9
SNG29	4	265.02-256.6	21.0-46.0	4	1.3	4	0.9	4	0.9	4	0.7
SNG30	4	264.04-266.12	21.0-46.0	4	1.2	4	2.6	4	2.6	4	2.1
SNG31	4	266.96-268.58	21.0-46.0	4	0.5	4	2.0	4	2.0	4	1.6
SNG33	10	255.5-313.0	16.3-116.28	10	6.5	10	8.2	10	9.6	10	7.8
SNG34	7	264.50-325.10	35.7-114.49	7	7.6	7	8.9	7	9.7	7	8.4
SNG35	9	230.96-264.42	23.96-91.54	9	2.3	9	5.3	9	3.7	9	2.8
<b>Total</b>	<b>672</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>651</b>	<b>2.2</b>	<b>647</b>	<b>2.4</b>	<b>648</b>	<b>2.4</b>	<b>634</b>	<b>2.8</b>



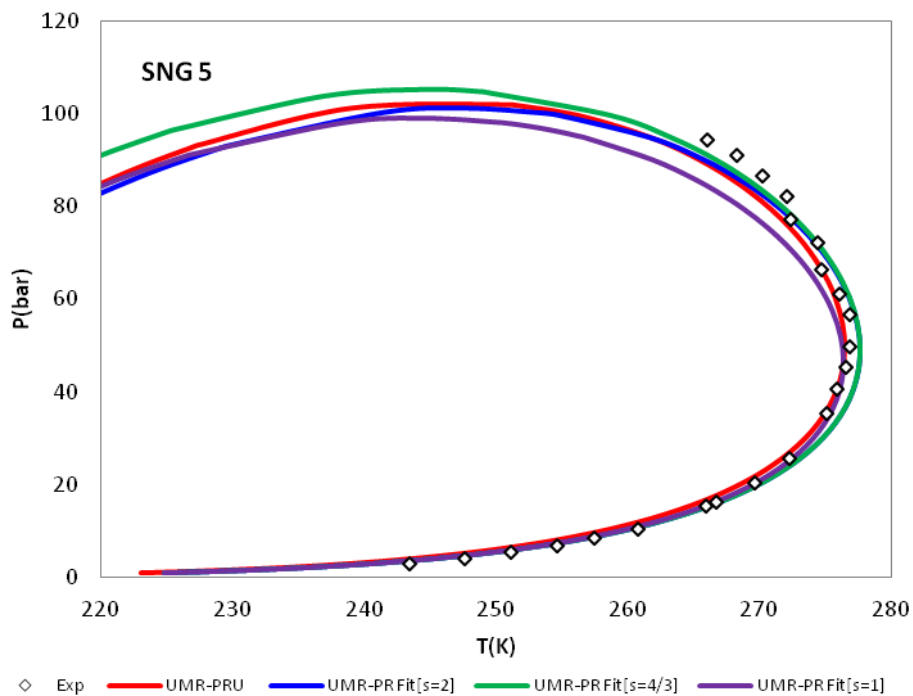
Εξετάζοντας συνολικά τα συστήματα SNGs παρατηρούμε ότι η τιμή του συντελεστή  $s$ , του κανόνα ανάμιξης για την παράμετρο  $b$  του μίγματος, δεν επηρεάζει σημαντικά το σφάλμα πρόρρησης της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση. Μικρότερο σφάλμα εμφανίζει η χρήση της τιμής  $[s=2]$  και  $[s=4/3]$ . Τα συγκεκριμένα μοντέλα υπερτερούν στην πρόβλεψη του *cricondenbar* καθώς προβλέπουν σωστά τη διφασική ισορροπία σε περισσότερα σημεία. Επίσης τα αποτελέσματα των υπολογισμών είναι παρόμοια με αυτά του UMR-PRU. Για τα ελαφριά συστήματα που απαρτίζονται από υδρογονάνθρακες με έως και πέντε άτομα άνθρακα στην ανθρακική αλυσίδα το μοντέλο UMR-PR Fit δεν δείχνει να επηρεάζεται σημαντικά από την τιμή του συντελεστή  $s$ . Εξαίρεση αποτελεί το σύστημα SNG1 όπου παρουσιάζει υψηλότερο σφάλμα για τον συντελεστή  $[s=1]$ . Η συγκεκριμένη συμπεριφορά επεκτείνεται και σε παρόμοια μίγματα με προσθήκη αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα, με εξαίρεση το σύστημα SNG6 όπου το σφάλμα αυξάνεται για τον συντελεστή  $[s=2]$ . Σε βαρύτερα και πολυπλοκότερα συστήματα συνεχίζεται η παραπάνω συμπεριφορά χωρίς να παρουσιάζονται συχνά ακραίες διακυμάνσεις. Οι συντελεστές  $[s=2]$  και  $[s=4/3]$  παρουσιάζουν παρόμοιο σφάλμα για τα περισσότερα μίγματα με εξαίρεση το SNG26 όπου ο συντελεστής  $[s=4/3]$  παρουσιάζει ιδιαίτερα αυξημένο σφάλμα. Σε χαμηλές θερμοκρασίες και πιέσεις δεν εντοπίζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις για τα τρία μοντέλα, τόσο αναμεταξύ τους όσο και σε σύγκριση με το βιβλιογραφικό μοντέλο UMR-PRU. Όσο πλησιάζουμε το σημείο *criconT* τα μοντέλα UMR PR Fit  $[s=2]$  και  $[s=4/3]$  παρουσιάζουν μια τάση υπερεκτίμησης των πειραματικών σημείων, η οποία αυξάνει το σφάλμα υπολογισμού της θερμοκρασίας σε σχέση με το UMR-PR Fit  $[s=1]$  και το αντίστοιχο UMR-PRU. Ωστόσο η συγκεκριμένη συμπεριφορά βελτιώνει την ακρίβεια του μοντέλου κοντά στο *cricondenbar* όπου τα μοντέλα UMR-PR Fit  $[s=1]$  και UMR-PRU υποεκτιμούν τα πειραματικά σημεία. Στη συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένα διαγράμματα φάσης P-T των συγκεκριμένων μιγμάτων όπου απεικονίζεται η παραπάνω συμπεριφορά.

Με βάση τόσο την ποιοτική όσο και την ποσοτική συμπεριφορά του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ , δεν παρουσιάζεται αναγκαιότητα αλλαγής της κλασικής τιμής  $[s=2]$  για τα συγκεκριμένα συστήματα. Η συνολική μεταβολή του μέσου σφάλματος δεν δικαιολογεί μια τέτοια ενέργεια.

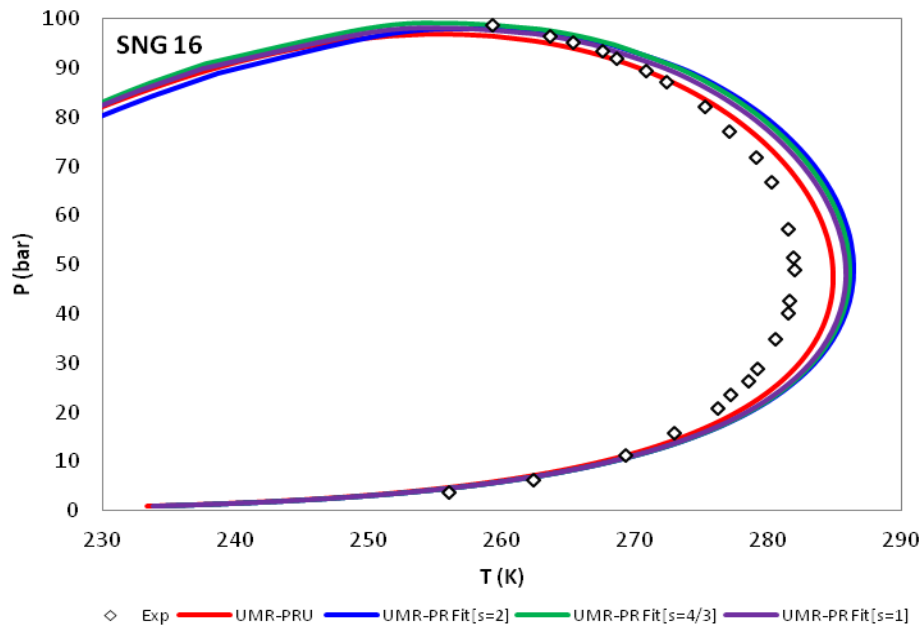
. Στο παράρτημα Δ παρουσιάζεται το σύνολο των διαγραμμάτων φάσης P-T των συγκεκριμένων μιγμάτων.



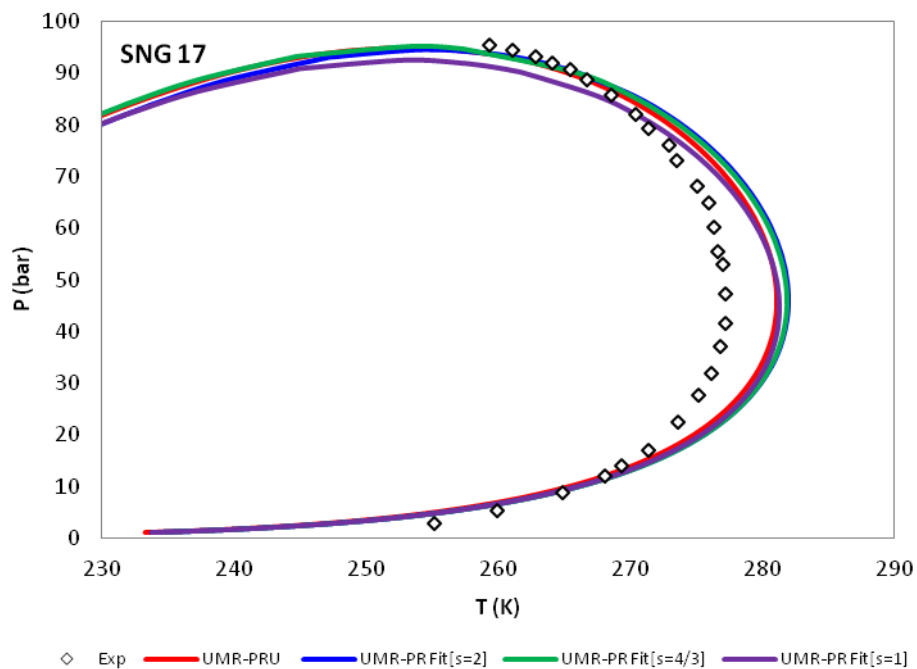
Διάγραμμα 28 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 29 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 30 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 16 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 31. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 17 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

### **6.2.2. Πραγματικά φυσικά αέρια / Real Natural Gases ( RNGs )**

Στη συνέχεια παρουσιάζονται αποτελέσματα παρόμοιων υπολογισμών για πραγματικά μίγματα φυσικών αερίων. Τα μίγματα αυτά αντλήθηκαν από μια βιβλιογραφική πηγή [ Skylogianni et al, 2015]. Η σύσταση των παρακάτω μιγμάτων αποτελεί την κλασσική περίπτωση φυσικού αερίου της βόρειας θάλασσας. Στα πραγματικά αέρια είναι πολύ δύσκολο να τακτοποιηθεί επακριβώς η σύσταση του βαρύτερου κλάσματος του φυσικού αερίου. Για τον λόγο αυτό, εφαρμόζονται ευρύτατα στην πετρελαϊκή βιομηχανία τεχνικές που καλούνται μέθοδοι χαρακτηρισμού, και για την εφαρμογή των οποίων τα συστατικά του μίγματος χωρίζονται σε δύο κύρια κλάσματα, το ελαφρύ που περιλαμβάνει ενώσεις μέχρι και με 5 (ή κατά περίπτωση 6) άτομα άνθρακα, οι οποίες είναι ακριβώς προσδιορισμένες, και ένα βαρύ κλάσμα το οποίο ονομάζεται C6+ (αντίστοιχα C7+) για το οποίο επιλέγονται ενώσεις γνωστής μοριακής δομής, που ονομάζονται ψευδοσυστατικά, και οι οποίες είναι αντιπροσωπευτικές των ενώσεων με κοινό αριθμό ατόμων άνθρακα. [Νόβακ, 2013]

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

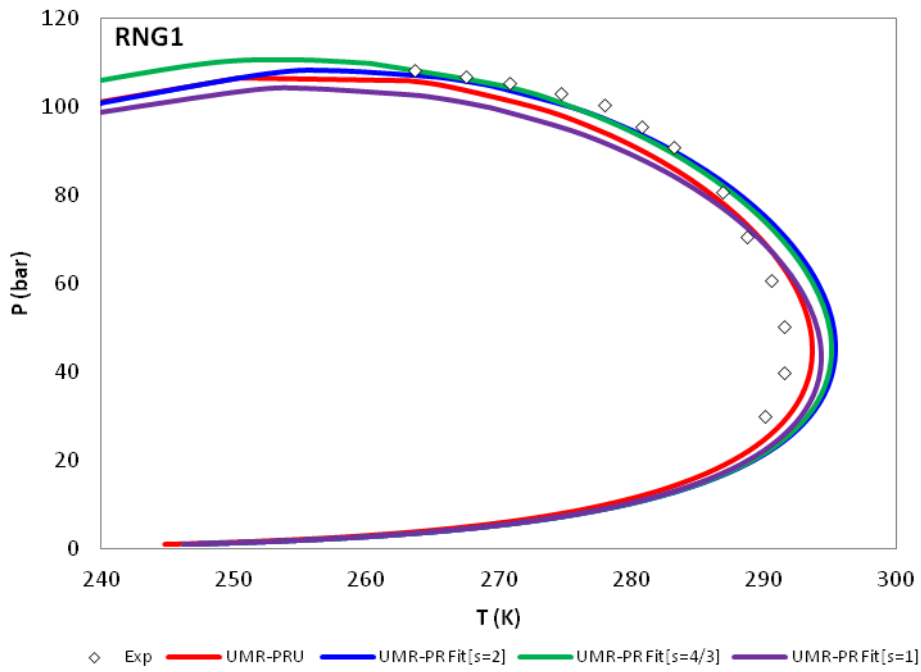
Πίνακας 7 Πίνακας σύστασης μιγμάτων RNGs

RNG	RNG 1	RNG 2	RNG 3	RNG 4	RNG 5	RNG 6
Source	Skylogianni et al, 2016	Skylogianni et al, 2016	Skylogianni et al, 2016	Skylogianni et al, 2016	Skylogianni et al, 2016	Skylogianni et al, 2016
CO2	1.6992	1.8922	1.7891	1.6715	2.4195	2.5510
N2	0.6246	0.5108	0.5055	0.6228	0.7277	0.7152
CH4	88.3903	86.6296	85.4498	88.1660	83.0178	82.6725
C2H6	5.3463	6.1903	7.0899	5.4848	7.7930	7.7667
n-C3	2.2252	2.7941	2.9302	2.3135	3.7953	3.9010
i-C4	0.3866	0.4635	0.5535	0.3639	0.5217	0.5366
n-C4	0.6140	0.7524	0.8497	0.6252	0.9808	1.0647
2,2-DM-C3	0.0134	0.0160	0.0173	0.0113	0.0255	0.0268
i-C5	0.1790	0.2109	0.2362	0.1862	0.2113	0.2270
n-C5	0.1606	0.1837	0.2181	0.1743	0.2181	0.2341
2,2-DM-C4	0.0049	0.0055	0.0088	0.0052	0.0031	0.0032
Cy-C5	0.0148	0.0164	0.0152	0.0167	0.0131	0.0137
2,3-DM-C4	0.0087	0.0094	0.0172	0.0090	0.0063	0.0066
2-M-C5	0.0381	0.0402	0.0474	0.0421	0.0411	0.0435
3-M-C5	0.0211	0.0221	0.0250	0.0229	0.0213	0.0225
n-C6	0.0498	0.0503	0.0536	0.0553	0.0540	0.0569
n-C7	0.0329	0.0297	0.0392	0.0330	0.0324	0.0338
Cy-C6	0.0871	0.0866	0.0929	0.0932	0.0563	0.0585
Benzene	0.0356	0.0362	0.0083	0.0399	0.0163	0.0177
n-C8	0.0050	0.0039	0.0072	0.0041	0.0057	0.0061
Cy-C7	0.0356	0.0317	0.0355	0.0339	0.0242	0.0249
toluene	0.0229	0.0209	0.0048	0.0220	0.0102	0.0107
n-C9	0.0007	0.0006	0.0016	0.0005	0.0012	0.0013
Cy-C8	0.0010	0.0008	0.0024	0.0008	0.0017	0.0019
m-xylene	0.0027	0.0023	0.0012	0.0021	0.0021	0.0022
n-C10	-	-	0.0005	-	0.0005	0.0006

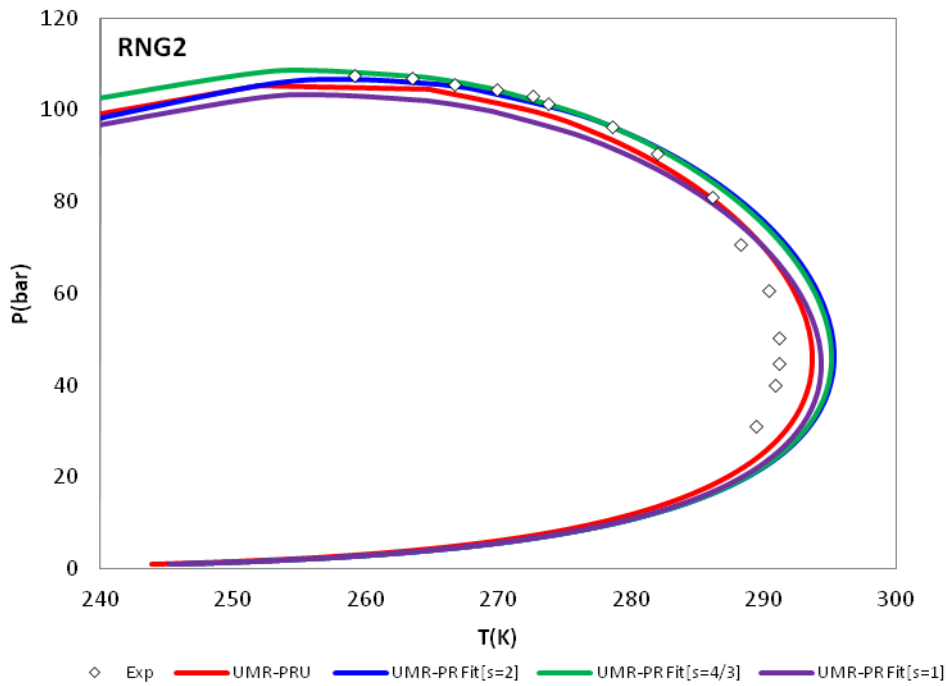
Πίνακας 8 Μέσο σφάλμα πρόρρησης θερμοκρασίας για τα συστήματα RNGs, με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-New, UMR-MCPRU και UMR-PR Fit ανα τιμή του συντελεστή  $s$ .

System	Experimental			UMR-PRU		UMR-PR Fit[s=2]		UMR-PR Fit[s=4/3]		UMR-PR Fit[s=1]	
	NPP	T range (K)	P range (bar)	NP	$\Delta T(K)$	NP	$\Delta T(K)$	NP	$\Delta T(K)$	NP	$\Delta T(K)$
<b>RNG1</b>	13	263.65 291.55	29.9-108.3	11	2.7	12	2.9	13	2.8	10	4.8
<b>RNG2</b>	15	259.15 291.15	31.1-107.6	12	3.2	13	2.3	15	2.0	11	4.4
<b>RNG3</b>	18	262.55 297.05	50.0-109.0	15	2.3	17	2.1	18	4.3	13	1.6
<b>RNG4</b>	12	261.75 293.15	30.7-109.6	9	2.8	10	2.4	12	1.6	8	2.4
<b>RNG5</b>	25	263.71 291.42	11.9-105.0	17	3.5	19	3.9	23	3.7	13	4.9
<b>RNG6</b>	26	264.80 292.42	16.1-105.9	19	2.6	20	5.1	25	3.2	16	3.8
<b>Total</b>	<b>109</b>	-	-	<b>83</b>	<b>2.9</b>	<b>91</b>	<b>3.3</b>	<b>106</b>	<b>3.1</b>	<b>71</b>	<b>3.7</b>

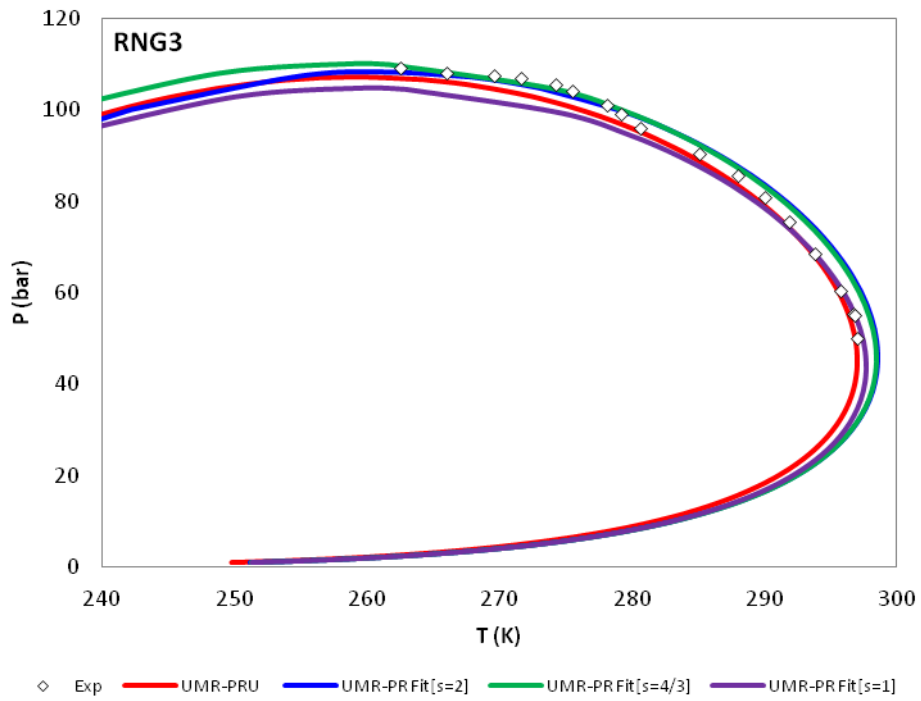
Για τα συστήματα πραγματικών φυσικών αερίων καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει το μοντέλο UMR-PRU. Τα μοντέλα UMR-PR Fit [s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] παρουσιάζουν επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα τόσο όσον αφορά το σφάλμα υπολογισμού θερμοκρασίας όσο και ως προς τα σημεία για τα οποία προβλέπουν διφασική ισορροπία, όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα. Για τα ανωτέρω συστήματα το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PR Fit [s=1] συνεχίζει να δίνει υψηλότερα σφάλματα πρόρρησης θερμοκρασίας από τα υπόλοιπα δύο. Επίσης όπως και στα SNGs παρουσιάζει μεγάλη απώλεια σημείων. Παρακάτω παρουσιάζεται το σύνολο των διαγραμμάτων φάσης (P-T) για τα ανωτέρω μίγματα.



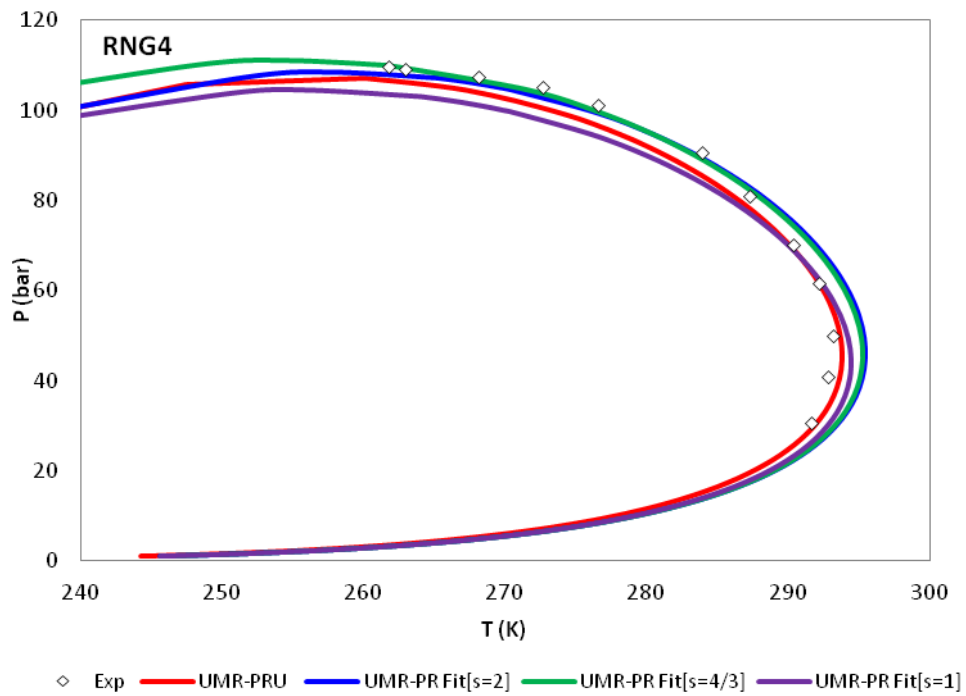
Διάγραμμα 32 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 33 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 2 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s

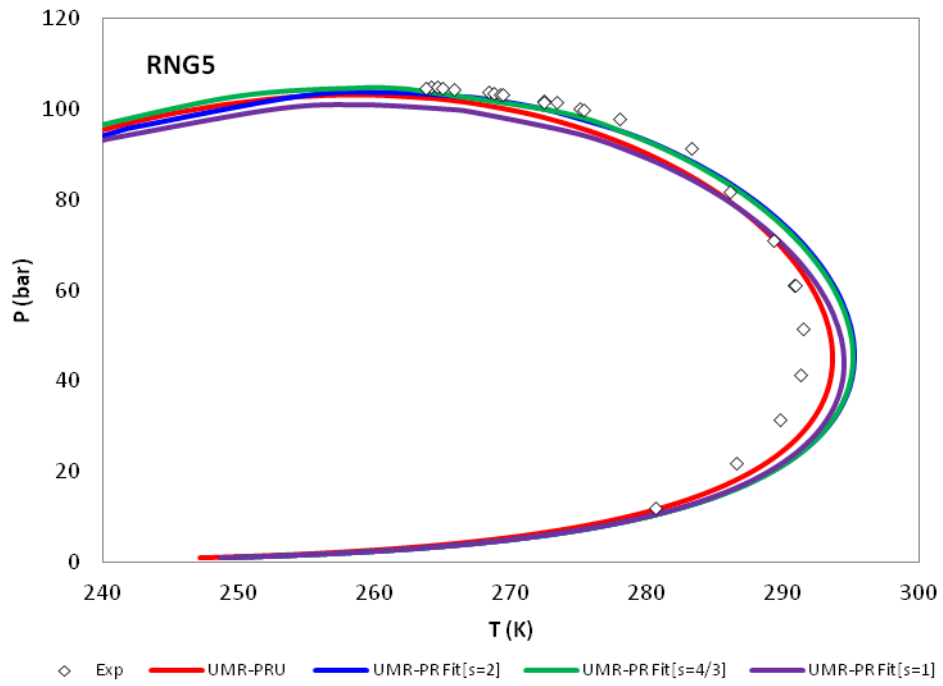


Διάγραμμα 34 . Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 3 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

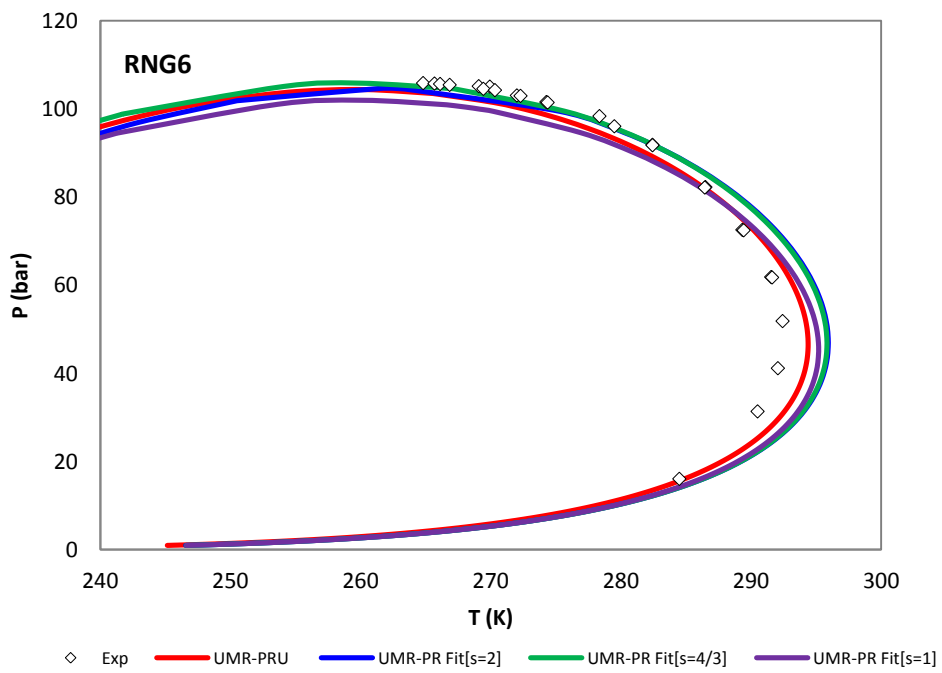


Διάγραμμα 35. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος NG 4 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.





Διάγραμμα 36. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RING 5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα 37. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RING 6 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .

Ενώ σε χαμηλές πιέσεις υπάρχει ταύτιση, όσο προσεγγίζουμε το σημείο cricondetherm ξεκινά η διαφοροποίηση στη συμπεριφορά των θερμοδυναμικών μοντέλων. Στην περιοχή που περικλείει το συγκεκριμένο σημείο τα μοντέλα UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] υπερεκτιμούν την υπολογιζόμενη θερμοκρασία σε σχέση τόσο με το UMR-PR Fit[s=1], όσο και με το μοντέλο UMR-PRU. Όπως και στα SNGs η συγκεκριμένη συμπεριφορά οδηγεί σε αύξηση του σφάλματος. Όσο απομακρυνόμαστε και προσεγγίζουμε το cricondenbar η συμπεριφορά των μοντέλων UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] τείνει να ταυτιστεί μετρά πειραματικά δεδομένα ενώ το μοντέλο UMR-PR Fit[s=1] αστοχεί πλήρως στη συγκεκριμένη περιοχή. Η συμπεριφορά αυτή ισχύει για το σύνολο των μιγμάτων που μελετήθηκαν. Κατά συνέπεια, ενώ η χρήση του συντελεστή [s=1] παρουσιάζει βελτιωμένη συμπεριφορά στην περιοχή του cricondetherm η αύξηση της πίεσης οδηγεί σε αναξιόπιστα αποτελέσματα. Εξετάζοντας τόσο την ποσοτική όσο και την ποιοτική συμπεριφορά του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PR Fit στα παραπάνω συστήματα μπορούμε να πούμε ότι η χρήση του συντελεστή [s=2] και του [s=4/3] παρουσιάζει βελτιωμένη συμπεριφορά στην περιοχή κοντά στο cricondenbar.

Στην συνέχεια εξετάζονται μίγματα συνθετικών αέριων ταμειυτήρων. Στη συγκεκριμένη κατηγορία μιγμάτων εξετάζεται η συμπεριφορά του θερμοδυναμικού μοντέλου στην πρόρρηση της πίεσης καθώς και στην ικανότητα πρόρρησης του ποσοστού υγρής φάσης VPL.

### **6.2.3. Συνθετικά αέρια ταμειυτήρια / Synthetic gas condensates ( SGCs)**

Τα gas condensates αποτελούν τα πιο ασύμμετρα συστήματα που εξετάζονται στην παρούσα εργασία. Η ασυμμετρία οφείλεται στις μεγάλες διαφορές ανάμεσα στους υδρογονάνθρακες (C1 έως C30) που τα απαρτίζουν. Η ικανότητα πρόρρησης της ισορροπίας φάσης καθίσταται ιδιαίτερος σημαντική, καθώς τα συγκεκριμένα μίγματα παρουσιάζουν την μεγαλύτερη δυσκολία ως προς την περιγραφή μέσω των καταστατικών εξισώσεων.

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα σύστασης των συστημάτων που μελετήθηκαν, τα συγκεκριμένα μίγματα απαρτίζονται από βαριά συστατικά σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η απώλεια των βαρέων αυτών ενώσεων λόγω της μερικής υγροποίησης του μίγματος. Για το λόγο αυτό πέραν της P-T συμπεριφοράς μελετάται και το ποσοστό του όγκου που υγροποιήθηκε VPL.

Τα πειραματικά σημεία που έχουμε για τα παρακάτω μίγματα βρίσκονται κοντά στην cricondenbar περιοχή. Συνεπώς η P-T συμπεριφορά θα εξετασθεί μέσω του υπολογισμού

της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία για όλο το εύρος θερμοκρασιών των πειραματικών σημείων. Το σφάλμα θα υπολογισθεί ως η διαφορά πειραματικής και υπολογιζόμενης από το εκάστοτε θερμοδυναμικό μοντέλο, πίεσης ( $P_{exp} - P_{calc}$ ) υπό σταθερή θερμοκρασία. Για τον υπολογισμό του κλάσματος VPL δεν εξετάζουμε κάποιο σφάλμα παρά μόνο τα διαγράμματα VPL% -P του κάθε συστήματος που εξετάστηκε σε σταθερή θερμοκρασία.

ίνακας 9 Σύσταση μιγμάτων συνθετικών αέριων ταμειυτηρίων SGCs

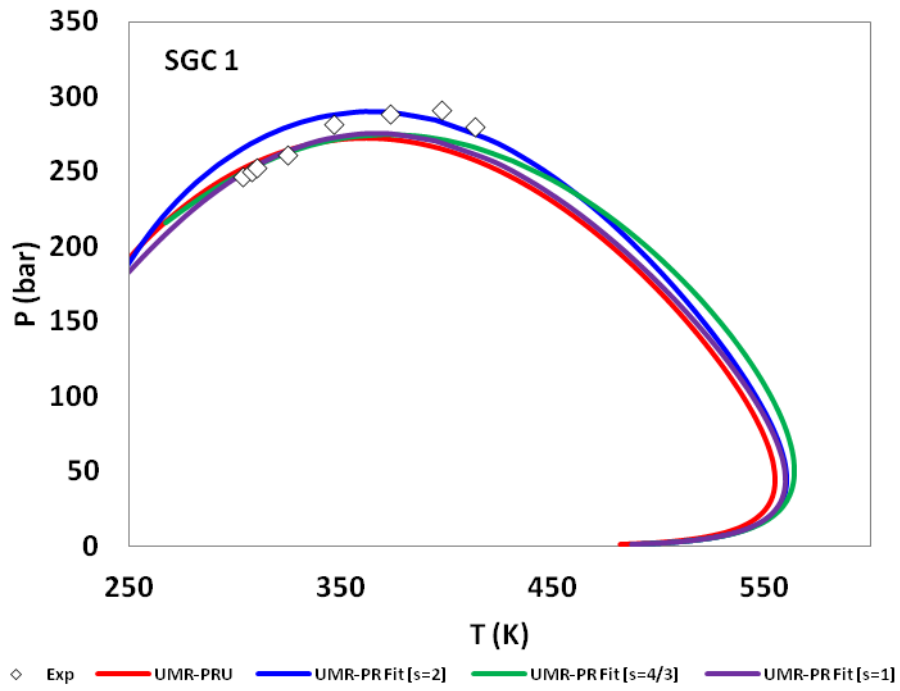
SGC	SGC1	SGC2	SGC3	SGC4	SGC5	SGC6	SGC7	SGC8	SGC9	SGC10	SGC11	SGC12	SGC13	SGC14	SGC15
Source	Jensen et al, 2003	Jensen et al, 2003	Jensen et al, 2003	Ungere et al, 1995	Ungere et al, 1995	Ungere et al, 1995	Ungere et al, 1995	Gozalpour et al, 2003	Gozalpour et al, 2003	Shariati et al, 2014	Regueira et al, 2017	Regueira et al, 2017	Regueira et al, 2017	Regueira et al, 2017	Daridon et al, 1996
CH4	0.7905	0.7905	0.7905	0.7581	0.7472	0.7630	0.7560	0.8232	0.8205	0.8031	0.8119	0.8512	0.7000	0.8997	0.4400
C2H6	-	-	-	0.1132	0.1097	0.1140	0.1130	-	-	-	-	-	-	-	-
nC3	-	-	-	-	-	-	-	0.0871	0.0895	-	-	-	-	-	-
nC4	-	-	-	0.0488	0.0442	0.0490	0.0490	-	-	0.1365	0.1385	0.0991	0.1200	0.0300	-
i-C5	0.0023	0.0023	0.0023	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC5	0.1999	0.1999	0.1999	-	-	-	-	0.0505	0.0500	-	-	-	-	-	-
nC6	0.0023	0.0023	0.0023	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0403	-	-	-	-	-
nC8	-	-	-	0.0268	0.0387	0.0270	0.0270	-	-	-	-	-	0.0700	0.0297	-
nC10	-	-	-	-	-	-	-	0.0198	0.0199	0.0141	0.0496	-	-	-	0.4580
nC12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0497	0.0499	0.0207	0.0680
nC14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0060	-	-	-	-	0.0340
nC16	-	-	-	0.0230	0.0330	0.0230	0.0230	0.0194	0.0201	-	-	-	0.0301	0.0149	-
nC20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0300	0.0050	-
nC24	0.0050	-	0.0020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC36	-	-	-	-	-	0.0040	0.0120	-	-	-	-	-	-	-	-
Napthalene	-	0.0050	0.0030	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluene	-	-	-	0.0199	0.0272	0.0200	0.0200	-	-	-	-	-	-	-	-
Phenathrene	-	-	-	0.0102	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

### 6.2.3.1. P-T Συμπεριφορά

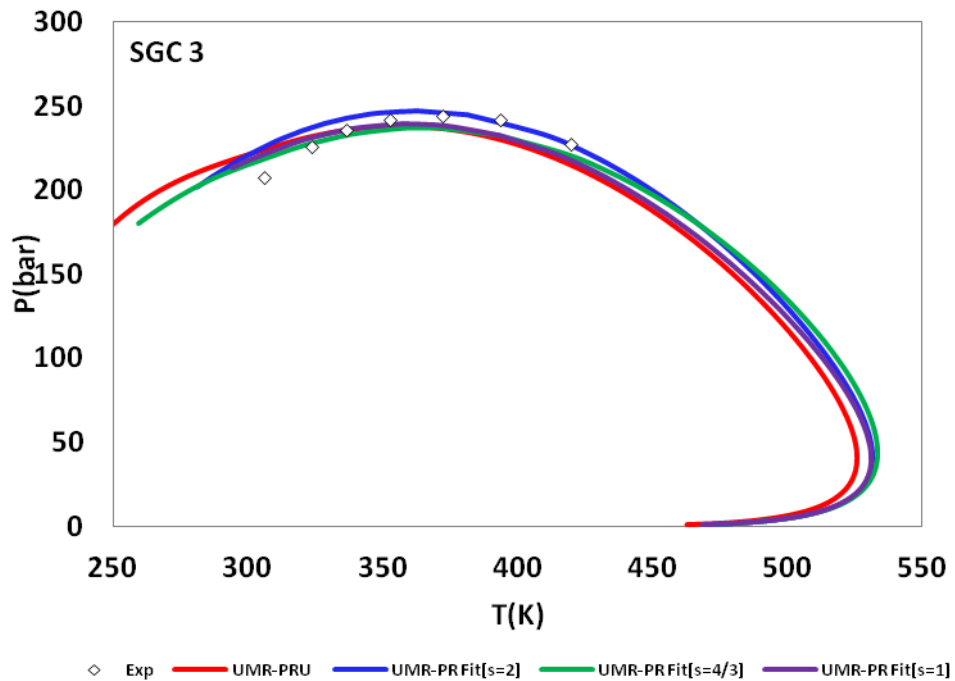
Στον πίνακα 30 παρατίθενται τα αποτελέσματα των υπολογισμών της P-T συμπεριφοράς των παραπάνω μιγμάτων. Για κάθε θερμοδυναμικό μοντέλο αναφέρεται ο αριθμός των πειραματικών σημείων και το μέσο απόλυτο σφάλμα %. Για τα σημεία που δεν συνυπολογίζονται στο σφάλμα η περιεχόμενη τιμή της θερμοκρασίας είναι μικρότερη από αυτή που υπολογίζει το εκάστοτε θερμοδυναμικό μοντέλο. Τέτοια σημεία εμφανίζονται κυρίως σε βαρύτερα πετρελαϊκά μίγματα. Με βάση τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα διακρίνεται ένα σαφές πλεονέκτημα του μοντέλου UMR-PR Fit[s=4/3], τόσο έναντι των υπόλοιπων δύο όσο και έναντι του UMR-PRU. Πέραν του μειωμένου σφάλματος το συγκεκριμένο μοντέλο παρουσιάζει βελτιωμένη ικανότητα πρόρρησης ισορροπίας φάσης όπως φαίνεται από τον αριθμό των πειραματικών σημείων. Συγκρίνοντας το μοντέλο UMR-PR Fit[s=2] με το UMR-PRU συμπεραίνουμε ότι πρόκειται για ένα αξιόπιστο μοντέλο. Αντίθετα το μοντέλο UMR-PR fit [s=1] συνεχίζει να εμφανίζει αδυναμία πρόρρησης σε περισσότερα σημεία έναντι των άλλων.

Παρακάτω παρατίθενται μερικά χαρακτηριστικά P-T διαγράμματα φάσης για τα συγκεκριμένα μίγματα, το σύνολο των διαγραμμάτων φάσης παρατίθενται στο Παράρτημα Ε.

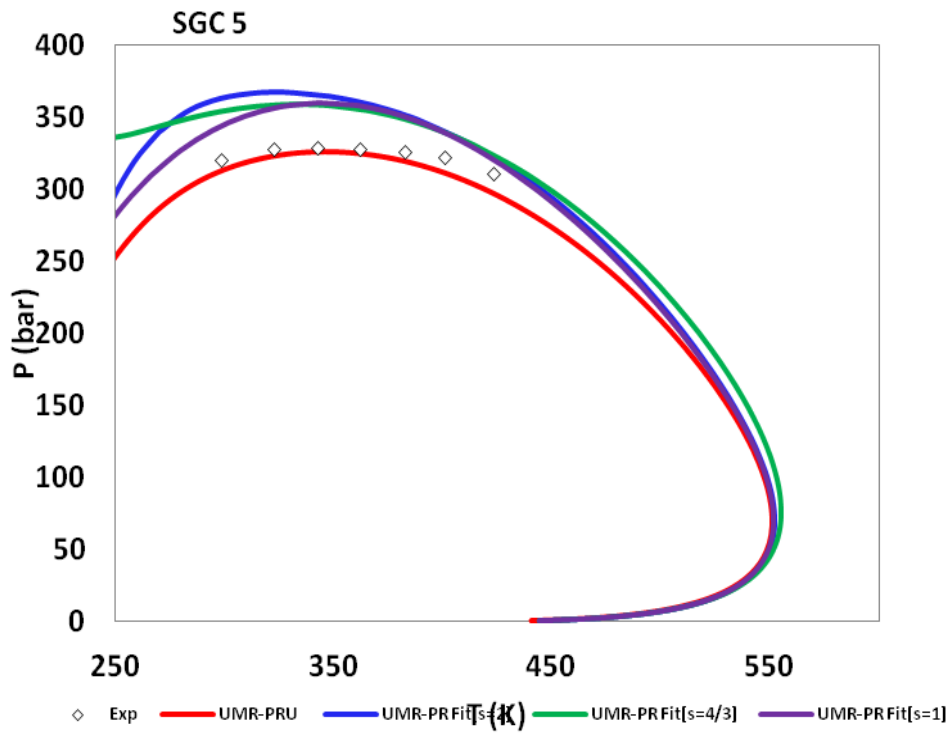
System	Exp Points	Experimental		UMR-PRU		UMR-PR Fit[s=2]		UMR-PR Fit[s=4/3]		UMR-PR Fit[s=2]	
		Trange (K)	P range(bar)	NP	ADDP%	NP	ADDP%	NP	ADDP%	NP	ADDP%
SGC1	8	246.5-413.15	246.5-290.8	8	4.2	8	4.4	8	2.8	8	3
SGC2	12	294.25-410.45	117.4-177.3	12	13.1	12	10.5	12	10.7	12	10.8
SGC3	7	305.65-419.55	207.2-244.1	7	3.7	7	2.9	7	2.8	7	2.9
SGC4	12	343.15-425.45	375-424	12	2.4	12	4	12	2.1	12	5
SGC5	7	298.55-423.15	311-329	7	2.4	7	9	7	7.8	7	7.1
SGC6	7	334.55-426.05	421-435	7	10.4	7	7.6	7	3	7	2.3
SGC7	10	335.55-423.15	490-536	10	13.1	10	6	10	0.8	10	1.9
SGC8	2	278.15-303.15	293.6-308.1	2	11.4	2	15.5	2	13	2	11.4
SGC9	4	313.15-383.15	312.5-319.8	4	6.7	4	11.5	4	8.3	4	10.2
SGC10	30	287.8-465.45	14.09-216.2	24	17.9	30	15	30	14.7	26	16.6
SGC11	13	283.08-448.1	143-231	13	12.9	13	10.9	13	10.2	13	10.7
SGC12	11	283.1-473.15	204-309	11	10.6	11	10.2	10	8.7	11	10.6
SGC13	10	298.08-463.17	287-321	10	3.7	6	6.5	10	2.4	10	1.9
SGC14	10	298.13-473.12	318-448	10	8.2	10	7.4	10	8.2	6	9.3
SGC15	4	311.95-422.15	137-161	4	1.6	4	4.9	4	1	4	4.5
<b>Total</b>	<b>157</b>	-	-	<b>141</b>	<b>9.6</b>	<b>143</b>	<b>9.2</b>	<b>146</b>	<b>7.6</b>	<b>139</b>	<b>8.4</b>



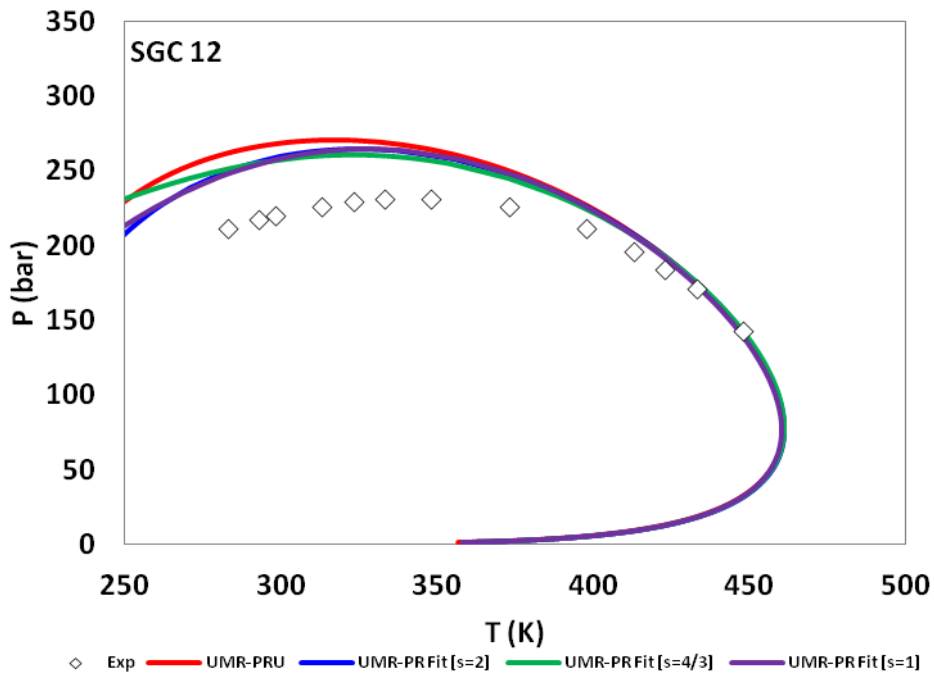
Διάγραμμα 38. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 39 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC3 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 40. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 41 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC12 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του UMR-PR Fit στην κοντά στο cricondebar. Για τα συγκεκριμένα συστήματα η υπερεκτίμηση της πίεσης δείχνει να είναι ανεξάρτητη της τιμής του συντελεστή  $s$ , αλλά φαίνεται να εξαρτάται από τη σύσταση του μίγματος. Για μίγματα υδρογονανθράκων με υψηλή συγκέντρωση σε μεθάνιο και χαμηλότερη σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες το σύνολο των UMR-PR Fit υπερεκτιμά την υπολογιζόμενη πίεση όσο πλησιάζουμε το cricondebar. Την ίδια ποιοτική συμπεριφορά εμφανίζει και θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU με εξαίρεση το σύστημα SGC5, όπως φαίνεται στο διάγραμμα 43. Αντιθέτως σε μίγματα όπου η συγκέντρωση του μεθανίου είναι κάτω του 80% και αυξάνεται η συγκέντρωση βαρύτερων υδρογονανθράκων (nC10, nC12 κτλ.) το μοντέλο UMR-PR Fit παρουσιάζει ικανοποιητική πρόρρηση ιδιαίτερα χρησιμοποιώντας την τιμή  $[s=4/3]$ .

Συμπερασματικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι το μοντέλο UMR-PR Fit $[s=2]$  και UMR-PR Fit  $[s=4/3]$  συνεχίζουν να υπερεκτιμούν την υπολογιζόμενη πίεση ωστόσο στα συγκεκριμένα μίγματα αυτή η συμπεριφορά δεν οδηγεί πάντα σε βελτίωση των αποτελεσμάτων.

#### **6.2.3.2. VPL %**

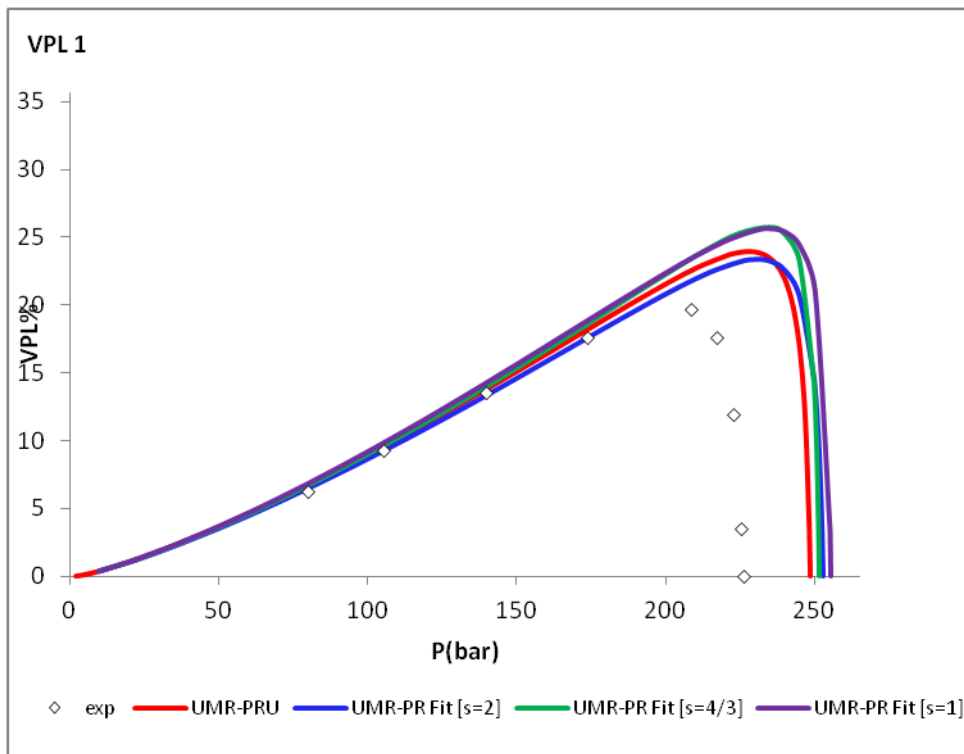
Το συγκεκριμένο σφάλμα εξετάζεται μόνο για τα πειραματικά σημεία έως και το upper pressure VPL καθώς στη συνέχεια εισερχόμαστε στην περιοχή της παλινδρομικής παλινδρόμησης συγκεκριμένων συστημάτων. όπου όπως θα δούμε παρακάτω τα θερμοδυναμικά μοντέλα αστοχούν πλήρως. Στη συνέχεια παρατίθενται μερικά χαρακτηριστικά διαγράμματα VPL για τα οποία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί, καθώς και ο πίνακας με την σύσταση των συστημάτων που εξετάστηκαν. Τέλος παρατίθεται ο πίνακας με το μέσο σφάλμα ADVL ανά θερμοδυναμικό μοντέλο. Το σύνολο των παραπάνω διαγραμμάτων παρατίθεται στο παράρτημα Z.



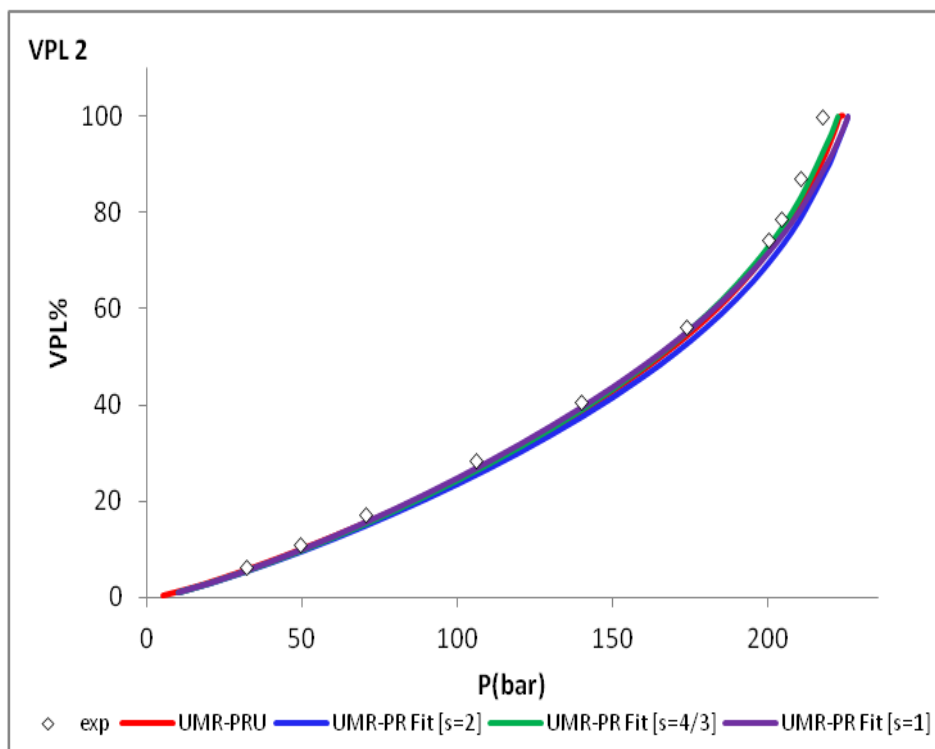
Πίνακας 10 Σύσταση συστημάτων VPL

VPL	VPL1	VPL2	VPL3	VPL4	VPL5	VPL6	VPL7	VPL8	VPL9
Source	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994
CO2	-	-	-	-	-	-	-	0.0021	0.0017
N2	-	-	-	-	-	-	-	0.0049	0.1504
CH4	0.7635	0.6338	0.8511	0.8069	0.8159	0.8252	0.8097	0.8134	0.6438
C2H6	0.0568	0.0470	0.0691	0.0602	0.0595	0.0545	0.0566	0.0601	0.0415
C3	0.0295	0.0235	0.0311	0.0304	0.0298	0.0292	0.0306	0.0300	0.0301
nC4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC5	0.0529	0.1050	0.0169	0.0356	0.0339	0.0204	0.0457	0.0410	0.0305
nC7	0.0373	0.0742	0.0130	0.0265	0.0249	0.0136	0.0330	0.0278	0.0206
nC8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
TOL	0.0304	0.0577	0.0094	0.0202	0.0187	0.0463	-	-	0.0656
nC10	0.0296	0.0588	0.0094	0.0202	0.0173	0.0108	0.0244	0.0208	0.0159

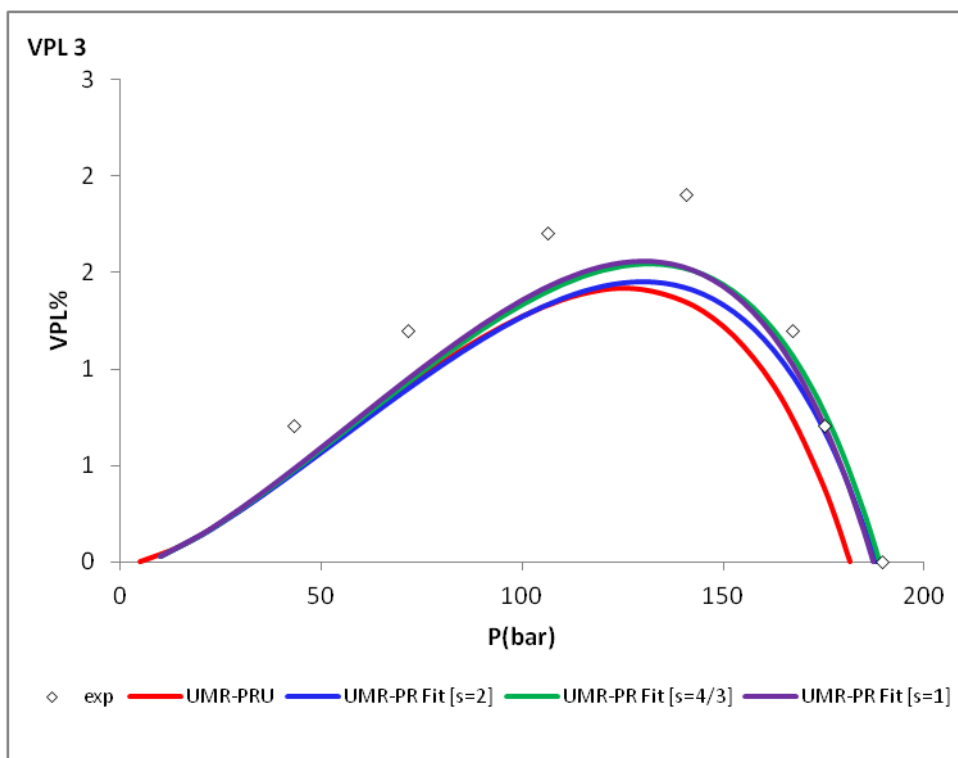
VPL	VPL10	VPL11	VPL12	VPL13	VPL14	VPL15	VPL16	VPL17	VPL18
Source	Yarborough et al, 1994	Yarborough et al, 1994	Gozalpour et al,2003	Gozalpour et al,2003	Gozalpour et al,2003	Gozalpour et al,2003	Gozalpour et al,2003	Gozalpour et al,2003	Ungerer et al, 1995
CO2	0.1506	0.0019	-	-	-	-	-	-	-
N2	0.1274	0.1519	-	-	-	-	-	-	-
CH4	0.5490	0.6388	82.3200	82.3200	0.8205	0.8205	0.8205	0.8205	0.7560
C2H6	0.0359	0.0422	-	-	-	-	-	-	0.1130
C3	0.0258	0.0308	8.7100	8.7100	0.0895	0.0895	0.0895	0.0895	-
nC4	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0490
nC5	0.0256	0.0309	5.0500	5.0500	0.0500	0.0500	0.0500	0.0500	-
nC7	0.0173	0.0213	-	-	-	-	-	-	-
nC8	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0270
TOL	0.0548	0.0664	-	-	-	-	-	-	0.0200
nC10	0.0135	0.0159	1.9800	1.9800	0.0199	0.0199	0.0199	0.0199	-
nC16	-	-	1.9400	1.9400	0.0201	0.0201	0.0201	0.0201	0.0230
nC36	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0120



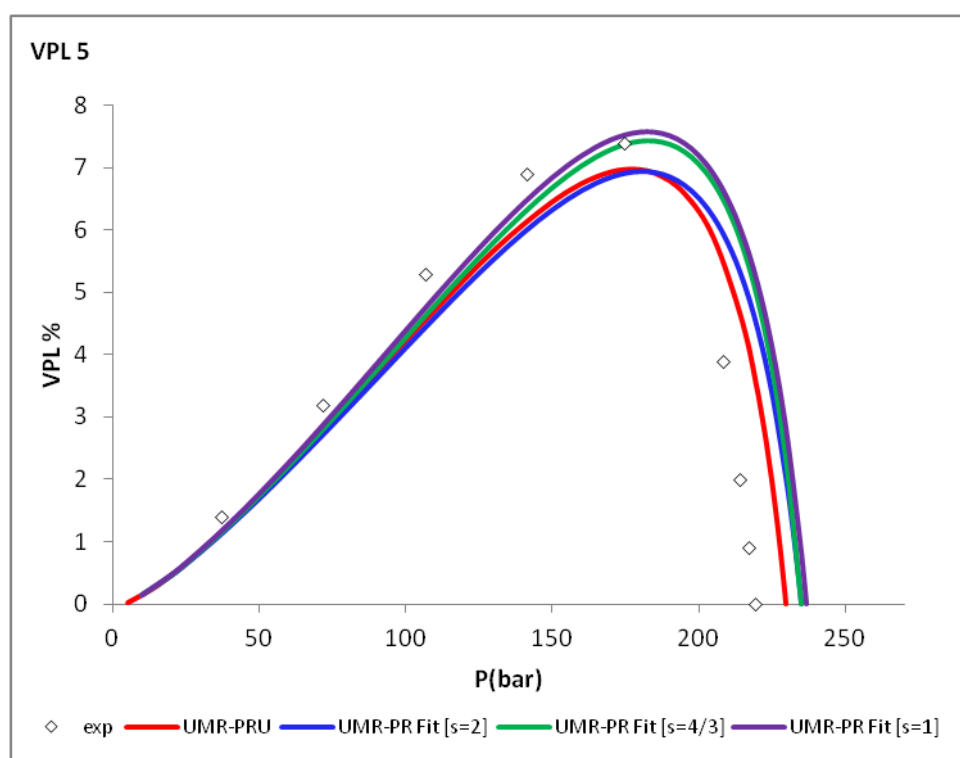
Διάγραμμα 42 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL1 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



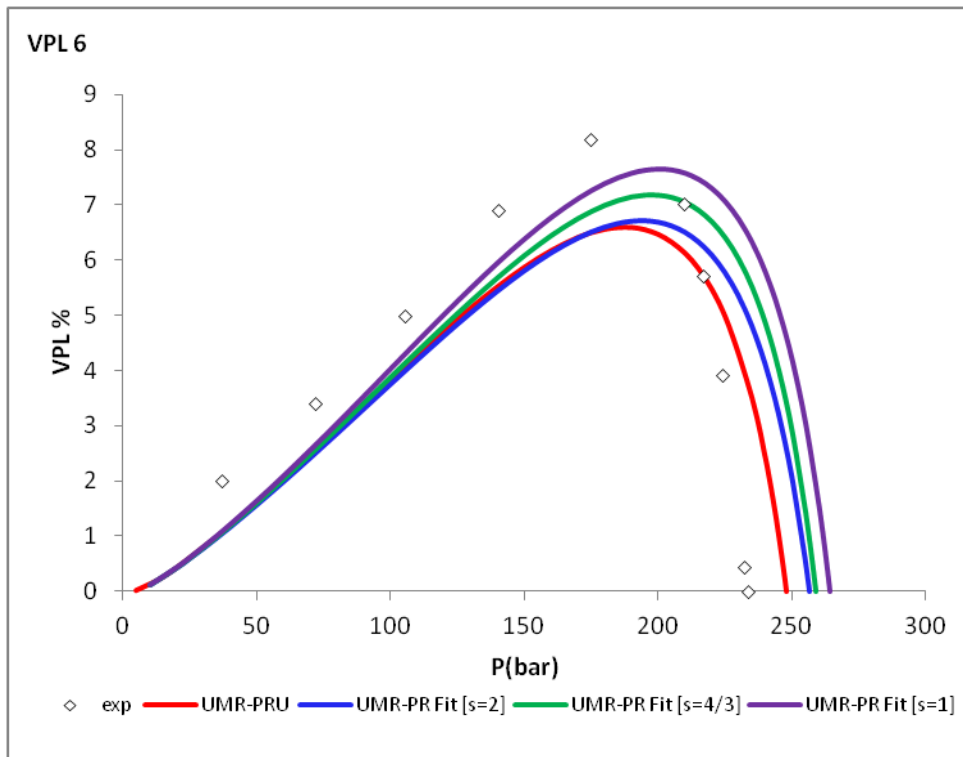
Διάγραμμα 43 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL2 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



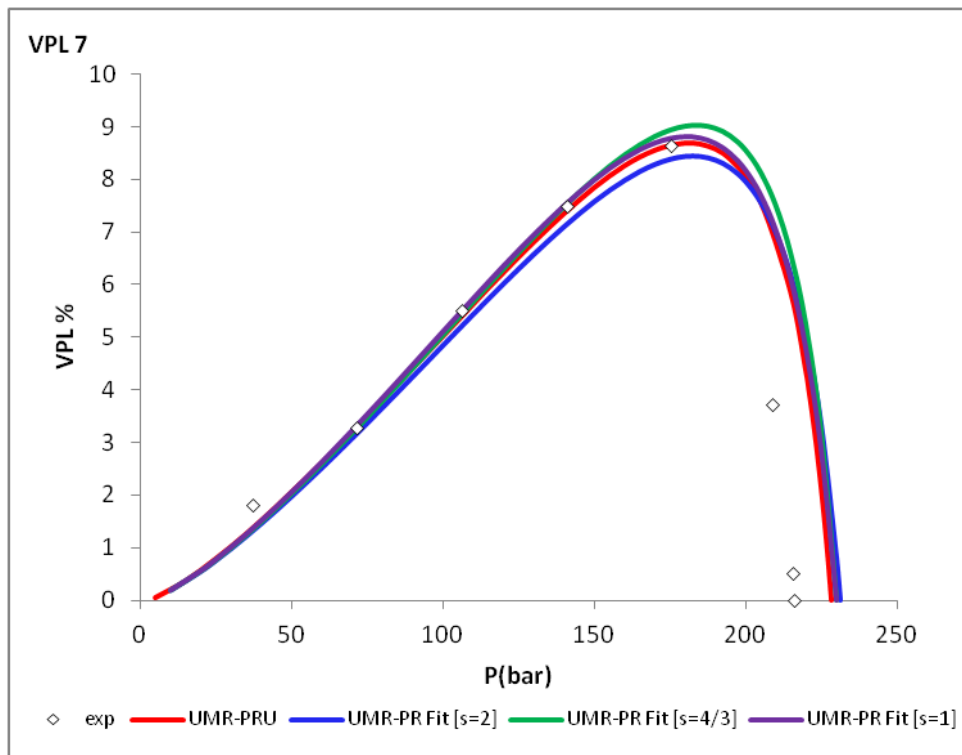
Διάγραμμα 44 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL3 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



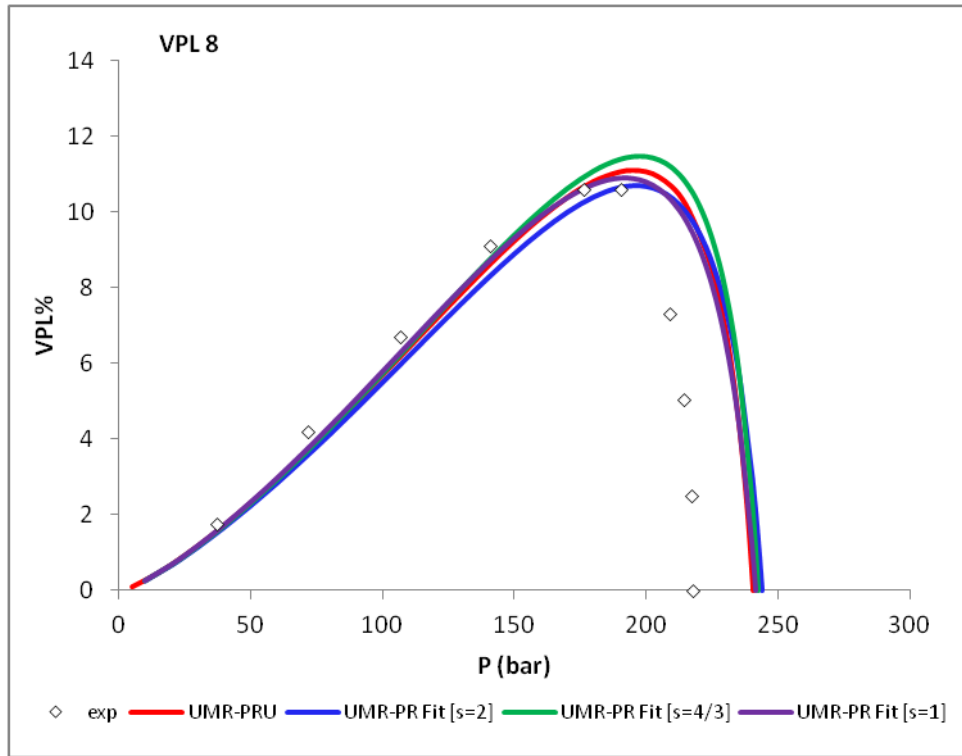
Διάγραμμα 45 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL5 σε θερμοκρασία 366.5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



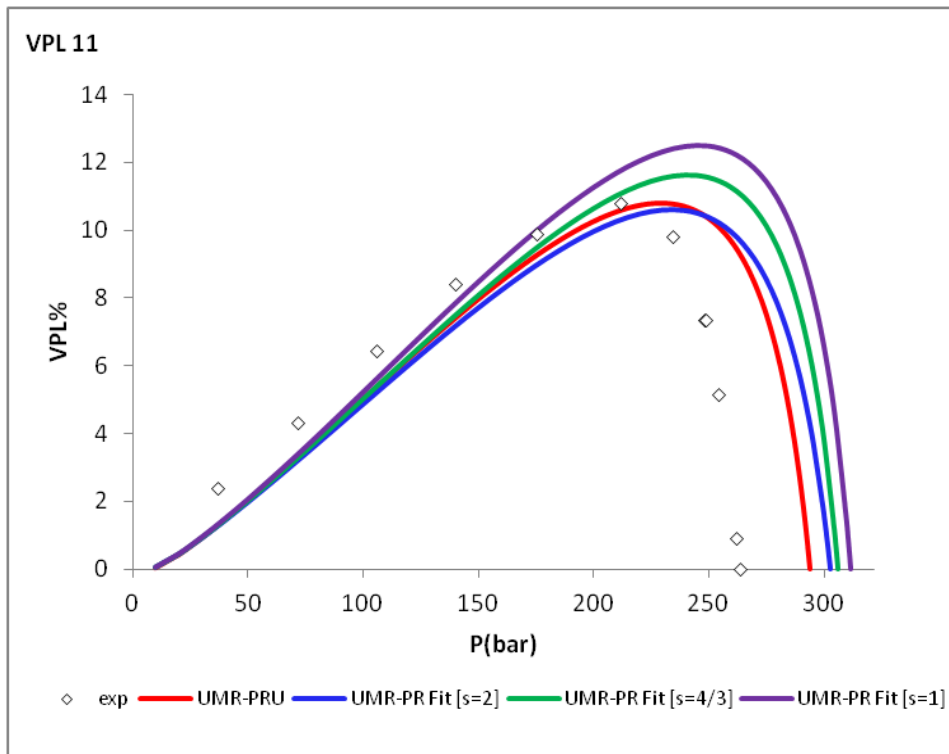
Διάγραμμα 46 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL6 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ .



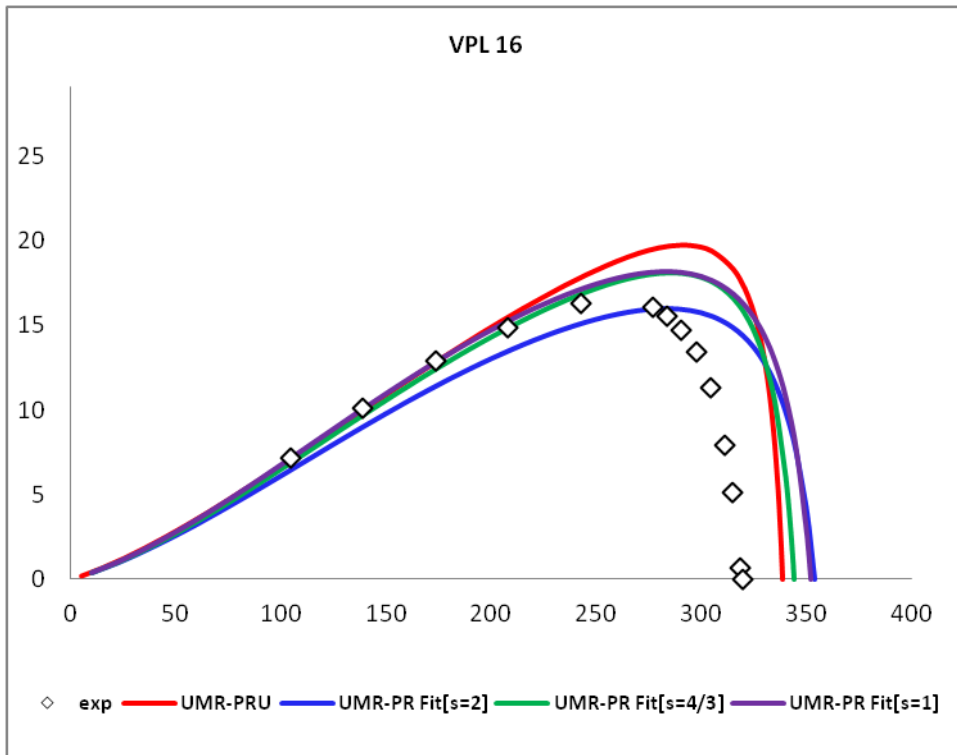
Διάγραμμα 47 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL7 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ .



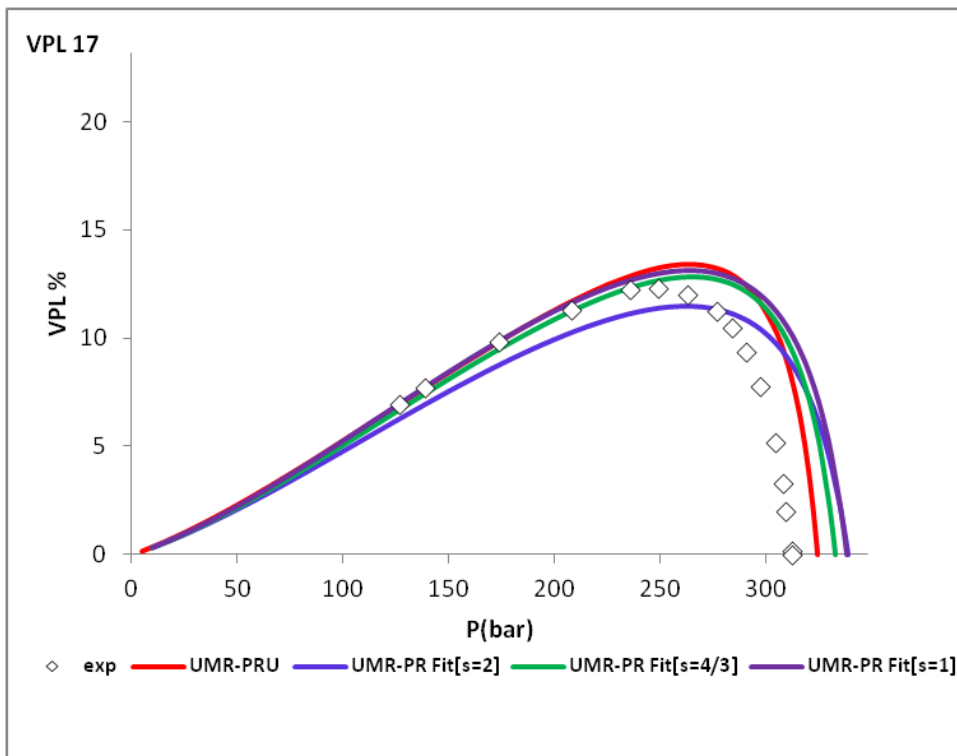
Διάγραμμα 48 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL8 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα 49 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL11 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα 50 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL16 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα 51 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL17 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ .

Τα συγκεκριμένα συστήματα διαφοροποιούνται ως προς την σύσταση και ως προς την θερμοκρασία υπολογισμού. Τα συστήματα VPL1 έως VPL7 προέρχονται από την ίδια βιβλιογραφική πηγή αποτελούνται από παρόμοια συστατικά με διαφορετικές συστάσεις ανά σύστημα. Και τα επτά συστήματα αποτελούνται από αλκάνια με βαρύτερο το δεκάνιο και περιέχουν μικρή ποσότητα τολουολίου. Επίσης στα συγκεκριμένα μίγματα δεν περιέχεται άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Η μελέτη των ανωτέρω μιγμάτων θα μας βοηθήσει να εξάγουμε συμπεράσματα της VPL συμπεριφοράς των μοντέλων συναρτήσει της σύστασης του μίγματος, καθώς η θερμοκρασία υπολογισμού είναι ίδια για όλα τα μίγματα. Για το σύστημα VPL2, όπου έχουμε την χαμηλότερη σύσταση σε μεθάνιο παρατηρούμε ότι ο υπολογισμός των VPL, έγινε σε θερμοκρασία μικρότερη της κρίσιμης του μίγματος καθώς υπάρχει τιμή πίεσης για την οποία υγροποιείται όλο το μίγμα. Για τα υπόλοιπα VPL της συγκεκριμένης κατηγορίας παρατηρούμε ικανοποιητική πρόρρηση με τα μοντέλα UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] για τα βαρύτερα συστήματα, ενώ όταν μειώνεται η σύσταση σε βαρύτερα συστατικά και αυξάνεται η σύσταση του μεθανίου καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει το UMR-PR Fit[s=1]. Τα συστήματα VPL12 έως VPL17 προέρχονται από την ίδια βιβλιογραφική πηγή [Gozalroug et al,2003] και έχουν επίσης παρόμοια σύσταση. Τα συγκεκριμένα συστήματα διαφοροποιούνται ως προς την θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκαν οι υπολογισμοί των VPL. Τα μοντέλα UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] παρουσιάζουν μικρά σφάλματα τα οποία μειώνονται με την άνοδο της θερμοκρασίας. Τα συγκεκριμένα συστήματα είναι κατά βάση βαρύτερα με αποτέλεσμα το UMR-PR Fit[s=1] να αστοχεί πλήρως ανεξαρτήτως θερμοκρασίας που γίνονται οι υπολογισμοί. Ποσοτικά συμπεράσματα για την παραπάνω μελέτη παρουσιάζονται στον πίνακα 11.

Με βάση την παραπάνω ανάλυση συμπεραίνουμε ότι για βαρύτερα συστήματα και υψηλές θερμοκρασίες πέραν της κρίσιμης το μοντέλο UMR-PR Fit[s=4/3] και το UMR -PR Fit[s=2] παρουσιάζουν βελτιωμένα αποτελέσματα σε σύγκριση με το UMR-PRU. Ποσοτικά συμπεράσματα της παραπάνω συμπεριφοράς μπορούμε να διακρίνουμε στον πίνακα 11.



Πίνακας 11 Μέσο % σφάλμα υπολογισμού υγρού όγκου έως για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.

VPL	NP	UMR-PRU	UMR-PR Fit[s=2]	UMR-PR Fit[s=4/3]	UMR-PR Fit[s=1]
		ADVL%	ADVL%	ADVL%	ADVL%
1	5	26.3	5.8	3.7	20.3
2	8	7.0	6.1	8.5	3.2
3	4	7.6	27.3	26.4	7.0
4	4	24.8	10.9	8.1	25.1
5	5	7.6	12.0	12.4	6.1
6	5	10.7	25.8	25.9	12.2
7	5	19.0	5.6	6.1	17.2
8	6	13.5	6.5	6.9	9.9
9	9	10.9	6.5	7.8	2.8
10	8	19.7	8.9	8.5	11.3
11	6	15.3	18.0	18.4	14.4
14	6	48.1	8.6	4.4	23.8
15	6	41.3	6.5	3.4	24.4
16	5	32.2	3.3	2.4	22.0
17	6	33.9	2.8	1.7	26.5
<b>Total</b>	<b>96</b>	<b>20.8</b>	<b>9.7</b>	<b>9.2</b>	<b>14.2</b>

## 7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία αναπτύχθηκε το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PR Fit. Το οποίο ανήκει στην κατηγορία των μοντέλων EoS-G<sup>E</sup>. Συγκεκριμένα κάνει χρήση της καταστατικής εξίσωσης Peng-Robinson Fit, και των κανόνων ανάμιξης UMR. Η ανάπτυξη του μοντέλου ακολούθησε τρία στάδια: μελέτη καθαρών συστατικών, προσδιορισμός παραμέτρων αλληλεπίδρασης χαρακτηριστικών ομάδων και περιγραφή διφασικής ισορροπίας δυαδικών μιγμάτων και τέλος εφαρμογή του θερμοδυναμικού μοντέλου σε πολυσυστατικά μίγματα. Καθ' όλη την διάρκεια της ανάπτυξης του μοντέλου πραγματοποιήθηκε σύγκριση του υπό ανάπτυξη μοντέλου με το αντίστοιχο μοντέλο UMR-PRU, το οποίο αναπτύχθηκε στο ΕΘΦΜ.

Η μελέτη των καθαρών συστατικών βασίστηκε στην ικανότητα πρόρρησης τάσης ατμών και όγκων κορεσμένου υγρού της καταστατικής εξίσωσης PR Fit σε σύγκριση με την κλασσική PR. Για τα καθαρά συστατικά η μεθοδολογία της προσαρμογής των τριών παραμέτρων ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$ ) βελτίωσε την ακρίβεια των υπολογισμών σε σύγκριση κλασσική PR. Η βελτίωση αφορά τόσο την πρόρρηση τάσης ατμών όσο και τον όγκο κορεσμένου υγρού. Η του όγκου κορεσμένου υγρού παρουσιάζει μειονεκτήματα με τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις τριών παραμέτρων καθώς ο απωστικός όρος  $b$  δεν αποτελεί συνάρτηση της θερμοκρασίας όπως ο ελκτικός  $a$ . Η διαδικασία της προσαρμογής των παραμέτρων, βελτίωσε κατά πολύ τον υπολογισμό του ογκομετρικού όρου  $b$  των καθαρών συστατικών με αποτελέσματα να βελτιωθεί σημαντικά το σφάλμα υπολογισμού του υγρού όγκου με την καταστατική εξίσωση PR Fit.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε υπολογισμός των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης για το σύνολο αλληλεπιδράσεων που συναντώνται στα μίγματα για τα οποία προορίζεται το μοντέλο. Των αποτελεσμάτων των υπό ανάπτυξη μοντέλων με το αντίστοιχο UMR-PRU οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι ενεργειακές παράμετροι που υπολογίστηκαν περιγράφουν ικανοποιητικά τις αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις χαρακτηριστικές ομάδες που εντοπίζονται στα μίγματα που μελετήθηκαν

Τέλος, πραγματοποιήθηκε μελέτη της ισορροπίας φάσης πολυσυστατικών μιγμάτων που είτε προσομοιάζουν την σύσταση πετρελαϊκών ρευστών (φυσικό αέριο, αέριοι ταμειυτήρες), είτε είναι πραγματικά μίγματα τέτοιων ρευστών. Η μελέτη της συμπεριφορά όσον αφορά τα μίγματα φυσικού αερίου, συνθετικά και πραγματικά, βασίστηκε στη ικανότητα πρόρρησης θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση. Για τα μίγματα αέριων ταμειυτήρων οι P-T υπολογισμοί που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν στον υπολογισμό της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία. Πραγματοποιήθηκαν επίσης υπολογισμοί VPL για την μελέτη της αποτελεσματικότητας των μοντέλων που αναπτύχθηκαν ως πηρός τον προσδιορισμό του κλάσματος που υγροποιείται κατά την πτώση πίεσης σε αέριους ταμειυτήρες.

Οι υπολογισμοί ισορροπίας για τα μίγματα συνθετικών φυσικών αερίων παρουσίασαν παρόμοια σφάλματα τόσο συγκρίνοντας τα αναπτυχθέντα μοντέλα UMR-PR Fit μεταξύ τους όσο και με το αντίστοιχο μοντέλο UMR-PRU. Σε γενική εικόνα τα μοντέλα UMR-PR Fit[s=2] και UMR-PR Fit[s=4/3] υπερτερούν του UMR-PR Fit[s=1] τόσο ως προς την ακρίβεια των υπολογισμών όσο και προς τον αριθμό των πειραματικών σημείων για τα οποία τα μοντέλα προβλέπουν ισορροπία φάσης. Συγκεκριμένα η υπερεκτίμηση της

πίεσης που παρουσιάζουν τα μοντέλα UMR-PR Fit [s=2] και [s=4/3], οδηγεί σε βελτίωση των αποτελεσμάτων στην περιοχή της ύψιστης πίεσης διφασικής ισορροπίας (cricondenbar), όπου το αντίστοιχο μοντέλο UMR-PRU υποεκτιμά τα πειραματικά σημεία. Αντίθετα η συγκεκριμένη συμπεριφορά οδηγεί σε μεγαλύτερα σφάλματα στην περιοχή της ύψιστης θερμοκρασίας διφασικής ισορροπίας (cricondentherm). Η παραπάνω συμπεριφορά γίνεται εντονότερη στα πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου RNGs.

Όσον αφορά την περιγραφή και πρόρρηση της ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού σε συνθετικά μίγματα αέριων ταμιευτήρων τα μοντέλα με τιμές [s=2] και [s=4/3] υπερτερούν και πάλι του UMR-PR Fit[s=1]. Ιδιαίτερη είναι η βελτίωση έναντι του μοντέλου UMR-PRU. Για τα συγκεκριμένα μίγματα τα περισσότερα πειραματικά σημεία βρίσκονται στην περιοχή του σημείου cricondebar. Το γεγονός αυτό καθιστά το μοντέλο UMR-PR Fit[s=2] και [s=4/3] κατάλληλο για εφαρμογές των οποίων η συγκεκριμένη ιδιότητα αποτελεί σχεδιαστικό παράγοντα όπως η εξόρυξη του φυσικού αερίου.

Τέλος μελετήθηκε η ικανότητα υπολογισμού υγρού κλάσματος (VPL) αέριων ταμιευτήρων. Η μελέτη της παραπάνω συμπεριφοράς παρουσιάζει βελτίωση σε σύγκριση με το αντίστοιχο μοντέλο UMR-PRU, ωστόσο η συγκεκριμένη βελτίωση δεν καθιστά το μοντέλο UMR-PR Fit αξιόπιστο για τον υπολογισμό της συγκεκριμένης ιδιότητας.

Συμπερασματικά θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ότι τα μοντέλα UMR-PR Fit [s=2] δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την περιγραφή ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού για μίγματα φυσικού αερίου. Η μελέτη των πολυσυστατικών μιγμάτων με τα μοντέλα UMR-PR Fit μας οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η τιμή του συντελεστή s δεν χρήζει αλλαγής.

## 8. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Με βάση την ανωτέρω μελέτη γίνεται αντιληπτό ότι το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PR Fit[s=2] αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο πρόρρησης θερμοδυναμικών ιδιοτήτων πετρελαϊκών ρευστών όπως το φυσικό αέριο και τα αέρια ταμειυτήρια. Συνεπώς κρίνεται αναγκαία η διερεύνηση των δυνατοτήτων βελτίωσης που παρουσιάζει.

Μέσα από την συγκεκριμένα διπλωματική εργασία προτείνεται η χρήση του συντελεστή [s=4/3] για υπολογισμούς ισορροπίας σε μίγματα αέριων ταμειυτήρων (gas condensates) για την βελτίωση της περιγραφής τόσο της P-T όσο και της VPL συμπεριφοράς τους.

Ωστόσο θα πρέπει να διεξαχθεί ανάπτυξη παραμέτρων για την γενίκευση του θερμοδυναμικού μοντέλου που αναπτύχθηκε, σε μεγαλύτερη κατηγορία πετρελαϊκών ρευστών. Συγκεκριμένα πρέπει να αναπτυχθεί ώστε να μπορεί να περιγράψει αλληλεπιδράσεις σε μίγματα που περιέχουν ουσίες όπως το H<sub>2</sub>S, το νερό που περιέχονται φυσικά στα συγκεκριμένα μίγματα, αλλά και ουσίες όπως οι αλκοόλες και οι γλυκούλες που προστίθενται κατά την βιομηχανική επεξεργασία του φυσικού αερίου. Επίσης σημαντική είναι η ικανότητα περιγραφής της κατανομής του υδραργύρου στο φυσικό αέριο, ο οποίος λόγω της τοξικότητας του είναι ιδιαίτερα επικίνδυνος για την συγκεκριμένη βιομηχανία.

Επιπλέον σημαντικό περιορισμό την αποτελεσματική εφαρμογή του μοντέλου αποτελεί η έλλειψη πειραματικών δεδομένων για συστήματα μεγάλης ασυμμετρίας, όπως μίγματα με υδρογονάνθρακες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας. Παρότι η UNIFAC μπορεί να περιγράψει σε ικανοποιητικό βαθμό την συμπεριφορά των μιγμάτων υδρογονανθράκων με κατάλληλες δυαδικές ενεργειακές παραμέτρους, απαιτεί την πραγματοποίηση συσχετίσεων με βάση πειραματικά δεδομένα, κάτι που δημιουργεί πρόβλημα στην προεκβολή σε βαρύτερα συστήματα. Μία πιθανή λύση στο πρόβλημα αποτελεί η απόπειρα υπολογισμού των ενεργειακών παραμέτρων αλληλεπίδρασης, με εφαρμογή μεθόδων υπολογιστικής χημείας.



## 9. ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

### ΣΥΜΒΟΛΑ

$a$ : θερμοκρασιακά εξαρτημένη παράμετρος του ελκτικού όρου της κυβικής καταστατικής εξίσωσης  
 $a_{ct}$ : ελκτική παράμετρος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης  
 $b$ : απωστική παράμετρος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης  
 $f$ : τάση διαφυγής καθαρού συστατικού  
 $G^E$ : περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs  
 $P$ : απόλυτη πίεση  
 $P_C$ : κρίσιμη πίεση  
 $P_r$ : ανηγμένη πίεση ως προς κρίσιμη πίεση  
 $R$ : παγκόσμια σταθερά των αερίων  
 $T$ : απόλυτη θερμοκρασία  
 $T_C$ : κρίσιμη θερμοκρασία  
 $T_r$ : ανηγμένη θερμοκρασία ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία  
 $V$ : γραμμομοριακός όγκος  
 $x$ : γραμμομοριακό κλάσμα υγρής φάσης  
 $y$ : γραμμομοριακό κλάσμα αέριας φάσης  
 $z$ : συντελεστής συμπιεστότητας καθαρού συστατικού  
 $z_c$ : κρίσιμος συντελεστής συμπιεστότητας καθαρού συστατικού  
 $\phi$ : συντελεστής τάσης διαφυγής αέριας φάσης καθαρού συστατικού  
 $\omega$ : ακκεντρικός παράγοντας

### ΔΕΙΚΤΕΣ- ΕΚΘΕΤΕΣ

calc: υπολογισμένη τιμή  
exp: πειραματική τιμή  
 $i, j$ : συστατικό σε μίγμα  
 $l$ : υγρή φάση  
 $m, n$ : χαρακτηριστικής ομάδος σε ένα συστατικό  
 $i, j$ : δείκτης συστατικού σε μίγμα  
 $v$ : αέρια φάση

### ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

AADP: απόλυτο μέσο σφάλμα πίεσης  
AADT: απόλυτο μέσο σφάλμα θερμοκρασίας  
AADVI: απόλυτο μέσο σφάλμα όγκου  
cricoP: πίεση στο σημείο Cricondenbar  
cricoT: θερμοκρασία στο σημείο Cricondentherm  
EoS: καταστατική εξίσωση (Equation of State)  
EoS- $G^E$ : καταστατική εξίσωση σε συνδυασμό με ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας για τους κανόνες ανάμειξης  
NP: αριθμός πειραματικών σημείων  
NP-P: αριθμός πειραματικών σημείων πίεσης

NP-γ: αριθμός πειραματικών σημείων γραμμομοριακής σύστασης αέριας φάσης  
PR: η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson  
PR-Fit: η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson για την οποία έχουν υποστεί προσαρμογή οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας των καθαρών συστατικών.  
RG: πραγματικά φυσικά αέρια  
SNG: συνθετικά φυσικά αέρια  
SGC: συνθετικά gas condensates  
VPL: ποσοστό υγρού όγκου ως προς τον συνολικό όγκο μίγματος (Volume Percent Liquid)  
UMR: ο κανόνας ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rule) UMR-NEW: η καταστατική εξίσωση PR με την έκφραση του ελκτικού όρου Mathias-Coreman, σε συνδυασμό με τον κανόνα ανάμειξης UMR  
UMR-PRU: η κλασική καταστατική εξίσωση PR, σε συνδυασμό με τον κανόνα ανάμειξης UMR  
UMR-PR Fit η καταστατική εξίσωση PR Fit, σε συνδυασμό με τον κανόνα ανάμειξης UMR  
ΔΡ: απόλυτη διαφορά πειραματικής και υπολογισμένης πίεσης  
ΔΤ: απόλυτη διαφορά πειραματικής και υπολογισμένης θερμοκρασίας  
Δγ: απόλυτη διαφορά πειραματικής και υπολογισμένης σύστασης αέριας φάσης

## 10. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Τυπικό διάγραμμα φάσης φυσικού αερίου, [K.S. Pedersen and P. L. Christensen, 2006].....	18
Εικόνα 2. Παλινδρομική συμπύκνωση σε μίγματα υδρογονανθράκων [ Rojey, 1997]. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>



## 11. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Μέσο σφάλμα ADP% και ADV% ανά ένωση για τις καταστατικές εξισώσεις PR και PR-Fit. ....	32
Πίνακας 2 Μέσο σφάλμα υπολογισμού πίεσης ισορροπίας (ADP%) και σφάλμα ποσοστού ατμώδους φάσης ( $\Delta\gamma*100$ ) για δυαδικά μίγματα αερίων - αλκανίων με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	40
Πίνακας 3 Μέσο σφάλμα υπολογισμού πίεσης ισορροπίας (ADP%) και σφάλμα ποσοστού ατμώδους φάσης ( $\Delta\gamma*100$ ) για δυαδικά μίγματα αερίων – αρωματικών υδρογονανθράκων με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	51
Πίνακας 4 Μέσο σφάλμα υπολογισμού πίεσης ισορροπίας (ADP%) και σφάλμα ποσοστού ατμώδους φάσης ( $\Delta\gamma*100$ ) για δυαδικά μίγματα αερίων – κυκλοαλκανίων με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	56
Πίνακας 5 Σύσταση μιγμάτων συνθετικών φυσικών αερίων SNGs .....	61
Πίνακας 6 Μέσο σφάλμα πρόρρησης θερμοκρασίας για τα συστήματα SNGs, με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-New, UMR-MCPRU και UMR-PR Fit ανα τιμή του συντελεστή s. ....	64
Πίνακας 7 Πίνακας σύστασης μιγμάτων RNGs.....	69
Πίνακας 8 Μέσο σφάλμα πρόρρησης θερμοκρασίας για τα συστήματα RNGs, με τα μοντέλα UMR-PRU, UMR-New, UMR-MCPRU και UMR-PR Fit ανα τιμή του συντελεστή s. ....	70
Πίνακας 9 Σύσταση μιγμάτων συνθετικών αέριων ταμιευτηρίων SGCs .....	76
Πίνακας 10 Σύσταση συστημάτων VPL.....	81

## 12. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1 Σφάλμα πρόρρησης τάσης ατμών ανα καταστατική εξίσωση συναρτήση αριθμού ατόμων άνθρακα της ένωσης.....	37
Διάγραμμα 2 Σφάλμα πρόρρησης υγρού όγκου ανα καταστατική εξίσωση συναρτήση αριθμού ατόμων άνθρακα της ένωσης.....	37
Διάγραμμα 3. Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 277.59 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό προπάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	41
Διάγραμμα 4. Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 305.37 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό πεντάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	42
Διάγραμμα 5 Διάγραμμα P-x-y σε θερμοκρασία 444.26 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό επτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	42
Διάγραμμα 6 Διάγραμμα P-x σε θερμοκρασία 323.2 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό δωδεκάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	43
Διάγραμμα 7 Διάγραμμα P-x σε θερμοκρασία 303.15 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό δεκαεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	43
Διάγραμμα 8 Διάγραμμα P-x σε θερμοκρασία 313.15 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό δεκαεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	44
Διάγραμμα 9 Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 462.45 K για το σύστημα μεθάνιο-κανονικό δεκαεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	44
Διάγραμμα 10 Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 283.15 K για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό προπάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	45
Διάγραμμα 11 . Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 366.48 K για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό επτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	46
Διάγραμμα 12 Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 410.93 K για το σύστημα αιθάνιο-κανονικό δεκάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	46
Διάγραμμα 13 Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 290.0 K για το σύστημα άζωτο-κανονικό προπάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	48
Διάγραμμα 14 Διάγραμμα P-x–y σε θερμοκρασία 344.3 K για το σύστημα άζωτο-κανονικό δεκανιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	48
Διάγραμμα 15 . Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 373,2 K για το σύστημα άζωτο-κανονικό εικοσάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	49
Διάγραμμα 16 Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 250.0 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-κανονικό βουτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	50
Διάγραμμα 17 Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 311.09 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-κανονικό βουτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	50
Διάγραμμα 18 Διάγραμμα P-x –y σε θερμοκρασία 311.09 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-κανονικό βουτάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	50
Διάγραμμα 19 Διάγραμμα P-x–y σε θερμοκρασία 315.15 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-κανονικό δεκαννάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	51
Διάγραμμα 20 Διάγραμμα P-x–y σε θερμοκρασία 421,05 K για το σύστημα μεθάνιο-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.....	52

Διάγραμμα 21 Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 338,71 K για το σύστημα μεθάνιο-τολουόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	53
Διάγραμμα 22 Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 413,15 K για το σύστημα αιθάνιο-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	54
Διάγραμμα 23 Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 402.8 K για το σύστημα αιθάνιο-μεσιτυλένιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	54
Διάγραμμα 24 Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 410,9 K για το σύστημα άζωτο-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	55
Διάγραμμα 25 Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 313,15 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	56
Διάγραμμα 26 Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 338.15 K για το σύστημα διοξείδιο του άνθρακα/αιθυλο-βενζόλιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Διάγραμμα 27 Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 444,26 K για το σύστημα μεθάνιο-κυκλοεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	57
Διάγραμμα 28 Διάγραμμα P-x-γ σε θερμοκρασία 433,15 K για το σύστημα αιθάνιο-κυκλοεξάνιο για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s. ....	58
Διάγραμμα 29 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	66
Διάγραμμα 30 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	66
Διάγραμμα 31 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 16 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	67
Διάγραμμα 32. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 17 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	67
Διάγραμμα 33 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	71
Διάγραμμα 34 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος NG 2 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	71
Διάγραμμα 35 . Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 3 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	72
Διάγραμμα 36. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος NG 4 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	72
Διάγραμμα 37. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος NG 5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	73
Διάγραμμα 38. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος NG 4 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	73
Διάγραμμα 39. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	78
Διάγραμμα 40 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC3 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	78
Διάγραμμα 41. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s. ....	79

Διάγραμμα 42 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC12 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.....	79
Διάγραμμα 43 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL1 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	83
Διάγραμμα 44 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL2 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	83
Διάγραμμα 45 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL3 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	84
Διάγραμμα 46 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL5 σε θερμοκρασία 366.5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	84
Διάγραμμα 47 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL6 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	85
Διάγραμμα 48 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL7 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	85
Διάγραμμα 49 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL8 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	86
Διάγραμμα 50 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL11 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	86
Διάγραμμα 51 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL16 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	87
Διάγραμμα 52 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL17 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.....	87

### 13. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Abrams, D. S., Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, σσ. 116-128.
2. Ahlers, J., Gmehling, J. (2002). Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 2. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Assymmetric Systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 3489-3498.
3. Ahlers, J., Yamaguchi, T., Gmehling, J. (2004). Development of a Universal Group Contribution Equation of State. 5. Prediction of the Solubility of High-Boiling Compounds in Supercritical Gases with the Group Contribution Equation of State Volume-Translated Peng-Robinson. *Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 6569-6576.
4. Avila, S., et al., Dew-Point Curves of Natural Gas. Measurement and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. 45(14): p. 5179-5184.
5. Avila, S., et al., Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 1. Dew-Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and Methanol. Measurement and Correlation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002. 41(15): p. 3714-3721.
6. Avila, S., et al., Thermodynamic properties of synthetic natural gases: Part 4. Dew point curves of synthetic natural gases and their mixtures with water: measurement and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 2002. 202(2): p. 399-412.
7. Blanco, S.a.T., et al., Dew points of ternary methane+ethane+butane and quaternary methane+ethane+butane+water mixtures: measurement and correlation. *Fluid Phase Equilibria*, 2000. 171(1-2): p. 233-242.
8. Brown, A.S., et al., Measurement of the Hydrocarbon Dew Point of Real and Synthetic Natural Gas Mixtures by Direct and Indirect Methods. *Energy & Fuels*, 2009. 23(3): p. 1640-1650.
9. Coquelet, C., Chapoy, A., Richon, D. (2004). Development of a New Alpha Function for the Peng-Robinson Equation of State: Comparative Study of Alpha Function Models for Pure Gases (Natural Gas Components) and Water-Gas Systems. *International Journal of Thermophysics*, σσ. 133-158.
10. Da Silva, E.F. (2002). Modelling of activity coefficients using computational chemistry. *DIK 2099*, Faselikevekter.
11. Daubert, T.E., Danner, R.P. (1994). Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals, Data Compilation, in, Hemisphere, New York.
12. Floter, E., de Loos, T. W., de Swaan Arons, J. (1998). Improved Modelling of the Phase Behavior of Asymmetric Hydrocarbon Mixtures with the Peng-Robinson Equation of State Using a Different Temperature Dependency of the Parameter a. *Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 1651-1662.
13. Fredenslund, A., Jones, R. L., Prausnitz, J. M. (1975). Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE Journal*, σ. 1086.
14. Gozalpour, F., et al., Vapour-liquid equilibrium volume and density measurements of a five-component gas condensate at 278.15-383.15 K. *Fluid Phase Equilibria*, 2003. 206(1-2): p. 95-104.
15. Hansen, H. K., Goto, B., & Kuhlmann, B. (1992). *SEP 9212*, Institut for Kemiteknik, Lyngby.
16. Jarne, C., et al., Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 5. Dew Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and with Water and Methanol: Measurement and Correlation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004. 43(1): p. 209-217.
17. Jensen, M.R., et al., Crystallisation of heavy hydrocarbons from three synthetic condensate gases at high pressure. *Fluid Phase Equilibria*, 2003. 208(1-2): p. 247-260.
18. Linstrom, E.P.J., Mallard, W.G. NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved July 19, 2013). in.

19. Louli, V., et al. (2012). "Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures." *Fluid Phase Equilibria* 334(0): 1-9.
20. Magoulas, K., Tassios, D. (1990). "Thermophysical properties of n-Alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones." *Fluid Phase Equilibria*, 1990. 56: p. 119-140.
21. Mathias, P. M., Copeman, T. W. (1983). Extension of the Peng-Robinson Equation-of-State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept. *Fluid Phase Equilibria*, σ. 91.
22. Mørch, Ø., et al., Measurement and modeling of hydrocarbon dew points for five synthetic natural gas mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 2006. 239(2): p. 138-145.
23. Noll, O. (1998). Analyse der Beschreibung thermodynamischer Eigenschaften von Reinstoffen und Mischungen unter Verwendung kubischer Zustandsgleichungen. Ph.D. Thesis, University of Oldenburg, Oldenburg, Germany
24. Pedersen, K.S., Christensen, P.L. (2006). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. CRC Press.
25. Peng, D. Y., Robinson, D. B. (1976). A New Two-Constant Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamental*, σσ. 59-64.
26. Rojey, A., Jaffret, C. (1997). *Natural Gas: Production, Processing, Transport*. Editions Technip, Paris.
27. Shariati, A., et al., Experimental phase behavior study of a five-component model gas condensate. *Fluid Phase Equilibria*, 2014. 362(0): p. 147-150.
28. Skylogianni, E., Novak, N., Louli, V., Pappa, G., Boukouvalas, C., Skouras, S., Solbraa, E., Voutsas, E. (2015). Measurement and prediction of dew points of six natural gases. *Fluid Phase Equilibria*, σσ. 1-8.
29. Soave, G. Equilibrium (1972). Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chemical Engineering Science*, σσ. 1197-1203.
30. Twu, C. H., Bluck, D., Cunningham, J. R. and Coon, J. E. (1991). A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule. *Fluid Phase Equilibria*, σσ. 33-50.
31. Twu, C. H., Coon, J. E., Cunningham, J. R. (1994). A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation. *Fluid Phase Equilibria*, σσ. 49-59.
32. Twu, C. H., Coon, J. E., Cunningham, J. R. (1994b). A generalized vapor pressure equation for heavy hydrocarbons. *Fluid Phase Equilibria*, σσ. 19-31
33. Ungerer, P., et al., High pressure-high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon. *Fluid Phase Equilibria*, 1995. 111(2): p. 287-311.
34. Urlic, L.E., et al., Phase and Interfacial Tension Behavior of Certain Model Gas Condensates: Measurements and Modeling. *Transport in Porous Media*, 2003. 52(2): p. 141-157.
35. Voutsas, E., Magoulas, K., Tassios, D. (2004). Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Assymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State. *Industrial and Engineering Chemistry*, σσ. 6238-6246.
36. Wagner, W., De Reuck, K.M. (1996). Methane, International Thermodynamic Tables of the Fluid State Vol. 13, Blackwell Science, Oxford, UK.
37. Zhou, J., et al., (p, Vm, T) and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2006. 38(11): p. 1489-1494.
38. Μαραβελέας Γ., (2016)
39. Νόβακ, Ν. (2013). *Διπλωματική Εργασία: Ανάπτυξη Μεθόδων Χαρακτηρισμού του Βαρέως C6+ Κλάσματος Μιγμάτων Φυσικού Αερίου*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
40. Τασιός, Δ. Π. (2001). *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Στο παράρτημα Α παρατίθενται το σύνολο των δυαδικών παραμέτρων που χαρακτηρίζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων για τα μοντέλα UMR-PR Fit που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία.

Πίνακας Α-111 Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UMR-PR Fit[s=2].

UMR-PR Fit [s=2]							
m	n	A <sub>mn</sub>	B <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> )	C <sub>mn</sub> (K <sup>-2</sup> )	A <sub>nm</sub>	B <sub>nm</sub> (K <sup>-1</sup> )	C <sub>nm</sub> (K <sup>-2</sup> )
CH4	C2H6	97.95	0.4800	0.00	-70.64	-0.4120	0.00
CH4	CH2	454.59	2.4404	-0.011642	260.55	-1.2189	0.001791
CH4	cCH2	517.64	2.3688	-0.014101	-248.19	-1.2659	0.004237
CH4	ACH	105.58	0.3004	-0.000072	-41.47	-1.0943	0.005098
CH4	ACCH	196.72	-4.1465	0.031770	-118.04	2.5997	-0.017548
CH4	CO2	137.43	-0.9701	0.00	78.25	-0.1509	0.00
CH4	N2	195.33	0.8257	0.00	-118.67	-0.7578	0.00
C2H6	CH2	157.35	-1.1031	0.000052	-142.16	0.3059	0.001857
C2H6	cCH2	167.88	-1.0975	0.000188	-131.73	0.2382	0.003704
C2H6	ACH	212.17	-1.1097	0.006725	-144.46	0.3013	-0.003069
C2H6	ACCH	-169.48	-0.4206	-0.012744	318.69	4.1557	0.014145
C2H6	CO2	-78.01	-2.2569	0.00	305.57	-1.7741	0.00
C2H6	N2	296.67	0.9698	0.00	-153.87	-0.9500	0.00
CO2	CH2	10.09	-1.3875	0.009541	130.74	-0.1575	-0.004295
CO2	cCH2	43.80	-1.2699	0.005642	147.24	0.3548	-0.002286
CO2	ACH	48.82	-0.0208	-0.004326	57.16	-1.1831	0.007855
CO2	ACCH	-106.16	-1.1045	-0.007914	314.78	0.7961	0.072577
CO2	N2	382.77	1.5659	0.00	-136.90	-1.7168	0.00
N2	CH2	49.80	-0.2980	0.001253	23.88	-0.2569	-0.000879
N2	cCH2	15.57	1.2247	-0.003458	-17.67	1.2267	-0.009651
N2	ACH	170.02	0.5890	-0.001121	120.25	-0.8764	-0.003614
N2	ACCH	48.54	-3.5156	0.007070	288.55	1.2908	0.039462

Πίνακας Α-2 Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UMR-PR Fit[s=4/3].

UMR-PR Fit [s=4/3]							
m	n	A <sub>mn</sub>	B <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> )	C <sub>mn</sub> (K <sup>-2</sup> )	A <sub>nm</sub>	B <sub>nm</sub> (K <sup>-1</sup> )	C <sub>nm</sub> (K <sup>-2</sup> )
CH4	C2H6	102.03	0.4761	0.00	-68.81	-0.3799	0.00
CH4	CH2	423.25	1.6554	0.002258	-243.22	-1.1102	-0.000227
CH4	cCH2	420.54	0.2943	-0.010108	-215.87	-1.0877	0.009155
CH4	ACH	99.34	-0.4213	0.006578	-29.13	-0.4263	-0.001534
CH4	ACCH	37.07	-1.6027	-0.003507	-37.43	3.5763	0.000198
CH4	CO2	-73.60	-2.2293	0.00	307.21	1.8675	0.00
CH4	N2	195.32	0.8243	0.00	-118.68	-0.7589	0.00
C2H6	CH2	186.37	0.0296	-0.006535	-152.11	-0.4878	0.006235
C2H6	cCH2	189.18	0.1035	-0.006489	-140.96	-0.4440	0.006494

C2H6	ACH	207.93	-2.1384	0.005663	-140.35	1.2665	-0.003294
C2H6	ACCH	-149.36	-1.3115	-0.000318	349.43	-1.6055	0.005756
C2H6	CO2	135.18	-0.9500	0.00	82.05	-0.1763	0.00
C2H6	N2	303.19	0.9625	0.00	-152.46	-0.9160	0.00
CO2	CH2	112.62	-0.2601	-0.000380	59.56	-1.1658	0.005601
CO2	cCH2	102.82	-0.5119	-0.001519	102.67	-0.6698	0.007168
CO2	ACH	22.52	-0.8471	-0.008040	92.52	-0.4847	0.015085
CO2	ACCH	-148.01	-0.7292	0.003949	534.30	5.0700	0.053451
CO2	N2	374.46	1.5989	0.00	-130.54	-1.7163	0.00
N2	CH2	147.64	-0.5631	0.003671	-28.02	-0.1230	-0.002340
N2	cCH2	63.17	0.9924	0.001258	-31.40	1.0199	-0.010669
N2	ACH	134.92	0.2564	-0.003497	144.88	-0.5933	-0.001020
N2	ACCH	42.44	-3.2002	0.005181	278.08	0.8484	0.044016

Πίνακας A-3 Δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UMR-PR Fit[s=1].

UMR-PR Fit [s=1]							
m	n	A <sub>mn</sub>	B <sub>mn</sub> (K <sup>-1</sup> )	C <sub>mn</sub> (K <sup>-2</sup> )	An <sub>m</sub>	B <sub>nm</sub> (K <sup>-1</sup> )	C <sub>nm</sub> (K <sup>-2</sup> )
CH4	C2H6	111.94	0.3825	0.00	-70.05	-0.2659	0.00
CH4	CH2	237.02	-0.0615	-0.004833	-161.50	-0.2469	0.002394
CH4	cCH2	149.61	0.0351	-0.003547	-93.55	-0.4081	0.004830
CH4	ACH	14.46	-2.3224	0.002398	30.54	2.8232	-0.000306
CH4	ACCH	-208.23	-0.9145	-0.002687	477.25	0.6793	0.053549
CH4	CO2	-76.88	-2.2475	0.00	305.88	1.8015	0.00
CH4	N2	194.00	0.8296	0.00	-119.80	-0.7535	0.00
C2H6	CH2	229.48	-0.9757	-0.001116	-162.82	-0.8430	0.001089
C2H6	cCH2	146.09	0.1296	0.001343	-108.89	-0.4440	0.001167
C2H6	ACH	212.17	-2.1325	0.005671	-136.38	1.2765	-0.003246
C2H6	ACCH	-148.39	-1.3281	-0.000633	360.66	2.6005	0.005019
C2H6	CO2	142.15	-1.0357	0.00	80.53	-0.0763	0.00
C2H6	N2	298.17	0.9683	0.00	-149.13	-0.9323	0.00
CO2	CH2	136.72	0.3400	0.006453	66.01	-1.5901	0.000501
CO2	cCH2	37.48	-0.5799	-0.000620	133.25	-0.3977	0.004617
CO2	ACH	27.62	-0.7682	-0.007034	100.59	-0.3479	0.011483
CO2	ACCH	-128.62	-0.6277	-0.001272	482.38	5.3022	0.003017
CO2	N2	372.32	1.5966	0.00	-130.65	-1.7337	0.00
N2	CH2	-79.45	-0.1625	-0.003411	198.22	-0.3657	0.005181
N2	cCH2	-121.55	-0.0451	-0.007747	199.66	1.3063	0.009028
N2	ACH	77.51	0.9802	0.002755	171.00	-0.5163	-0.007744
N2	ACCH	130.38	-3.1036	0.009299	265.64	4.7368	1.157282



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Στο παράρτημα Β παρουσιάζονται τα αναλυτικά το μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης ισορροπίας (ADP%) και σύστασης ατμώδους φάσης ( $\Delta\gamma^*100$ ) για τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αερίων που μελετήθηκαν και τα αλκάνια μεγαλύτερου μοριακού βάρους.

Πίνακας Β- 1 Μέσο σφάλμα υπολογισμού πίεσης ισορροπίας (ADP%) και σφάλμα ποσοστού ατμώδους φάσης ( $\Delta\gamma^*100$ ) για δυαδικά μίγματα αερίων – αλκανίων μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας με τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU, UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
	ADP%	$\Delta\gamma^*100$	ADP%	$\Delta\gamma^*100$	ADP%	$\Delta\gamma^*100$	ADP%	$\Delta\gamma^*100$
CH4-Alkanes	21.2	4.6	23.6	3.2	26.6	1.7	29.9	3.2
C2H6-Alkanes	9.8	0.10	35.1	0.04	20.4	0.1	20.3	0.04
N2-Alkanes	13.4	-	17.0	-	49.4	-	25.0	-
CO2-Alkanes	11.6	0.01	19.4	0.01	34.8	0.01	16.9	0.01

Πίνακας Β-2 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Μεθανίου-αλκανίων μεγάλου μοριακού βάρους με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$
CH4-nC18	323.00 - 447.70	19.20 - 95.90	24	-	15.3	-	28.8	-	18.1	-	27.1	-
CH4-nC20	323.20 - 573.15	9.500- 106.90	35	10	17.6	3.1	30.3	2.4	23.4	-	27.3	2.6
CH4-nC24	330.00 - 400.00	19.500- 970.96	115	9	19.6	6.1	13.8	5.2	18.0	0.8	17.5	1.3
CH4-nC28	348.20 - 573.25	9.30 - 77.40	34	5	30.5	0.2	51.4	0.1	47.9	0.0	49.3	0.1
CH4-nC30	338.09 - 472.50	16.40 - 1,189.00	130	-	22.6	-	25.0	-	30.2	-	33.8	-
CH4-nC32	343.15 - 343.15	16.06 - 66.37	10	-	27.6	-	53.2	-	43.7	-	61.9	-
CH4-nC36	373.00 - 453.00	59.00- 1,274.00	60	60	19.6	4.9	12.4	3.2	21.5	1.9	31.8	3.9
<b>Total</b>			<b>408</b>	<b>84</b>	<b>21.2</b>	<b>4.6</b>	<b>23.6</b>	<b>3.2</b>	<b>26.0</b>	<b>1.7</b>	<b>29.9</b>	<b>3.2</b>

Πίνακας Β-3 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Αιθανίου-αλκανίων μεγάλου μοριακού βάρους με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
C2H6-nC22	294.95 - 367.90	1.70 - 99.10	119	-	6.0	-	25.9	-	11.6	-	9.8	-
C2H6-nC24	310.00 - 360.00	4.60 - 126.60	30	-	8.2	-	29.1	-	12.9	-	11.3	-
C2H6-nC28	348.20 - 573.25	5.63 - 51.82	36	4	21.0	0.1	46.9	0.04	34.7	0.1	35.4	0.04
C2H6-nC36	373.15 - 573.05	3.68 - 47.60	25	-	14.0	-	69.1	-	51.0	-	59.1	-
<b>Total</b>			<b>210</b>	<b>4</b>	<b>9.8</b>	<b>0.1</b>	<b>35.1</b>	<b>0.04</b>	<b>20.4</b>	<b>0.1</b>	<b>20.3</b>	<b>0.04</b>

Πίνακας Β-4 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Αιθανίου-αλκανίων μεγάλου μοριακού βάρους με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
N2-nC20	323.20 - 423.20	38.300 - 172.300	20	-	10.5	-	14.9	-	25.7	-	18.6	-
N2-nC28	348.20 - 423.20	43.000 - 164.700	19	-	11.9	-	16.4	-	49.8	-	27.9	-
N2-nC36	373.20 - 423.20	52.800 - 179.900	12	-	20.6	-	21.2	-	88.1	-	41.8	-
<b>Total</b>			<b>51</b>	<b>-</b>	<b>13.4</b>	<b>-</b>	<b>17.0</b>	<b>-</b>	<b>49.4</b>	<b>-</b>	<b>27.5</b>	<b>-</b>

Πίνακας Β-5 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Διοξειδίου του άνθρακα-αλκανίων μεγαλύτερου μοριακού βάρους με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-MCPRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
CO2-nC21	318.15 - 338.15	9.310 - 78.200	25	0	5.6	-	13.1	-	5.2	-	8.3	-
CO2-nC22	323.15 - 473.20	9.620 - 373.000	75	0	7.1	-	14.1	-	40.6	-	11.2	-
CO2-nC24	373.15 - 473.20	10.130 - 389.400	30	10	7.4	-	16.7	0.01	79.4	0.01	14.3	0.01
CO2-nC28	348.20 - 423.30	8.070 - 408.500	30	0	11.7	-	21.3	-	14.5	-	18.9	-
CO2-nC32	348.15 - 398.15	9.460 - 72.290	37	0	17.8	-	34.9	-	23.3	-	34.9	-
<b>Total</b>			<b>197</b>	<b>10</b>	<b>9.7</b>	<b>-</b>	<b>19.4</b>	<b>0.01</b>	<b>34.8</b>	<b>0.01</b>	<b>16.9</b>	<b>0.01</b>

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Στο παράρτημα Γ παρατίθενται το σύνολο των αποτελεσμάτων πρόρρησης πίεσης ισορροπίας και ποσοστού ατμώδους φάσης για κάθε δυαδικά μίγμα που μελέτήθηκε ανά κατηγορία.

Πίνακας Γ-1 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Μεθανίου-αλκανίων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή  $s$ .

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$
CH4-nC3	130.37 - 360.93	0.00 - 99.97	122	127	3.9	1.46	6.7	1.25	5.0	1.25	4.3	1.15
CH4-nC4	189.06 - 410.93	1.38 - 131.34	151	151	4.6	1.38	7.1	1.44	5.6	1.46	5.1	1.22
CH4-nC5	176.21 - 455.37	1.38 - 165.47	508	509	2.6	1.22	3.9	1.41	3.6	1.44	3.3	1.29
CH4-nC6	182.46 - 423.15	1.37 - 201.50	183	153	6.8	1.29	8.5	1.31	7.1	1.36	7.4	1.25
CH4-nC7	199.82 - 510.93	6.89 - 241.31	88	87	3.6	0.98	3.0	0.92	2.9	0.95	4.1	1.00
CH4-nC8	248.15 - 423.15	10.14 - 70.93	47	26	2.9	0.39	3.0	0.35	2.9	0.39	4.3	0.43
CH4-nC9	223.15 - 423.15	10.14 - 319.17	117	55	4.0	1.61	4.1	1.22	4.9	1.25	4.7	0.77
CH4-nC10	244.26 - 583.05	1.38 - 361.97	165	129	5.1	5.71	5.7	5.09	5.5	4.92	4.6	2.90
CH4-nC12	263.15 - 373.20	13.30 - 494.84	20	-	7.4	-	10.7	-	10.9	-	9.6	-
CH4-nC16	290.00 - 703.55	20.29 - 703.46	41	14	8.5	0.60	10.4	0.72	11.2	0.25	8.6	0.40
CH4-iC4	310.93 - 377.59	5.52 - 110.32	38	38	3.2	1.21	6.0	1.44	5.3	1.38	4.9	1.08
CH4-iC5	344.26 - 449.82	27.58 - 68.95	29	29	11.1	4.73	11.2	5.56	11.2	5.72	11.1	5.68
<b>Total</b>			<b>1509</b>	<b>1318</b>	<b>4.3</b>	<b>1.8</b>	<b>5.6</b>	<b>1.8</b>	<b>5.1</b>	<b>1.8</b>	<b>4.8</b>	<b>1.4</b>

Πίνακας Γ-2 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Αιθανίου-αλκανίων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή  $s$ .

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$
C2H6-nC3	144.26 - 355.37	0.00 - 51.85	58	58	4.4	0.8	4.8	0.7	3.6	0.6	2.1	0.7
C2H6-nC4	260.00 - 394.26	1.61 - 55.71	70	70	5.7	1.1	5.9	1.1	6.2	1.2	5.2	1.3
C2H6-nC5	277.59 - 444.26	3.45 - 68.26	56	56	5.1	1.2	8.4	1.5	5.0	0.9	3.2	0.8
C2H6-nC6	298.15 - 449.82	0.94 - 79.01	55	7	3.7	0.4	6.4	0.6	3.0	0.5	1.3	0.6
C2H6-nC7	338.71 - 449.82	27.58 - 88.18	31	31	1.6	0.4	6.5	0.9	1.3	0.4	1.5	0.4
C2H6-nC8	273.15 - 373.15	4.05 - 68.00	64	48	6.3	0.7	4.7	0.8	5.4	0.8	4.0	0.8
C2H6-nC10	277.59 - 510.93	0.93 - 118.25	109	56	2.8	0.3	5.8	0.3	2.1	0.3	2.3	0.3
C2H6-nC11	298.15 - 318.15	12.13 - 54.99	19	0	1.2	-	2.4	-	1.2	-	1.3	-
C2H6-nC12	273.15 - 373.15	2.90 - 62.82	46	0	2.1	-	4.1	-	2.7	-	2.4	-
C2H6-nC16	262.25 - 453.15	5.36 - 158.9	150	0	3.2	-	8.3	-	4.7	-	4.5	-
C2H6-nC20	290.00 - 572.85	2.33 - 167.6	110	0	5.8	-	13.5	0.0	9.8	0.0	8.3	0.0
C2H6-iC4	311.26 - 394.04	10.69 - 53.71	34	34	2.8	1.5	5.3	1.9	3.7	1.2	2.7	1.2
<b>Total</b>			<b>802</b>	<b>360</b>	<b>4.0</b>	<b>1.1</b>	<b>7.2</b>	<b>1.3</b>	<b>4.7</b>	<b>1.0</b>	<b>3.9</b>	<b>1.0</b>

Πίνακας Γ-3 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Αιθανίου-αλκανίων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
N2-nC3	223.15 - 353.15	11.89 - 219.18	69	69	5.6	2.9	6.3	1.7	6.2	2.0	4.2	1.3
N2-nC4	253.15 - 410.93	7.77 - 206.70	95	95	5.3	3.0	7.1	2.5	6.1	2.5	6.2	2.2
N2-nC5	277.43 - 377.59	2.50 - 207.94	42	42	5.9	1.1	3.9	0.7	4.3	0.6	4.0	0.8
N2-nC6	310.93 - 444.26	17.24 - 344.74	50	50	7.4	2.4	9.9	1.4	8.1	1.6	9.2	1.4
N2-nC7	305.37 - 455.37	55.00 - 349.40	45	23	6.8	2.1	9.9	2.5	6.6	2.2	6.7	2.4
N2-nC8	322.00 - 543.50	20.50 - 312.80	73	62	4.2	1.9	4.2	1.3	3.8	1.5	6.1	1.9
N2-nC9	322.00 - 543.40	19.70 - 497.50	82	70	5.1	1.6	5.6	0.8	4.2	1.3	5.4	1.5
N2-nC10	310.93 - 410.93	17.24 - 346.40	88	82	10.5	0.3	10.1	0.2	14.2	0.2	17.5	0.2
N2-nC12	327.60 - 366.50	31.00 - 346.90	16	0	10.8	-	11.2	-	11.4	-	16.8	-
N2-nC20	323.20 - 423.20	38.30 - 172.30	20	0	10.5	-	14.9	-	18.6	-	25.7	-
<b>Total</b>			<b>580</b>	<b>493</b>	<b>6.6</b>	<b>2.0</b>	<b>7.5</b>	<b>1.3</b>	<b>7.4</b>	<b>1.5</b>	<b>8.7</b>	<b>1.4</b>

Πίνακας Γ-4 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Διοξειδίου του άνθρακα-αλκανίων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
CO2-nC3	230.00 - 361.15	0.97 - 69.12	191	191	4.3	1.0	6.4	2.3	4.6	1.8	3.2	1.5
CO2-nC4	227.98 - 418.48	0.33 - 80.61	197	197	3.9	1.1	5.2	5.9	3.9	5.9	3.4	5.9
CO2-nC5	252.67 - 458.54	1.59 - 96.18	84	84	3.5	1.2	5.9	1.4	4.4	1.3	4.5	1.5
CO2-nC6	177.20 - 393.15	0.21 - 115.97	36	36	3.1	0.6	4.6	0.7	3.6	0.7	3.2	0.7
CO2-nC7	183.20 - 477.21	0.42 - 134.00	174	55	2.7	0.5	2.9	0.4	1.7	0.4	1.6	0.5
CO2-nC8	313.15 - 393.20	11.10 - 144.40	20	20	5.8	0.2	9.2	0.4	7.2	0.3	6.5	0.2
CO2-nC9	315.12 - 418.82	20.33 - 167.73	37	37	3.5	0.5	2.2	0.3	2.4	0.3	2.0	0.3
CO2-nC10	277.59 - 510.93	3.45 - 188.36	113	113	1.7	0.2	3.4	0.4	2.6	0.2	2.7	0.2
CO2-nC11	314.98 - 418.30	20.52 - 200.45	41	41	5.8	0.3	7.3	0.4	6.2	0.3	7.1	0.3
CO2-nC12	313.15 - 417.91	0.93 - 203.70	39	0	4.1	-	3.6	-	3.9	-	3.9	-
CO2-nC15	293.15 - 353.15	5.60 - 175.00	8	0	4.2	-	1.2	-	2.4	-	2.4	-
CO2-nC16	308.15 - 353.15	6.90 - 258.10	19	11	4.6	0.8	5.5	0.6	6.6	0.9	2.7	1.2
CO2-nC19	313.15 - 333.15	11.03 - 79.58	34	0	3.1	-	10.1	-	7.1	-	5.8	-
CO2-nC20	310.15 - 473.20	5.07 - 344.10	77	0	5.4	-	10.4	-	8.6	-	7.3	-
CO2-iC4	250.00 - 394.26	2.00 - 74.00	132	132	3.0	0.7	5.5	1.9	4.1	1.6	3.6	1.6
CO2-iC5	277.59 - 453.15	1.52 - 88.95	66	66	4.2	1.4	7.3	1.7	5.7	1.5	5.3	1.5
CO2-3mC5	293.15 - 383.15	28.00 - 111.00	47	0	5.7	-	2.0	-	4.7	-	5.8	-
CO2-22dmC3	261.43 - 408.39	1.38 - 83.15	102	102	4.8	1.0	6.6	2.7	5.6	2.0	5.9	2.3
CO2-25dmC6	278.15 - 408.15	25.50 - 125.00	115	0	8.5	-	4.9	-	6.7	-	6.9	-
CO2-224tmC5	278.15 - 393.15	12.00 - 111.00	141	0	2.8	-	3.2	-	1.6	-	1.7	-
<b>Total</b>			<b>1673</b>	<b>1085</b>	<b>4.0</b>	<b>0.9</b>	<b>5.2</b>	<b>2.3</b>	<b>4.3</b>	<b>2.1</b>	<b>3.9</b>	<b>2.1</b>

Πίνακας Γ-5 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Μεθανίου-αρωματικών ενώσεων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
Benzene	295.00 - 501.45	6.90 - 374.20	103	72	7.3	2.7	6.0	2.7	6.2	2.6	5.8	2.3
Toluene	233.15 - 543.15	3.45 - 487.46	94	79	9.1	1.4	8.8	1.4	11.2	1.5	7.8	1.1
M-xylene	295.00 - 582.35	4.07 - 465.30	42	42	3.3	1.0	2.6	2.3	5.1	1.3	2.8	1.1
N-propylobenzene	313.20 - 472.80	21.40 - 527.00	31	0	7.8	-	10.8	-	8.8	-	21.1	-
Mesitylene	310.90 - 477.60	3.45 - 519.10	32	32	7.6	0.8	6.0	1.0	4.4	0.8	5.0	0.8
Phenathrene	380.00 - 473.20	17.65 - 959.52	12	0	7.1	-	9.4	-	13.1	-	11.2	-
Napthalen	373.20 - 423.20	19.40 - 86.90	12	0	7.1	-	2.3	-	5.0	-	1.2	-
Tetralin	461.85 - 664.55	20.30 - 253.31	14	0	3.5	-	8.6	-	6.8	-	9.0	-
<b>Total</b>			<b>340</b>	<b>225</b>	<b>7.2</b>	<b>1.7</b>	<b>6.9</b>	<b>1.9</b>	<b>7.7</b>	<b>1.7</b>	<b>7.5</b>	<b>1.4</b>

Πίνακας 12 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Αιθανίου-αρωματικών ενώσεων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
Benzene	293.15 - 533.15	7.76 - 82.74	41	41	1.6	2.1	4.7	2.2	3.7	2.2	3.0	2.1
Toluene	294.15 - 473.20	6.30 - 114.80	13	13	-	-	4.7	-	4.2	-	5.2	-
m-xylene	313.10 - 473.10	5.10 - 119.80	33	33	2.6	4.4	3.0	5.3	3.0	5.2	2.2	4.7
N-propylbenzene	313.20 - 473.10	4.50 - 132.80	18	18	2.5	0.1	1.9	0.1	2.1	0.1	2.2	0.1
N-pentylbenzene	298.25 - 318.15	5.05 - 53.88	42	0	-	-	5.5	-	4.3	-	4.4	-
Mesitylene	313.10 - 473.00	5.00 - 124.300	17	17	4.8	9.8	7.1	10.3	7.9	10.5	6.0	9.8
1-Mnaphthalene	298.15 - 318.15	7.14 - 55.48	23	0	2.2	-	6.6	-	6.1	-	6.1	-
2-Mnaphthalene	298.15 - 318.15	6.76 - 54.50	23	0	-	-	7.1	-	6.6	-	6.5	-
<b>Total</b>			<b>210</b>	<b>122</b>	<b>2.5</b>	<b>3.7</b>	<b>5.0</b>	<b>4.1</b>	<b>3.7</b>	<b>4.1</b>	<b>4.2</b>	<b>3.7</b>

Πίνακας Γ-7 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Αζώτου-αρωματικών ενώσεων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
Benzene	303.20 - 410.90	32.40 - 356.50	48	48	4.3	2.9	2.7	2.7	3.0	2.7	4.7	2.7
Toluene	313.15 - 472.60	29.01 - 999.75	46	46	5.6	1.4	5.4	1.1	5.8	1.1	5.6	1.3
m-xylene	313.20 - 472.60	23.00 - 1,001.00	32	32	7.3	1.5	8.2	1.7	6.5	1.7	6.4	1.5
Mesitylene	313.20 - 472.60	21.00 - 998.00	30	30	5.7	2.8	6.3	2.5	4.3	2.5	4.4	2.6
Napthalene	377.60 - 410.90	62.20 - 188.20	12	0	-	-	4.6	-	4.2	-	3.5	-
Mnaphthalene	344.30 - 542.80	20.21 - 254.00	25	25	8.1	0.1	5.3	0.1	5.6	0.1	4.6	0.1
Tetralin	463.60 - 544.00	20.74 - 255.60	14	14	6.1	0.2	22.9	1.1	12.9	0.8	35.5	1.5
<b>Total</b>			<b>207</b>	<b>195</b>	<b>5.6</b>	<b>1.7</b>	<b>6.5</b>	<b>1.6</b>	<b>5.4</b>	<b>1.6</b>	<b>6.5</b>	<b>1.7</b>

Πίνακας Γ-8 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Διοξειδίου του άνθρακα-αρωματικών ενώσεων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
Benzene	273.15 - 413.60	6.15 - 153.90	111	79	2.3	1.2	2.9	1.2	2.9	1.3	2.9	1.3
Toluene	293.15 - 502.75	3.34 - 908.04	35	35	2.8	0.6	4.2	0.8	3.2	0.8	2.8	0.8
M-xylene	303.15 - 477.60	3.10 - 169.70	21	21	2.9	0.3	4.0	0.2	2.2	0.2	2.5	0.3
P-xylene	312.65 - 393.10	11.98 - 154.90	39	39	4.6	0.3	4.6	0.3	2.4	0.2	3.1	0.3
O-xylene	312.65 - 393.30	14.74 - 172.90	44	44	4.7	0.4	6.4	0.3	4.2	0.3	4.2	0.3
E-benzene	308.00 - 393.10	13.78 - 160.90	19	19	3.9	0.4	11.3	0.8	6.9	0.4	5.1	0.5
Mesitylene	313.20 - 393.10	60.90 - 180.90	41	41	1.8	0.3	5.5	0.5	3.1	0.4	4.1	0.4
Napthalene	372.45 - 473.15	0.00 - 208.80	17	17	4.6	0.5	6.8	0.5	5.4	0.5	5.3	0.5
1-M-napthalene	308.20 - 413.15	12.20 - 240.00	37	37	8.5	0.5	9.7	0.5	6.3	0.3	5.4	0.2
<b>Total</b>			<b>364</b>	<b>332</b>	<b>3.7</b>	<b>0.6</b>	<b>5.3</b>	<b>0.6</b>	<b>3.7</b>	<b>0.6</b>	<b>3.7</b>	<b>0.6</b>

Πίνακας Γ-9 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Μεθανίου-κυκλοαλκανίων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
cC6	294.26 - 444.26	13.79 - 275.79	83	83	7.4	1.1	4.1	1.0	4.6	0.8	3.9	0.6
M-cC6	313.40 - 473.20	25.20 - 277.10	24	24	8.3	1.4	6.3	1.9	6.9	1.6	6.7	1.3
P-cC6	313.60 - 472.80	15.00 - 389.50	31	31	5.5	1.1	4.4	1.0	4.0	1.1	4.5	1.1
<b>Total</b>			<b>138</b>	<b>138</b>	<b>7.1</b>	<b>1.2</b>	<b>4.6</b>	<b>1.1</b>	<b>4.9</b>	<b>1.0</b>	<b>4.5</b>	<b>0.9</b>

Πίνακας Γ-10 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Αιθανίου-κυκλοαλκανίων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-γ	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100	AADP%	Δγ*100
cC6	233.15 - 433.15	6.90 - 82.74	51	51	6.9	1.8	2.9	1.3	2.9	1.3	2.8	1.3
M-cC6	313.10 - 473.00	6.00 - 93.60	28	28	2.6	0.5	2.5	0.9	2.1	0.9	2.3	0.8
P-cC6	313.10 - 472.90	7.60 - 117.70	25	25	3.7	0.3	1.4	0.3	1.3	0.2	1.7	0.2
<b>Total</b>			<b>104</b>	<b>104</b>	<b>5.0</b>	<b>1.1</b>	<b>2.4</b>	<b>1.0</b>	<b>2.3</b>	<b>0.9</b>	<b>2.4</b>	<b>0.9</b>

Πίνακας Γ-11 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Αζώτου-κυκλοαλκανίων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$
N2/cC5	366.40 - 410.20	13.63 - 312.83	31	31	10.8	3.5	9.2	3.2	9.8	3.4	8.0	2.2
N2/cC6	366.50 - 410.90	17.53 - 275.93	34	34	13.2	2.9	6.3	2.5	7.7	2.6	7.3	2.6
N2/M-cC6	453.15 - 497.15	52.00 - 371.00	18	18	6.5	2.2	6.3	1.3	7.0	1.6	6.0	1.6
N2/E-cC6	310.95 - 477.55	4.34 - 203.90	40	40	13.7	0.9	15.7	0.6	15.4	0.5	15.8	0.6
N2/P-cC6	313.60 - 472.90	16.40 - 997.00	31	31	14.7	1.5	16.6	0.9	13.6	1.0	12.7	0.9
<b>Total</b>			<b>154</b>	<b>154</b>	<b>12.4</b>	<b>2.2</b>	<b>11.4</b>	<b>1.7</b>	<b>11.3</b>	<b>1.8</b>	<b>10.6</b>	<b>1.6</b>

Πίνακας Γ-12 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα Διοξειδίου του άνθρακα-κυκλοαλκανίων με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$
CO2/cC5	276.64 - 478.17	3.31 - 120.27	122	122	5.3	1.3	1.5	1.0	1.8	0.8	1.7	0.8
CO2/cC6	273.15 - 410.90	7.67 - 145.10	45	45	2.2	0.5	7.3	0.6	7.1	0.7	6.9	0.8
CO2/M-cC6	270.00 - 477.20	3.45 - 148.90	105	105	6.1	1.0	4.8	0.9	5.5	1.0	4.8	1.0
<b>Total</b>			<b>272</b>	<b>272</b>	<b>5.1</b>	<b>1.0</b>	<b>3.7</b>	<b>0.9</b>	<b>4.1</b>	<b>0.9</b>	<b>3.7</b>	<b>0.9</b>

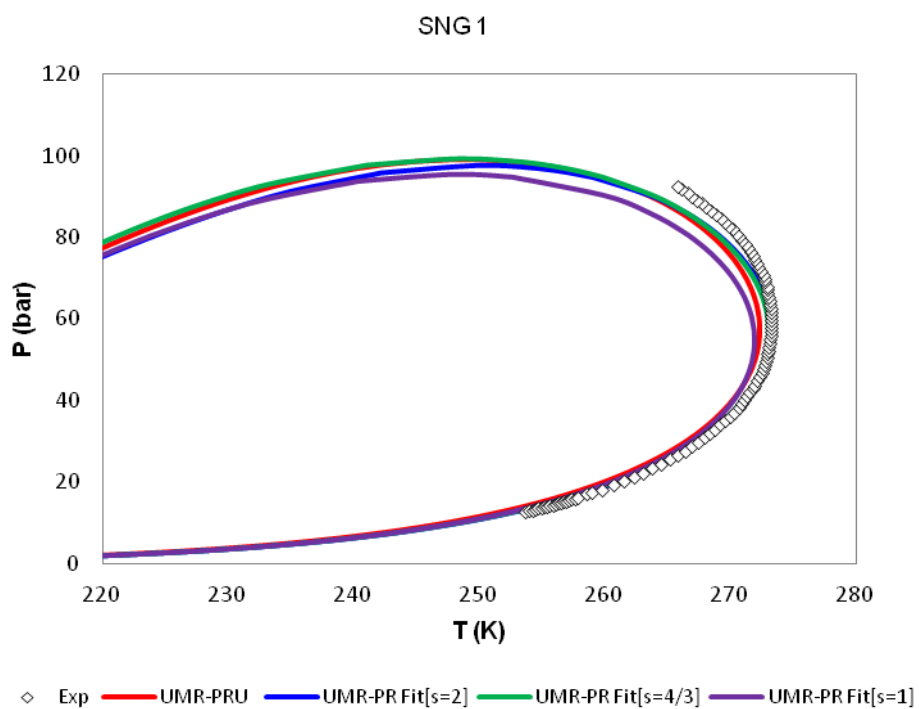
Πίνακας 13 Μέσο σφάλμα πρόρρησης πίεσης και σύστασης αέριας φάσης για δυαδικά μίγματα αερίου-αερίου με τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit για κάθε τιμή του συντελεστή s.

System	Trange (K)	Prange (bar)	NP-P	NP-y	UMR-PRU		UMR-PR Fit [s=2]		UMR-PR Fit [s=4/3]		UMR-PR Fit [s=1]	
					AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$	AADP%	$\Delta\gamma^*100$
CH4-C2H6	130.37 - 283.15	1.23 - 66.57	216	216	1.3	0.4	1.7	0.6	1.7	0.6	1.6	0.6
CO2-C2H6	207.00 - 298.15	3.29 - 66.30	343	343	0.8	0.9	0.9	1.0	0.8	1.0	0.8	1.0
CH4-CO2	173.15 - 301.00	10.78 - 85.21	700	592	2.0	1.2	1.6	1.1	1.5	1.1	1.5	1.1
N2-CH4	88.71 - 183.15	0.96 - 50.62	363	341	1.0	0.5	1.2	0.5	1.2	0.6	1.3	0.6
N2-C2H6	120.00 - 290.00	3.45 - 134.65	207	197	2.5	0.9	2.7	0.9	2.7	0.8	2.8	0.8
N2-CO2	218.15 - 298.20	12.77 - 167.26	160	160	1.7	0.9	1.7	1.1	1.6	1.0	1.6	1.0
<b>Total</b>			<b>1989</b>	<b>1849</b>	<b>1.6</b>	<b>0.8</b>	<b>1.6</b>	<b>0.9</b>	<b>1.5</b>	<b>0.9</b>	<b>1.5</b>	<b>0.9</b>

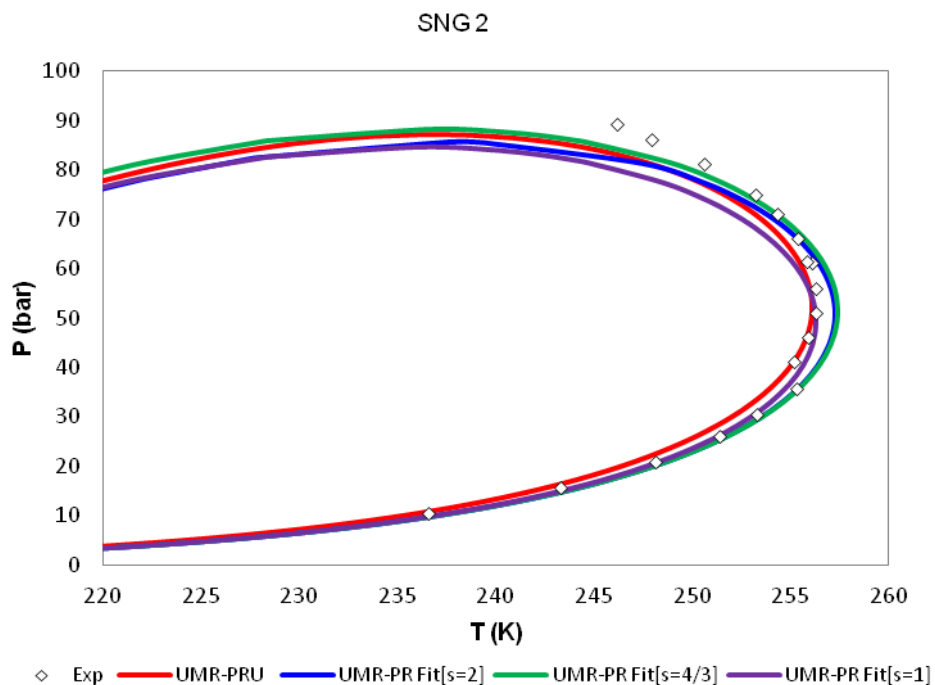
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

Στο παράρτημα Δ παρατίθενται το σύνολο το διαγραμμάτων P-T για τα συστήματα Συνθετικών φυσικών αερίων (SNGs) που μελετήθηκαν. Στα διαγράμματα απεικονίζεται η περιγραφή της ισορροπίας υγρού- ατμού, χρησιμοποιώντας το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU, τα αποτελέσματα του οποίου δόθηκαν από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς και τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PR Fit[s=2], UMR-PR Fit[s=4/3] και UMR-PR Fit[s=1] τα οποία αναπτύχθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.

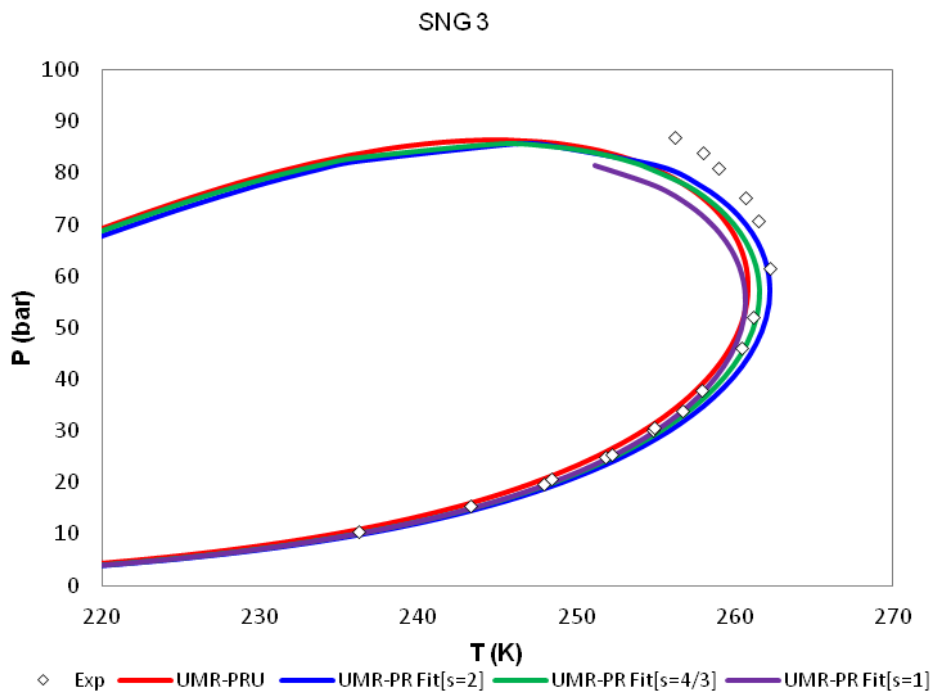




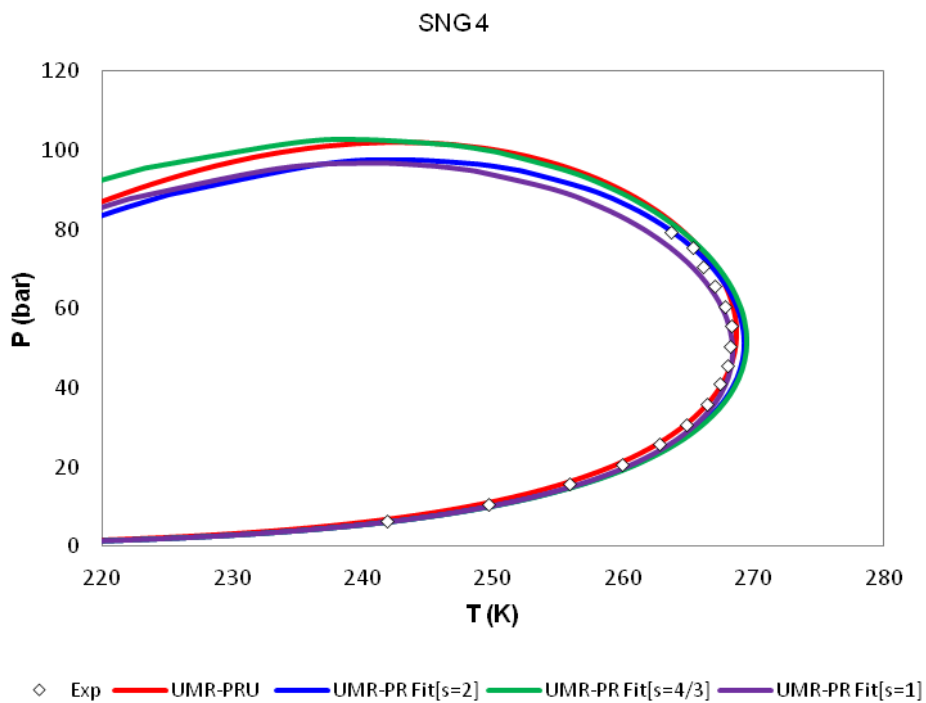
Διάγραμμα Δ-1 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



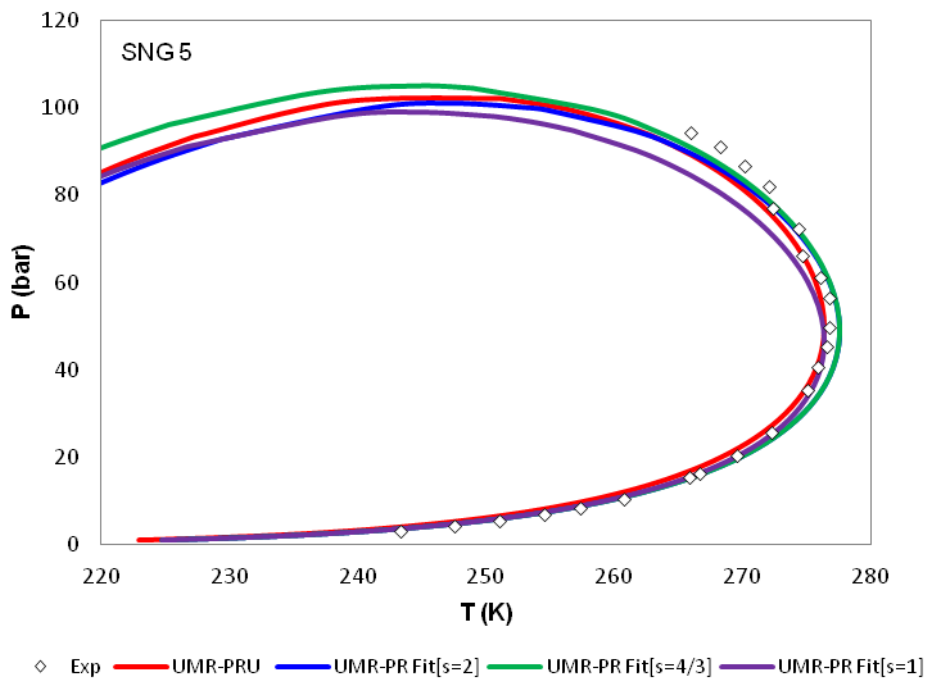
Διάγραμμα 52 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 2 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



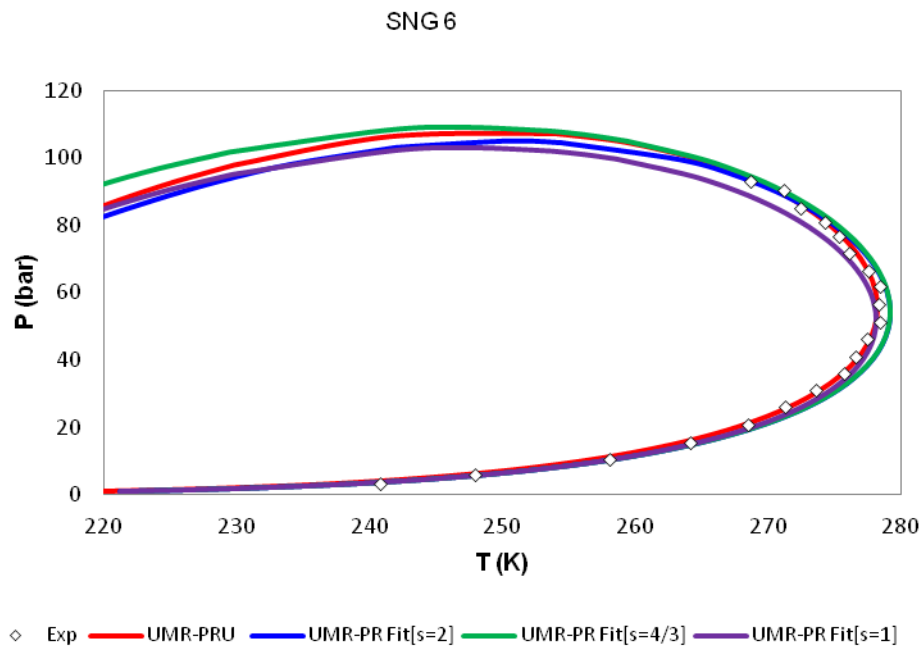
Διάγραμμα Δ-3 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 3 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



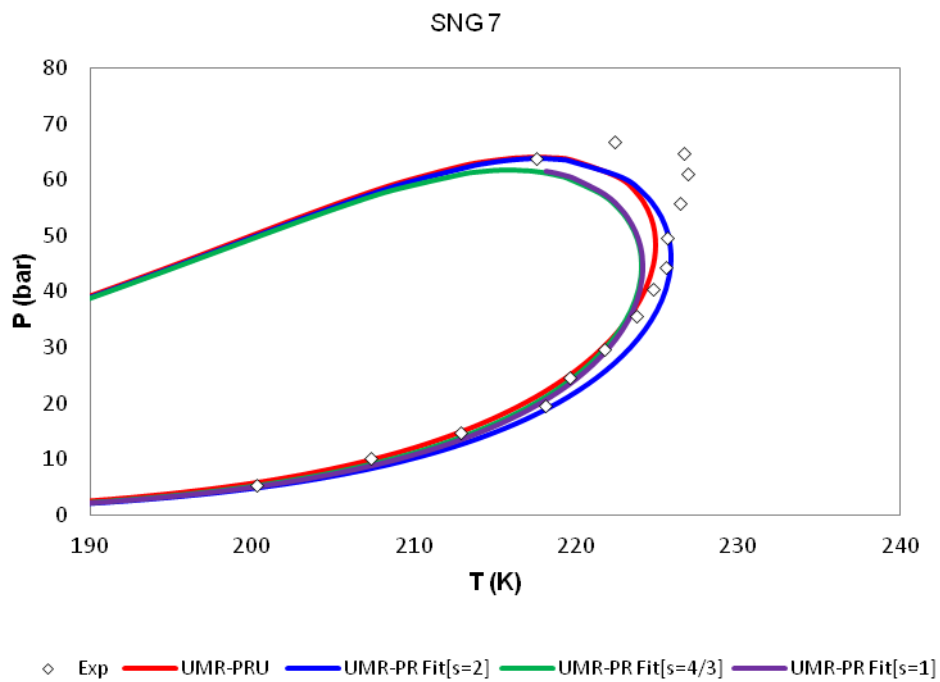
Διάγραμμα Δ-4 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 4 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



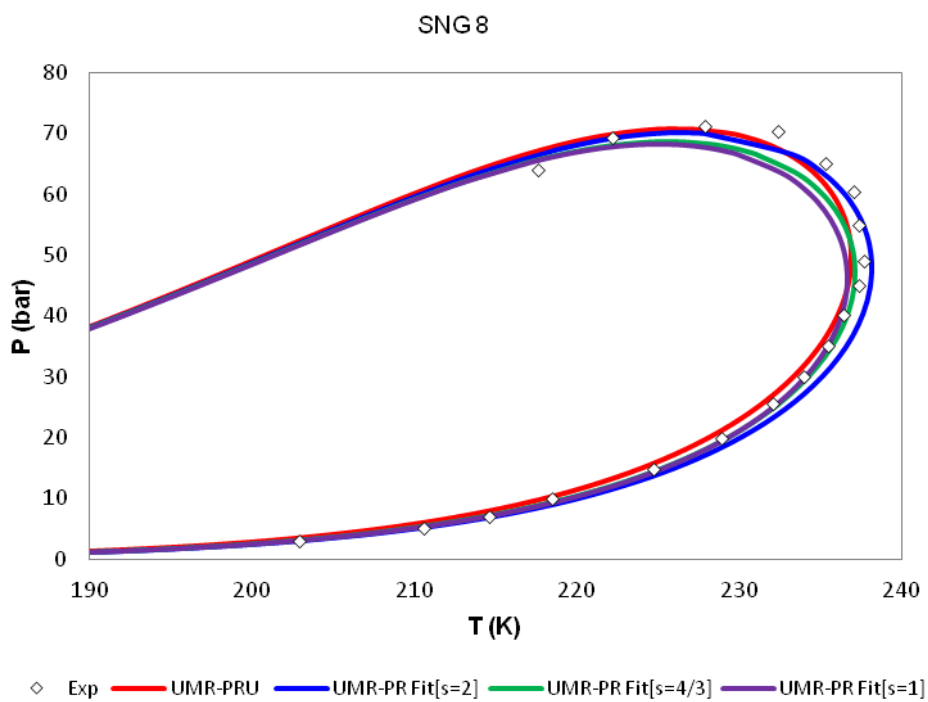
Διάγραμμα Δ-5. Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



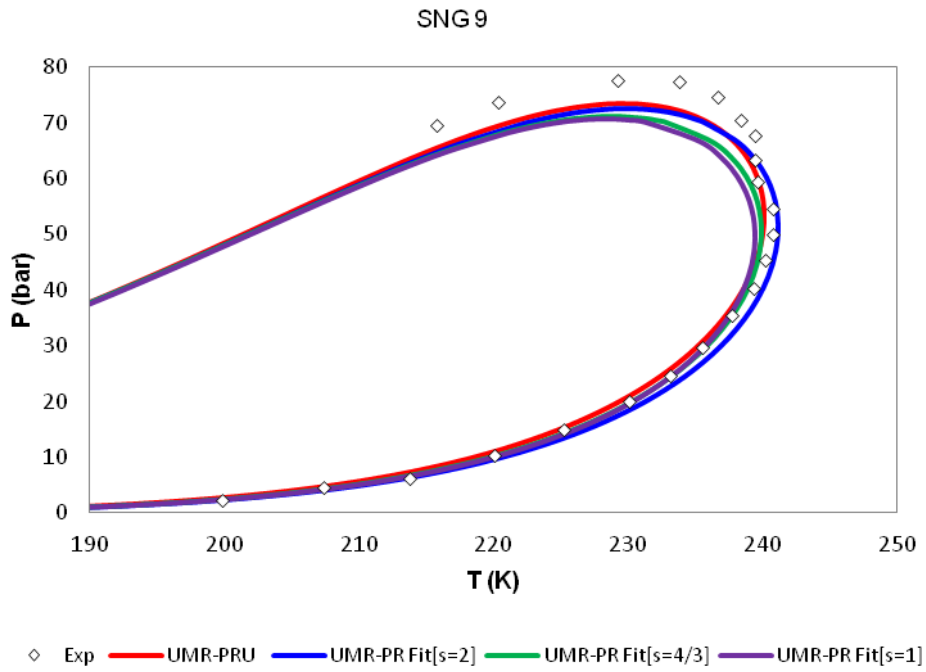
Διάγραμμα Δ-6 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 6 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



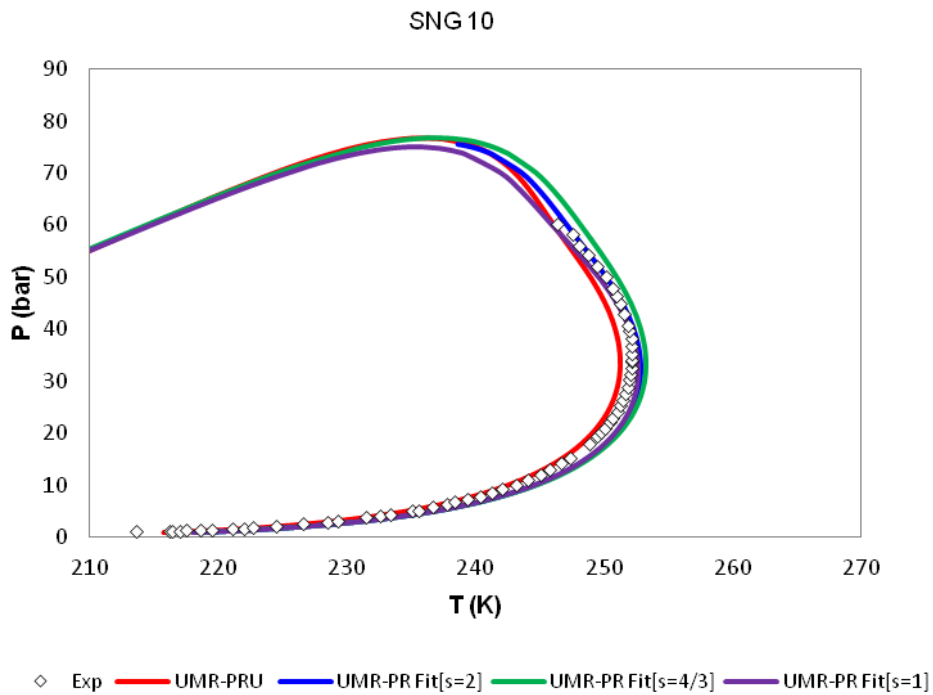
Διάγραμμα Δ-7 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 7 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



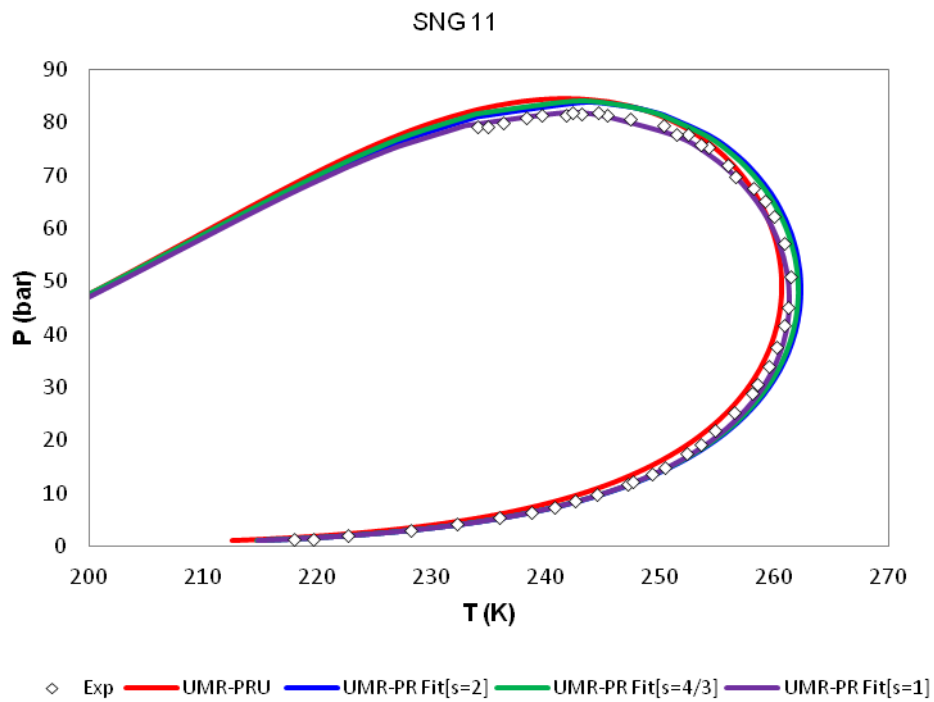
Διάγραμμα Δ-8 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 8 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



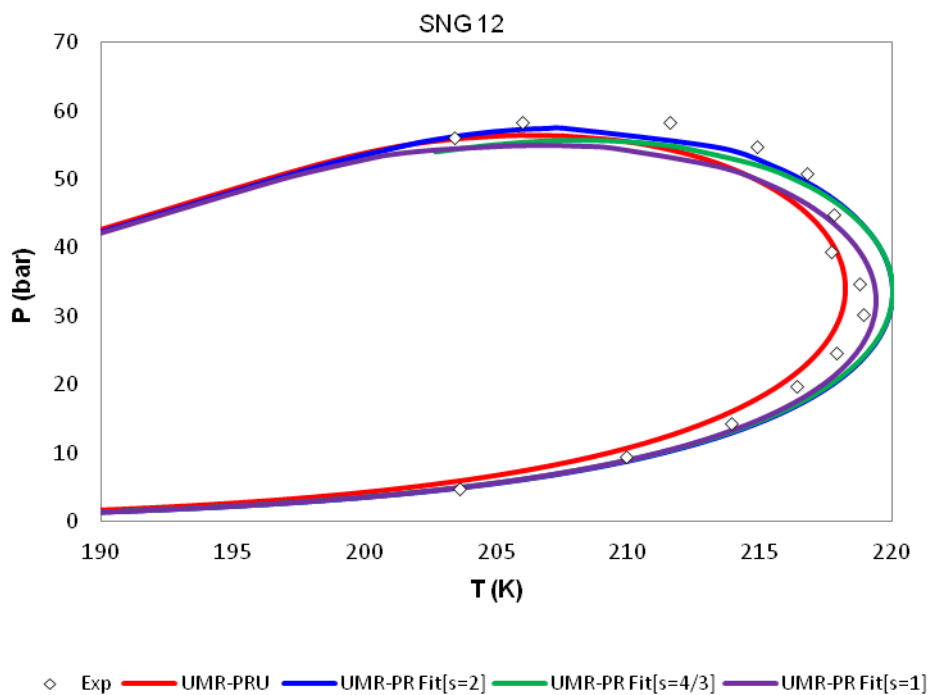
Διάγραμμα Δ-9 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 9 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



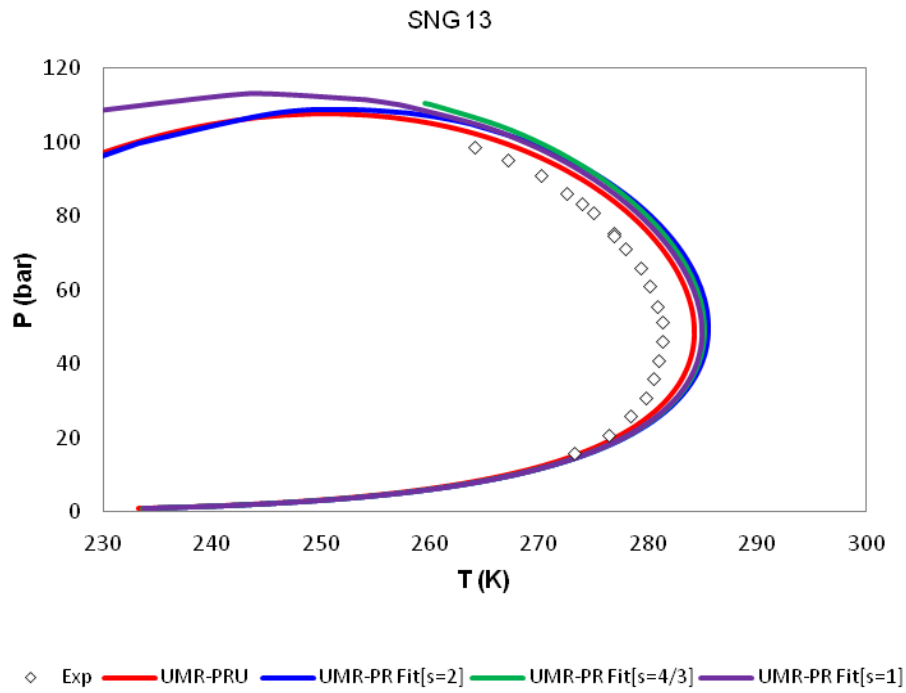
Διάγραμμα Δ-10 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 10 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



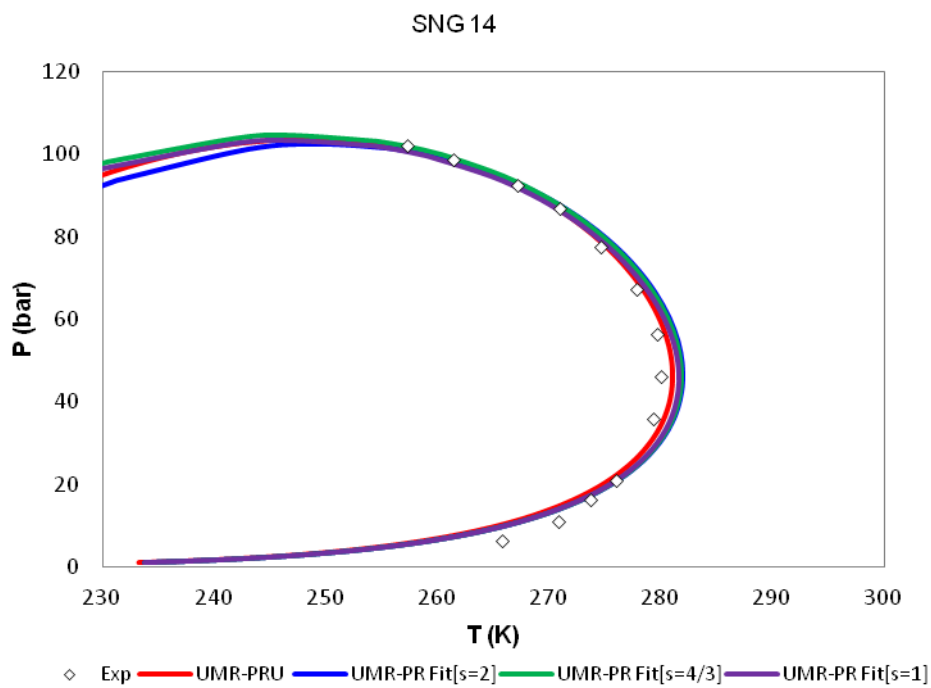
Διάγραμμα Δ-11 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 11 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



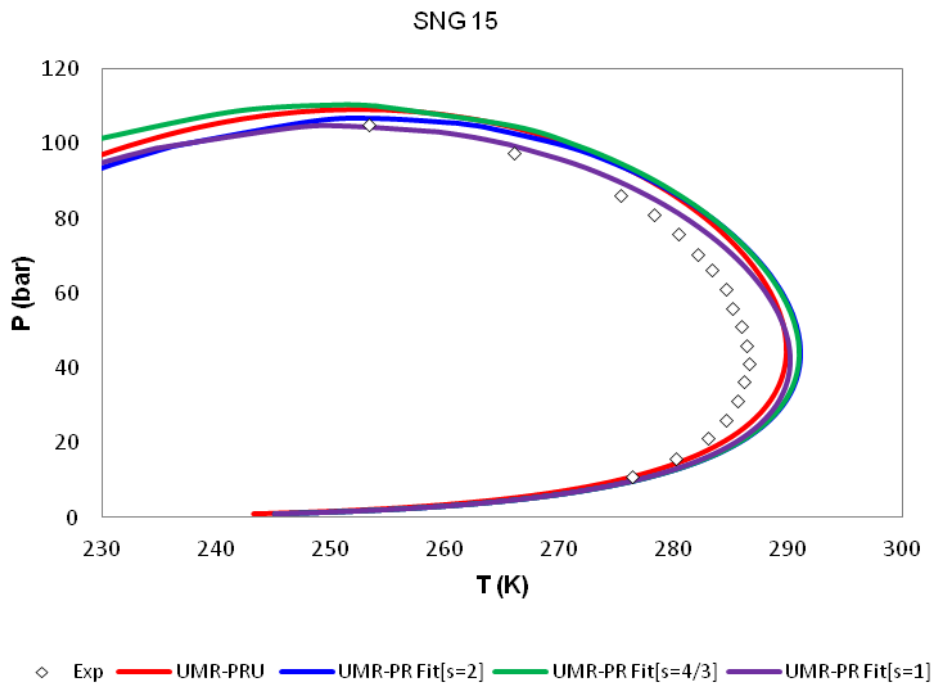
Διάγραμμα Δ-12 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 12 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



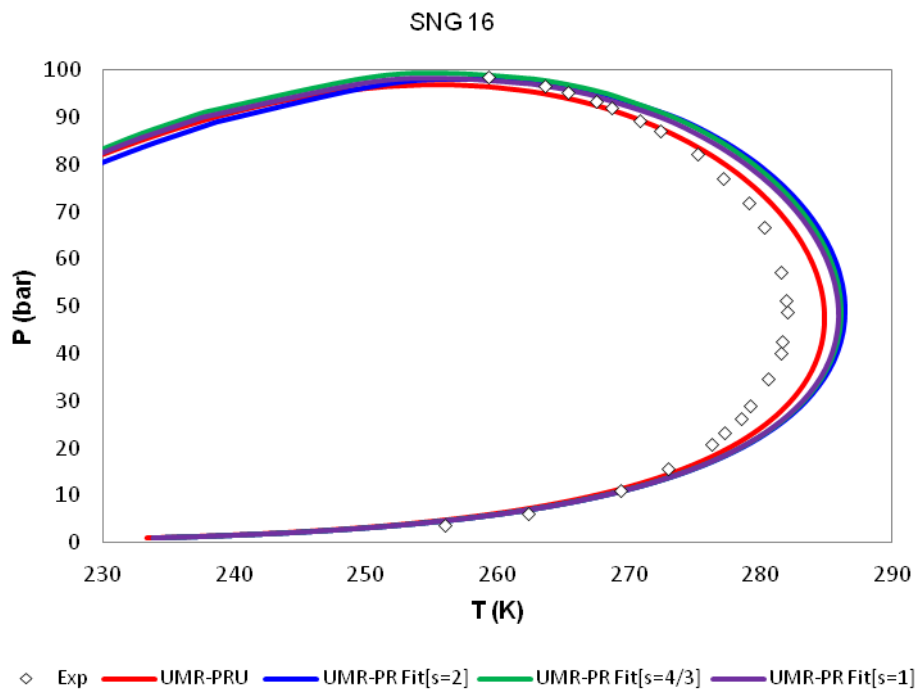
Διάγραμμα Δ-13 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 13 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα Δ-14 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 14 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

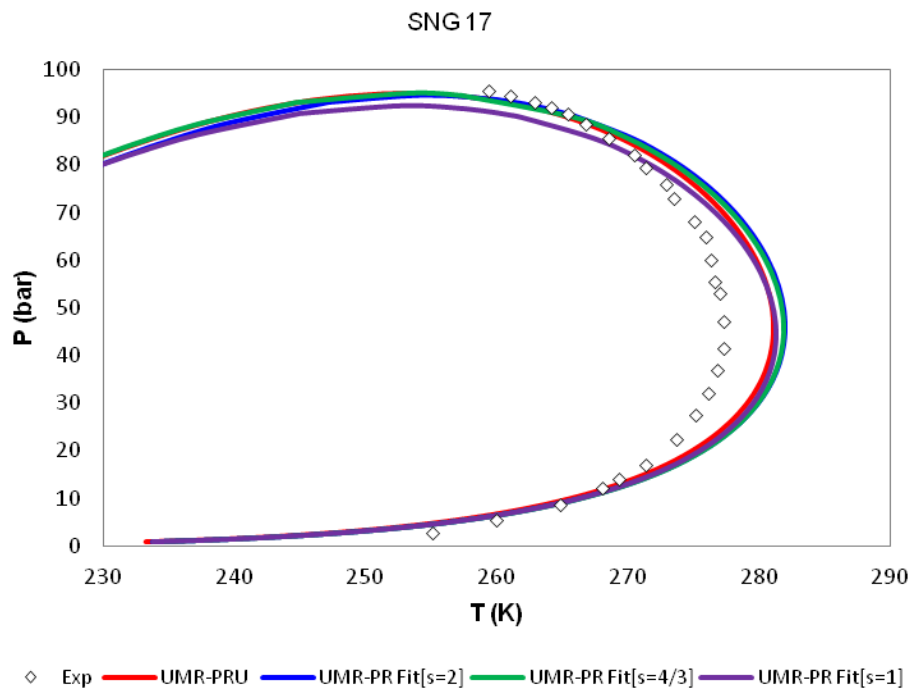


Διάγραμμα Δ-15 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 15 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

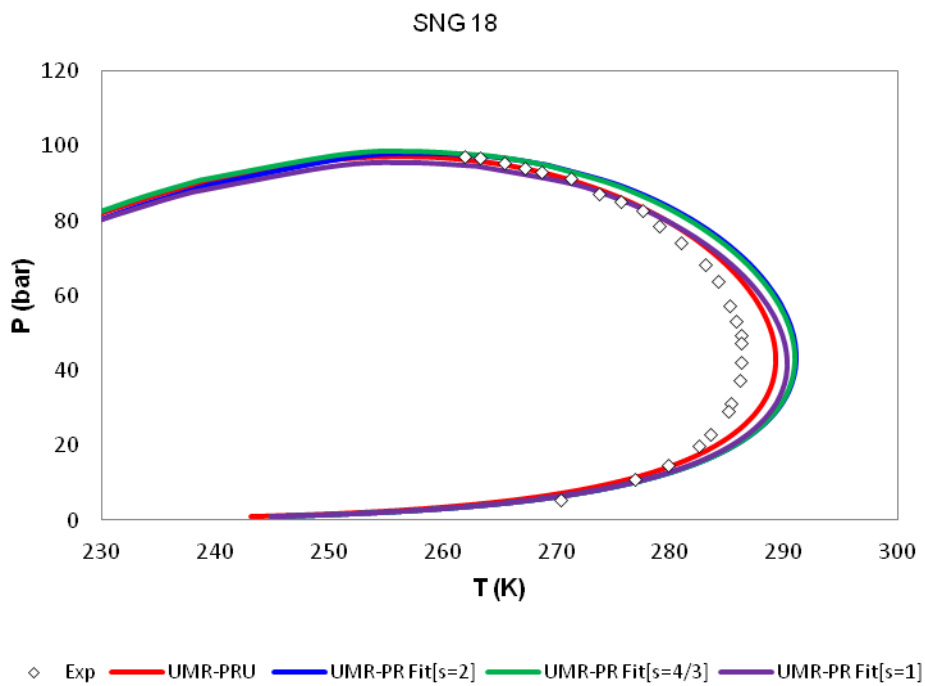


Διάγραμμα 53 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 16 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

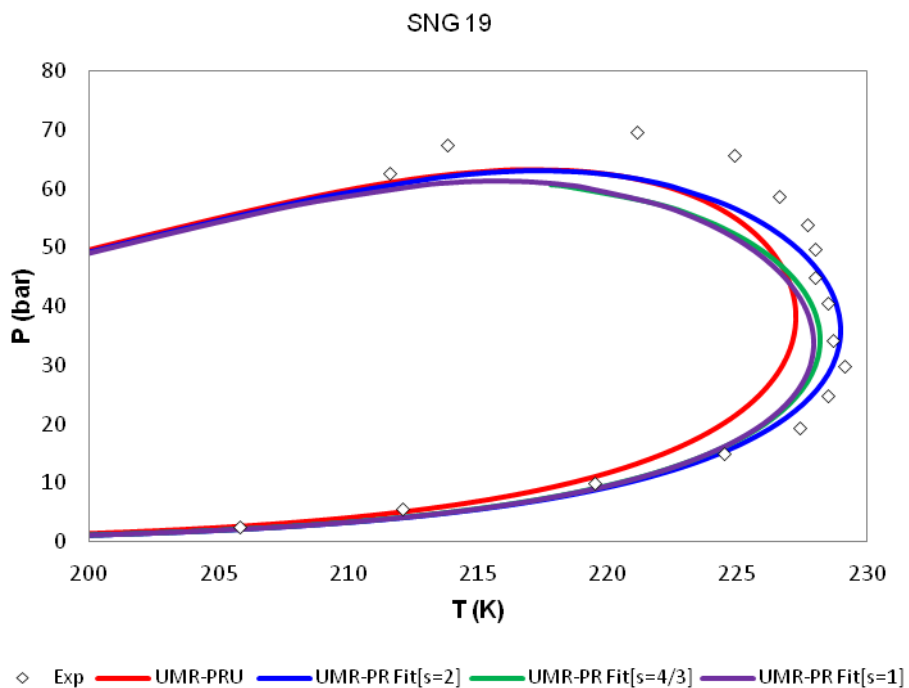




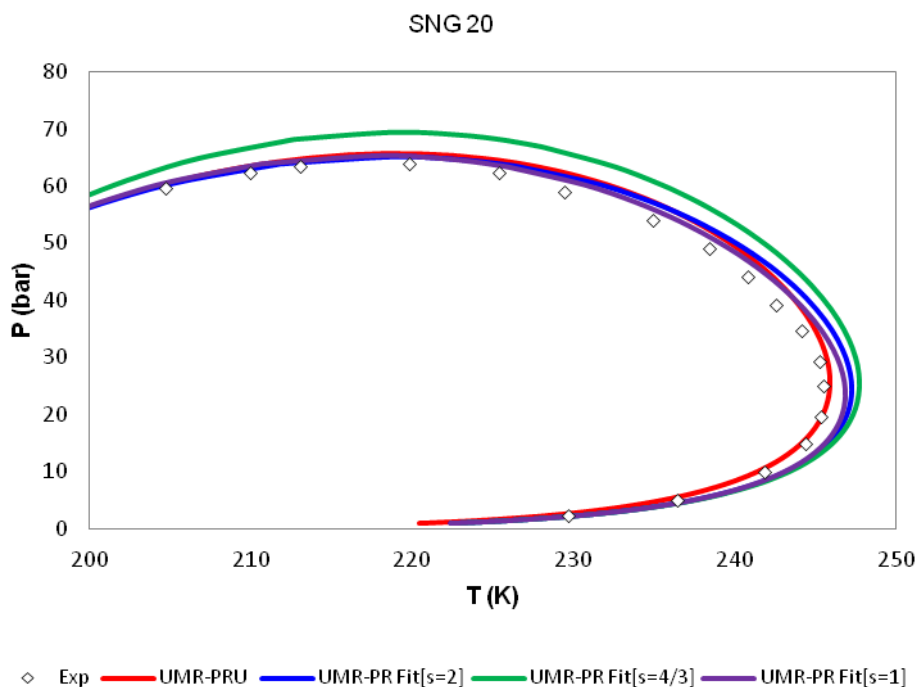
Διάγραμμα 54 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 17 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



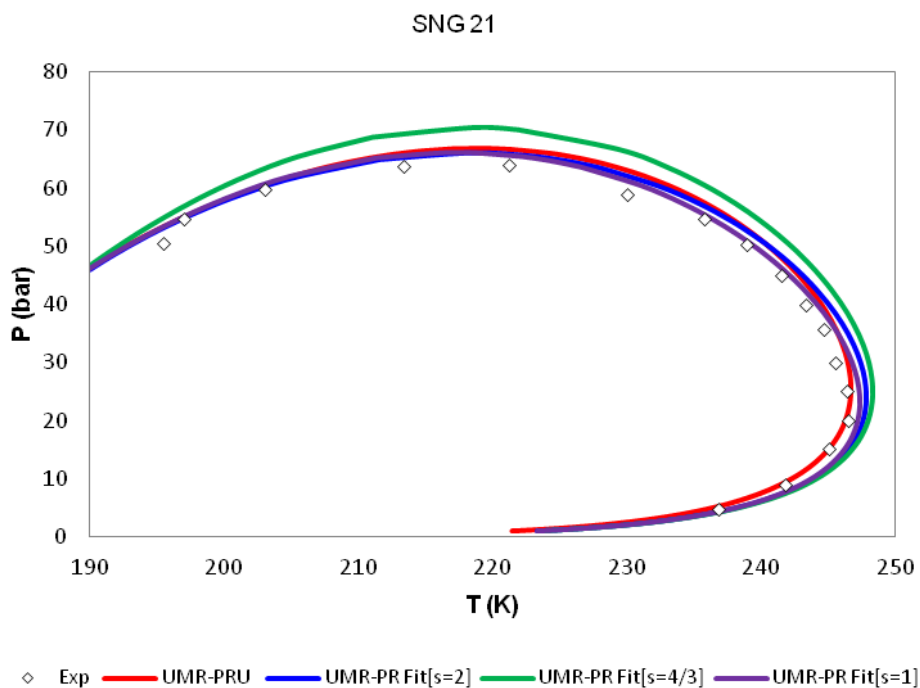
Διάγραμμα Δ-18 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 18 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



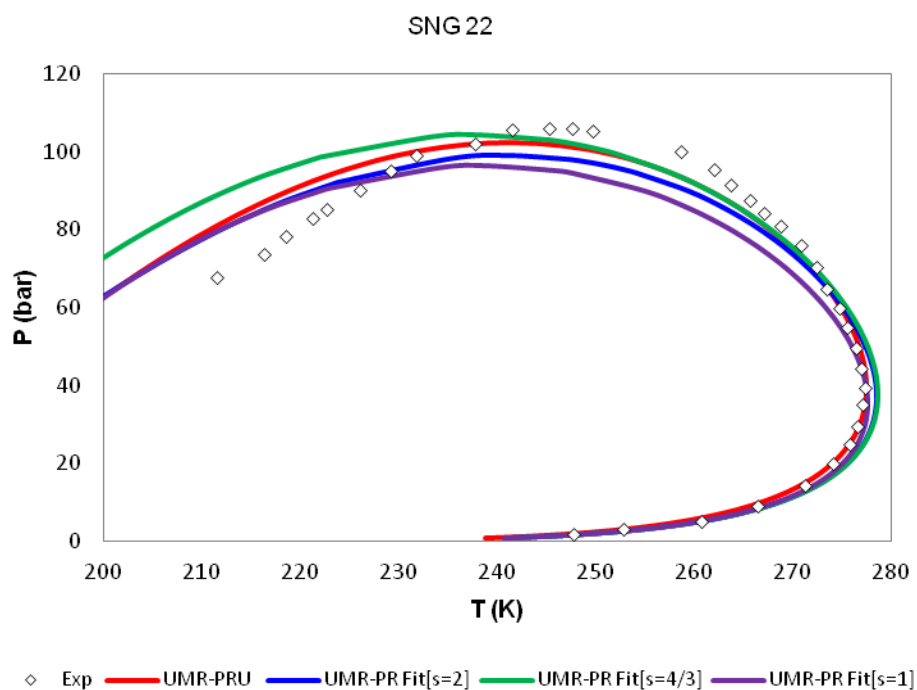
Διάγραμμα Δ-19 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 19 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



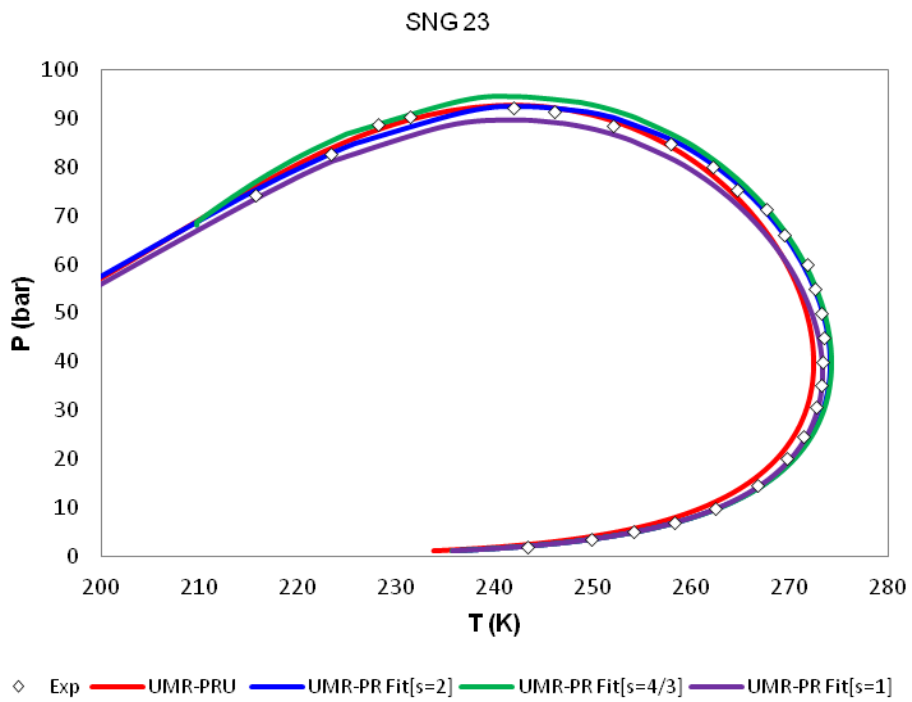
Διάγραμμα 55 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 20 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



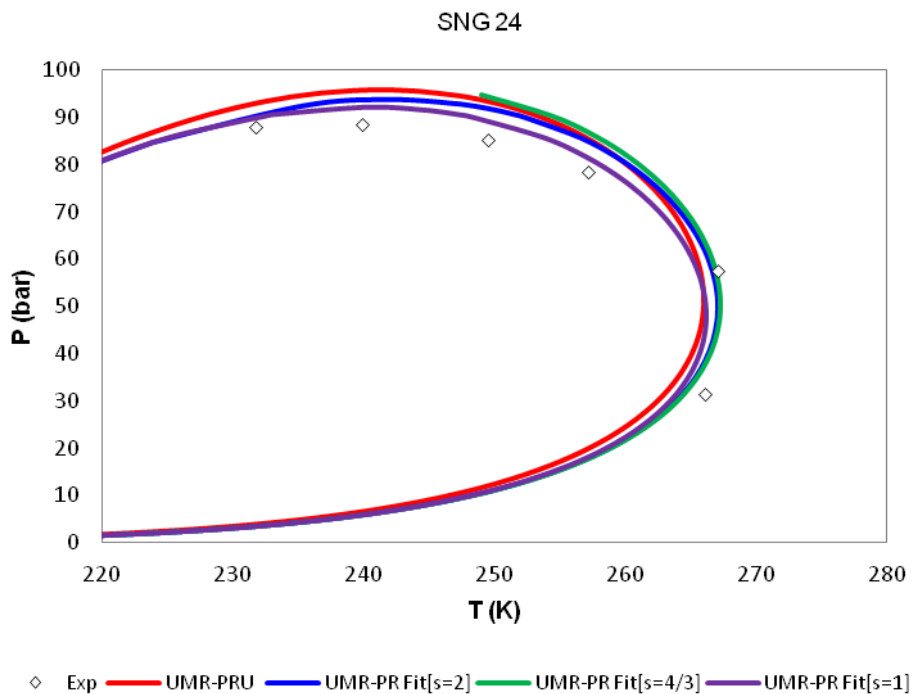
Διάγραμμα Δ-21 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG21 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



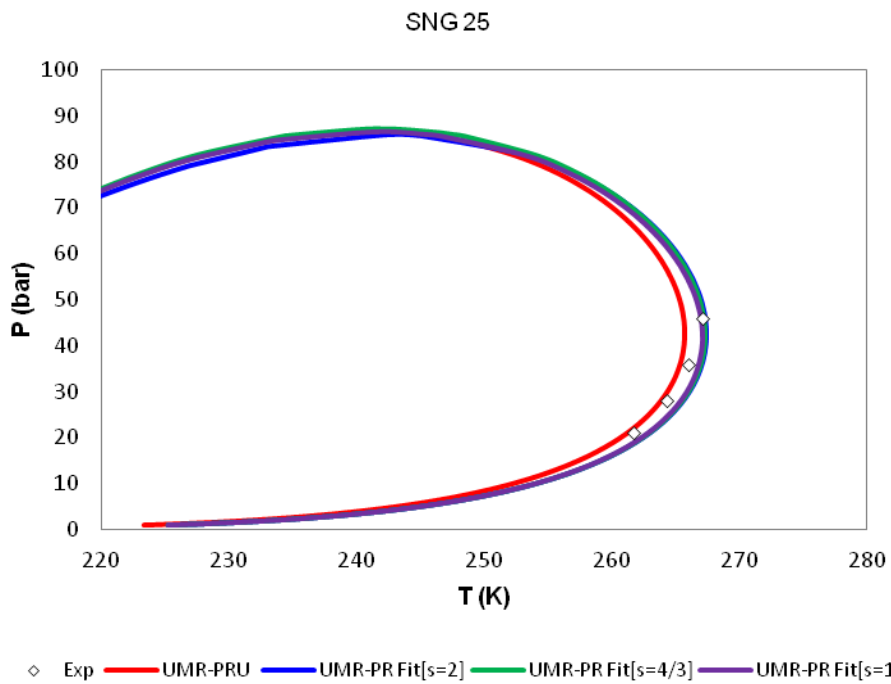
Διάγραμμα Δ-22 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 22 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



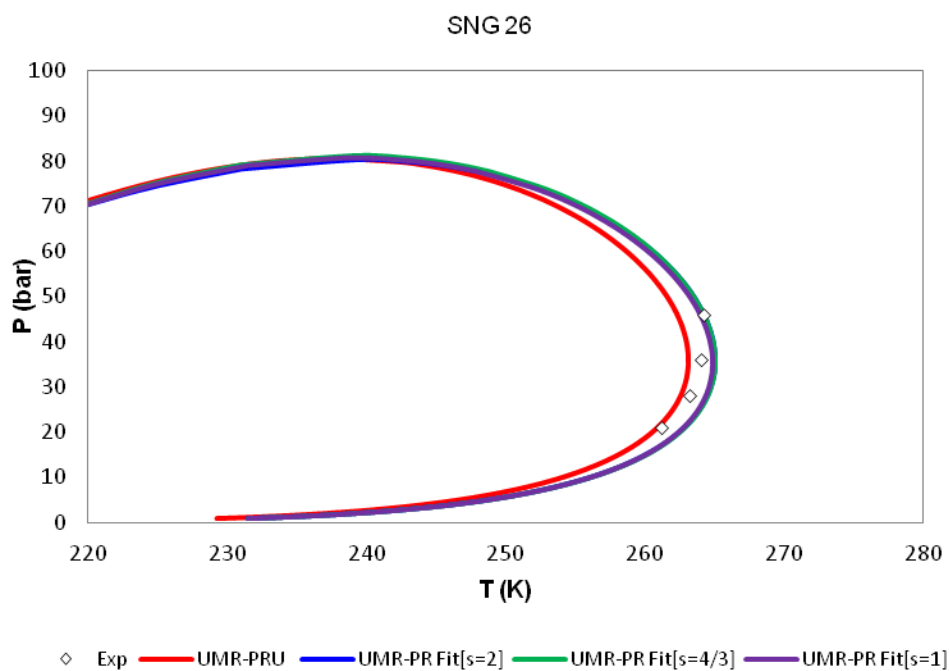
Διάγραμμα Δ-23 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 23 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



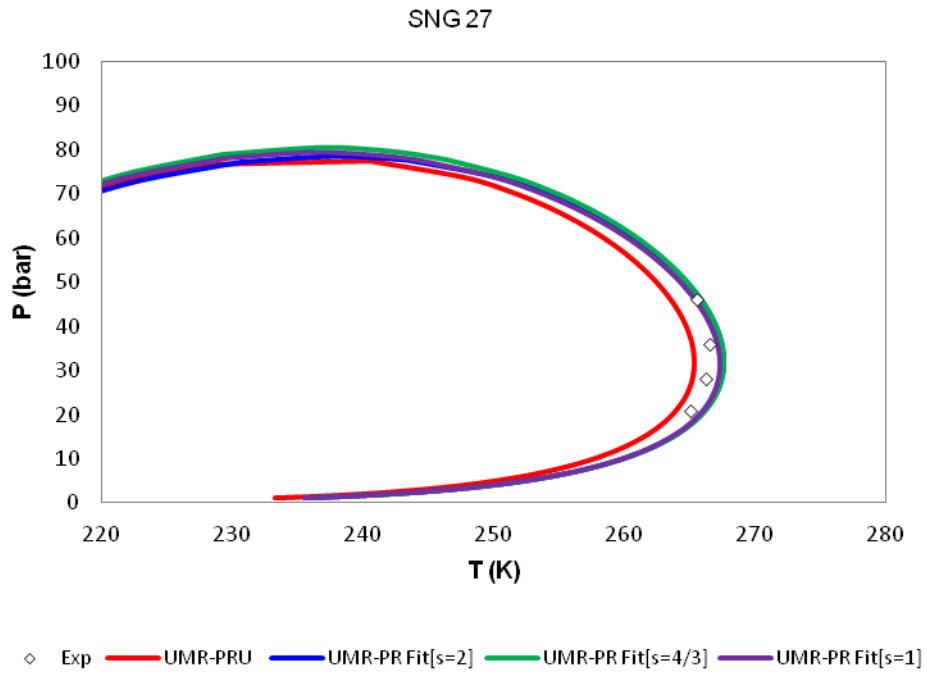
Διάγραμμα Δ-24 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 24 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



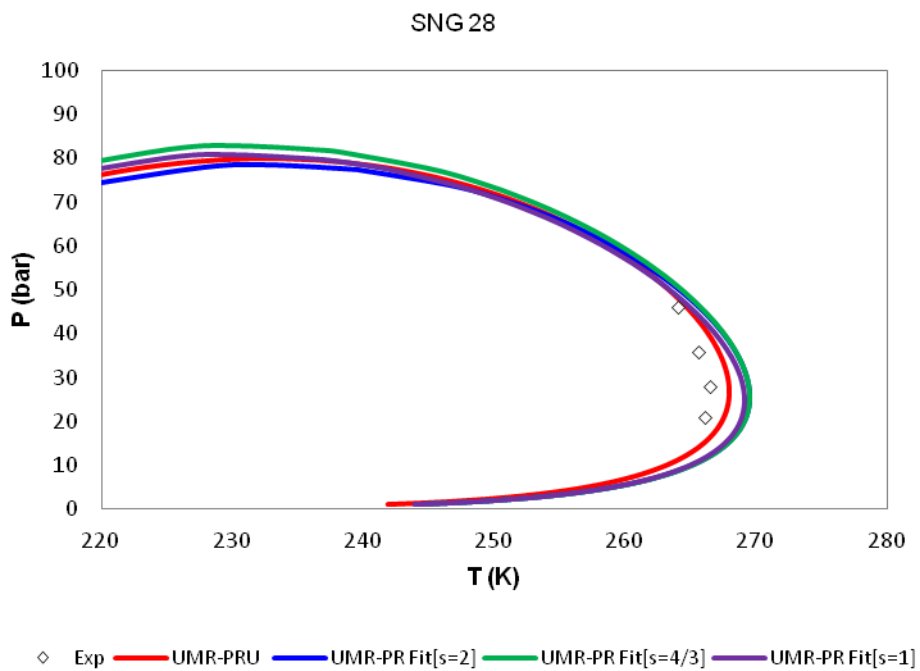
Διάγραμμα Δ-25 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 25 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα Δ-26 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 26 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .

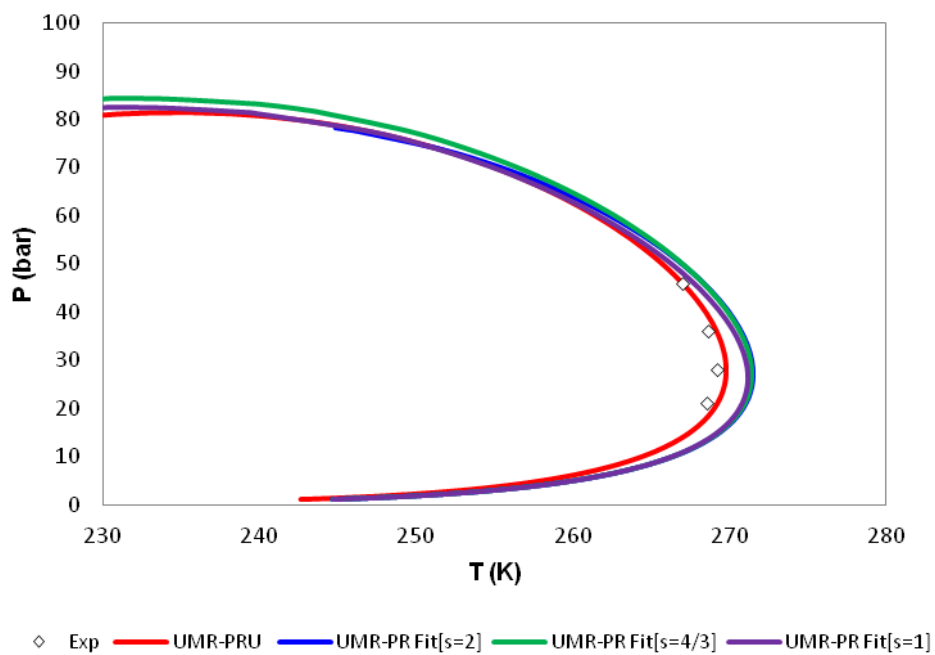


Διάγραμμα Δ-27 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 27 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



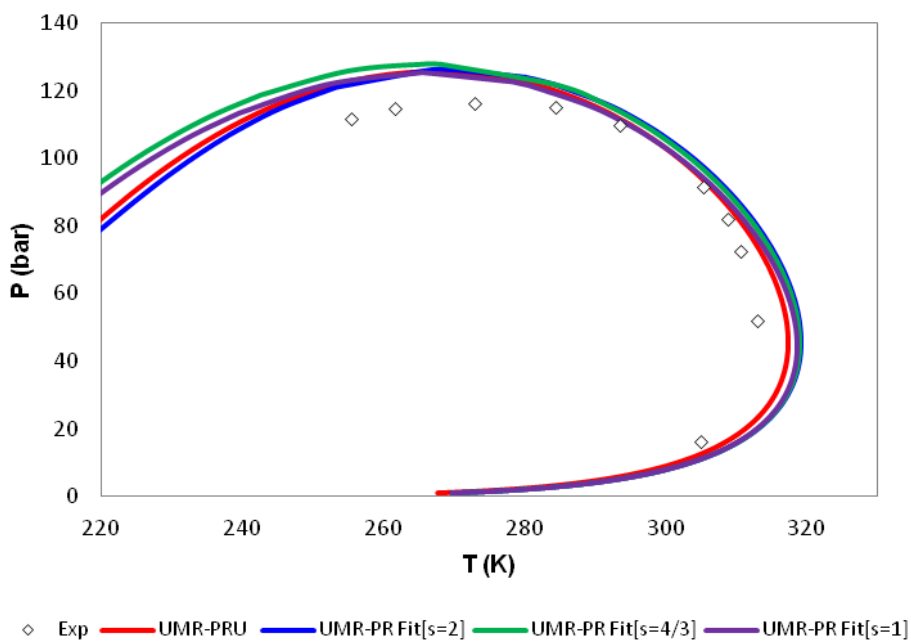
Διάγραμμα Δ-28 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 28 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .

SNG 29

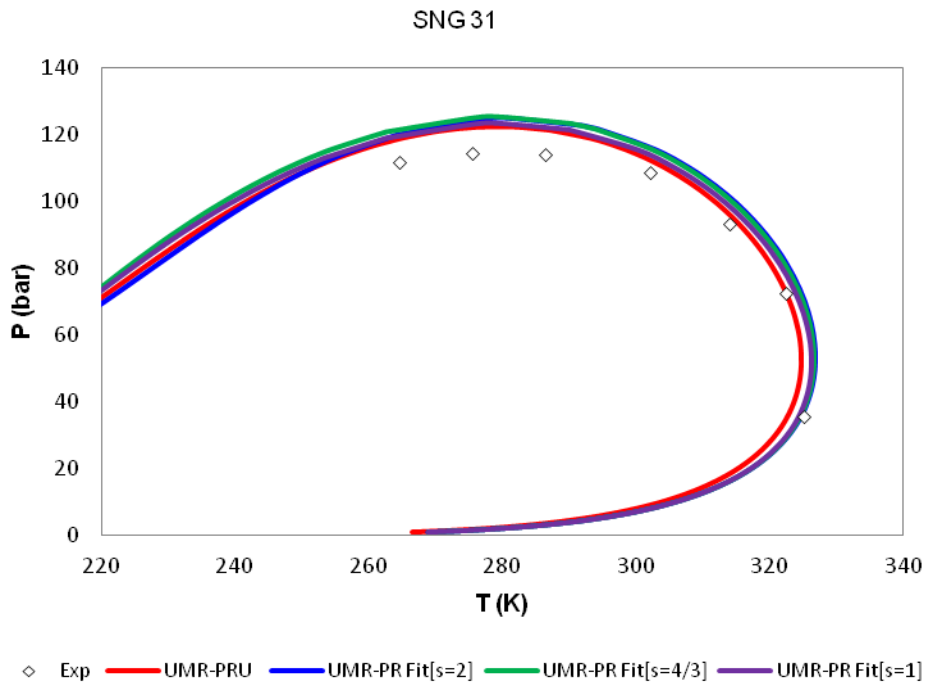


Διάγραμμα Δ-29 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 29 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

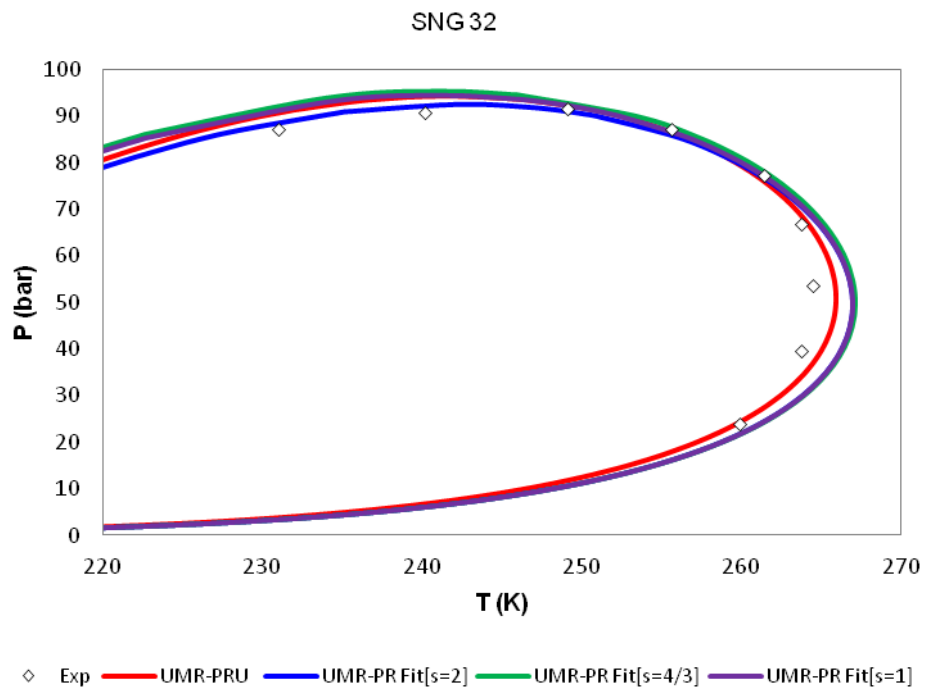
SNG 30



Διάγραμμα Δ-30 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 30 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 56 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 31 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .

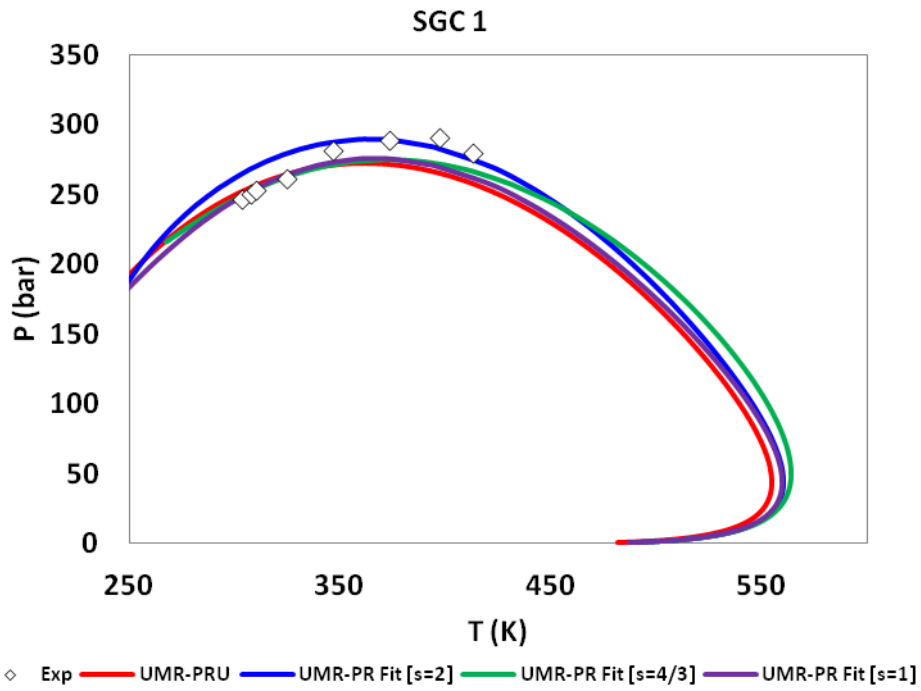


Διάγραμμα Δ-32 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SNG 32 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .

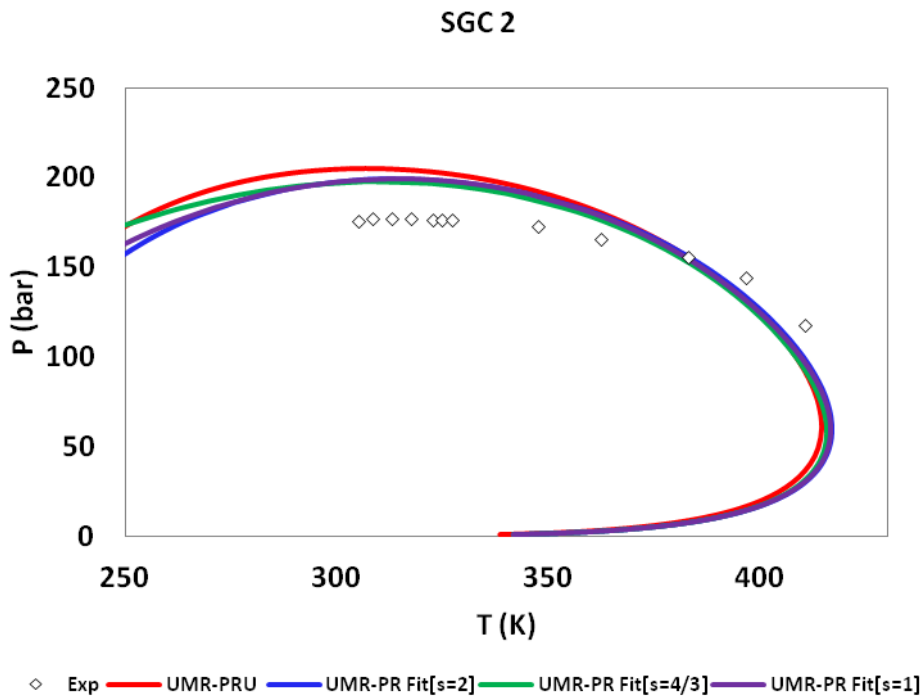


## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε**

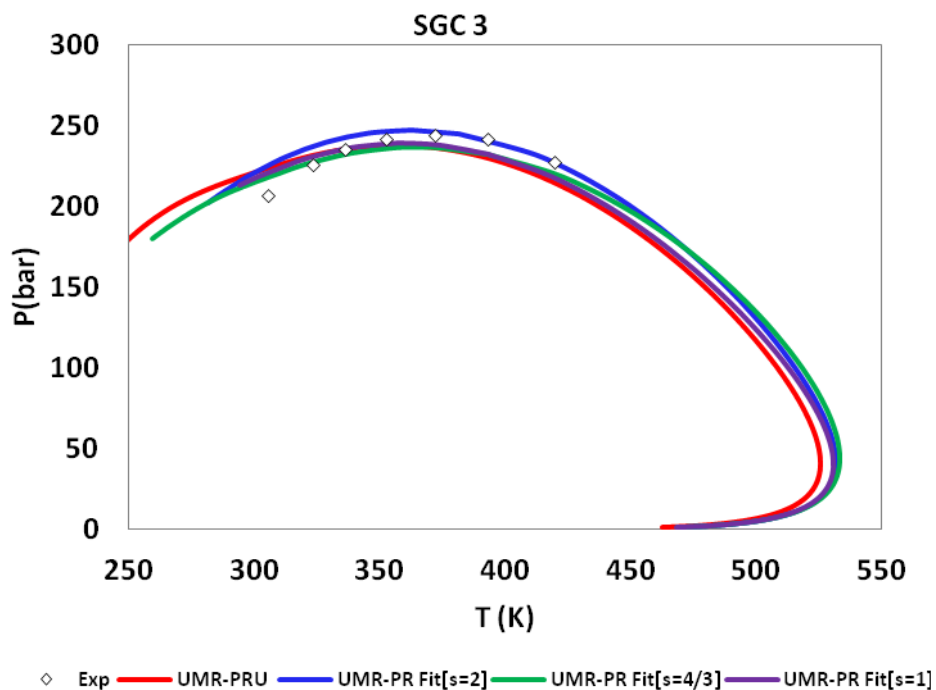
Στο παράρτημα Ε παρατίθενται το σύνολο το διαγραμμάτων P-T για τα συστήματα Συνθετικών αερίων ταμειυτήρων που μελετήθηκαν. Στα διαγράμματα απεικονίζεται η περιγραφή των υπολογισμών ισορροπίας υγρού-ατμού, χρησιμοποιώντας το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU, τα αποτελέσματα του οποίου δόθηκαν από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς και τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PR Fit[s=2], UMR-PR Fit[s=4/3] και UMR-PR Fit[s=1] τα οποία αναπτύχθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.



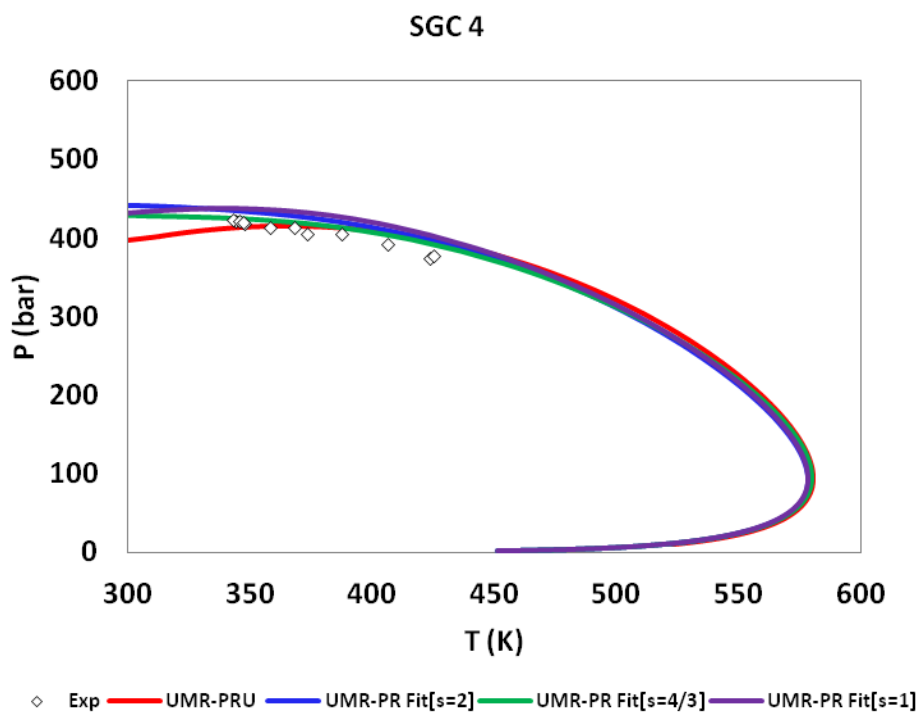
Διάγραμμα E-1 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα E-2 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 2 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .

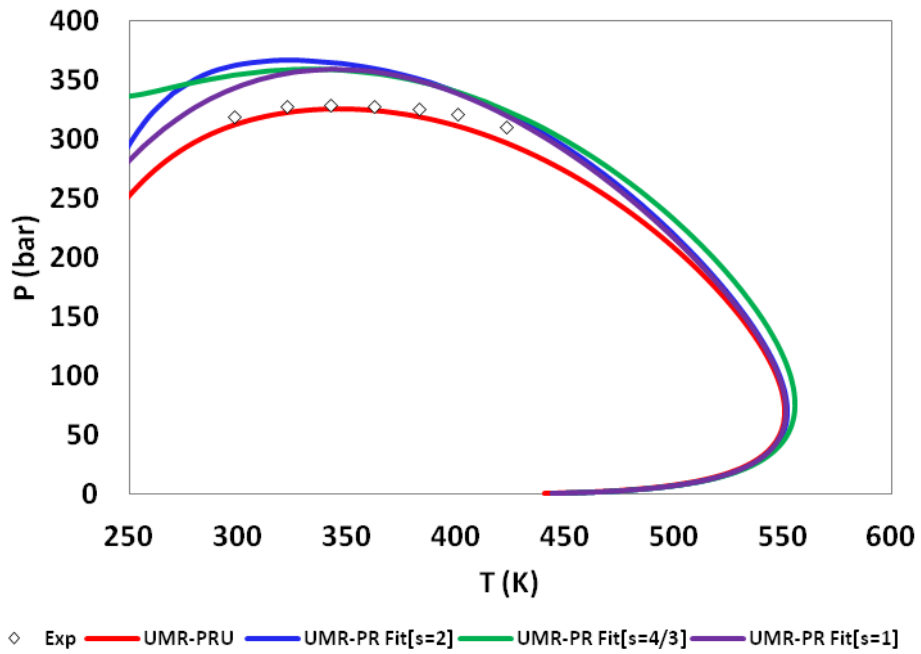


Διάγραμμα E-3 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC3 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



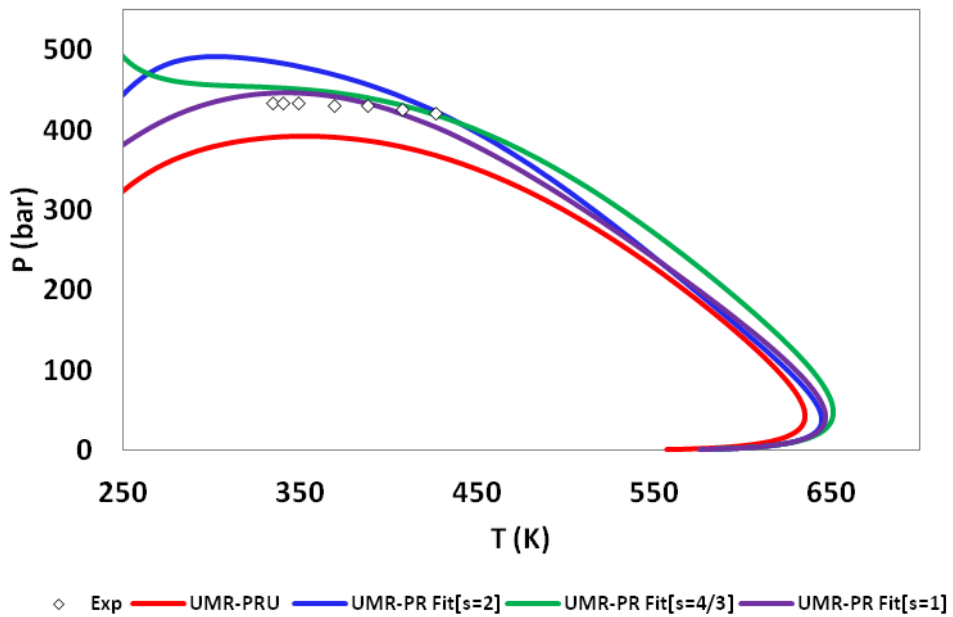
Διάγραμμα 57 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC4 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

### SGC 5

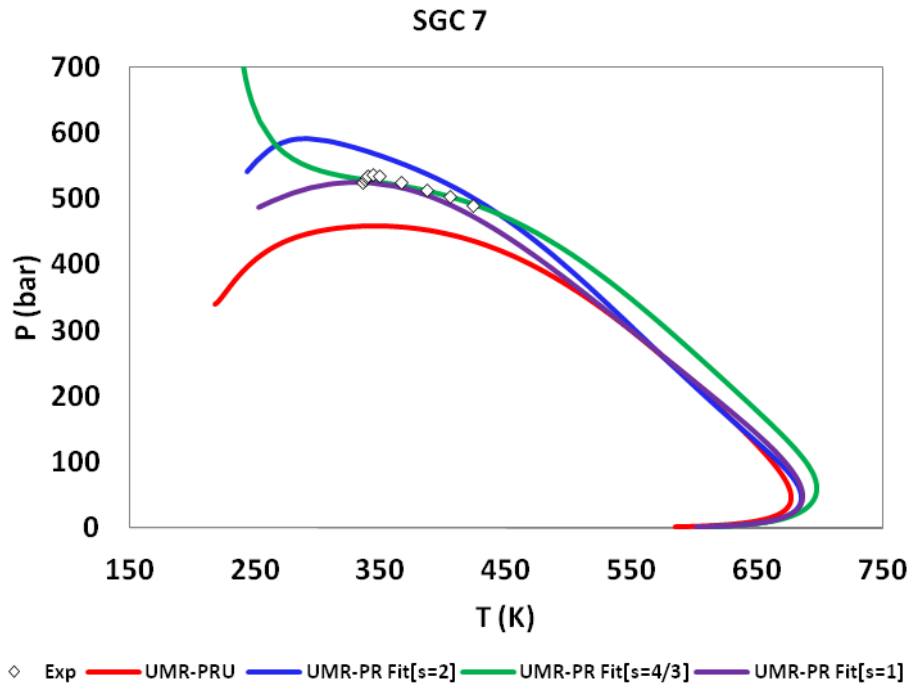


Διάγραμμα E-5 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

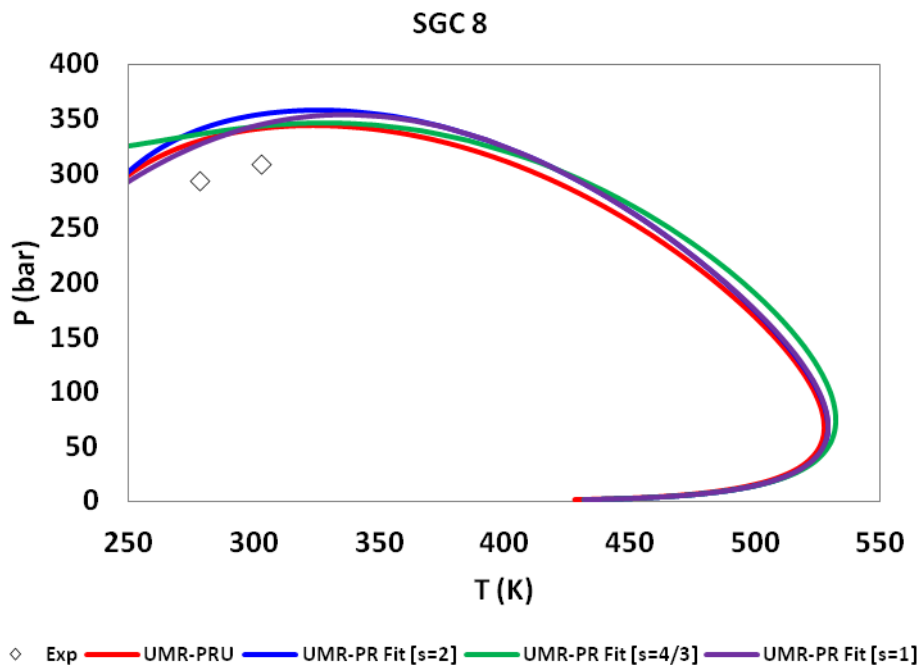
### SGC 6



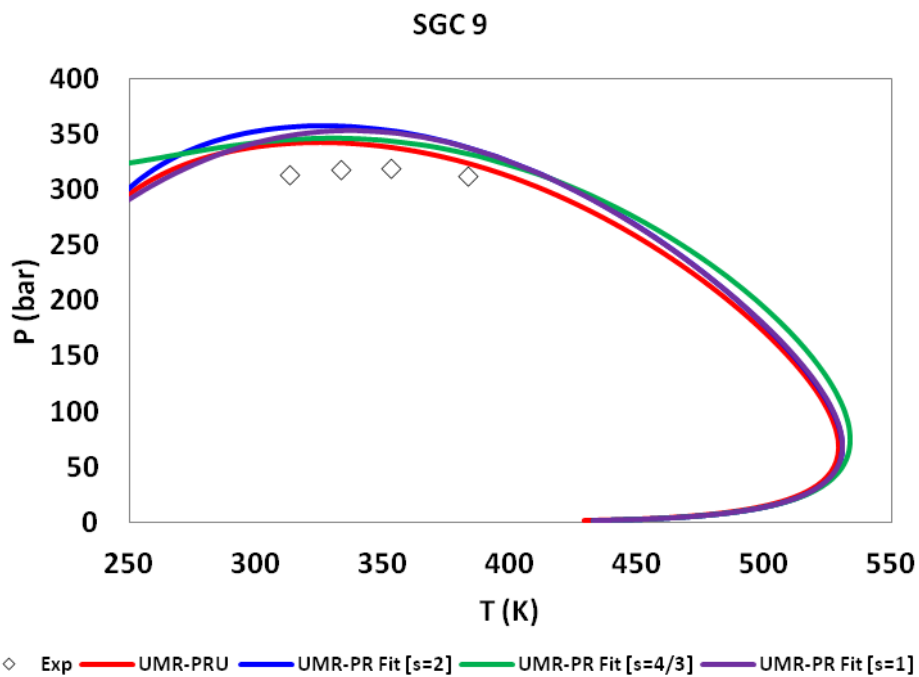
Διάγραμμα 58 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 6 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



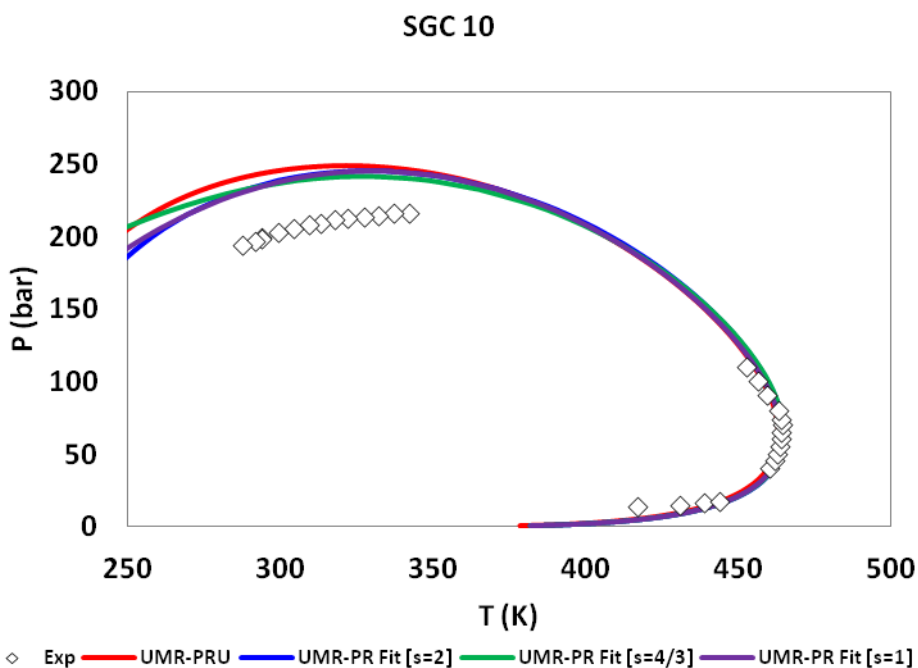
Διάγραμμα 59 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC7 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



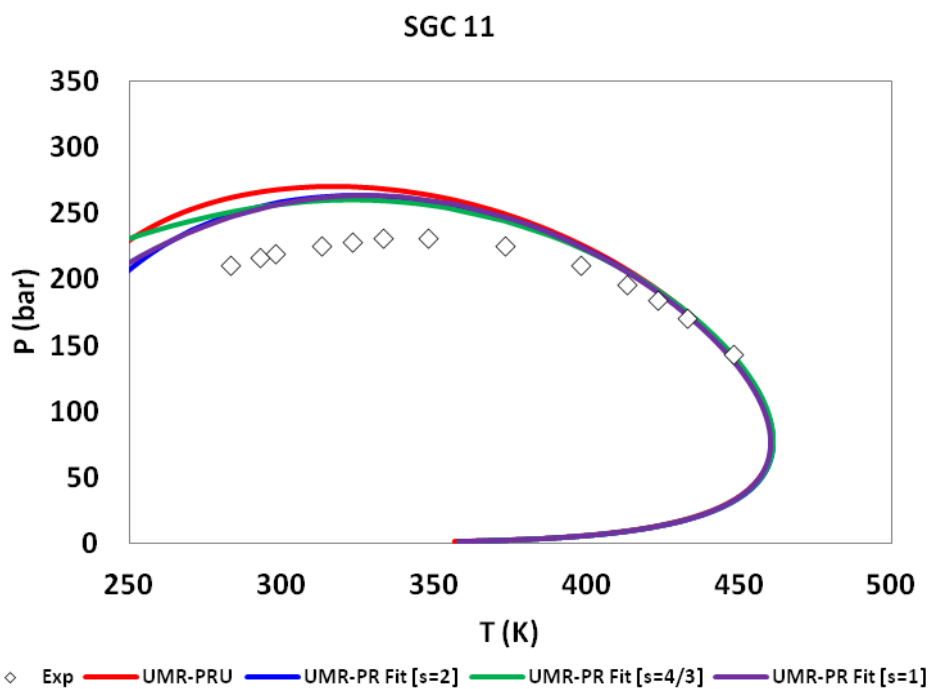
Διάγραμμα E-8 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 8 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



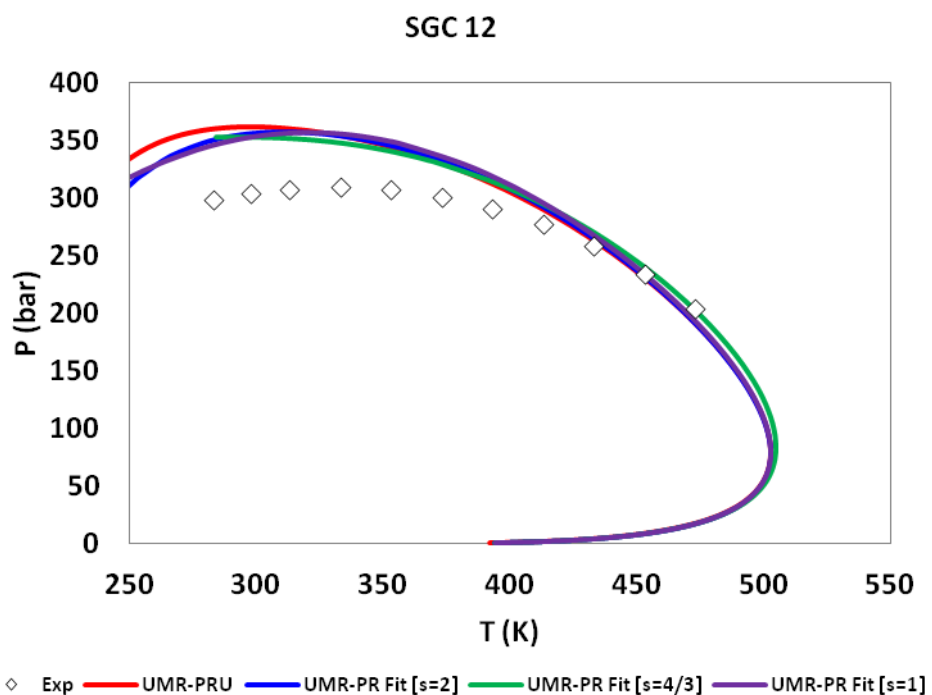
Διάγραμμα E-9 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC9 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



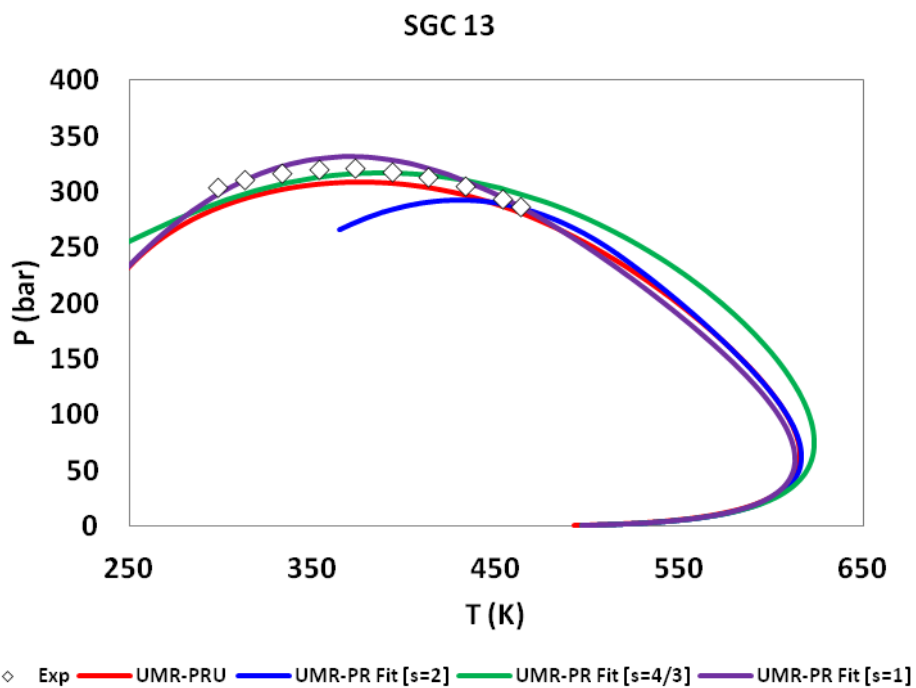
Διάγραμμα E-10 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 10 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



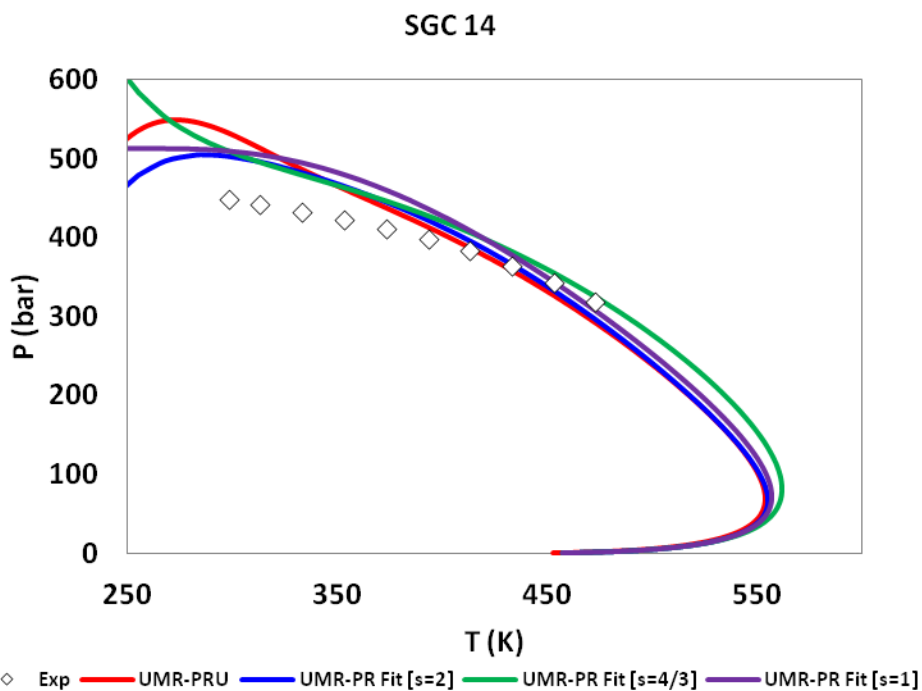
Διάγραμμα E-11 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 11 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα 60 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 12 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

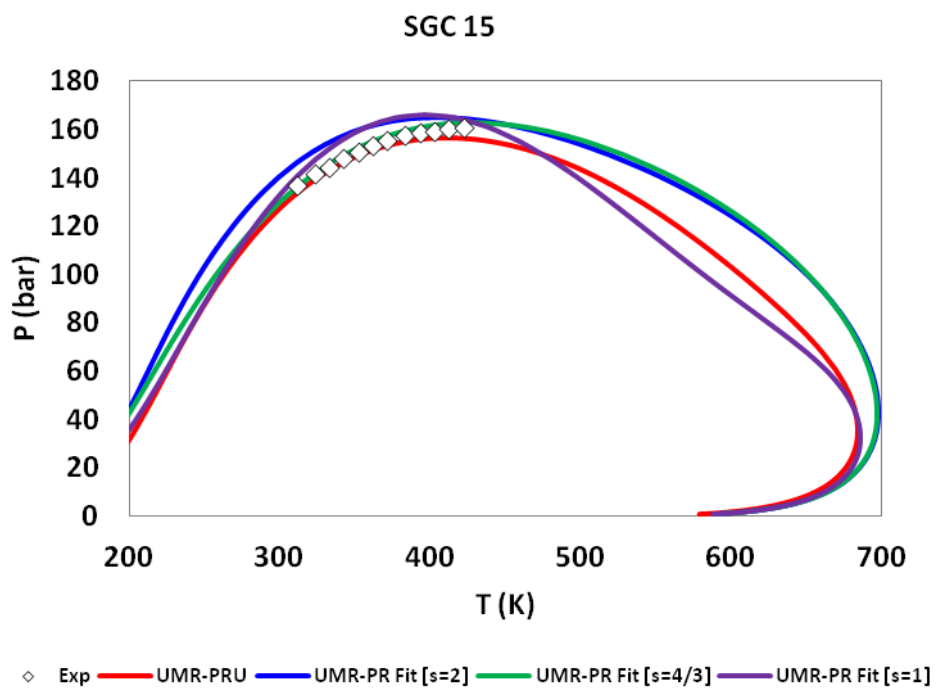


Διάγραμμα E-13 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 13 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα E-14 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC 14 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

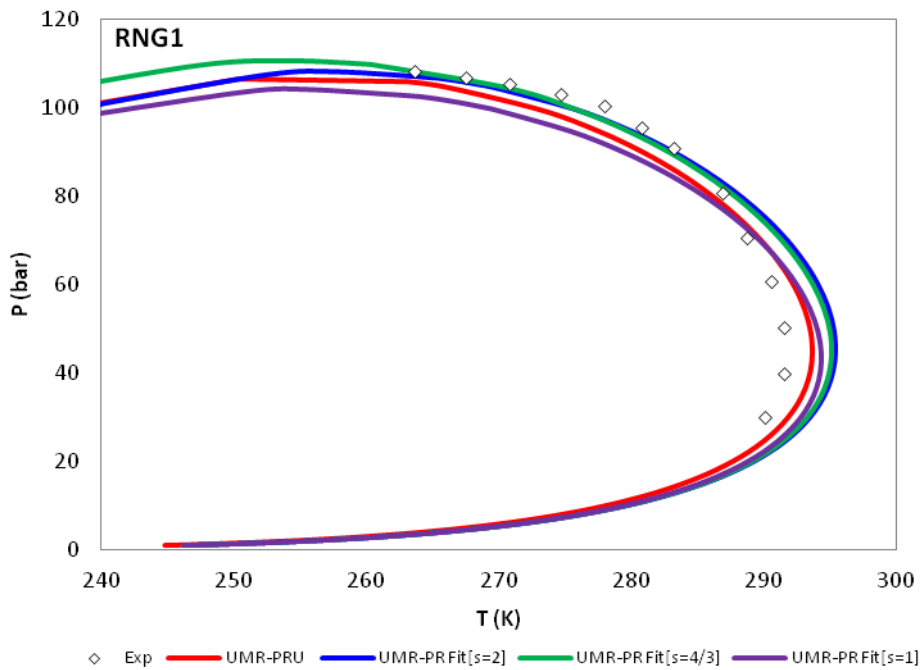




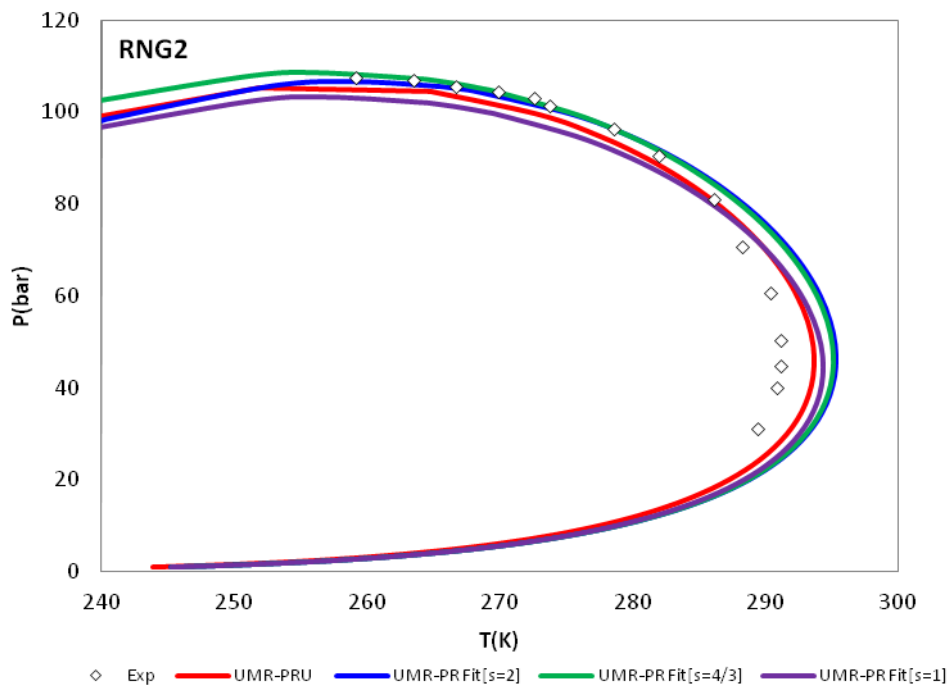
Διάγραμμα E-15 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος SGC15 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΣΤ

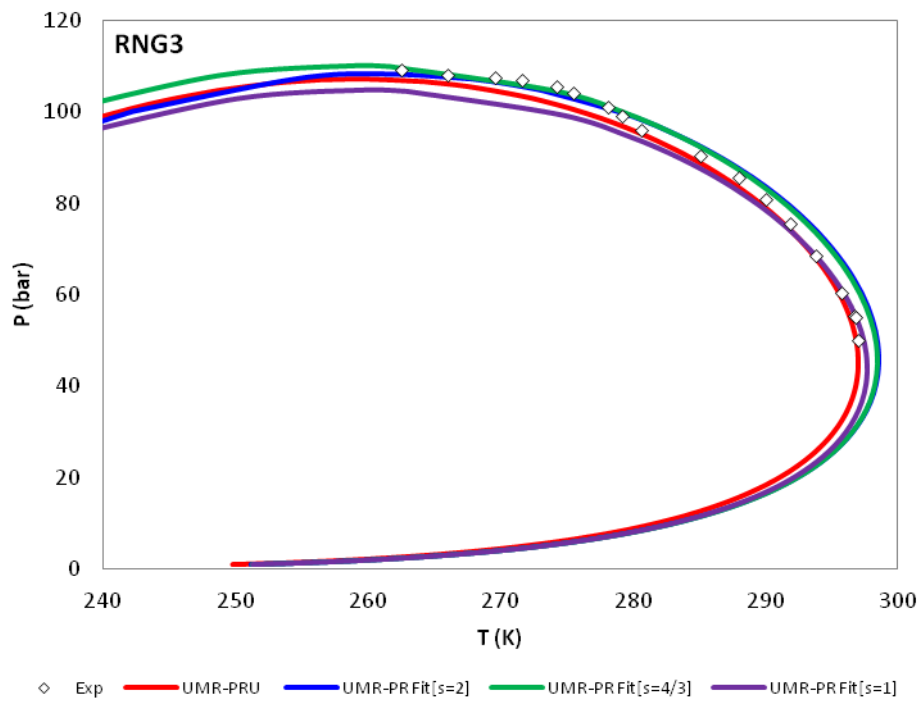
Στο παράρτημα ΣΤ παρατίθενται τα διαγράμματα P-T για το σύνολο των πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου (RNGs) που εξετάστηκαν. Στα διαγράμματα απεικονίζεται η περιγραφή των υπολογισμών ισορροπίας υγρού- ατμού, χρησιμοποιώντας το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU, τα αποτελέσματα του οποίου δόθηκαν από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς και τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PR Fit[s=2], UMR-PR Fit[s=4/3] και UMR-PR Fit[s=1] τα οποία αναπτύχθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία.



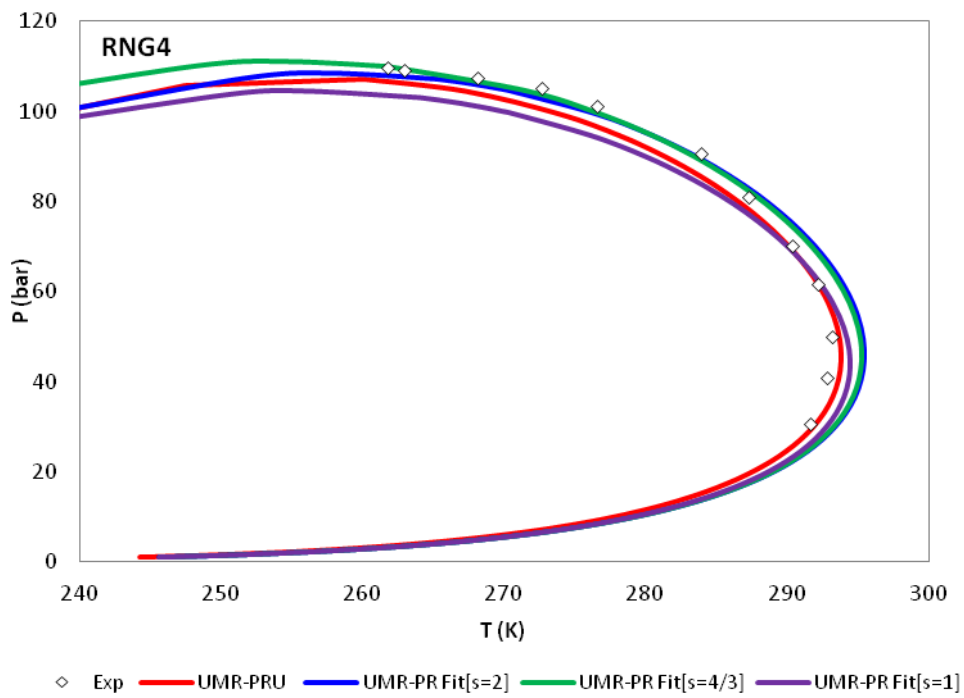
Διάγραμμα ΣΤ-1 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG1 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



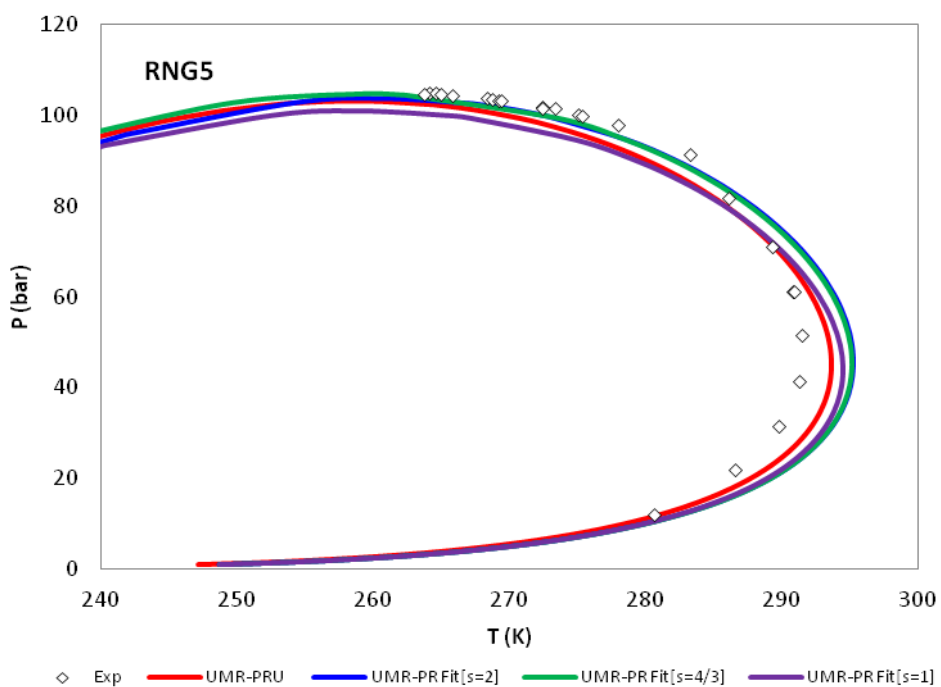
Διάγραμμα ΣΤ-2 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 2 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή  $s$ .



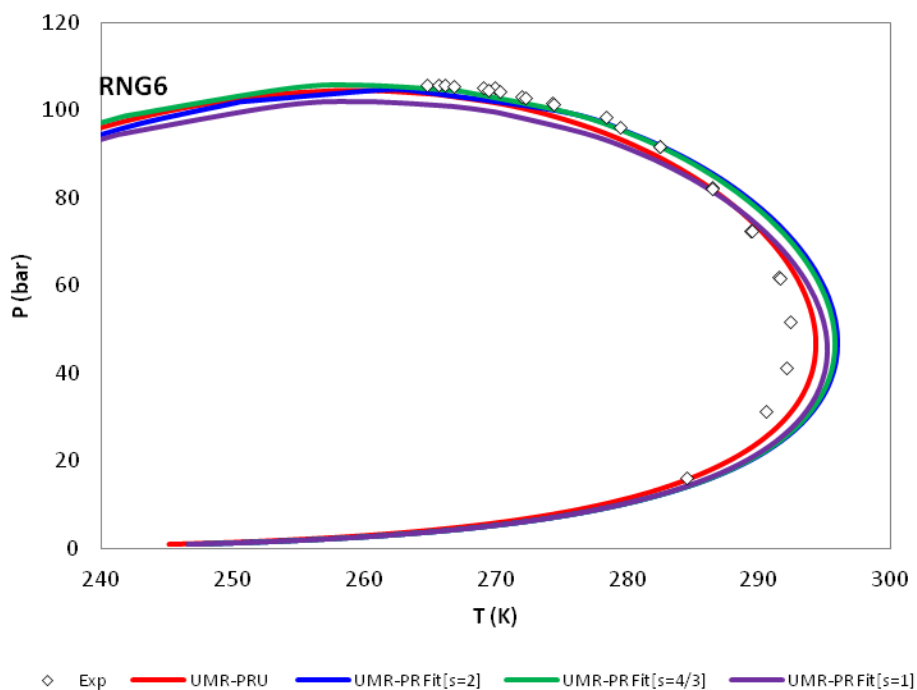
Διάγραμμα ΣΤ-3 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 3 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



Διάγραμμα ΣΤ-4 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 4 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



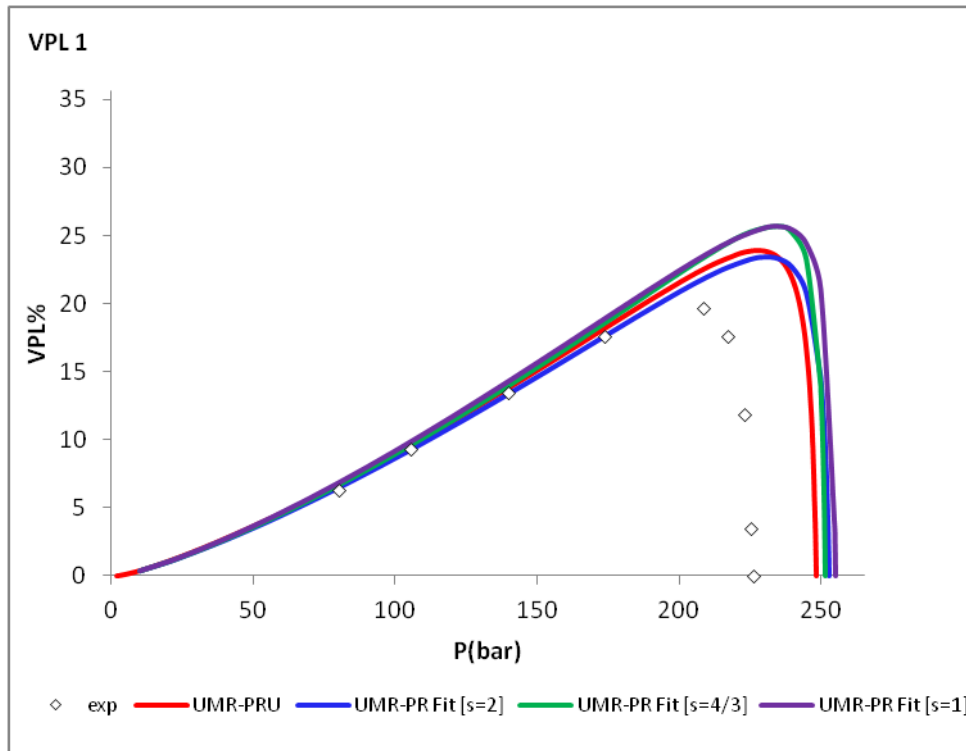
Διάγραμμα ΣΤ-5 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 5 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.



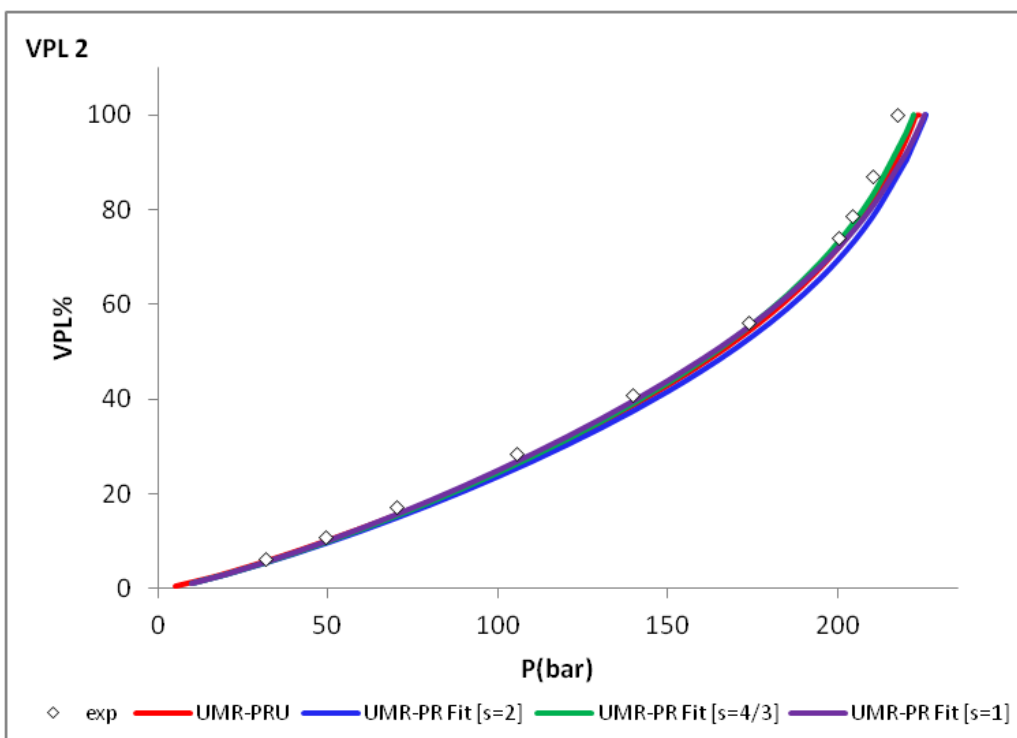
Διάγραμμα ΣΤ-6 Διάγραμμα φάσης P-T του συστήματος RNG 6 για τα μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR-fit ανά τιμή συντελεστή s.

## **ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ**

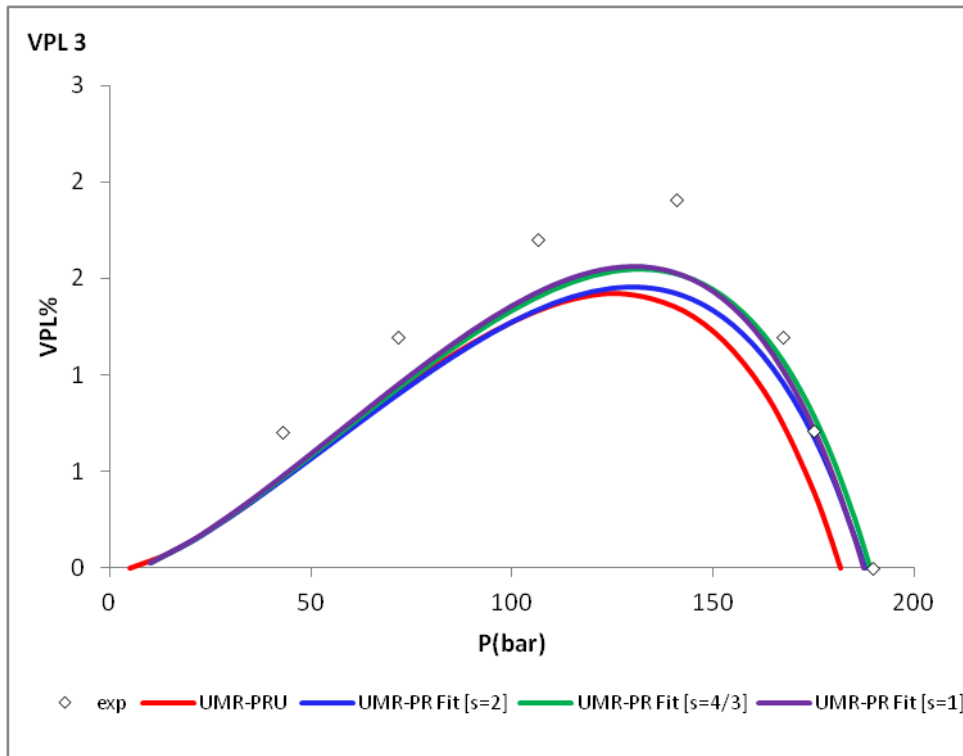
Στο παράρτημα Ζ παρατίθενται το σύνολο το διαγραμμάτων VPL%-Ργια τα συστήματα VPL που μελετήθηκαν. Στα διαγράμματα απεικονίζεται ο υπολογισμός του υγροποιημένου κλασματος VPL συναρτήση της πίεσης για σταθερή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU, τα αποτελέσματα του οποίου δόθηκαν από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς και τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PR Fit[s=2], UMR-PR Fit[s=4/3] και UMR-PR Fit[s=1] τα οποία αναπτύχθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία



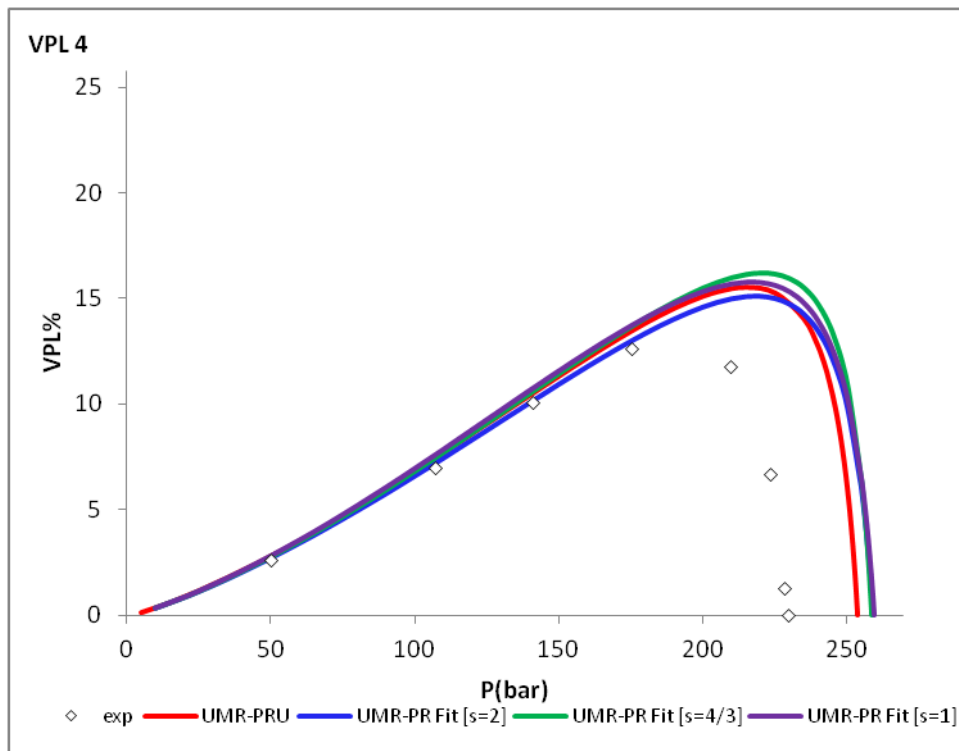
Διάγραμμα Z-1 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL1 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



Διάγραμμα Z-2 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL2 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.

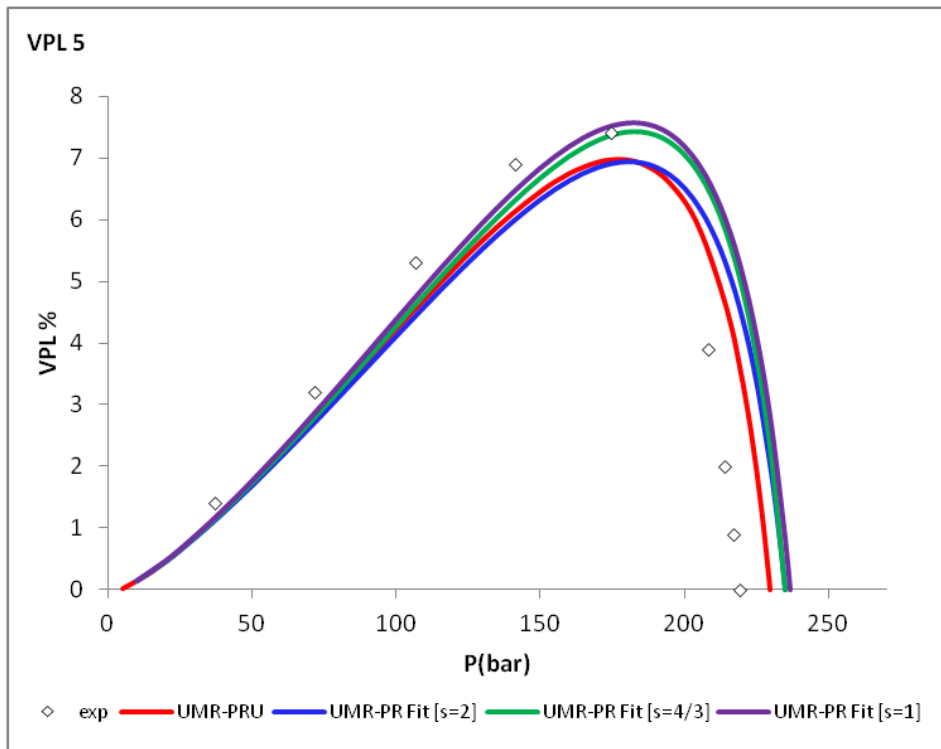


Διάγραμμα Z-3 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL3 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.

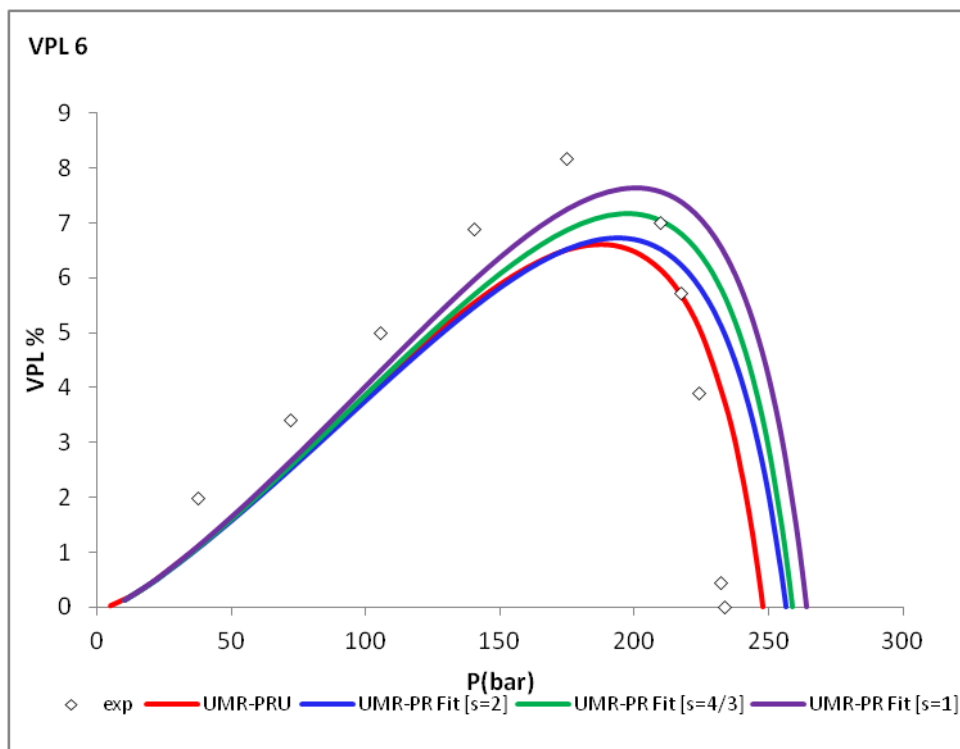


Διάγραμμα Z-4 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL4 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.

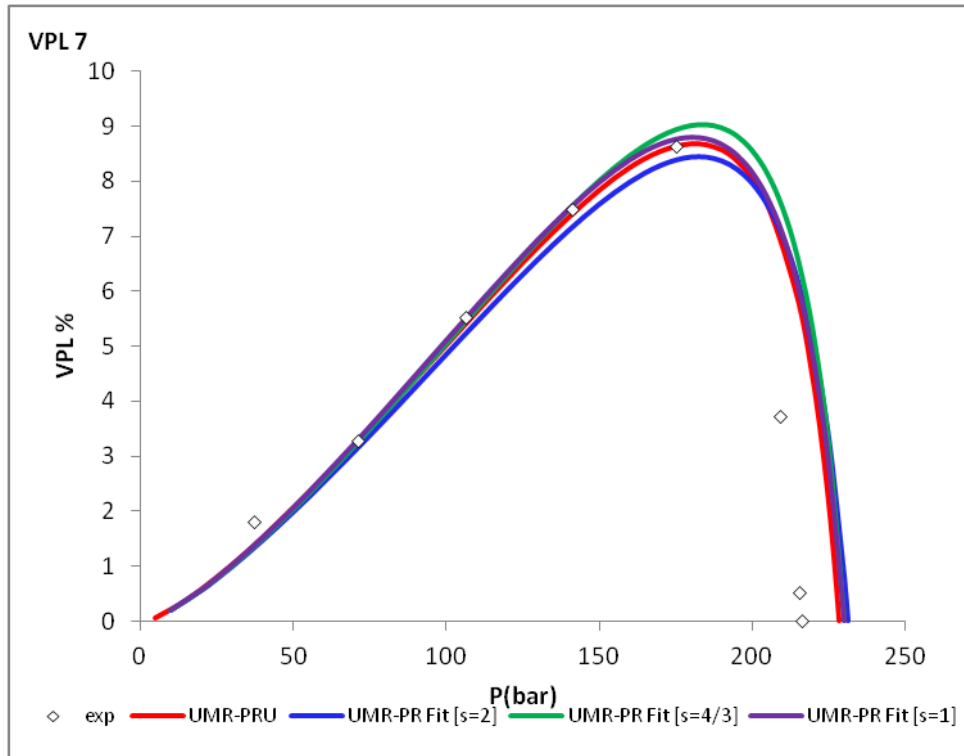




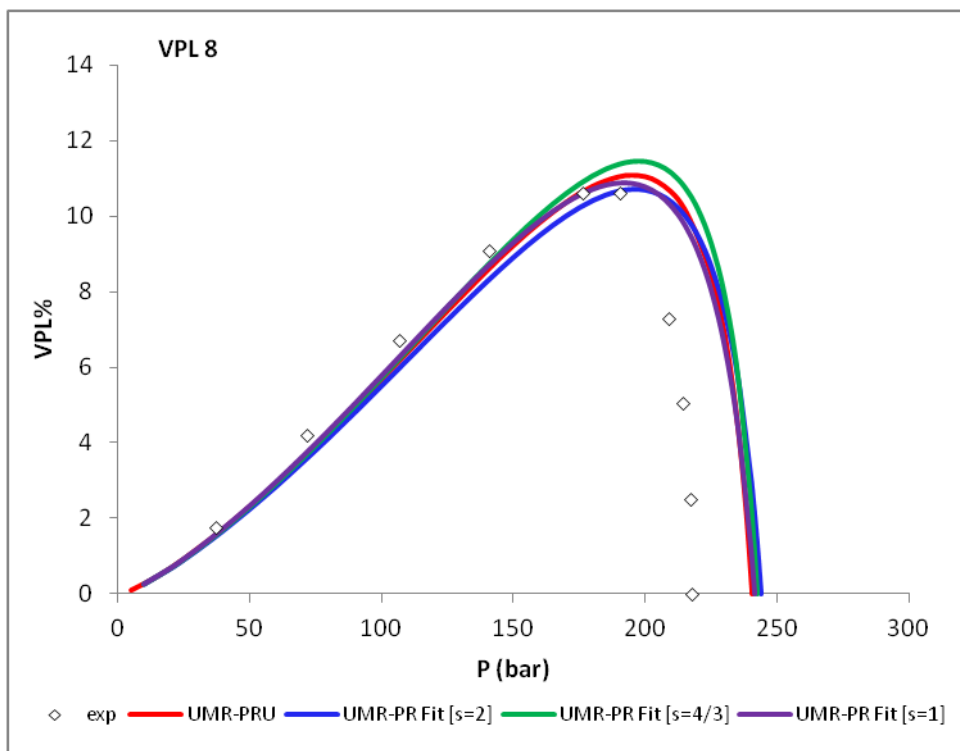
Διάγραμμα Z-5 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL5 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



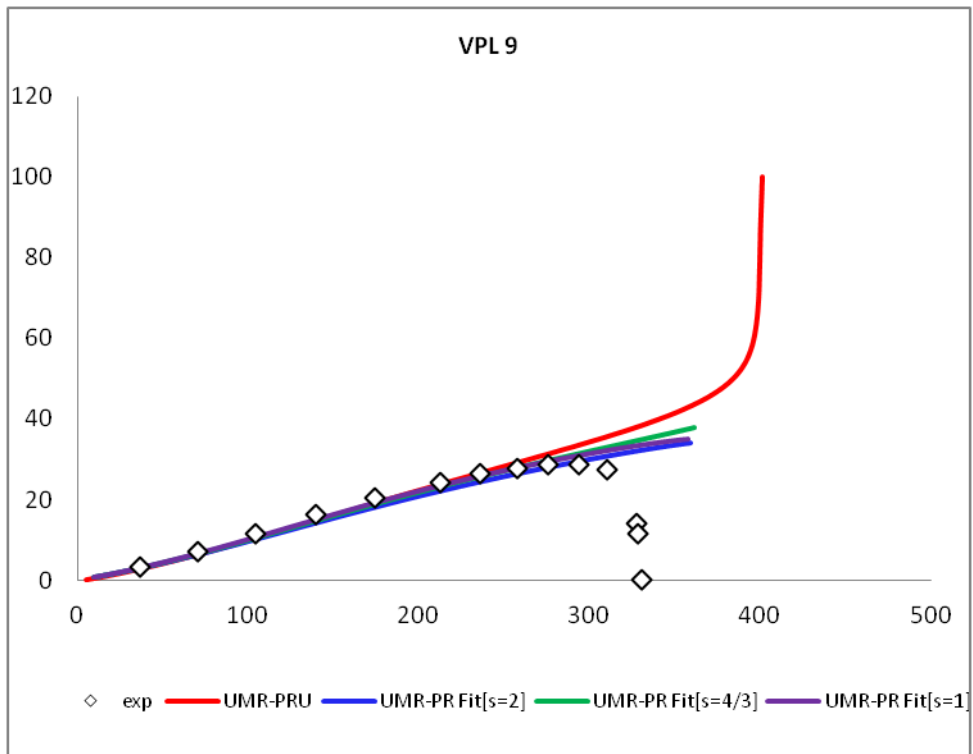
Διάγραμμα Z-6 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL6 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



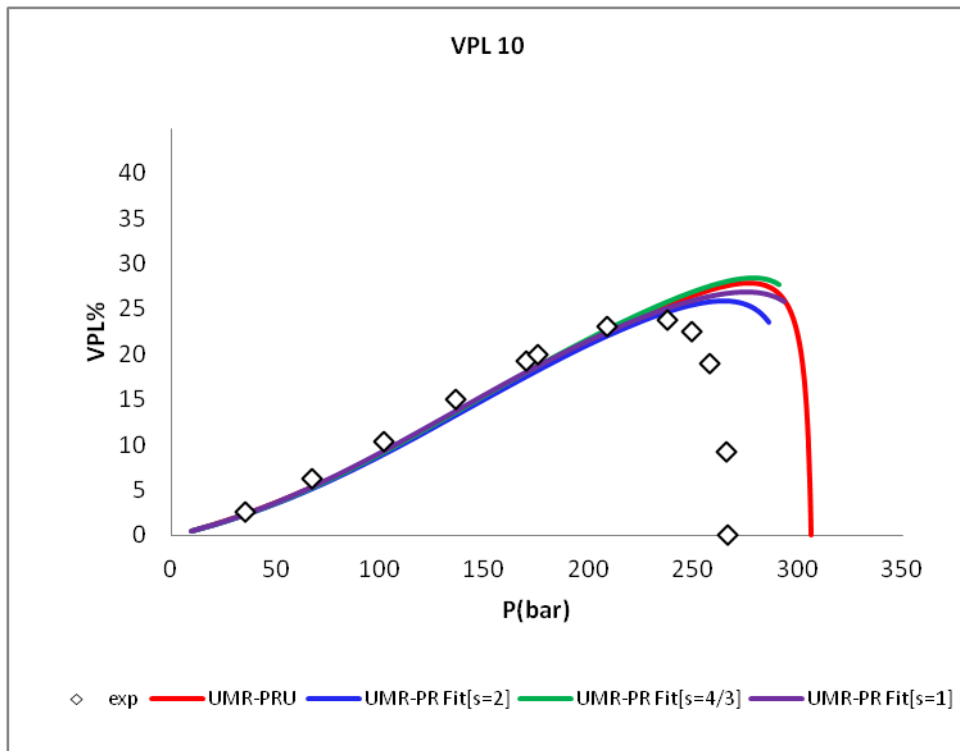
Διάγραμμα 61 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL7 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



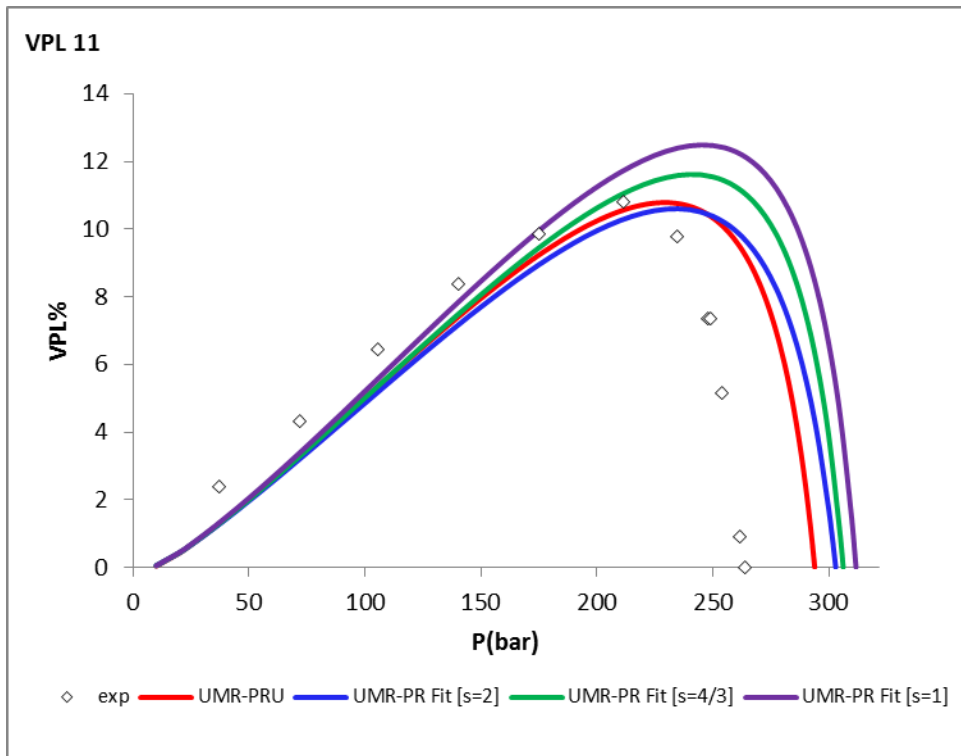
Διάγραμμα Z-8 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL8 σε θερμοκρασία 366,5 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



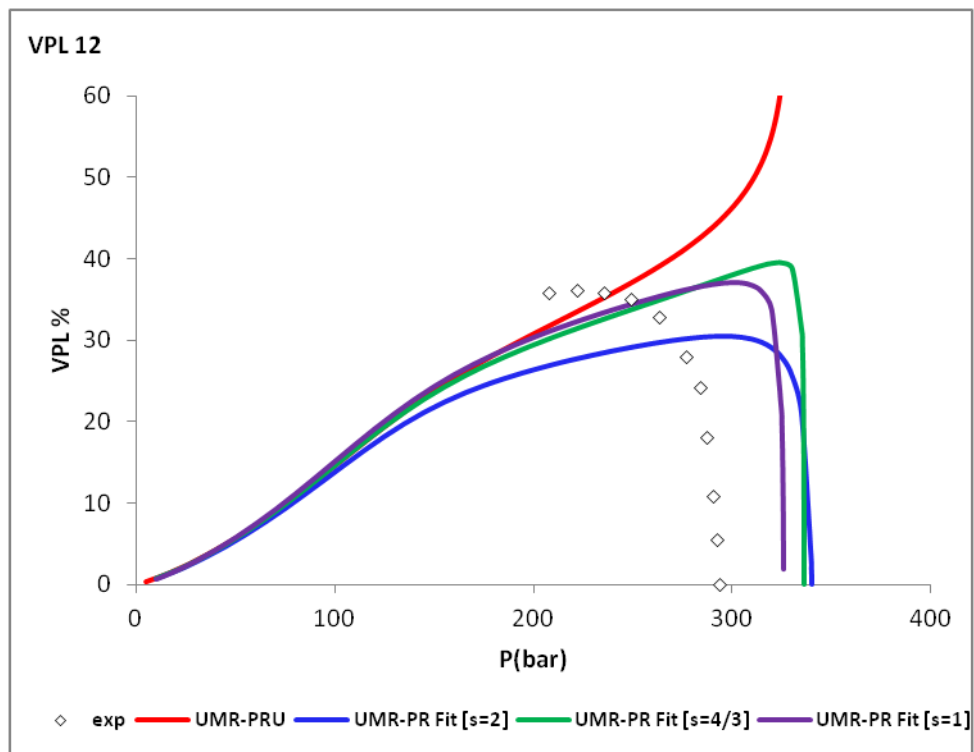
Διάγραμμα Z-9 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL9 σε θερμοκρασία 366,5 Κ για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



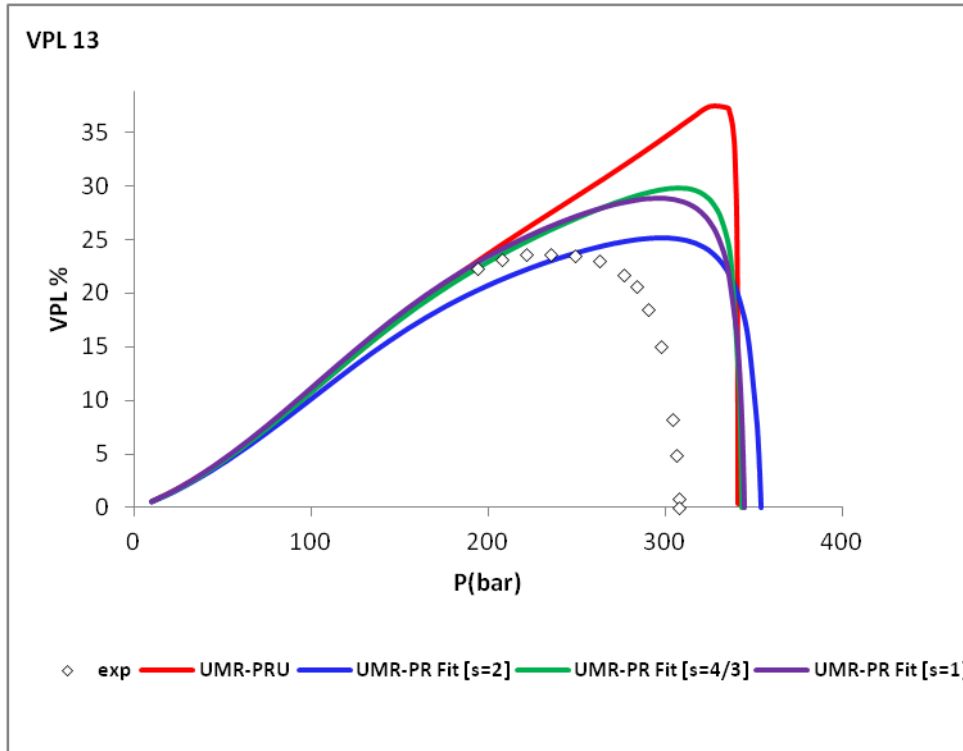
Διάγραμμα Z-10 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL10 σε θερμοκρασία 366,5 Κ για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



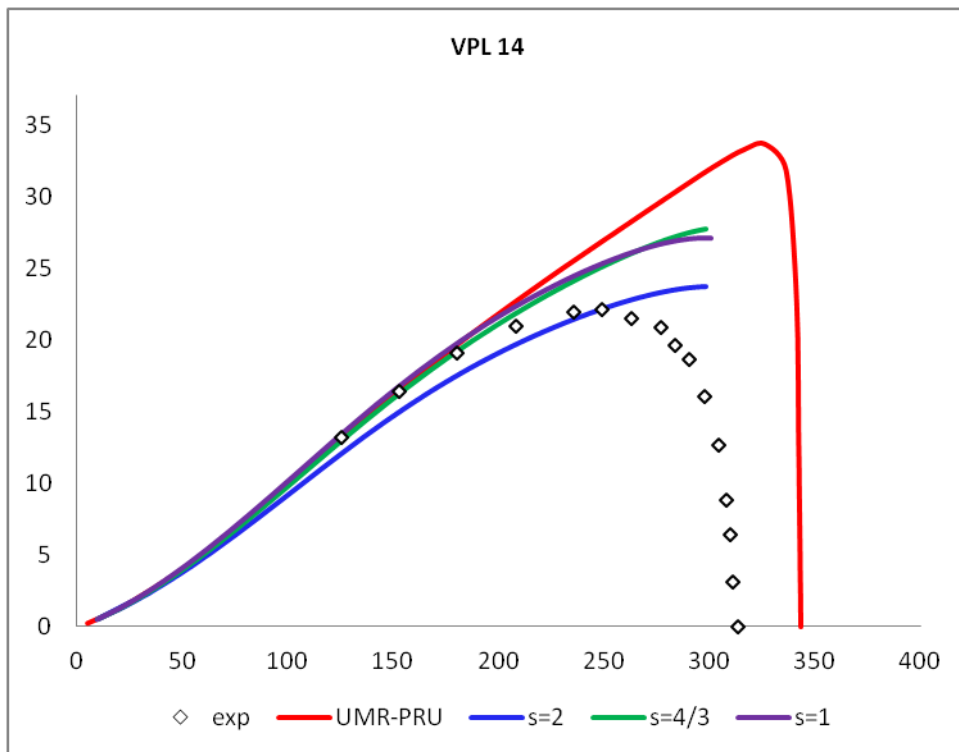
Διάγραμμα Z-11 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL11 σε θερμοκρασία 366,5 Κ για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



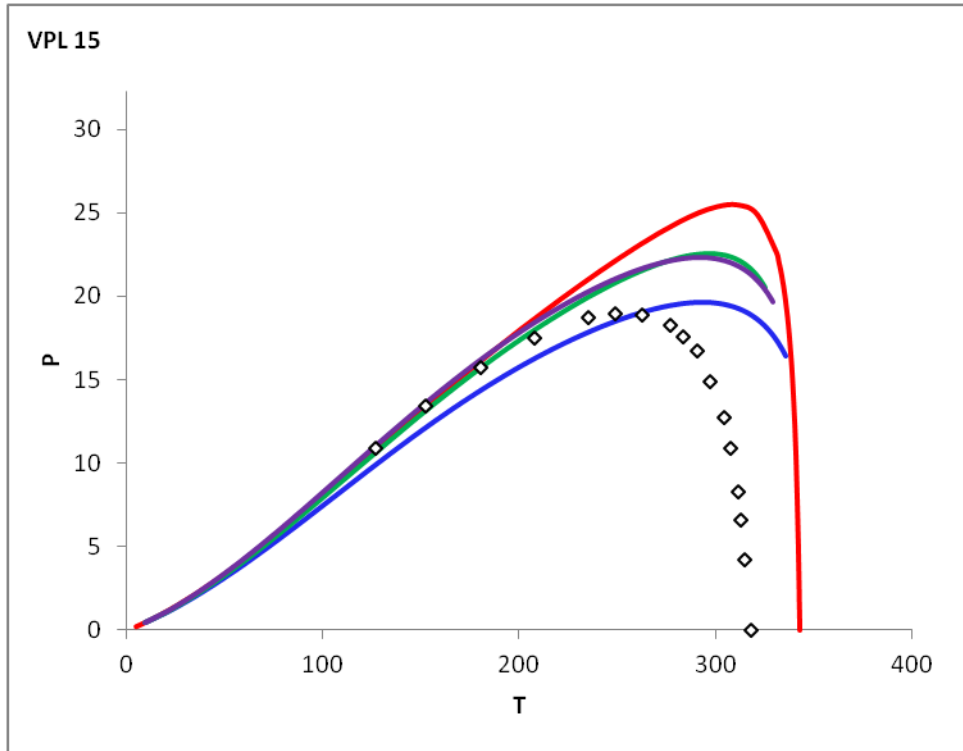
Διάγραμμα Z-12 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL1 σε θερμοκρασία 366,5 Κ για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



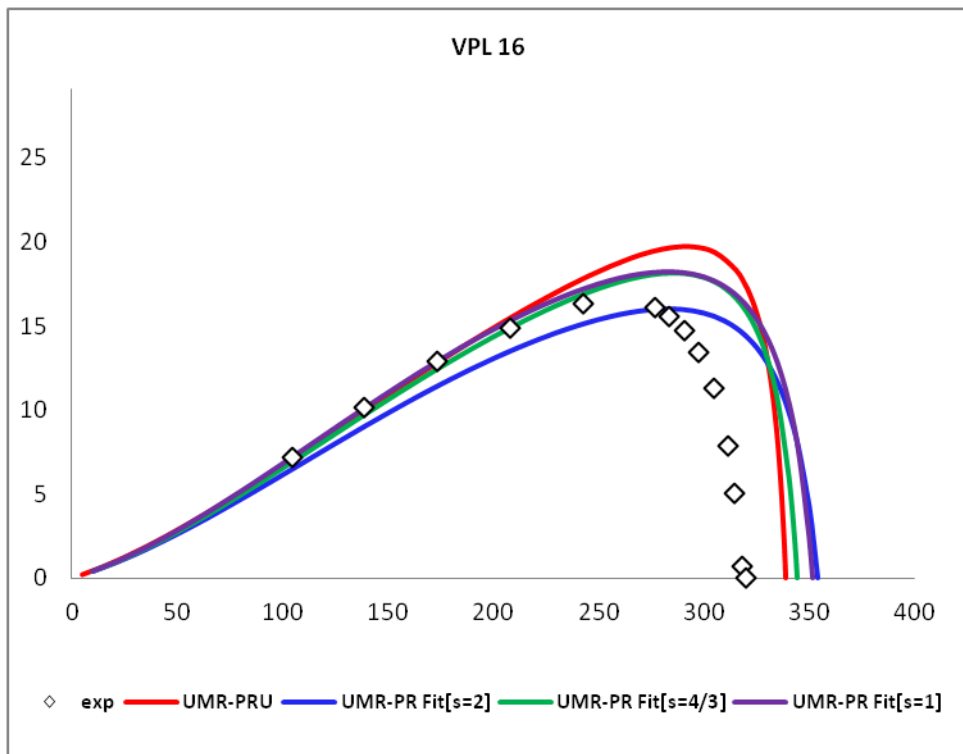
Διάγραμμα Z-13 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL13 σε θερμοκρασία 303,15 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



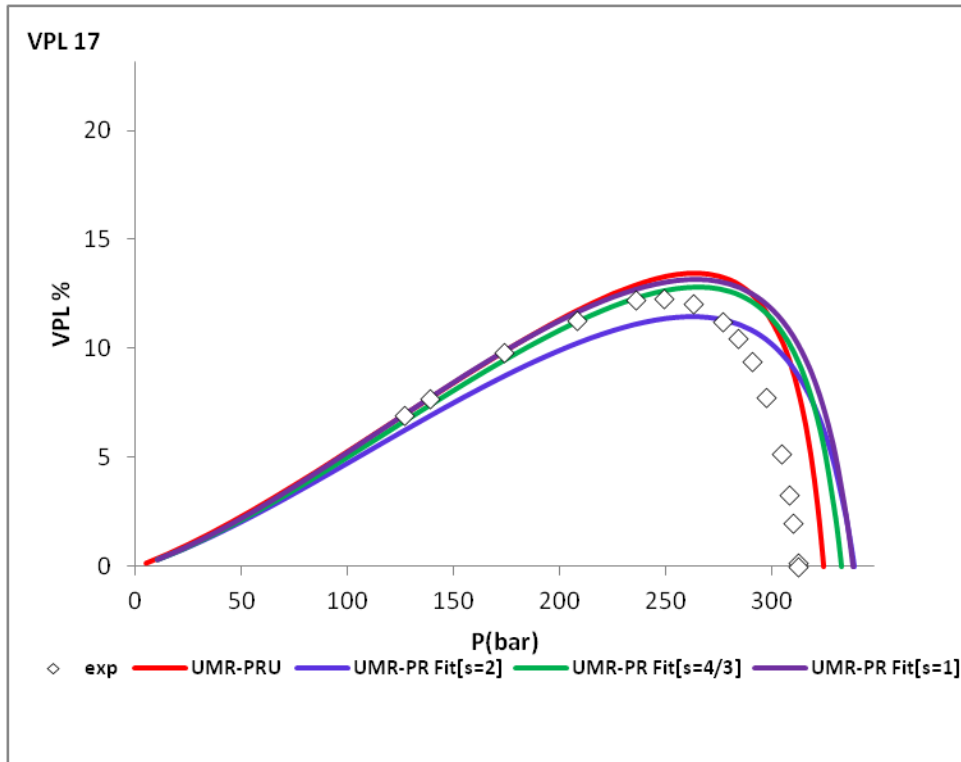
Διάγραμμα Z-14 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL14 σε θερμοκρασία 313,15 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



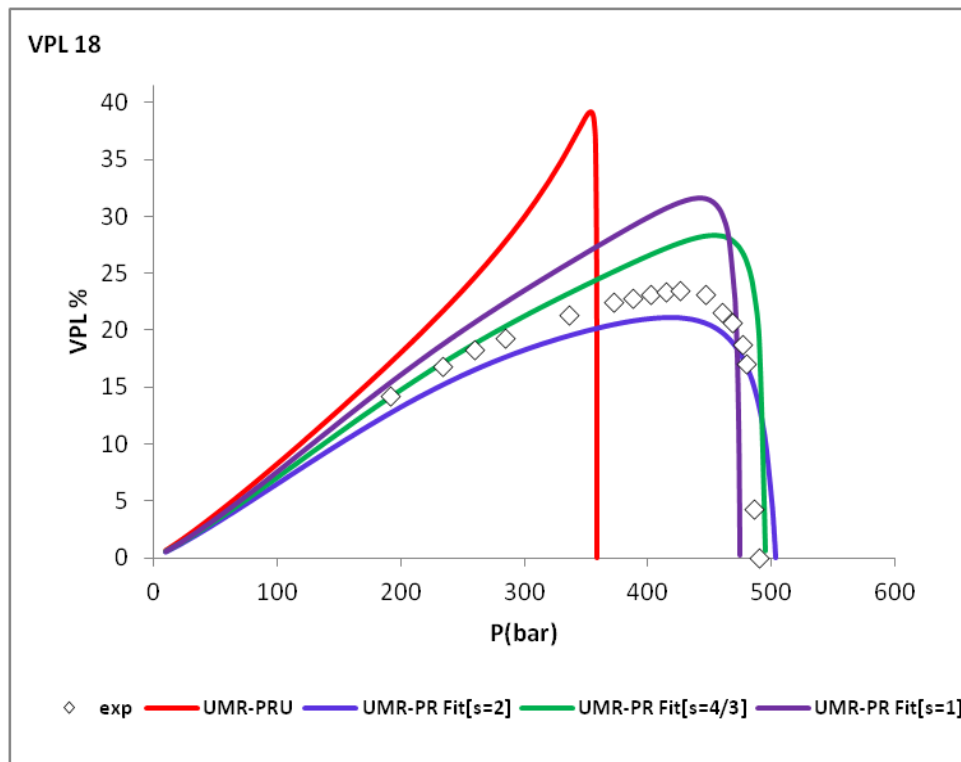
Διάγραμμα Z-15 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL15 σε θερμοκρασία 333,15 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα Z-16 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL16 σε θερμοκρασία 355,15 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή  $s$ .



Διάγραμμα Z-17 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL17 σε θερμοκρασία 383,15 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.



Διάγραμμα Z-18 Διάγραμμα VPL-P για το σύστημα VPL18 σε θερμοκρασία 423,15 K για τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit ανά τιμή του συντελεστή s.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η

Στο παράρτημα Ε παρατίθενται οι βιβλιογραφικές πηγές που χρησιμοποιήθηκαν για να αναπτυχθούν τα θερμοδυναμικά μοντέλα UMR-PRU και UMR-PR Fit.

Πίνακας Η-1 Βάση δεδομένων συστημάτων που περιέχουν μεθάνιο.

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
CH4 / nC3	214 - 361	1.9 - 100.0	128	[1, 2]
CH4 / nC4	211 - 411	1.4 - 131.3	197	[3-5]
CH4 / nC5	224 - 461	1.4 - 165.5	520	[6-8]
CH4 / nC6	210 - 423	1.4 - 201.5	184	[9-11]
CH4 / nC7	278 - 511	13.8 - 248.8	88	[12]
CH4 / nC8	248 - 423	10.1 - 70.9	47	[13]
CH4 / nC9	248 - 423	10.1 - 323.2	117	[13]
CH4 / nC10	244 - 444	1.4 - 362	165	[14-17]
CH4 / nC12	283 - 339	13.3 - 407.9	27	[18,19]
CH4 / nC16	293 - 543	20.3 - 686.1	41	[20,21]
CH4 / iC4	311 - 344	5.52 - 110.3	38	[22]
CH4 / iC5	344 - 450	27.6 - 68.9	29	[23]
CH4 / cC6	294 - 444	13.8 - 275.8	83	[24]
CH4/ MC6	313 - 473	25.2 - 277.1	24	[25]
CH4/ pC6	314 - 473	15 - 389.5	31	[25]
CH4/ Benzene	313 - 421	6.9 - 374.2	108	[26-30]
CH4 / Naphthalene	373 - 423	19.4 - 86.9	12	[27]
CH4 / Phenanthrene	383 - 423	20.4 - 107.1	12	[27]
CH4 / Pyrene	423	23.5 - 113.0	7	[27]
CH4 / Tetralin	462 - 543	20.3 - 253.3	14	[31]
CH4 / m-Xylene	311 - 582	4.1 - 201.9	43	[26,32,33]
CH4 / n-PropylBenzene	313 - 473	21.4 - 403.0	31	[34]
CH4 / Mesitylene	311 - 478	3.4 - 510.8	32	[26,32]
CH4 / Toluene	313 - 543	3.4 - 487.5	97	[26,28,35,36]

Πίνακας Η-2 Βάση δεδομένων συστημάτων που περιέχουν αιθάνιο

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
C2H6 / C3	255 - 367	3.4 - 51.8	76	[1]
C2H6 / nC4	260 - 394	1.6 - 55.7	85	[2-4]
C2H6 / nC5	278 - 411	2.4 - 68.3	96	[5]
C2H6 / nC6	298-394	3.9 - 54.1	56	[6,7]
C2H6 / nC7	339 - 422	27.6 - 88.2	48	[8]
C2H6 / nC8	273 - 373	4.1 - 52.7	64	[9]
C2H6 / nC10	278 - 411	3.4 - 116.3	113	[10,11]
C2H6 / nC11	298 - 318	12.1 - 55.0	19	[12]
C2H6 / nC12	298 - 373	2.9 - 56.1	46	[13,14]
C2H6 / nC16	263 - 321	5.3 - 63.2	34	[15]
C2H6 / nC20	280 - 400	2.3 - 167.6	131	[16]
C2H6 / cC6	233 - 433	6.9 - 68.9	51	[17]
C2H6 / methyl-cC6	313 - 393	6 - 91.8	19	[18]
C2H6 / propyl-cC6	313 - 393	4.9 - 108.6	16	[18]
C2H6 / iC4	311 - 394	10.7 - 53.7	37	[19]
C2H6 / Benzene	273 - 413	7.8 - 69.0	45	[20,21]
C2H6 / Toluene	313 - 393	9.3 - 99.2	13	[18]
C2H6 / m-Xylene	313 - 393	5.1 - 112.1	19	[18]
C2H6 / n-Propyl Benzene	313 - 403	4.5 - 120.0	17	[18]
C2H6 / n-Pentyl Benzene	298 - 318	5.1 - 53.9	42	[12]
C2H6 / 1-Methyl Naphthalene	298 - 318	7.14 - 55.5	24	[12]
C2H6 / 2-Methyl Naphthalene	298 - 318	6.76 - 54.5	23	[12]



Πίνακας Η-3 Βάση δεδομένων συστημάτων που περιέχουν άζωτο

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
N2 / C3	223 - 353	11.9 - 219.1	71	[1,2]
N2 / nC4	253 - 422	7.8 - 206.7	100	[3-6]
N2 / nC5	277 - 378	2.5 - 207.9	42	[7]
N2 / nC6	311 - 444	17.2 - 344.7	50	[8]
N2 / nC7	305 - 455	55 - 349.4	45	[9,10]
N2 / nC8	253 - 544	2 - 501.4	85	[10-12]
N2 / nC9	322 - 543	19.7 - 497.5	82	[10,13]
N2 / nC10	311 - 411	17.2 - 344.7	88	[10,14]
N2 / nC12	328 - 367	31 - 346.9	16	[10]
N2 / nC20	323 - 423	38.3 - 172.3	20	[15]
N2 / iC4	255 - 394	4.2 - 207.7	51	[16]
N2 / iC5	278 - 377	1.8 - 207.8	47	[17]
N2 / Naphthalene	378 - 411	62.2 - 188.2	12	[18]
N2 / Benzene	303 - 410	32.4 - 356.5	48	[10,18,19]
N2 / Toluene	313 - 473	22 - 1000	46	[10,20]
N2 / 1-methylnaphthalene	344 - 543	20.2 - 254	32	[18,21]
N2 / Mesitylene	313 - 473	21 - 998	30	[20]
N2 / Tetralin	464 - 544	20.7 - 255.6	14	[22]
N2 / m-Xylene	313 - 473	23 - 1001	32	[20]

Πίνακας 14 Βάση δεδομένων συστημάτων που περιέχουν αιθάνιο

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
CO2 / C3	254 - 361	3.1 - 64.6	199	[1,2]
CO2 / nC4	250 - 418	2.1 - 80.6	210	[3,4]
CO2 / nC5	273 - 423	1.7 - 96.2	84	[5]
CO2 / nC6	298 - 323	4.4 - 84.9	36	[6,7]
CO2 / nC7	311 - 413	1.9 - 134	174	[8,9]
CO2 / nC8	313 - 348	15 - 113.5	20	[10]
CO2 / nC9	315 - 419	20.3 - 167.7	38	[11]
CO2 / nC10	278 - 411	3.4 - 172.4	118	[12-15]
CO2 / nC11	315 - 418	23.7 - 200.5	42	[11]
CO2 / nC12	314 - 393	0.93 - 81.8	39	[16]
CO2 / nC15	313.5	17.0 - 64.2	8	[17]
CO2 / nC16	308 - 343	6.9 - 258.1	67	[18]
CO2 / nC19	313 - 333	11.0 - 79.6	34	[19]
CO2 / nC20	310 - 423	5.1 - 335.7	76	[20,21]
CO2 / 224mC5	278 - 393	12.0 - 111.0	141	[9]
CO2 / 22mC3	261 - 408	1.7 - 83.2	113	[22]
CO2 / 22mC6	278 - 408	25.8 - 125.0	109	[9]
CO2 / 2mC4	278 - 378	1.5 - 88.9	40	[23]
CO2 / 3mC5	293 - 383	28.0 - 111.0	49	[9]
CO2 / cC5	277 - 404	3.3 - 120.3	122	[9]
CO2 / cC6	315 - 347	19.5 - 112.1	43	[24]
CO2 / iC4	250 - 394	3.34 - 74.0	133	[3,25]
CO2 / ipcC6	293 - 373	10.6 - 169.8	100	[26]
CO2 / mcC6	270 - 394	3.81 - 148.9	114	[27,28]
CO2 / Benzene	273 - 414	6.1 - 153.9	120	[6,29-31]

CO2 / Toluene	311 – 423	3.3 - 152.9	35	[30,32-35]
CO2 / m-Xylene	313 - 393	13.3 - 153.6	61	[36,37]
CO2 / o-Xylene	313- 393	14.7 - 172.9	88	[36,37]
CO2 / p-Xylene	313 - 393	4.6 - 144.0	126	[30,36,37]
CO2 / EthylBenzene	313 - 393	24.0 - 160.9	50	[37,38]
CO2 / 1,3,5	313 - 393	60.9 - 180.9	41	[38]
Trimethyl Benzene				
CO2 / 1,2,4	313 - 393	60.4 - 160.8	21	[38]
Trimethyl Benzene				
CO2 /	313 – 393	61.0 - 183.1	46	[38]
isopropylBenzene				
CO2 / Naphthalene	373 – 423	10.1 - 104.5	17	[39-41]
CO2 / 1-	308 - 413	20.0 - 270.8	64	[42-46]
MethylNaphthalene				
CO2 / Diphenyl	373 – 423	10.1 - 50.7	10	[41,43]

#### Πίνακας Η-5 Βάση δεδομένων συστημάτων που περιέχουν αέρια

System	T-range (K)	P-range (bar)	NP	References
CH4 / C2H6	130-283	1.8-66.6	248	[1-5]
CH4 / CO2	153-288	11.7-85.2	312	[5-9]
CO2/ C2H6	222-298	6.2-66.3	242	[10-14]
N2/ CH4	89-189	1.0-50.3	436	[15-19]
N2/ C2H6	120-290	3.4-134.7	138	[20,21]
N2/ CO2	218-298	12.8-167.3	200	[8,22-26]

## References

### CH4 Binary Systems

- [1] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 42 (1950) 534-539.
- [2] I. Wichterle, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data 17 (1972)1, 4.
- [3] L.R. Roberts, R. H. Wang, A. Azarnoosh, J. J. Mc Ketta, J. Chem. Eng. Data 7 (1962) 4, 484.
- [4] B. H. Sage, B. L. Hicks, W. N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 32 (1940) 8, 1085.
- [5] L. C. Kare, J. Chem. Eng. Data 19 (1974) 1, 67-71.
- [6] V. M. Berry, B. H. Sage, NSRDS-NBS, 32 (1970).
- [7] L. C. Kare, J. Chem. Eng. Data 20 (1975) 4, 363-367.
- [8] T.-C. Chu, R.J.J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data 21 (1976) 1, 41-44.
- [9] Y.-N. Lin, R. J. J. Chen, P.S. Chappellear, R. Kobayashi, J. Chem. Eng. Data 22 (1977) 4, 402-408.
- [10] J. Shim, J. P. Kohn, J. Chem. Eng. Data 7 (1962) 1, 3.
- [11] Ph. Marteau, j. Obriot, A. Barreau, V. Ruffier-Meray, E. Behar, FPE 129 (1997) 285-305.
- [12] H.H. Reamer, B.H. Sage, W.N. Lacey, Ind. Eng. Chem. Data 1 (1956) 1, 29.
- [13] J.P. Kohn, W.F. Bradish, J. Chem. Eng. Data 9 (1964) 1, 5.
- [14] M.P.W.M. Rijkers, M. Malais, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, Fluid Phase Equilib. 71 (1992) 143–168.
- [15] H.H. Reamer, R.H. Olds, B.H. Sage, W.N. Lacey, Ind. Eng. Chem. 34 (1942) 12, 1526.

- [16] H.M. Lin, H.M. Sebastian, J.J. Simnick, K.-C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 2, 146-149.
- [17] K.T. Koonce, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 9 (1964) 4, 490.
- [18] Srinivasa Srivastan, Naif A. Darwish, Khaled A. M. Gasem, and Robert L. Rabinson, Jr., *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 516-520.
- [19] M.P.W.M. Rijkers, V.B. Maduro, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilibr.* 72 (1992) 309-324.
- [20] M.P.W.M. Rijkers, C.J. Peters, J. de Swaan Arons, *Fluid Phase Equilibr.* 85 (1993) 335-345.
- [21] H-M Lin, H. M. Sebastian, and K-C Chao, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980).
- [22] R. H. Olds, B. H. Sage, W. N. Lacey, *Ind. & Eng. Chem.* 34 (1942) 1008.
- [23] E. H. Amick Jr, W. B. Johnson, B. F. Dodge, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 48 (1952) 3, 65.
- [24] H. H. Reamer, B. H. Sage, W.N. Lacey, *Ind. Eng. Chem. Data Ser.* 3 (1958) 2, 240.
- [25] D. Richon, S. Laugier, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 104.
- [26] D. Legret, D. Richon, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 27 (1982) 165.
- [27] N. A. Darwish, K.A.M. Gasem, R.L. Jr Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 781.
- [28] M. Elbishlawi, J. R. Spencer, *Ind. Eng. Chem.* 43 (1951) 8, 1811-1815.
- [29] H. M. Lin, H. M. Sebastian, J. Simnick, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1979) 231-234.
- [30] Ph. Marteau, J. Obriot, A. Barreau, V. Ruffier-Meray, E. Behar, *FPE* 129 (1997) 285-305.
- [31] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, N.-M. Lin, K.-C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 2, 149-152.
- [32] D.B. Robinson, H.J. Ng, S.S. Huang, GPA, 1979, RR-39.
- [33] J.J. Simnick, H.M. Sebastian, H.M. Lin, *Fluid Phase Equil.* 3 (1979) 145.
- [34] D. Richon, S. Laugier, H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 36 (1991) 104.
- [35] H.M. Lin, H.M. Sebastian, J. Simnick, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 24 (1979) 146.
- [36] Y.N. Lin, S.C. Hwang, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 231.

### ***C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Binary Systems***

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

- [19] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 301–304.
- [20] W.B. Kay, T.D. Nevens, *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 1952 (48) 108.
- [21] K. Ohgaki, F. Sano, S. Nitta, T. Katayama, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 55.

### ***N<sub>2</sub> Binary Systems***

- [1] D. L. Schindler, G.W. Swift, F. Kurata, *Hydroc. Process* 45 (1966) 11, 205.
- [2] L. Grauso, A. Fredenslund, J. Mollerup, *Fluid Phase Equilib.* 1 (1977) 13-26.
- [3] L.R. Roberts, J. J. McKetta, *AIChE Journal* 7 (1961) 173.
- [4] M. K. Malewski, S.I. Sandler, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 424-426.
- [5] W.W. Akers, L.L. Attwell, J.A. Robinson, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 12, 2539.
- [6] S. K. Shibata, S.I. Sandler., *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 291-298.
- [7] H. Kalra, D. B. Robinson, G. J. Besserer, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 2, 215.
- [8] R. S. Poston, J. J. McKetta, *J. Chem. Eng. Data* 11 (1966) 3, 364.
- [9] W.W. Akers, D.M. Kehn, C.H. Kilgore, *Ind. Eng. Chem.* 46 (1954) 12, 2536-2539.
- [10] F. M. Liave, T. H. Chung, *J. Chem. Eng. Data* 33 (1988) 123-128.
- [11] E.B. Graham, K.E. Weale, *Progr. Int. Res. Therm. Transp. Prop., Am. Soc. Mech. Engrs.* (1962) 153.
- [12] G. Eliosa-Jiménez, F. García-Sánchez, G. Silva-Oliver, and R. Macías-Salinas, *Fluid Phase Equilib.* 282 (2009) 3-10.
- [13] G. Silva-Oliver, G. Eliosa-Jimenez, F. Garcia-Sanchez, J. R. Avendano-Gomez, *J. Supercrit. Fluids* 42 (2007) 36–47.
- [14] A. Azarnoosh, J. J. McKetta, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 4, 494-496.
- [15] J. Tong, W. Gao, R.L. Robinson Jr., K.A.M. Gasem, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 784.
- [16] H. Kalra, H.-J. Ng, R.D. Miranda, D. B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 4, 321-324.
- [17] T. R. Krishnan, H. Kalra, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 22 (1977) 3, 282-285.
- [18] W. Gao, K. A. M. Gasem, and R. L. Robinson, Jr., *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 185-189.
- [19] P. Miller, B.F. Dodge, *Ind. Eng. Chem.* 32 (1940) 3, 434-438.
- [20] D. Richon, S. Laugier, and H. Renon, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 264-268.
- [21] H.M. Lin, H. Kim and K.C. Chao, *Fluid Phase Equilib.* 10 (1983) 73-76.
- [22] H. Kim, W. Wang, H. Lin, and K-C Chao, *J. Chem. Eng. Data* 28 (1983) 216-218.

### ***CO<sub>2</sub> Binary Systems***

- [1] V.G. Niesen, J.C. Rainwater, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 777–795.
- [2] J.H. Kim, M.S. Kim, *Fluid Phase Equilib.* 238 (2005) 13–19.
- [3] L.A. Weber, *Cryogenics* 25 (1985) 338–342.
- [4] M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 324–328.
- [5] H. Cheng, M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 319–323.
- [6] K. Ohgaki, T. Katayama, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 53–55.
- [7] Z. Wagner, I. Wichterle, *Fluid Phase Equilib.* 33 (1987) 109–123.
- [8] W.L. Weng, M.J. Lee, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 213–215.
- [9] F. Mutelet, S. Vitu, R. Privat, J.N. Jaubert, *Fluid Phase Equilib.* 238 (2005) 157–168.
- [10] J. Yu, S. Wang and Y. Tian, *Fluid Phase Equilib.* 246 (2006) 6–14.

- [11] L.E. Camacho-Camacho, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, Z. Martinez-Ramirez, *Fluid Phase Equilib.* 259 (2007) 45–50.
- [12] H.H. Reamer, B.H. Sage, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 508–513
- [13] R. Jimenez-Gallegos, L.A. Galicia-Luna, O. Elizalde-Solis, *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 1624–1628.
- [14] G.F. Chou, R.R. Forbert, J.M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 26–29.
- [15] N. Nagarajan, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 31 (1986) 168–171.
- [16] A. Henni, S. Jaffer, A.E. Mather, *Can. J. Chem. Eng.* 74 (1996) 554–557.
- [17] H. Tanaka, Y. Yamaki, M. Kato, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 386–388.
- [18] T. Charoensombut-Amon, R.J. Martin, R. Kobayashi, *Fluid Phase Equilib.* 31 (1986) 89–104.
- [19] D.J. Fall, J.L. Fall, K.D. Luks, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 82–88.
- [20] N.C. Huie, K.D. Luks, J.P. Kohn, *J. Chem. Eng. Data* 18 (1973) 311–313.
- [21] Y. Sato, Y. Tagashira, D. Maruyama, S. Takishima, H. Masuoka, *Fluid Phase Equilib.* 147 (1998) 181–193.
- [22] N.N. Shah, M.E. Pozo de Fernandez, J.A. Zollweg, W.B. Streett, *J. Chem. Eng. Data* 35 (1990) 278–283
- [23] G.J. Besserer, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 20 (1975) 93–96.
- [24] P.G. Bendale, R.M. Enick, *Fluid Phase Equilib.* 94 (1994) 227–253.
- [25] L.A. Weber, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 171–175.
- [26] S. Vitu, J.N. Jaubert, J. Pauly, J.L. Daridon, M.D. Barth, *J. Supercrit. Fluids* 44 (2008) 155–163.
- [27] H.J. Ng, D.B. Robinson, *Fluid Phase Equilib.* 2 (1979) 283–292.
- [28] Kh. Nasrifar, M.M. Mooijer-van den Heuvel, C.J. Peters, S. Ayatollahi, M. Moshfeghian, *Fluid Phase Equilib.* 204 (2003) 1–14.
- [29] G.I. Kaminishi, C. Yokoyama, S. Takahashi, *Fluid Phase Equilib.* 34 (1987) 83–99.
- [30] K. Ohgaki, T. Katayama, *J. Chem. Eng. Data* 21 (1976) 53–55.
- [31] H. Inomata, K. Arai, S. Saito, *Fluid Phase Equilib.* 36 (1987) 107–119
- [32] S.D. Finkt, H.C. Hershey, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 295–306.
- [33] A.L. Muhlbauer, J.D. Raal, *Fluid Phase Equilib.* 64 (1991) 213–236.
- [34] H.M. Sebastian, J.J. Simnick, H.M. Lin, K.C. Chao, *J. Chem. Eng. Data* 25 (1980) 246–248.
- [35] H.J. Ng, D.B. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 23 (1978) 325–327.
- [36] D. Walther, B. Platzer, G. Maurer, *J. Chem. Thermodyn.* 24 (1992) 387–399.
- [37] R.S. Mohamed, G.D. Holder, *Fluid Phase Equilib.* 32 (1987) 295–317.
- [38] A. Bamberger, J. Schmelzer, D. Walther, G. Maurer, *Fluid Phase Equilib.* 97 (1994) 167–189.
- [39] M.W. Barrick, J. McRay Anderson, R.L. Robinson, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 372–374.
- [40] R.A. Harris, M. Wilken, K. Fischer, T.M. Letcher, J.D. Raal, D. Ramjugernath, *Fluid Phase Equilib.* 260 (2007) 60–64.
- [41] D.-S. Jan, F.-N. Tsai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 1965–1970
- [42] W.O. Morris, M.D. Donohue, *J. Chem. Eng. Data* 30 (1985) 259–263.
- [43] S.T. Chung, K.S. Shing, *Fluid Phase Equilib.* 81 (1992) 321–341.
- [44] C.H. Kim, A.B. Clark, P. Vimalchand, M.D. Donohue, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 391–395.
- [45] R.J. Lee, K.C. Chao, *Fluid Phase Equilib.* 43 (1988) 329–340.
- [46] C.J. Gregg, M. Radosz, *Fluid Phase Equilib.* 86 (1993) 211–223.

### ***Gas/ Gas Binary Systems***

- [1] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 1, 9.
- [2] I. Wichterle, R. Kobayashi, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 1, 13.
- [3] A. R. Price, Thesis, Rice Inst. Houston, Texas (1957).

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