



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**

**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

**Τομέας II- Ανάλυσης, Σχεδιασμού και  
Ανάπτυξης Διεργασιών και Συστημάτων**

**Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων  
Μεταφοράς**

**Ανάπτυξη μεθόδων χαρακτηρισμού του βαρέως  
κλάσματος φυσικού αερίου**

**Διπλωματική Εργασία**

**ΤΟΥ**

**Χαρίτου Αναστασίου**

Επιβλέπων:

**Επαμεινώνδας Βουτσάς, Ανάπ. Καθηγητής**

**Αθήνα**

**Σεπτέμβριος 2018**

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα πρώτα από όλα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της παρούσας διπλωματικής, κ. Επαμεινώνδα Βουτσά, τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε να συνεργαστώ μαζί του πάνω στο θέμα, όσο και για την στήριξη που έμπρακτα μου προσέφερε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησής της. Συμπληρωματικά επίσης για τις θετικές του παρεμβάσεις και διορθώσεις σε όλο το εύρος της εργασίας.

Μεγάλη επίσης είναι και η ευγνωμοσύνη μου προς την υποψήφια διδάκτωρ Νεφέλη Νόβακ, που δίχως την πολύτιμη της καθοδήγηση και βοήθεια δύσκολα αυτή η εργασία θα ολοκληρώνονταν εγκαίρως και με ακριβή αποτελέσματα. Τόσο στο κομμάτι των υπολογιστικών μεθόδων, όσο και στην συγγραφή της εργασίας η υποστήριξή της ήταν μοναδική και αναντικατάστατη.

Επιπροσθέτως, θα ήθελα να ευχαριστήσω το σύνολο των υποψήφιων διδασκόντων, των διδασκόντων και του προσωπικού του εργαστηρίου θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ, για την στήριξη τους σε όλη την διάρκεια της διπλωματικής.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ και στους δικούς μου ανθρώπους που μου στάθηκαν κατά την εκπόνηση της όλης εργασίας.

## Περιεχόμενα

Περίληψη & Abstract

I. Θεωρητικό μέρος.....	1
I.1 Εισαγωγή στο φυσικό αέριο.....	1
I.2 Σύσταση και κατηγοριοποίηση πετρελαϊκών ρευστών.....	3
I.3 Το βαρύ κλάσμα $C_{7+}$ .....	5
I.3.1 Διαχωρισμός σε υποκλάσματα ( <i>splitting</i> ).....	7
I.3.1.1 Η μέθοδος <i>Pedersen</i> .....	9
I.3.1.2 Οι μέθοδοι <i>Katz</i> και <i>Modified Katz</i> .....	9
I.3.1.3 Οι μέθοδοι <i>Ahmed '84</i> , <i>'85</i> και <i>'84 Mod</i> .....	10
I.3.1.4 Η μέθοδος <i>Whitson</i> .....	12
I.3.2 Θερμοφυσικές ιδιότητες υποκλασμάτων.....	14
I.3.3 Ομαδοποίηση υποκλασμάτων ( <i>lumping</i> ).....	15
I.3.3.1 Μέθοδοι ομαδοποίησης.....	15
I.3.3.2 Μέθοδοι υπολογισμού θερμοφυσικών ιδιοτήτων υποκλασμάτων.....	16
I.4 Το μοντέλο UMR-PRU.....	18
II. Υπολογιστικό μέρος.....	21
II.1 Αξιολόγηση μεθόδων διαχωρισμού.....	21
II.1.1 Αξιολόγηση μεθόδων στην περιγραφή των κατανομών σύστασης.....	21
II.1.2 Αξιολόγηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων υποκλασμάτων.....	34
II.1.3 Αξιολόγηση μεθόδων διαχωρισμού στην ισορροπία φάσεων.....	36
II.2 Αξιολόγηση μεθόδων ομαδοποίησης ( <i>lumping</i> ).....	45
II.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα και επιλογή μεθόδου.....	56
II.4 Συμπεράσματα.....	56
II.5 Προτάσεις για μελλοντική εργασία.....	58
III. Βιβλιογραφικές αναφορές.....	59
Παράρτημα Α: Δεδομένα μειγμάτων	
Παράρτημα Β: Περιβάλλον προγραμματισμού και αλγόριθμοι μεθόδων	

## Περίληψη

Το 60% σχεδόν των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών καλύπτονται από μείγματα υδρογονανθράκων πετρελαίου και αερίου, με το φυσικό αέριο να συνιστά τον μόνο ορυκτό πόρο με αύξηση του μεριδίου κατανάλωσής του. Το σύνολο των υδρογονανθράκων ενός πετρελαϊκού ρευστού με μόρια βαρύτερα από το κανονικό εξάνιο, συμβατικά με επτά και πάνω άνθρακες στο μόριό τους, ορίζεται ως βαρύ υπολειμματικό κλάσμα ή  $C_{7+}$  κλάσμα. Το μεγάλο μοριακό βάρος, καθώς και η σημαντική πυκνότητα του συνολικού κλάσματος και των μορίων που το απαρτίζουν επηρεάζουν σημαντικά την φυσικοχημική και θερμοδυναμική συμπεριφορά του συνολικού μείγματος, ο κατάλληλος χαρακτηρισμός του υπολείμματος συνιστά απαραίτητη προϋπόθεση για την ακριβή μοντελοποίηση του. Η σύσταση εξάλλου του  $C_{7+}$  ποικίλει σημαντικά, από 97-98% σε βαριά μαύρα πετρέλαια, μέχρι και κάτω του 1% σε πολύ ελαφρά αέρια. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αξιολόγηση και ανάπτυξη μεθόδων χαρακτηρισμού του  $C_{7+}$  κλάσματος συμπυκνωμάτων αερίου.

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού διακρίνονται στον διαχωρισμό ή *splitting*, κατά τον οποίο και το βαρύ κλάσμα σπάει σε επιμέρους υποκλάσματα ή ομάδες μοναδικού αριθμού ατόμων άνθρακα (*SCN* ή *splits*), στον υπολογισμό των θερμοφυσικών ιδιοτήτων ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $T_b^\circ$ ,  $\omega$ ) του κάθε υποκλάσματος και τέλος στην ομαδοποίηση ή *lumping* των υποκλασμάτων σε μεγαλύτερες ομάδες ή ψευδοσυστατικά (*MCN* ή *lumps*) των οποίων οι ιδιότητες υπολογίζονται μέσα από την σύνθεση των *SCN* που τα απαρτίζουν.

Η εργασία ξεκίνησε με την βιβλιογραφική αναζήτηση διάφορων μεθόδων χαρακτηρισμού. Εξ αυτών επελέγησαν οι *Pedersen*, *Modified Katz* ή *ModKatz*, *Ahmed '84* και *Ahmed '85*. Πέραν αυτών αναπτύχθηκε και μία νέα προτεινόμενη μέθοδος, η *Ahmed '84 Mod* ή *AhmedMod*, παραλλαγή της *Ahmed '84*.

Το πρώτο υπολογιστικό στάδιο ήταν η ανάλυση σύστασης διάφορων πετρελαϊκών ρευστών, για την οποία βρέθηκαν τα σφάλματα και οι αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών συστάσεων, σε σχέση με των υπολογισμένων. Τα πετρελαϊκά ρευστά που εντοπίστηκαν στην βιβλιογραφία ήταν μεγάλου εύρους συστάσεων και ιδιοτήτων, από αργά πετρέλαια, έως πολύ ελαφρά φυσικά αέρια. Με κριτήριο αυτά επιλέχθηκαν οι επικρατέστερες μέθοδοι *Pedersen* και *AhmedMod*, βάσει κυρίως των μέσων τους σφαλμάτων και της εικόνας των διαγραμμάτων τους.

Ακολούθως οι δύο μέθοδοι χαρακτηρισμού συνδυάστηκαν με δύο μεθόδους εύρεσης θερμοφυσικών ιδιοτήτων, την *Retzekas* και την *Twu*. Στο δεύτερο αυτό στάδιο ένα σύνολο πραγματικών συμπυκνωμάτων αερίου προερχόμενα πάλι από την βιβλιογραφία, αξιοποιήθηκαν ώστε να σχεδιαστούν τα διαγράμματα φάσεων για τα τέσσερα ζεύγη *Pedersen-Retzekas*, *Pedersen-Twu*, *AhmedMod-Retzekas* και *AhmedMod-Twu*. Από την σύγκριση πάλι των αποκλίσεων των υπολογισμένων καμπύλων, με τα πειραματικά σημεία, βρέθηκε το ζεύγος *Pedersen-Twu* να έχει το μικρότερο συνολικό σφάλμα και να συνιστά ως εκ τούτου την καλύτερη μέθοδο, αφού δοκιμάστηκε σε μεγάλο εύρος μειγμάτων και στην μεγαλύτερη ακρίβεια που προσφέρουν τα 80 υποκλάσματα. Παρατηρήθηκε δε ένα εξαιρετικά έντονο σφάλμα στα ελαφρύτερα αέρια, καθώς και το σφάλμα να φθίνει προοδευτικά όσο το γινόμενο μοριακού βάρους και σύστασης του  $C_{7+}$  αύξανε.

Ακολούθησε το τρίτο στάδιο, η εξέταση των παραπάνω ζευγών πρώτα για 40 κι έπειτα για 12 ψευδοσυστατικά. Στα 40 ψευδοσυστατικά τα σφάλματα ήταν γενικώς μεγαλύτερα, με την *Pedersen-Twu* που έχοντας ελαφρά μικρότερο σφάλμα, συνέχιζε να

κυριαρχεί επί των άλλων μεθόδων. Η μεγάλη διαφορά φάνηκε στα 12 ψευδοσυστατικά, αφού αυτή την φορά οι μεγάλες αποκλίσεις στα ελαφρύτερα αέρια μειώθηκαν κατά πολύ και η *Pedersen-Retzekas* παρουσίασε την καλύτερη συμπεριφορά. Αντίθετα μεταξύ των 80 και των 40 κλασμάτων παρατηρήθηκαν μικρές αποκλίσεις, συχνά δε τα διαγράμματα φάσεων ταυτίζονταν. Τα διαγράμματα φάσεων εμφάνιζαν γενικά μικρότερο εύρος όσο μειωνόταν ο αριθμός των ψευδοσυστατικών, με ορισμένες όμως εξαιρέσεις ιδιαίτερα στην εφαρμογή της μεθόδου *AhmedMod*.

Ως εκ τούτου ακριβέστερη μέθοδος χαρακτηρισμού στο κομμάτι των συμπυκνωμάτων αερίου φαίνεται να είναι η *Pedersen*, με μέσα σφάλματα της τάξης του 8-20%. Η *AhmedMod* παρουσίασε αρκετά καλή συμπεριφορά σε βαρύτερα συμπυκνώματα, έχοντας όμως υψηλά μέσα σφάλματα, κυρίως λόγω της αποτυχίας της στα πολύ ελαφρά μείγματα. Επί των μεθόδων εύρεσης ιδιοτήτων, η *Twu* κυριαρχεί, κάνοντας καλύτερη σχετικά πρόρρηση στα ελαφρύτερα αέρια από ότι η *Retzekas*. Το δε ζεύγος *Pedersen-Twu* είχε τέλος την σταθερότερη κατανομή σφαλμάτων, παρουσιάζοντας την καλύτερη συμπεριφορά στα ελαφρύτερα αέρια.

## **Abstract**

Nearly 60% of the world's energy consumption is covered by the oil and gas industry and currently natural gas is the only fossil fuel with a positive growth rate. Hydrocarbons with 7 or more carbon atoms consist the residual  $C_{7+}$  fraction. The high molecular weight, along with the high density values of the plus fraction have a great influence in the behavior of the fluid. For this reason, accurate characterization methods of the plus fraction are required for thermodynamic modeling and more specifically the prediction of phase equilibrium.

There is a big range of  $C_{7+}$  fraction value, from 97-98% for oils to lower than 1% for natural gases. The main focus of this work is the development and evaluation of characterization methods for the  $C_{7+}$  fraction of gas condensates.

Characterization methods comprise three steps, splitting, assigning physical properties and lumping. Splitting is the first step that concerns the splitting of the fraction into a number of single carbon numbers (SCN) splits. Each split is afterwards assigned thermophysical properties ( $T_c, P_c, T_b^\circ, \omega$ ), according to suitable correlations. Last but not least, lumping is responsible for the reduction of the number of pseudo-components, by grouping some of the SCNs in larger multiple carbon number (MCN) lumps.

Four splitting schemes were used on this work; Pedersen, Modified Katz or Modified Katz, Ahmed '84, and Ahmed '85. Another method was also examined, which is a modification of the Ahmed method, referred to as AhmedMod, and is introduced in this work. These methods were tested against the predictions of the compositional analysis into SCN fractions, which was the first computational stage of this work. Several reservoir or petroleum fluids compositions were assembled from the literature, ranging from heavy oils to light gases. Pedersen and AhmedMod were selected for evaluation in the rest of the work.

The two characterization schemes were coupled with two different methods for the calculation of thermophysical properties, those proposed by Retzekas and Twu. In the second part of this work, the four couples of Pedersen-Retzekas, Pedersen-Twu, AhmedMod-Retzekas, and AhmedMod-Twu, were evaluated in the prediction of the phase envelopes of real gas condensate mixtures taken from the literature. The thermodynamic model used for the calculation of phase equilibria was UMR-PRU. The coupling of Pedersen scheme with the Twu method for physical properties is found the most accurate. In addition to this, light gases yielded higher deviations than heavier ones.

Last but not least, the effect of the lumping procedure was examined. The SCN fractions were lumped into 40 and 12 pseudo-components. For the 40 pseudocomponents Pedersen-Twu was again the best coupling, similarly to the splitting procedure. At 12 pseudocomponents however, the overall deviations were usually smaller, especially for the light mixtures, while the splitting scheme of *Pedersen with the critical properties of Retzekas* yields the best overall deviations, with Pedersen-Twu following closely.

To conclude, the more accurate splitting scheme was the one of Pedersen, with overall deviations ranging from 8% to 20% and the physical properties estimated by the equations of Twu were found more accurate. The coupling of Pedersen splitting scheme and the method of Twu for physical property predictions was found to be superior to the rest of the methods.

## I. Θεωρητικό μέρος

### I.1 Γενικά για το φυσικό αέριο

Το φυσικό αέριο είναι ένα μείγμα ελαφρών κυρίως υδρογονανθράκων, ως επί το πλείστον μεθανίου, καθώς και άλλων βαρύτερων συστατικών, προερχόμενο από κοιτάσματα του υπεδάφους.<sup>[1],[2],[3]</sup> Όπως και το πετρέλαιο, το αέριο σχηματίστηκε στην διάρκεια διάφορων γεωλογικών περιόδων μέσα από καταβύθιση, συσσώρευση και αναερόβια αποσύνθεση οργανικού υλικού σε βάθη τόσο μεγάλα, ώστε το νερό να μην περιέχει διαλυμένο οξυγόνο.<sup>[2],[4]</sup> Παράλληλα με τους υδρογονάνθρακες, πλήθος προσμίξεων όπως αδρανή ή όξινα αέρια, υδρατμοί και βαρέα μέταλλα μπορούν να συνυπάρχουν στο αέριο, μέρος των οποίων και απαιτείται να απομακρυνθεί μέσα από διάφορες διεργασίες.<sup>[1],[4]</sup>

Η χρονιά που μας πέρασε είδε την κατανάλωση αερίου να αυξάνει με ρυθμό 3%, τον μεγαλύτερο από το 2010, αντίστοιχα η παραγωγή είδε ρυθμό αύξησης 4%.<sup>[1]</sup> Το φυσικό αέριο παίζει μείζονα ρόλο στο παγκόσμιο ενεργειακό μείγμα, αντιστοιχώντας στο 24% σχεδόν της παγκόσμιας πρωτογενούς ενέργειας και αποτελώντας τον τρίτο βασικότερο ενεργειακό πόρο, τον δε τομέα της ηλεκτροπαραγωγής, αντιστοιχεί στο 22% της παγκόσμιας παραγωγής ισχύος.<sup>[2],[3]</sup> Οι ελαφροί υδρογονάνθρακες του αερίου προσφέρουν έναν υψηλό λόγο H/C κι ως εκ τούτου αρκετά υψηλή θερμογόνο δύναμη, μία ευκολότερη καύση και υψηλές ενεργειακές αποδόσεις. Παράλληλα το φυσικό αέριο προβλέπεται να παίξει έναν δυναμικό ρόλο στην μετάβαση προς ένα περισσότερο αειφόρο μέλλον χαμηλών εκπομπών.<sup>[1]</sup> Αυτό διότι το υψηλό του ενεργειακό περιεχόμενο συνδυάζεται με αρκετά χαμηλότερες εκπομπές θερμοκηπικών αερίων σε σχέση με τα άλλα ορυκτά καύσιμα<sup>[3]</sup> της τάξης του 60-30%. Ταυτόχρονα η καύση του οδηγεί σε αμελητέες ποσότητες επικίνδυνων ρύπων όπως θείο, υδράργυρο, VOCs ή στοιχειώδη σωματίδια και ιπτάμενη τέφρα<sup>[3]</sup>, συνιστώντας έτσι τον «καθαρότερο» εκ των ορυκτών ενεργειακών πόρων.<sup>[1],[2],[3]</sup>

Όλα τα παραπάνω εξηγούν την ταχύτατη διείσδυση του αερίου στην ηλεκτροπαραγωγή, την συμπαραγωγή θερμότητας- ισχύος, αλλά και πλήθος άλλων τομέων. Πάνω από το 60% της παγκόσμιας αύξησης πρωτογενούς ενέργειας για το 2018 προήλθε από τις νέες επενδύσεις σε φυσικό αέριο και ανανεώσιμες, σε καθαρά μεγέθη το φυσικό αέριο είχε μακράν την μεγαλύτερη συνεισφορά, όντας ο μοναδικός ορυκτός πόρος που είδε τα ποσοστά του να αυξάνονται.<sup>[2]</sup> Τέλος ειδική μνεία πρέπει να γίνει στην μεγάλη αύξηση του εμπορίου υγροποιημένου αερίου (Liquefied natural gas-LNG), που το 2017 αυξήθηκε 10%, ρεκόρ δεκαετίας. Η υγροποιημένη μορφή αποτελεί τον αποδοτικότερο τρόπο μεταφοράς του αερίου σε περιοχές που ο αγωγός δεν φτάνει ή δεν αρκεί για να καλύψει μία όλο και περισσότερο πλουραλιστική και ανταγωνιστική ενεργειακή αγορά.<sup>[2]</sup>

Τα κοιτάσματα του αερίου μπορούν να είναι είτε τελείως ανεξάρτητα, είτε συνδυασμένα με κάποιο πετρελαϊκό κοιτάσμα.<sup>[1],[4]</sup> Στην πρώτη περίπτωση (dry gas) αποτελείται σχεδόν ολοκληρωτικά από μεθάνιο, παρουσία επίσης αζώτου και διοξειδίου του άνθρακα<sup>[1]</sup> και προέρχεται τόσο από κατώτερα ανθρακικά στρώματα (coal bed methane)<sup>[3]</sup>, όσο και από υπολείμματα φυτικής ύλης.<sup>[1]</sup> Στην περίπτωση που το αέριο είναι πλούσιο σε βαρύτερους υγροποιήσιμους υδρογονάνθρακες καλείται «υγρό» ή συμπύκνωμα αερίου (gas condensate).<sup>[1],[4]</sup> Από ένα κοιτάσμα αργού πετρελαίου υπέρκορου σε αέρια, μέρος του αερίου δημιουργεί μία ανώτερη διακριτή φάση ή μπορεί και να μεταναστεύσει σε ανώτερα κοιτάσματα ώστε να εκμεταλλευτεί ανεξάρτητα.<sup>[2]</sup> Στην άλλη εκδοχή το συμπαραγόμενο (associated gas) μαζί με το πετρέλαιο αέριο μένει διαλυμένο σε αυτό και απελευθερώνεται

κατά την εκτόνωση του τελευταίου.<sup>[1]</sup> Το 90% σχεδόν των κοιτασμάτων αερίου βρίσκονται στην μορφή των συμπυκνωμάτων, συνδεδεμένα με πετρελαϊκά κοιτάσματα.<sup>[1],[3]</sup>

Άλλη κατηγορία φυσικού αερίου είναι το λεγόμενο σχιστολιθικό αέριο (oil shales) δημιουργούμενο σε πετρελαιοσχιστόλιθους, μέσα από την διαδικασία της φυσικής πυρόλυσης.<sup>[3]</sup>

Συστατικό	«Ξηρό» αέριο	«Υγρό» αέριο	Συμπύκνωμα αερίου	Πτητικό πετρέλαιο	Αργό πετρέλαιο
$N_2$	3.7	-	0.18	1.19	-
$CO_2$	0.3	-	0.13	0.51	-
$C_1$	96	82.28	61.92	45.21	-
$C_2$	-	9.52	14.08	7.09	0.19
$C_3$	-	4.64	8.35	4.61	1.88
$i - C_4$	-	0.64	0.97	1.69	0.62
$n - C_4$	-	0.96	3.41	2.81	3.92
$i - C_5$	-	0.35	0.84	1.55	2.11
$n - C_5$	-	0.29	1.48	2.01	4.46
$C_6$	-	0.29	1.79	4.42	8.59
$C_{7+}$	-	1.01	6.85	28.91	78.23

**Πίνακας 1.**

*Τυπικές συστάσεις πετρελαϊκών ρευστών<sup>[4]</sup>*

Αέριο πλούσιο σε μεθάνιο μπορεί επίσης να προκύψει και με τεχνητές διαδικασίες. Το λεγόμενο συνθετικό φυσικό αέριο (Synthetic natural gas-SNG) παρασκευάζεται μέσα από συνδυασμό αεριοποίησης και μεθανιοποίησης άνθρακα ή βιομάζας,<sup>[5]</sup> στην περίπτωση δε της παραγωγής μέσω βιομάζας μιλάμε για ανανεώσιμο φυσικό αέριο. Αντίστοιχα το βιοαέριο που παράγεται κατά την αναερόβια χώνευση οργανικών αποβλήτων, αποτελεί μία ανανεώσιμη μορφή των παραπάνω. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν και οι νέες τεχνολογίες μετατροπής ρεύματος σε αέριο (power-to-gas conversion), κατά τις οποίες ηλεκτρικό ρεύμα από ανανεώσιμες πηγές αξιοποιείται στην διάρκεια των ωρών χαμηλής ζήτησης στην παραγωγή υδρογόνου μέσω ηλεκτρόλυσης κι έπειτα στην παραγωγή συνθετικού μεθανίου μέσα από την αντίδρασή του με διοξείδιο του άνθρακα.<sup>[3],[6]</sup> Αυτή την φορά μιλάμε για αέριο αποτελούμενο σχεδόν αποκλειστικά από μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα.

Το αέριο που εξέρχεται από ένα τυπικό κοίτασμα είναι πλούσιο σε βαριά υδροποιησιμα συστατικά, ως εκ τούτου καλείται *rich gas* ή *wet gas*. Μέσα από την κατάλληλη κλασμάτωση των συστατικών του, τα ελαφρύτερα συστατικά κατά βάση μεθάνιο, με ποσότητα αιθανίου, διατίθενται στην αγορά ως *sales gas* ή *dry gas*. Το *sales gas* διατίθεται είτε μέσω αγωγών (*pipeline gas*), όπου και ταξιδεύει σε υψηλές πιέσεις, όταν δε απαιτείται η μεταφορά του διά θαλάσσης τότε είναι αναγκαία η υδροποίησή του κοντά στο κανονικό σημείο βρασμού του μεθανίου ( $-162^{\circ}C$ ), η μορφή του αυτή καλείται υδροποιημένο φυσικό αέριο ή LNG (*liquefied natural gas*) και φυλάσσεται ή μεταφέρεται μέσα από κρουγενείς δεξαμενές. Το βαρύτερο τμήμα του αερίου καλείται *υγρά φυσικού αερίου* ή NGLs (*natural gas liquids*) και συνήθως κλασμάτωναται περαιτέρω ώστε να διαχωριστεί αρχικά το αιθάνιο, έπειτα τα υγραέρια LPG (προπάνιο και βουτάνια), καθώς και το βαρύτερο κομμάτι η νάφθα ( $C_{5+}$ ) το οποίο και προσφέρεται στα διυλιστήρια για την παραγωγή βενζίνης και πετροχημικών.<sup>[2],[3]</sup>



Το βαρύτερο κομμάτι του αερίου, με μόρια των οποίων η αλυσίδα περιέχει πάνω από 6 ή 7 άνθρακες ( $C_{6+}$  ή  $C_{7+}$ ), καλείται συνήθως καταχρηστικά *συμπύκνωμα (condensate)*, ένας καταλληλότερος όρος για αυτό θα ήταν *βαρύ ή υπολειμματικό κλάσμα (residual ή plus fraction)*. Η προσπάθεια χαρακτηρισμού των βαρύτερων κλασμάτων του αερίου θα απασχολήσει την εργασία αυτή, ευρύτερα δε τα πετρελαϊκά ρευστά.

## **1.2 Σύσταση και είδη πετρελαϊκών ρευστών**

Ένα κοίτασμα του υπεδάφους που περιέχει μείγματα υδρογονανθράκων, καλείται πετρελαϊκό κοίτασμα,<sup>[7],[8]</sup> στο δε πορώδες του βρίσκονται αποθηκευμένα τα πετρελαϊκά ρευστά. Τα ρευστά αυτά είναι πολυσυστατικά μείγματα που πέραν από υδρογονάνθρακες, περιέχουν και πλήθος άλλων ανόργανων ουσιών, συνήθως αέρια όπως το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα και το υδρόθειο, καθώς και νερό.<sup>[8]</sup>

Οι υδρογονάνθρακες συνιστούν την πολυπληθέστερη ομάδα των οργανικών ενώσεων,<sup>[7]</sup> με τα μόριά τους να απαρτίζονται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και υδρογόνου, υπό τον γενικό τύπο  $C_xH_y$ . Οι αριθμοί των ανθράκων στις ουσίες του κοιτάσματος ποικίλουν εντυπωσιακά, όπως και η πολυπλοκότητα των μορίων: από μόλις έναν στο απλούστερο και ελαφρύτερο μεθάνιο ( $CH_4$  ή  $C_1$ ), μέχρι και μερικές εκατοντάδες όπως στην ομάδα μορίων  $C_{200}$ . Οι υδρογονάνθρακες του ρευστού μπορούν να διακριθούν σε τρεις γενικές κατηγορίες:

1. *Παραφίνες (P) ή αλκάνια ( $C_nH_{2n+2}$ ):* ανοικτές, κορεσμένες αλυσίδες υδρογονανθράκων, τόσο γραμμικές (*κανονικές παραφίνες* ή  $n-C_nH_{2n+2}$ ), όσο και διακλαδισμένες (*ισοπαραφίνες* ή  $i-C_nH_{2n+2}$ ). Επί των κανονικών παραφινών συνήθη μόρια είναι το μεθάνιο ( $C_1$ ), το αιθάνιο ( $C_2$ ), το προπάνιο ( $C_3$ ), καθώς και το κανονικό βουτάνιο ( $n - C_4$ ) μεταξύ άλλων, επί των ισοπαραφινών το ισο-βουτάνιο ( $i - C_4$ ), ισο-πεντάνιο (μεθυλ-βουτάνιο ή  $i - C_5$ ), το ισο-οκτάνιο (2-μεθυλ-πεντάνιο ή  $i - C_8$ ), καθώς και άλλα ισομερή αλκανίων. Σε φυσιολογικές συνθήκες τα τέσσερα πρώτα αλκάνια βρίσκονται σε αέρια μορφή, τα μόρια από το πεντάνιο μέχρι και το δεκαεξάνιο σε υγρή, ενώ τα ακόμη μεγαλύτερα σαν στερεοί κήροι. Όντας τελείως κορεσμένες οι παραφίνες έχουν μοναδική σταθερότητα και μπορούν να παραμένουν αμετάβλητες επί μακρές γεωλογικές περιόδους.<sup>[4],[7],[8]</sup>
2. *Ναφθένια (N) ή κυκλοαλκάνια ( $C_nH_{2n}$ ):* δακτύλιοι ή κυκλικές αλυσίδες κορεσμένων υδρογονανθράκων. Σε περίπτωση που περιέχουν έναν δακτύλιο στο μόριό τους καλούνται *μονοκυκλοπαραφίνες* ή *μονοναφθένια*, σε βαρύτερα πετρέλαια εμφανίζονται και *πολυκυκλοπαραφίνες* ή *πολυναφθένια* με περισσότερους. Παραδείγματα είναι ουσίες όπως το κυκλοπεντάνιο, το μεθυλο κυκλοπεντάνιο και το εθυλο κυκλοεξάνιο.<sup>[4],[7],[8]</sup>
3. *Αρωματικές (A) ενώσεις:* κυκλικοί ακόρεστοι υδρογονάνθρακες, αφού εμπεριέχουν και διπλούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων του άνθρακα. Βάση των αρωματικών ενώσεων είναι το βενζόλιο ( $C_6H_6$ ), τα μόρια που περιέχουν έναν δακτύλιο βενζολίου καλούνται *αλκυλοβενζόλια* ή *μονοαρωματικά* ( $C_nH_{2n-6}$ ), με περισσότερους *πολυαρωματικά*. Πέραν δε των ακόρεστων δακτυλίων βενζολίου το συνολικό μόριο μπορεί να περιλαμβάνει και ναφθενικούς δακτυλίους, στα λεγόμενα *ναφθenoαρωματικά* ( $C_nH_{2n-8}$ ). Πέραν του βενζολίου, παραδείγματα αρωματικών ενώσεων είναι μονοαρωματικά όπως το τολουόλιο και το Ο-ξυλένιο ή διαρωματικά σαν την ναφθαλίνη. Τέλος ορισμένες αρωματικές ενώσεις είναι δυνατόν να φέρουν

και ετεροάτομα, όπως θείο, άζωτο ή οξυγόνο, σε ενώσεις σαν το διβενζοθειοφαίνιο ή εξαιρετικά βαριά ασφαλτένια.<sup>[4],[7],[8]</sup>

4. Τέλος, οι *ολεφίνες*: ακόρεστοι υδρογονάνθρακες ανοικτής αλυσίδας, με έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς στο μόριό τους. Παρόλα αυτά τέτοιες ενώσεις δεν υπάρχουν σε φυσικά κοιτάσματα, αλλά αποτελούν παράγωγα διεργασιών διύλισης όπως η καταλυτική πυρόλυση.<sup>[1],[4],[7]</sup> Αυτό διότι είναι ασταθείς ενώσεις, που μεταβάλλουν την δομή τους σε σύντομους χρόνους.<sup>[2],[7]</sup> Για τον λόγο αυτό δεν θα μας απασχολήσουν στην παρούσα μελέτη.

Όπως προαναφέρθηκε, πλήθος ανόργανων ενώσεων συνυπάρχουν με τους υδρογονάνθρακες εντός του κοιτάσματος. Σημαντικό ρόλο παίζουν τα αέρια, είτε αδρανή όπως το άζωτο ( $N_2$ ), το αργό ( $Ar$ ) και το ήλιο ( $He$ ), είτε όξινα όπως το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και το υδρόθειο ( $H_2S$ ).<sup>[1]</sup> Το θείο ( $S$ ) στα πετρελαϊκά ρευστά υφίσταται συχνά και σαν ετεροάτομο όχι μόνο σε κυκλικές αλλά και σε ανοικτές οργανικές δομές, τις *μερκαπτάνες* ( $R - S - H$ ) και τα *σουλφίδια* ( $R - S - R'$ ).<sup>[4]</sup> Στο φυσικό αέριο το θείο απαντάται κατά βάση υπό την μορφή του υδροθείου, σε ποσοστά που μπορεί να φτάσουν ακόμη και στο 30% κατ' όγκο, στο πετρέλαιο πάλι το ατομικό θείο φτάνει έως και 6% κατά βάρος, αποτελώντας το σημαντικότερο του ετεροάτομο. Ίχνη μετάλλων μπορούν να υπάρχουν στο κοίτασμα, συνήθως του βαρύτερου υδράργυρου ( $Hg$ ), αλλά και νικελίου ( $Ni$ ), βαναδίου ( $V$ ) και χαλκού ( $Cu$ ).<sup>[1],[4]</sup>

Το νερό αποτελεί βασικό συστατικό των κοιτασμάτων και μπορεί να εντοπισθεί είτε διεσπαρμένο στο μείγμα σε μικρές ποσότητες, είτε κυρίως σαν μία ξεχωριστή φάση κάτω από τις αέριες και υγρές οργανικές. Η αλληλεπίδραση του νερού με τους υδρογονάνθρακες συνήθως είναι αμελητέα, αν και έχει παρατηρηθεί η δημιουργία στερεών συμπλόκων νερού-υδρογονανθράκων, γνωστά και ως υδρίτες.<sup>[8]</sup> Τέλος, διάφορα διαλυμένα άλατα (συνήθως  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$  και  $BaCl_2$ ), μαζί με άμμο συνυπάρχουν με την οργανική φάση στο κοίτασμα, συνήθως διαλυμένα στην υδατική φάση, ακαθαρσίες οι οποίες και πρέπει να αφαιρεθούν άμεσα.

Τα ρευστά που συναντώνται σε ένα κοίτασμα χωρίζονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες:<sup>[8]</sup>

1. Μείγματα φυσικού αερίου (natural gases)
2. Μείγματα συμπυκνωμάτων αερίου (gas condensates)
3. Μείγματα κοντά στο κρίσιμο (near-critical) ή πτητικά πετρέλαια (volatile oils)
4. Μαύρα πετρέλαια (black oils)

Τα παραπάνω ρευστά μπορούν να χαρακτηριστούν από τη σχετική διαφορά της κρίσιμης θερμοκρασίας του μείγματος σε σχέση με την θερμοκρασία του κοιτάσματος. Κατά την εξόρυξη και παραγωγή του κοιτάσματος η πίεση σταδιακά φθίνει, αφού αποσπάται ρευστό από το εσωτερικό του, η δε θερμοκρασία μένει σχεδόν ίση της αρχικής. Σε ένα καθαρό κοίτασμα φυσικού αερίου η πτώση της πίεσης δεν επηρεάζει τον αριθμό των φάσεων, η μοναδική αέρια φάση θα μένει ως έχει όσο κι αν η πίεση της μειώνεται.<sup>[8]</sup> Αυτό διότι η κρίσιμη θερμοκρασία του αερίου μείγματος είναι αρκετά χαμηλή και η πτώση της πίεσης απλά επιδεινώνει την κατάσταση υπέρ της αέριας κατάστασης.

Αντίθετα, σε ένα συμπύκνωμα αερίου, η πτώση της πίεσης οδηγεί σταδιακά στην δημιουργία μίας νέας υγρής φάσης των βαρύτερων συστατικών, όταν η κρίσιμη θερμοκρασία του μείγματος φτάσει την θερμοκρασία του κοιτάσματος. Σε ένα μείγμα κοντά

στο κρίσιμο πάλι η νέα φάση που θα σχηματιστεί θα είναι αέρια κι ελαφρύτερη του υπόλοιπου ρευστού. Αυτό οφείλεται στο ότι συνήθως η κρίσιμη θερμοκρασία ενός συμπυκνώματος είναι αρκετά χαμηλότερη αυτής του κοιτάσματος, με αποτέλεσμα η πτώση της πίεσης να βρίσκει τα σημεία δρόσου του μείγματος, αντίθετα στο πτητικό near critical πετρέλαιο η κρίσιμη είναι σημαντικά υψηλότερη και άρα η πτώση της πίεσης βρίσκει τα σημεία φυσαλίδας του ρευστού.<sup>[8]</sup>

Στα μαύρα τέλος πετρέλαια, μία σημαντική πτώση της πίεσης θα οδηγήσει στο σημείο φυσαλίδας, με αποτέλεσμα την δημιουργία μίας νέας αέριας φάσης των ελαφρύτερων υδρογονανθράκων του.

Τυπικές συστάσεις των διάφορων κατηγοριών, παρουσιάζονται στον πίνακα 2:

Συστατικό	Φυσικό αέριο	Συμπύκνωμα αερίου	Near-critical μείγμα	Μαύρο πετρέλαιο
$N_2$	0.340	0.53	0.46	0.04
$CO_2$	0.840	3.30	3.36	0.69
$C_1$	90.400	72.98	62.36	39.24
$C_2$	5.199	7.68	8.90	1.59
$C_3$	2.060	4.10	5.31	0.25
$i - C_4$	0.360	0.70	0.92	0.11
$n - C_4$	0.550	1.42	2.08	0.10
$i - C_5$	0.140	0.54	0.73	0.11
$n - C_5$	0.097	0.67	0.85	0.03
$C_6$	0.014	0.85	1.05	0.20
$C_{7+}$	-	7.23	13.98	57.64

**Πίνακας 2.**

*Τυπικές συστάσεις πετρελαϊκών ρευστών.<sup>[8]</sup>*

Ειδικά αυτήν την μελέτη θα απασχολήσουν συμπυκνώματα αερίου, απαρτιζόμενα αποκλειστικά από υδρογονάνθρακες *P-N-A*, καθώς και τα αέρια άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Στα υπό εξέταση απουσιάζει κάθε ποσότητα υδροθείου, υδραργύρου, καθώς και άλλων αερίων, στοιχείων ή βαρέων μετάλλων.

### **1.3 Το βαρύ κλάσμα $C_{7+}$**

Αρκετές χιλιάδες συστατικών εμπεριέχονται στα μείγματα των πετρελαϊκών ρευστών, καθιστώντας έτσι αδύνατη κάθε απόπειρα ολοκληρωμένης ποιοτικής ή ποσοτικής ανάλυσης. Παρόλα αυτά η γνώση της σύστασης του ρευστού είναι απαραίτητη ώστε να γίνουν οι απαραίτητοι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί ιδιοτήτων, καθώς και της ισορροπίας φάσεων. Για αυτόν τον λόγο αξιοποιούνται και οι μέθοδοι χαρακτηρισμού βαρέου κλάσματος, ώστε να μοντελοποιηθεί κατάλληλα.<sup>[7],[8]</sup>

Οι ουσίες ενός συμπυκνώματος ή ενός αργού μπορούν να διακριθούν στις εξής κατηγορίες:

1. Διακριτά ή πραγματικά συστατικά: συστατικά των οποίων η ποσότητα είναι τέτοια ώστε είναι δυνατή η ακριβής τους καταγραφή. Συστατικά όπως το άζωτο ( $N_2$ ), το διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και το υδρόθειο ( $H_2S$ ), καθώς και όλοι οι υδρογονάνθρακες με λιγότερους από 7 άνθρακες στο μόριο τους: μεθάνιο ( $C_1$ ), αιθάνιο ( $C_2$ ), προπάνιο ( $C_3$ ), κανονικό ( $n - C_4$ ) και ισο-βουτάνιο ( $i - C_4$ ), κανονικό

- $(n - C_5)$  και ισο-πεντάνιο  $i - C_5$  καθώς και το εξάνιο ( $C_6$ ). Συγκεκριμένα το  $C_6$  θεωρείται συνήθως εξ ολοκλήρου κανονικό εξάνιο ( $n - C_6$ ), ασχέτως αν οι διακλαδισμένες ή κυκλικές δομές του εμπεριέχονται στο κλάσμα ή όχι.<sup>[7],[8]</sup>
2. Κλάσματα ( $C_n$ ) του  $C_{7+}$ : συστατικά των οποίων οι ποσότητες είναι τόσο μικρές που δεν γίνεται να υπολογιστούν με ακρίβεια και κατατάσσονται σε ομάδες κοινού ατομικού αριθμού (SCN ή  $C_n$ ). Κάθε τέτοιο κλάσμα περιλαμβάνει όλους τους υδρογονάνθρακες μεταξύ συγκεκριμένων θερμοκρασιών βρασμού, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.<sup>[7],[8]</sup>
  3. Υπολειμματικά κλάσματα ( $C_{n+}$ ): στα κλάσματα αυτά περιλαμβάνονται όλες οι ουσίες που είναι βαρύτερες της εκάστοτε παραφινικής ουσίας  $n$ , είναι δε τόσο βαριές και σε τέτοιες ποσότητες που η περαιτέρω τους ανίχνευση ή διάκριση είναι αδύνατη. Ως εκ τούτου λαμβάνονται ως ένα ενιαίο ψευδοσυστατικό, με συγκεκριμένο μοριακό βάρος και πυκνότητα.<sup>[7],[8]</sup>

Συνήθως τα συστατικά με σημεία βρασμού μεγαλύτερα από αυτά του  $n - C_5$  ομαδοποιούνται σε ομάδες σημείων βρασμού, τις ομάδες αριθμού άνθρακα (*carbon group numbers*) ή ομάδες κοινού αριθμού ατόμων άνθρακα (*single carbon number* ή *SCN groups*). Η κάθε ομάδα ορίζεται βάσει του σημείου βρασμού της κανονικής παραφίνης που περιέχει, συνήθως  $0.5^\circ\text{C}$  πάνω από την θερμοκρασία βρασμού της προηγούμενης ( $n - C_{n-1}$ ) και  $0.5^\circ\text{C}$  μεγαλύτερο από της παραφίνης που χαρακτηρίζει την ομάδα ( $n - C_n$ ), η δε ομάδα συμβολίζεται απλά ως  $C_n$ . Ως εκ τούτου η ομάδα SCN  $C_6$  περιλαμβάνει το σύνολο των ουσιών με σημεία βρασμού μεταξύ αυτών του  $n - C_5$  και του  $n - C_6$ , αντίστοιχα η  $C_7$  μεταξύ των  $n - C_6$  και  $n - C_7$ , η  $C_8$  μεταξύ των  $n - C_7$  και  $n - C_8$  και ούτω καθεξής μέχρι κάποιο τελικό υπολειμματικό κλάσμα  $C_{n+}$  που θα εμπεριέχει και όλα τα εναπομείναντα βαρύτερα στοιχεία, συνήθως το  $C_{45+}$  ή ακόμη και το  $C_{80+}$  ανάλογα με το ρευστό. Η κάθε SCN ομάδα είναι δυνατόν να φέρει λοιπόν και ουσίες με αριθμό ατόμων άνθρακα διαφορετικό από αυτόν που χαρακτηρίζει την ομάδα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το βενζόλιο, που αν και περιέχει 6 άνθρακες στο κυκλικό του μόριο, έχει σημείο βρασμού υψηλότερο του  $n - C_6$  κι ως εκ τούτου εντάσσεται στην ομάδα  $C_7$ .<sup>[7]</sup>

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού εφαρμόζονται στο υπολειμματικό κλάσμα  $C_{7+}$  και οι υπολογισμοί τους γίνονται σε τρία διαδοχικά βήματα:

α) Διαχωρισμό (*splitting*), όπου με την εισαγωγή των παραπάνω, καθώς και του αριθμού των ομάδων κοινού αριθμού (SCN) (από 7 έως και 80+), προσφέρονται τα γραμμομοριακά κλάσματα του κάθε SCN ( $z_i$ ), μαζί με τα αντίστοιχα μοριακά βάρη ( $MW_i$ ) και πυκνότητές τους ( $d_i$  ή  $SG_i$ ).

β) Υπολογισμό ψευδο-κρίσιμων παραμέτρων SCN, όπου από τα μοριακά βάρη και πυκνότητες του κάθε κλάσματος υπολογίζονται η θερμοκρασία βρασμού ( $T_{b_i}$ ) και μέσω αυτής μετά οι ψευδο-κρίσιμες θερμοκρασία ( $T_{c_i}$ ) και πίεση ( $P_{c_i}$ ) για κάθε SCN, μαζί με τον ακεντρικό παράγοντα  $\omega$  ( $\omega_i$ ).

γ) Ομαδοποίηση των SCN (*lumping*), όπου οι SCN ομαδοποιούνται σε πολλαπλές ομάδες άνθρακα (MCN), ώστε όλα να έχουν την ίδια μάζα. Εδώ πλέον ο χρήστης καθορίζει και τον αριθμό των MCN που επιθυμεί, τα οποία και δρουν σαν ψευδοσυστατικά, ενώ με απλά ισοζύγια μάζας υπολογίζονται το γραμμομοριακό κλάσμα, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του καθενός.

Το ρευστό που προκύπτει στο πέρας του χαρακτηρισμού, μπορεί να αξιοποιηθεί έπειτα για κάθε θερμοδυναμικό υπολογισμό.

### **1.3.1 Πειραματικός προσδιορισμός κατανομής σύστασης**

Η μέθοδος ανάλυσης σύστασης ποικίλει ανάλογα με τον τρόπο λήψης του δείγματος από το κοίτασμα. Δείγμα μπορεί να ληφθεί είτε από τον πυθμένα του κοιτάσματος, είτε από τον διαχωριστή της αέριας (φυσικό αέριο), από την υγρή φάση (συμπύκνωμα) του ρευστού αμέσως μετά την έξοδό του από το κοίτασμα. Τα δείγματα που λαμβάνονται από τον πυθμένα είναι συνήθως μονοφασικά και αντιπροσωπευτικά του συνολικού κοιτάσματος. Από την άλλη ο διαχωριστής αμέσως μετά την έξοδο του κοιτάσματος προσφέρει ένα δείγμα σε υγρή κι ένα άλλο σε αέρια φάση. Ως εκ τούτου η ακρίβεια της μέτρησης προϋποθέτει την καλή ακρίβεια στην μέτρηση των ογκομετρικών παροχών της αέριας και της υγρής ροής, την επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας φάσεων στο εσωτερικό του διαχωριστή, καθώς και την όσο πιο σταθερή ροή εισόδου της πολυφασικής τροφοδοσίας.<sup>[8]</sup>

Τόσο το υγρό δείγμα από τον πυθμένα, όσο και η υγρή φάση του δείγματος διαχωριστή εκτονώνονται σε πρότυπες συνθήκες (1 atm, 15°C) ώστε οι δύο φάσεις που προκύπτουν, υγρά και ατμώδης, να αναλυθούν ξεχωριστά. Ο υπολογισμός του μέσου μοριακού βάρους γίνεται από την ταπείνωση του σημείου τήξης με διάλυση του εκάστοτε κλάσματος σε τολουόλιο, τεχνική με σημαντικά σφάλματα της τάξης του 20%, για το συνολικό δείγμα.<sup>[8]</sup>

Η αέρια χρωματογραφία (GC) και η απόσταξη εύρεσης πραγματικού σημείου βρασμού (TBP distillation) συνιστούν τις δύο συνηθέστερες μεθόδους ανάλυσης. Η αέρια χρωματογραφία συνίσταται για αέρια δείγματα, όπου τα διάφορα του συστατικά διασχίζουν την στήλη με διαφορετικούς ειδικούς χρόνους, αφήνοντας διακριτές κορυφές στο χρωματογράφημα, με το εμβαδό της καθεμίας να αντιστοιχεί στην ποσότητα της. Αντίθετα δεν πετυχαίνει κατάλληλα αποτελέσματα για υγρά βαρύτερα πετρελαϊκά μείγματα, όπου ο αριθμός των συστατικών αυξάνει τρομερά όσο μεγαλώνει ο SCN, μετά δε το C<sub>9</sub> κλάσμα είναι δε αδύνατη η διακριτή καταγραφή των βαρύτερων ομάδων.<sup>[7],[8]</sup>

Στην TBP απόσταξη το υπό εξέταση πετρελαϊκό δείγμα διαχωρίζεται σε κλάσματα σημείων βρασμού. Για κάθε TBP κλάσμα που αποστάζεται σε συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών είναι δυνατός ο υπολογισμός του εκάστοτε μοριακού βάρους ( $MW_i$  ή  $M_i$ ) και πυκνότητας ή ειδικού βάρους ( $d_i$  ή  $\gamma_i$ ), με ικανοποιητικό σφάλμα της τάξης του 2% για τα κλάσματα και 5% για το υπολειμματικό μέρος.<sup>[7],[8]</sup>

Αμφότερες οι μέθοδοι προσφέρουν αποτελέσματα ανάλυσης σε μονάδες βάρους ( $w_i$ ). Η μετατροπή τους σε γραμμομοριακές μονάδες προϋποθέτει τον ακριβή υπολογισμό τόσο των εκάστοτε μοριακών βαρών, όσο και της ποσότητας του κάθε SCN. Ο υπολογισμός των γραμμομοριακών ( $z_i$ ) κλασμάτων γίνεται από την σχέση:

$$z_i = \frac{w_i}{\sum \frac{w_j}{MW_j}} \quad (1)$$

Για τον υπολογισμό των μοριακών βαρών ( $MW_i$ ) και πυκνοτήτων ( $\gamma_i$ ) των SCN κλασμάτων, ακολουθούνται τα ισοζύγια μάζας ως προς τις επιμέρους ουσίες που περιέχει:

$$MW_i = \frac{w_i}{\sum \frac{w_i}{MW_i}} \quad (2)$$

$$d_i = \frac{w_i}{\sum \frac{w_i}{d_i}} \quad (3)$$

Οι ιδιότητες δε του τελικού υπολειμματικού κλάσματος  $C_{n+}$  βρίσκονται από τις σχέσεις:

$$MW_{C_{n+}} = \frac{MW * w_{C_{n+}}}{1 - M \sum \frac{w_i}{MW_i}} \quad (4)$$

$$d_{C_{n+}} = \frac{d * w_{C_{n+}}}{1 - d \sum \frac{w_i}{d_i}} \quad (5)$$

όπου  $MW$  και  $d$  το μέσο μοριακό βάρος και η πυκνότητα του συνολικού δείγματος και άρα του ρευστού.

Η διάρθρωση του κλάσματος  $C_6$  ποικίλει ανάλογα με τον ορισμό που δίνεται, στην ανάλυση του  $C_{7+}$  ταυτίζεται με την καθαρή ουσία  $n - C_6$  και όλα τα διακλαδωμένα ή κυκλικά του ισομερή εντάσσονται στο  $C_7$  κλάσμα.

### **1.3.2 Μέθοδοι υπολογισμού κατανομής σύστασης $C_{7+}$**

Υπάρχει μεγάλος αριθμός μεθόδων που προτείνονται για την διαίρεση (splitting) του βαριού κλάσματος σε ομάδες βάσει SCN, κάθε μία δε εξ αυτών οφείλει να πειθαρχεί στους εξής περιορισμούς:<sup>[9]</sup>

1. Το άθροισμα των κλασμάτων των παραπάνω ομάδων να ισούται με το συνολικό κλάσμα:

$$\sum z_i = z_{C_{7+}} \quad (6)$$

2. Το άθροισμα των γινομένων των επιμέρους κλασμάτων με τις αντίστοιχες μοριακές μάζες να είναι ίσο με το γινόμενο του ολικού κλάσματος και του συνολικού του μοριακού βάρους:

$$\sum z_i * MW_i = z_{C_{7+}} * MW_{C_{7+}} \quad (7)$$

3. Τρίτον το άθροισμα των πηλίκων του παραπάνω γινομένου με το αντίστοιχο ειδικό βάρος να είναι ίσο με το ανάλογο πηλίκου του συνολικού:

$$\sum \frac{z_i * MW_i}{d_i} = \frac{z_{C_{7+}} * MW_{C_{7+}}}{d_{C_{7+}}} \quad (8)$$

#### Ο υπολογισμός του μοριακού βάρους

Κατά την *Pedersen* προϋποτίθεται η συσχέτιση του μοριακού βάρους του εκάστοτε SCN κλάσματος με τον αριθμό των ανθράκων του, από την σχέση:<sup>[8],[9],[10]</sup>

$$MW_i = 14 * C_n - 4 \quad (9)$$

Η σταθερά 14 εκφράζει τα κατά προσέγγιση δύο άτομα υδρογόνου που συνοδεύουν ένα άτομο άνθρακα: το ατομικό βάρος του άνθρακα είναι ίσο με 12, ενώ του υδρογόνου με 1, το συνολικό μοριακό βάρος είναι ίσο με 14. Ο αρνητικός όρος 4 πάλι εκφράζει την παρουσία των αρωματικών δομών του κοιτάσματος, αφού τα αρωματικά εμπεριέχουν λιγότερα άτομα υδρογόνου από ότι τα αλκάνια.<sup>[8]</sup>

### 1.3.2.1 Η μέθοδος *Pedersen*

Στη μέθοδο αυτή ως βαρύ κλάσμα ορίζεται πάλι το σύνολο των συστατικών που είναι βαρύτερα του  $n - C_6$ , πρακτικά δε το μέρος του μείγματος που δεν μπορεί να διαχωριστεί περαιτέρω σε μία κλασική TBP ανάλυση απόσταξης. Τρία δείγματα αξιοποιήθηκαν για την ανάλυση αυτή, από κοιτάσματα της Βόρειας Θάλασσας: το ένα αποτελεί χαρακτηριστικό συμπύκνωμα φυσικού αερίου, το δεύτερο βαρύ κλάσμα πετρελαίου και το τρίτο βαρύ συμπύκνωμα αερίου, στο οποίο δε το  $C_9 - C_{20+}$  κλάσμα μπορεί να σπάσει σε ένα παραφινικό και ναφθενικό (P+N) κομμάτι και σε ένα αρωματικό (A).<sup>[10]</sup>

Τα συστατικά του μείγματος μπορούν να καταταχθούν στα διακριτά συστατικά με γνωστές κρίσιμες και ακεντρικές ιδιότητες, καθώς και TBP κλάσματα που καταλαμβάνουν τις ουσίες με σημεία βρασμού από το  $C_7$  μέχρι και το  $C_{30}$  σχεδόν, κάθε ένα εκ των οποίων εμπεριέχει πληθώρα ενώσεων.

Όπως προτείνεται και από τον *Wilson et Al. (1978)* τα φυσικά μείγματα υδρογονανθράκων μπορούν να περιγραφούν μέσω της λογαριθμικής σχέσης:

$$C_N = A + B * \ln z_N \quad (10)$$

για  $C_N \geq 7$  όπου  $A$  και  $B$  σταθερές. Με αυτή την λογική μία σχετικά ακριβής σύσταση του κλάσματος μπορεί να βρεθεί αναλύοντας τα ελαφρά του μέρη ( $C_7 - C_{30}$ ), ώστε να προσδιοριστούν οι σταθερές και να επεκταθεί έπειτα και στα βαρύτερα συστατικά. Το  $C_{80}$  είναι το βαρύτερο συστατικό που μπορεί να προσδιοριστεί ενώ συστάσεις κάτω του  $5 \cdot 10^{-9}$  δε λαμβάνονται υπόψιν. Οι σταθερές πάλι πρέπει να επαναπροσδιοριστούν στην περίπτωση που το συνολικό υπολογισμένο κλάσμα του υπολείμματος δεν αντιστοιχεί στο πραγματικό.<sup>[10]</sup>

Όταν όμως ο καταμερισμός του υπολείμματος φτάνει μέχρι και το  $C_{100}$  συστατικό, τα διαγράμματα ειδικού βάρους- αρωματικότητας, σταματούν να έχουν ιδιαίτερη αξία εφόσον τα ίδια φτάνουν μέχρι και για μόρια 40 ανθράκων. Πάλι οι λογαριθμικές σχέσεις για τα ελαφρύτερα συστατικά μπορεί να επεκταθεί στα βαρύτερα, μέσω των σχέσεων:<sup>[10]</sup>

$$SG(C_N) - SG(C_{N_0}) = D * (\ln C_N - \ln C_{N_0}) \quad (11)$$

$$\sum_{C_N=C_{N_0}+1}^{C_{Nmax}} z_N MW(C_N) / \sum_{C_N=C_{N_0}+1}^{C_{Nmax}} z_N MW(C_N) / SG(C_N) = SG_{residue} \quad (12)$$

όπου  $D$  σταθερά και  $SG(C_N)$ ,  $MW(C_N)$  το ειδικό βάρος και το μοριακό βάρος του εκάστοτε κλάσματος  $C_N$ . Όπως δε προαναφέρθηκε το αρχικό σημείο για τους υπολογισμούς είναι το βαρύτερο κλάσμα το οποίο και μπορεί να καταγραφεί  $C_{N_0}$ .<sup>[10]</sup>

### 1.3.2.2 Οι μέθοδοι *Katz* και *Modified Katz*

Αυτή πάλι αποτελεί την απλούστερη μέθοδο διαχωρισμού ενός βαριού υπολείμματος. Αυτή τη φορά αξιοποιείται η εκθετική συνάρτηση ώστε να προσδιοριστεί

αποκλειστικά η σύσταση του κλάσματος. Σε ημιλογαριθμική κλίμακα, το γραμμομοριακό ποσοστό εκάστοτε συστατικού στο  $C_{7+}$  αντιστοιχείται διαγραμματικά με τον αντίστοιχο αριθμό ανθράκων του, από την καμπύλη δε που σχεδιάστηκε βάσει εκτεταμένης ανάλυσης 6 συμπυκνωμάτων, προέκυψε η σχέση:<sup>[11]</sup>

$$z_n = 1.38205 * z_{7+} * \exp(-0.25903 * C_n) \quad (13)$$

Σε μία εναλλακτική μέθοδο *Modified Katz* η παραπάνω σχέση λαμβάνει την μορφή:

$$z_n = A * z_{7+} * \exp(-B * C_n) \quad (13)$$

όπου  $A$  και  $B$  σταθερές οριζόμενες μέσα από επαναλήψεις, προς κάλυψη των τριών βασικών ισοζυγίων, στα πρότυπα της *Pedersen*.

### 1.3.2.3 Οι μέθοδοι *Ahmed et al.*

Η πρώτη μέθοδος (*Ahmed 1984*) προέκυψε έπειτα από εκτεταμένη ανάλυση 10 πραγματικών μιγμάτων συμπυκνωμάτων αερίου, με μεγάλη ποικιλία συστάσεων  $C_{7+}$ , από όπου και προέκυψε η αντίστοιχη συσχέτιση<sup>[12]</sup>. Η ίδια η μέθοδος απαρτίζεται από τα εξής στάδια:

1. Γνωρίζοντας την ανάλυση σύστασης, το ειδικό βάρος και το μοριακό βάρος ( $MW_{7+}$ ) του  $C_{7+}$  ενός συμπυκνώματος, εξαιρούνται όλα τα συστατικά ελαφρύτερα του επτανίου. Τα γραμμομοριακά κλάσματα των εναπομεινάντων συστατικών (επτάνιο μέχρι το βαρύτερο), κανονικοποιούνται έπειτα εντός του υπολείμματος.
2. Τα συστατικά που είναι βαρύτερα του επτανίου κατηγοριοποιούνται σε ένα ξεχωριστό κλάσμα,  $C_{8+}$ , την οποία επίσης χαρακτηρίζει ένα αντίστοιχο μέσο μοριακό βάρος ( $MW_{8+}$ ) καθώς και κανονικοποιημένη σύσταση ( $z_{8+}$ ). Το  $MW_{8+}$  μπορεί να βρεθεί μέσω της σχέσης:

$$MW_{8+} = \frac{MW_{7+} * z_{7+} - MW_7 * z_7}{z_{8+}} \quad (14)$$

3. Κατασκευάζεται διάγραμμα του λόγου των δύο μοριακών βαρών των κλασμάτων ( $\frac{MW_{8+}}{MW_{7+}}$ ) ως προς των αριθμό ανθράκων του οκτανίου.
4. Η παραπάνω διαδικασία γίνεται και για το  $C_{9+}$  κλάσμα, με ανάλογη αντιστοίχιση των λόγων  $\frac{MW_{9+}}{MW_{7+}}$  με τον αριθμό ανθράκων του εννεανίου.
5. Η παραπάνω διαδικασία συνεχίζεται μέχρι και το βαρύτερο συστατικό που ανιχνεύτηκε και καταγράφηκε. Πλέον υπάρχει ένα διάγραμμα με πολλά σημεία μεταξύ των λόγων  $\frac{MW_{n+}}{MW_{7+}}$  και του αριθμού των ανθράκων ( $n$ ) των μορίων του υπολείμματος. Πολλές ευθείες γραμμές, όσες και τα μείγματα που αξιοποιήθηκαν ως δείγματα υφίστανται, οι κλίσεις των οποίων αποτελούν συνάρτηση του ειδικού βάρους του  $C_{7+}$ , όλες δε πρέπει να περνάνε από το σημείο εκκίνησης ( $\frac{MW_{7+}}{MW_{7+}} = 1, n = 7$ ).
6. Κάθε ευθεία του διαγράμματος ακολουθεί την σχέση:

$$\frac{MW_{n+}}{MW_{7+}} = 1 + S * (n - 7) \quad (15)$$

Όπου  $S$  η κλίση της εκάστοτε ευθείας γραμμής.



7. Οι κλίσεις  $S$  που υπολογίζονται από το διάγραμμα αντιστοιχούνται με τα αντίστοιχα ειδικά βάρη ( $\gamma_{7+}$ ) των εκάστοτε ευθειών/δειγμάτων, σε νέο διάγραμμα. Από εκεί προκύπτει η εκθετική καμπύλη με σχέση:

$$S = 688.0563583 * \exp(-11.46167654 * \gamma_{7+}) \quad (16)$$

Το κλάσμα  $z_{n+}$  λοιπόν υπολογίζεται μέσα από την αναδιάταξη της σχέσης (14):

$$z_{n+} = \frac{MW_{(n-1)+} * z_{(n-1)+} - MW_{n-1} * z_{n-1}}{MW_{n+} - MW_{n-1}} \quad (17)$$

Για το SCN πάλι το  $z_n$  υπολογίζεται απλά ως η διαφορά δύο διαδοχικών  $z_{n+}$  κλασμάτων:

$$z_n = z_{(n-1)+} - z_{n+} \quad (18)$$

Η δεύτερη μέθοδος (*Ahmed 1985*) συνιστά μία προσπάθεια βελτίωσης της προηγούμενης μεθόδου, καθώς και επέκτασής της με υπολογισμό της πυκνότητας των SCN.<sup>[13]</sup>

Όπως και πριν τα στοιχεία βαρύτερα του επτανίου εντός του  $C_{7+}$  ομαδοποιούνται σε μία νέα ομάδα  $C_{8+}$ , της οποίας η σύσταση, μοριακό βάρος και πυκνότητα βρίσκονται από τις σχέσεις:

$$z_{8+} = z_{7+} - z_7 \quad (19)$$

$$MW_{8+} = \frac{z_{7+} * MW_{7+} - z_7 * MW_7}{z_{8+}} \quad (20)$$

$$d_{8+} = \frac{z_{8+} * MW_{8+}}{\frac{z_{7+} * MW_{7+}}{d_{7+}} - \frac{z_7 * MW_7}{d_7}} \quad (21)$$

Συνεχίζοντας με βαρύτερα μόρια, δημιουργούνται νέες ομάδες  $C_{n+}$ , με τύπους:

$$z_{n+} = z_{7+} - \sum_{i=7}^{n-1} z_i \quad (22)$$

$$MW_{n+} = \frac{(z_{7+} - \sum_{i=7}^{n-2} z_i) * MW_{(n-1)+} - z_{n-1} * MW_{n-1}}{z_{n+}} \quad (23)$$

$$d_{n+} = \frac{z_{n+} * MW_{n+}}{\frac{(z_{7+} - \sum_{i=7}^{n-2} z_i) * MW_{(n-1)+}}{d_{(n-1)+}} - \frac{z_{n-1} * MW_{n-1}}{d_{n-1}}} \quad (24)$$

Έπειτα σχηματίζεται διάγραμμα μεταξύ των  $MW_{n+}$  και του αριθμού ανθράκων  $C_n$  της αντίστοιχης  $C_{n+}$ . Από εκεί προκύπτουν δύο οικογένειες ευθειών, τόσο των αέριων συμπυκνωμάτων, όσο και των πετρελαϊκών συστημάτων αντίστοιχα:

$$MW_{n+} = MW_{7+} * (1 + S * (C_n - 7)) \quad (25)$$

Αριθμός ανθράκων ( $C_n$ )	Συμπυκνώματα αερίου	Αργό πετρέλαιο
= 8	15.5	16.5
≥ 9	17	20.1

**Πίνακας 3.**

Τιμές της σταθεράς  $S$ .

Η πυκνότητα αντίστοιχα του  $C_{n+}$  υπολογίζεται από την σχέση:

$$d_{n+} = d_{7+} * \left( 1 + a * e^{-b * C_n} * \left( \frac{MW_{n+}}{MW_{7+}} - 1 \right) \right) \quad (26)$$

Σταθερές	Συμπυκνώματα αερίου	Αργό πετρέλαιο
$a$	0.06773	0.247308
$b$	0.008405	0.063241

**Πίνακας 4.**

Τιμές των σταθερών  $a$  και  $b$ .

Οι κατανομές σύστασης, μοριακού βάρους και πυκνότητας των SCN βρίσκονται όπως και προηγουμένως από τα ισοζύγια μάζας:

$$z_{n+} = \frac{z_{(n-1)+}}{1 + \frac{MW_{(n-1)+} - MW_{n+}}{MW_{(n-1)+} - MW_i}} \quad (27)$$

$$z_n = z_{7+} - z_{n+} \quad (28)$$

$$d_n = \frac{z_n * MW_n}{\frac{(z_{7+} - \sum_{i=7}^{n-1} z_i) * MW_{n+}}{d_{n+}} - \frac{z_{(n+1)+} * MW_{(n+1)+}}{d_{(n+1)+}}} \quad (29)$$

Με δική μας πρωτοβουλία δοκιμάστηκε και μία εναλλακτική μορφή της *Ahmed '84*, η *Ahmed '84 Mod* ή *AhmedMod*. Σε αυτήν ακολουθούνται οι γενικοί τύποι (15) της '84 αλλά η σταθερά  $S$  υπολογίζεται από τις σταθερές του πίνακα 4 για συμπυκνώματα αερίου:

$$S = 17 \quad (30)$$

Τόσο στην *Ahmed '84* όσο και στην *AhmedMod*, ο υπολογισμός των πυκνοτήτων, γίνεται μέσω της *Pedersen*.

#### 1.3.2.4 Η μέθοδος *Whitson*

Στην μέθοδο αυτή η συνάρτηση πιθανοτήτων  $\Gamma$  τριών παραμέτρων χρησιμοποιείται για την κατανομή των κλασμάτων των συστατικών του υπολείμματος  $C_{7+}$ , καθώς επίσης και για την προσαρμογή του σε πραγματικά θερμοδυναμικά συστήματα.<sup>[14]</sup>

Το μοντέλο πλέον είναι πιθανοκρατικό, με τη συνάρτηση  $\Gamma$  τριών παραμέτρων να περιγράφει την μοριακή κατανομή. Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας δίνεται ως:

$$p(x) = \frac{(x - \eta)^{\alpha-1} \exp(-x/\beta)}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (31)$$

όπου  $\alpha$ ,  $\beta$  και  $\eta$  παράμετροι που προσδιορίζονται μέσω της κατανομής. Το  $\eta$  συγκεκριμένα μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα αφού αποτελεί το ελάχιστο μοριακό βάρος των μορίων της κατανομής, εφόσον πάλι το  $\alpha$  δίνεται είναι δυνατόν να βρεθεί το  $\beta$  απευθείας από τα δύο παραπάνω, κανονικοποιώντας την συνάρτηση κατανομής. Το  $\alpha$  βρίσκεται είτε από προσαρμογή της σχέσης σε πραγματικά δεδομένα, είτε από εμπειρικές σχέσεις.<sup>[14]</sup>

Η αθροιστική συνάρτηση πιθανότητας  $P(X \leq x)$  βρίσκεται ως:<sup>[14]</sup>

$$P(X \leq x) = \int_{\eta}^x p(x) dx \quad (32)$$

αντιπροσωπεύει δε την συνολική πιθανότητα ύπαρξης του αντίστοιχου κανονικοποιημένου μοριακού κλάσματος στο υπόλειμμα. Αναλυτικά το κλάσμα αυτό εκφράζεται σαν τη σχέση:<sup>[14]</sup>

$$P(X \leq x) = e^{-y} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{y^{\alpha+j}}{\Gamma(\alpha+j+1)} \quad (33)$$

$$y = \frac{x - \eta}{\beta} \quad (34)$$

Η εξίσωση αυτή απαιτείται να εφαρμοστεί ώστε να προσδιοριστούν οι απαραίτητες μεταβλητές και να φανεί πως η κατανομή μπορεί να αξιοποιηθεί στον υπολογισμό των γραμμομοριακών κλασμάτων, τα μοριακά βάρη κι έτσι τα κλάσματα βάρους. Η ίδια δε η μεταβλητή  $x$  αντιστοιχεί ακριβώς στο μοριακό βάρος της εκάστοτε SCN ομάδας. Η παράμετρος  $\eta$  αντιστοιχεί στο ελάχιστο μοριακό βάρος που μπορεί να βρεθεί στο βαρύ κλάσμα, ως εκ τούτου η πιθανότητα εύρεσης μορίων μικρότερου βάρους είναι μηδενική. Για τον προσδιορισμό του  $C_{7+}$  κλάσματος το  $\eta$  λαμβάνεται ίσο με 92, όσο δηλαδή και το μοριακό βάρος του τολουολίου.

Οι εναπομείνουσες δύο παράμετροι τέλος  $\alpha$  και  $\beta$  μπορούν να προσδιοριστούν χάριν των χρήσιμων ιδιοτήτων της συνάρτησης  $\Gamma$  τριών παραμέτρων, αφού ισχύει η σχέση:

$$\alpha\beta = M_{n^+} - \eta \quad (35)$$

Όπου  $M_{n^+}$  το μέσο μοριακό βάρος όλου του υπολείμματος. Υπάρχουν δε αρκετές εμπειρικές συσχετίσεις για την εύρεση του  $\alpha$  από τυχαία επιλεγμένα στοιχεία όπως μια γραμμομοριακή κατανομή, το δε  $\beta$  υπολογίζεται αμέσως μετά από την παραπάνω σχέση.

Η αθροιστική συχνότητα εμφάνισης για συστατικά που βρίσκονται εντός των μοριακών βαρών  $M_i$  και  $M_{i-1}$  είναι ίση με:

$$f_i = \int_{M_{i-1}}^{M_i} p(x) dx = P(r)(M - M_i) - P(r)(M - M_{i-1}) \quad (36)$$

Η συχνότητα  $f_i$  αντιστοιχεί στο συνολικό μοριακό κλάσμα του ανάλογου συστατικού στο συμπύκνωμα:

$$z_i \equiv f_i * z_{n^+} \quad (37)$$

Το μέσο μοριακό βάρος του αντίστοιχου «συστατικού» δίνεται από την σχέση:

$$\bar{M}_i = \eta + \alpha\beta \frac{P(M \leq M_i, \alpha + 1) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha + 1)}{P(M \leq M_i, \alpha) - P(M \leq M_{i-1}, \alpha)} \quad (38)$$

Με αυτόν τον τρόπο λοιπόν οι συναρτήσεις πιθανότητες μπορούν να μετασχηματιστούν σε μοριακές κατανομές. Για δεδομένα SCN κλάσματα και τα αντίστοιχα μοριακά τους βάρη, το κλάσμα βάρους τους μπορεί να υπολογιστεί:<sup>[3]</sup>

$$f_{wi} = \frac{z_i \bar{M}_i}{z_{n^+} M_{n^+}} \quad (39)$$

Η συνάρτηση  $P(r)$  μπορεί να απλοποιηθεί περαιτέρω με την απομάκρυνση της συνάρτησης  $\Gamma$  από το άθροισμα:

$$P(r)(X \leq x) = \frac{e^{-y} y^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{y^j}{(\alpha + j)!} \quad (40)$$

εφόσον ισχύει:

$$\sum_{j+1} \frac{y^j}{(\alpha + j)!} = \sum_j \frac{y^j}{(\alpha + j)!} \quad (41)$$

### **I.3.2 Υπολογισμοί κρίσιμων ιδιοτήτων SCN**

Αντίθετα με τα διακριτά συστατικά, των οποίων οι κρίσιμες ιδιότητες ( $T_c, P_c$ ), η κανονική θερμοκρασία βρασμού ( $T_b^\circ$ ), καθώς και ο ακεντρικός παράγοντας ( $\omega$ ) είναι δυνατόν να υπολογιστούν πειραματικά και είναι χαρακτηριστικές, στα SCN κλάσματα τα παραπάνω μεγέθη απαιτείται να βρεθούν μέσα από υπολογισμούς που να καλύπτουν και την ευρύτητα του περιεχομένου τους. Γενικότερα η ισορροπία φάσεων των συμπυκνωμάτων αερίου είναι εξαιρετικά ευαίσθητη στην σύσταση και στις φυσικές ιδιότητες του υπολειμματικού μέρους. Είναι λοιπόν απαραίτητο να υπάρχουν σαφή δεδομένα για την συμπεριφορά του τα οποία και να μπορούν έπειτα να συνδυαστούν στον συνολικό υπολογισμό ισορροπίας του ολικού μείγματος.<sup>[8]</sup>

Ως εκ τούτου δύο προβλήματα γεννώνται: πρώτον, ο κατάλληλος υπολογισμός των κρίσιμων μεγεθών, μέσω της συσχέτισής τους με το μοριακό βάρος και την πυκνότητα του εκάστοτε κλάσματος, δεύτερον ο χαρακτηρισμός, η κατάλληλη αποτύπωση της κατανομής των SCN μοριακών βαρών και των πυκνοτήτων ως προς την σύσταση, του υπολειμματικού κλάσματος  $C_{7+}$ . Το μεγαλύτερο μέρος της εργασίας ασχολείται με την ανάλυση των μεθόδων χαρακτηρισμού του κλάσματος. Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε δοκιμή διάφορων κανόνων υπολογισμού των κρίσιμων, μέσα από την σύγκριση των θερμοδυναμικών αποτελεσμάτων πλήθους ρευστών καθορίστηκαν οι καταλληλότερες μέθοδοι.

Οι υπολογισμοί των κρίσιμων ιδιοτήτων μπορεί να συμβεί με δύο μεθόδους. Σε αμφότερες τα κρίσιμα μεγέθη και η θερμοκρασία βρασμού υπολογίζονται ξεχωριστά για τα SCN μέσα από το μοριακό βάρος και την πυκνότητα του εκάστοτε κλάσματος.

Η πρώτη μέθοδος που προτείνεται από τον *Retzegas et al* εντοπίζει τα μεγέθη βάσει των εξής σχέσεων:<sup>[15]</sup>

$$T_{b_i}^\circ = 63.839016 \gamma_i^{0.438991} M_i^{0.415147} \quad (42)$$

$$T_{c_i} = 18.3908 \gamma_i^{0.3702} T_{b_i}^{0.5949} \quad (43)$$

$$P_{c_i} = 5.103 * 10^7 \gamma_i^{2.3981} T_{b_i}^{2.2909} \quad (44)$$

Η μέθοδος *Twu* πάλι βασίζεται στην συσχέτιση των κρίσιμων ιδιοτήτων πλήθους των κανονικών παραφινών ( $n-C_nH_{2n+2}$ ), από το μεθάνιο μέχρι και το  $C_{100}$  σχεδόν, βάσει του μοριακού βάρους και πυκνότητας του κάθε ενός:<sup>[16]</sup>

$$T_{b_i}^{\circ} = \exp\left(5.71419 + 2.71579\theta_i - 0.286590\theta_i^2 - \frac{39.8544}{\theta_i} - \frac{0.122488}{\theta_i^2}\right) - 24.7522\theta_i + 35.3155\theta_i^2 \quad (R) \quad (45)$$

$$T_{c_i} = T_{b_i}^{\circ}(0.533272 + 0.191017 * 10^{-3}T_{b_i}^{\circ} + 0.779681 * 10^{-7}T_{b_i}^{\circ 2} - 0.284376 * 10^{-10}T_{b_i}^{\circ 3} + 0.959468 * \frac{10^{28}}{T_{b_i}^{\circ 13}})^{-1} \quad (R) \quad (46)$$

$$P_{c_i} = (3.83354 + 1.19629a_i^{\frac{1}{2}} + 34.888a_i + 36.1952a_i^2 + 104.193a_i^4)^2 \quad (psia) \quad (47)$$

$$a_i = 1 - \frac{T_{b_i}^{\circ}}{T_{c_i}} \quad (48)$$

$$\theta_i = \ln M_i \quad (49)$$

Αμφότερες οι μέθοδοι αξιοποιούν την μέθοδο *Ambrose-Walton* για την εύρεση του ακεντρικού παράγοντα  $\omega$ :<sup>[15],[16]</sup>

$$\omega_i = -\frac{\ln(P_{c_i}/1.01325) + f_{0_i}}{f_{1_i}} \quad (50)$$

$$f_{0_i} = \frac{-5.97616t_i + 1.29874t_i^{1.5} - 0.060394t_i^{2.5} - 1.06841t_i^5}{T_{b_i}^{\circ}/T_{c_i}} \quad (51)$$

$$f_{1_i} = \frac{-5.03365t_i + 1.11505t_i^{1.5} - 5.41217t_i^{2.5} - 7.46628t_i^5}{T_{b_i}^{\circ}/T_{c_i}} \quad (52)$$

$$t_i = 1 - \frac{T_{b_i}^{\circ}}{T_{c_i}} \quad (53)$$

### 1.3.3 Ομαδοποίηση (lumping)

Όπως προαναφέρθηκε, η ομαδοποίηση των SCN σε MCN κρίνεται αναγκαία για λόγους υπολογιστικού χρόνου και κόστους, ώστε να περιοριστεί ο αριθμός των ψευδοστατικών. Η *Pedersen* συνιστά την ομαδοποίηση των SCN σε ψευδοστατικά ίσης μάζας (*weight-based grouping*), αντίστοιχα υπάρχει και η ομαδοποίηση ώστε όλα τα ψευδοστατικά να έχουν τον ίδιο αριθμό moles (*molar based grouping*).<sup>[8]</sup> Οι ιδιότητες των MCN ή lumps βρίσκονται μέσα από την γενική σχέση, για ομαδοποίηση κατά moles:<sup>[15]</sup>

$$Property_{lump} = \frac{\sum z_i Property_i}{\sum z_i} \quad (54)$$

Αντίθετα για ομαδοποίηση κατά μάζα, απαιτείται και η προσθήκη του μοριακού βάρους του εκάστοτε SCN στην σχέση:<sup>[14]</sup>

$$Property_{lump} = \frac{\sum z_i MW_i Property_i}{\sum MW_i z_i} \quad (55)$$

Ως  $Property_i$  μπορεί να περιγραφεί οποιαδήποτε ιδιότητα SCN, όπως  $T_{b_i}^{\circ}$ ,  $T_{c_i}$ ,  $P_{c_i}$ ,  $\omega_i$  και εννοείται  $M_i$  ή  $\gamma_i$ , μέσω των οποίων και βρίσκονται έτσι άμεσα οι αντίστοιχες ιδιότητες των MCNs.

#### **1.4 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU**

Η ακριβής γνώση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων ενός πετρελαϊκού ρευστού είναι ζωτικής σημασίας πληροφορία για τον σχεδιασμό, την επίτευξη καθώς και την αριστοποίηση των βιομηχανικών διεργασιών πετρελαίου και αερίου. Στο κομμάτι της παραγωγής, συχνά απαιτείται ένα αέριο συμπύκνωμα αποθηκευμένο σε κοιτάσματα υπό πιέσεις που φτάνουν τα 1500 *bar* και θερμοκρασίες της τάξης των 100 – 200°C, να μεταφερθεί μέσω ενός υποθαλάσσιου αγωγού σε εγκαταστάσεις αρκετά χιλιόμετρα μακριά. Η καλή γνώση της ισορροπίας φάσεων είναι απαραίτητη ώστε να εγγυηθεί ότι καμία πρόσθετη υδατική φάση δεν θα σχηματιστεί τέτοια ώστε να προξενήσει μηχανική ζημιά στον αγωγό ή ότι τα υγρά του αερίου δεν θα υγροποιηθούν με αποτέλεσμα να χαθεί η ευκαιρία ανάκτησής τους. Η κλασμάτωση έπειτα του αερίου μέσα από ένα σύνολο εκτονώσεων ή κλασματικών στηλών προϋποθέτει επίσης της αρκετά καλή γνώση της πτητικότητας κι ως εκ τούτου των τάσεων ατμού του ρευστού.<sup>[8],[17]</sup>

Η σχέση που συνδέει τον όγκο ( $V$ ), την θερμοκρασία ( $T$ ) και την πίεση ( $P$ ) κι ευρύτερα τις ογκομετρικές ή  $PVT$  ιδιότητες του ρευστού (όπως η τάση ατμών, η πυκνότητα, οι θερμοκρασίες βρασμού, οι κρίσιμες ιδιότητες κλπ), εκφράζεται μαθηματικά μέσα από την *καταστατική εξίσωση (EoS ή KE)*, τόσο για μία καθαρή ουσία όσο και για ένα μείγμα, σε μία κατάσταση ισορροπίας. Πλήθος καταστατικών εξισώσεων υφίστανται, δίχως όμως καμία να έχει καθολική ισχύ.<sup>[17]</sup>

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (CEoS) συνιστούν μία προσπάθεια βελτίωσης της ιδανικής εξίσωσης, λαμβάνοντας παράλληλα υπόψιν τις διαμοριακές ελκτικές δυνάμεις, καθώς και τον όγκο που τα μόρια καταλαμβάνουν στον χώρο. Η πρώτη προσπάθεια έγινε από τον *van der Waals*, ο οποίος και εισήγαγε δύο παραμέτρους:  $a$  την ενδοπίεση λόγω των ελκτικών δυνάμεων και  $b$  τον *αποκλειόμενο όγκο* ανά γραμμομόριο<sup>[8],[17]</sup>

Η επίλυση του πολυωνύμου της KE οδηγεί σε τρεις ρίζες εκ των οποίων μόνο οι πραγματικές μπορούν να έχουν φυσική σημασία. Στην περιοχή πάνω από το κρίσιμο σημείο, καθώς κι εκτός των ισόθερμων, η εξίσωση προσφέρει μία πραγματική ρίζα, στο κρίσιμο σημείο τρεις ίσες μεταξύ τους πραγματικές ρίζες. Στην περιοχή των ισόθερμων, όπου η πίεση είναι ίση με την τάση ατμών και οι τρεις ρίζες είναι πραγματικές μεν, αλλά μόνο οι δύο ακραίες έχουν φυσική σημασία, ορίζοντας τους όγκους κορεσμένου υγρού και ατμού, αντίστοιχα. Τα παραπάνω συμβαίνουν για κάθε κυβική KE.<sup>[17]</sup>

Αν και προσφέρει σαφώς καλύτερα αποτελέσματα από την ιδανική εξίσωση, η vdW αποτυγχάνει σε ακρίβεια, εξαιτίας της αδυναμίας να συνδέσει τις διαμοριακές δυνάμεις με την θερμοκρασία. Πάνω σε αυτή την διόρθωση οι *Redlich* και *Kwong* πρότειναν την εμπειρική εξίσωση *Redlich-Kwong* (RK), με τον δεξιό όρο της εξίσωσης συνάρτηση της ρίζας της θερμοκρασίας, τις σταθερές δε  $a$  και  $b$  επαναπροσδιοριζόμενες μέσω πειραματικών δεδομένων:<sup>[8],[17]</sup>

Προσπάθεια βελτίωσης της RK συνιστά μεταξύ άλλων και η *Peng-Robinson* (PR), με εξισώσεις:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T_r, \omega)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (56)$$

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + m * (1 - \sqrt{T_r})] \quad (57), b = 0.07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (58)$$

Ο συντελεστής  $m$  υπολογίζεται πάλι μέσα από ένα πολυώνυμο του  $\omega$ :

$$m = 0.3784401 + 1.52276\omega - 0.213808\omega^2 + 0.034616\omega^3 - 0.001976\omega^4 \quad (59)$$

Ενώ ο όρος  $T_r = T/T_c$  καλείται *ανηγμένη θερμοκρασία* του συστήματος.

Όπως προαναφέρθηκε οι εφαρμογές των κυβικών ΚΕ περιορίζονται σε μη ή ελαφρώς πολικά συστήματα. Αντίστοιχα προβλήματα παρατηρούνται και για *ασύμμετρα* μείγματα, τα οποία περιέχουν ένα μεγάλο εύρος μορίων διαφορετικού μήκους και δομών, από σχεδόν σφαιρικά «ιδανικά» μόρια, όπως το μεθάνιο ή τα διατομικά και μονοατομικά, μέχρι και τεράστιες πολυμερικές αλυσίδες ανθράκων, όπως τα  $C_{80}$  ή  $C_{200}$ . Ως εκ τούτου οι *Tassios, Voutsas* και *Magoulas* πρότειναν ένα καθολικό μοντέλο κανόνων ανάμειξης, για εφαρμογή τόσο σε ασύμμετρα όσο και σε μη ασύμμετρα συστήματα, αντί των κλασσικών κανόνων ανάμειξης, με παράλληλη δοκιμή στην ΚΕ PR, το δε μοντέλο καλείται UMR-PRU (*universal mixing rules-Peng Robinson UNIFAC*).<sup>[18]</sup>

Στην UMR η ανάμειξη γίνεται με χρήση της έκφρασης  $G_{AC}^E$ , της περίσσειας ενέργειας Gibbs που εδώ υπολογίζεται από το θερμοδυναμικό μοντέλο UNIFAC. Εμπεριέχει την συνεισφορά *Staverman-Guggenheim*  $G_{AC}^{E,SG}$ .<sup>[18]</sup>

$$G_{AC}^{E,SG} = 5 \sum_i z_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} \quad (60)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i^p}{\sum_j z_j r_j^p} \quad (61)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j z_j q_j} \quad (62)$$

όπου ο εκθέτης  $p$  είναι ίσος με την μονάδα στην UNIFAC, ενώ τα μεγέθη  $r_i$  και  $q_i$  οι αντίστοιχες παράμετροι επιφάνειας και όγκου της vdW, υπολογιζόμενες από ένα σύνολο κανόνων που προτείνει ο *Bondi*. Στην σχέση προστίθεται και ο όρος  $G_{AC}^{E,res}$ , το υπολειμματικό κομμάτι της UNIFAC. Ο καθολικός κανόνας ανάμειξης UMR λοιπόν είναι:<sup>[18]</sup>

$$a = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i z_i a_i \quad (63)$$

$$b = \sum_i \sum_j z_i z_j b_{ij} \quad (64)$$

$$b_{ij} = \left( \frac{b_i^{\frac{1}{s}} + b_j^{\frac{1}{s}}}{2} \right)^s \quad (65)$$

όπου η σταθερά  $A$  εξαρτάται από την ΚΕ, για την PR συγκεκριμένα είναι  $A = 0.53$ , ο όρος  $s = 2$ .<sup>[18]</sup>

#### 4. Υπολογισμοί ισορροπίας και διαγράμματα φάσεων

Όταν δύο φάσεις βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, οι τάσεις διαφυγής (*fugacities*) όλων τους των συστατικών ( $f_i$ ) είναι ίσες μεταξύ τους:<sup>[8]</sup>

$$f_i^V = f_i^L \quad (66)$$

Στην ατμώδη φάση η τάση διαφυγής είναι ίση με το γινόμενο του γραμμομοριακού κλάσματος και της πίεσης, επί έναν συντελεστή  $\varphi_i^V$ :

$$f_i^V = \varphi_i^V y_i P \quad (67)$$

Στην υγρή πάλι είναι το γινόμενο του γραμμομοριακού κλάσματος με το συντελεστή ενεργότητας ( $\gamma_i$  ή  $\varphi_i^L$ ) του συστατικού στο σύστημα και μία τάση διαφυγής ( $f_i^\circ$ ) καθαρού συστατικού, που πρακτικά ταυτίζεται με την τάση ατμών ( $P_i^S$ ) του υγρού:

$$f_i^L = \varphi_i^L x_i f_i^\circ = \gamma_i x_i P_i^S \quad (69)$$

Γενικότερα από τον ορισμό της τάσης διαφυγής ενός συστατικού, προκύπτει εξής σχέση:

$$\bar{V}_i dP = RT d \ln f_i \quad (70)$$

Σε ένα σύστημα ιδανικού αερίου, η παραπάνω σχέση απλοποιείται:

$$\frac{RT}{P} dP = RT d \ln (y_i P) \quad (71)$$

η διαφορά δε ενός πραγματικού από ένα ιδανικό σύστημα, γίνεται:<sup>[8]</sup>

$$\ln \varphi_i = \ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{1}{RT} \left( \bar{V}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (72)$$

Για την έκφραση του παραπάνω συντελεστή μέσω μίας ΚΕ, απαιτείται ο μετασχηματισμός του παραπάνω ολοκληρώματος σε διαφορική ως προς τον όγκο, αντί της πίεσης, κατά πως πρότειναν οι *Smith* και *Van Ness* (1987):

$$\ln \varphi_i = z - 1 - \ln z - \int_{\infty}^V \left( \left( \frac{\partial N z}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} - 1 \right) \frac{dV}{V} \quad (73)$$

όπου  $N_i$  τα moles του συστατικού,  $N$  τα συνολικά moles του συστήματος και  $z$  ο παράγων συμπίεσότητας, συντελεστής ιδανικότητας του πραγματικού συστήματος.

Μέσω μίας κυβικής ΚΕ ο συντελεστής της τάσης και ευρύτερα η τάση διαφυγής γίνεται να υπολογιστούν, βάσει του παραπάνω τύπου για μη πολικά ή ελαφρά πολικά διφασικά μείγματα. Για την PR ειδικότερα:

$$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2B\sqrt{2}} \left( \frac{2 \sum y_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left( \frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right) \quad (74)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (75), \quad A_{ij} = \frac{a_{ij}P}{(RT)^2}, \quad (76) \quad B_i = \frac{b_i P}{RT} \quad (77), \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (78)$$

όπου οι σταθερές  $a$ ,  $a_{ij}$ ,  $b_i$  και  $b$  υπολογίζονται βάσει των κανόνων ανάμειξης.



Σε ένα σύστημα υψηλής πίεσης, τόσο η υγρά όσο και η αέρια φάση δρουν μη ιδανικά, σε αντίθεση με ένα χαμηλής πίεσης, όπου η κύρια πηγή μη ιδανικότητας είναι η υγρή. Μέσω λοιπών των ΚΕ είναι δυνατή η επίλυση των συστημάτων ισορροπίας ατμού- υγρού σε υψηλές πιέσεις κατά την προσέγγιση  $\varphi - \varphi$ , ορίζοντας τον λόγο ισορροπίας ( $K_i$ ) μεταξύ των δύο φάσεων ως:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (79)$$

Η ΚΕ PR συγκεκριμένα δίνει εξαιρετικά αποτελέσματα σε συστήματα υδρογονανθράκων, καθώς και σε διάλυση νερού σε αυτούς.

Οι βασικοί θερμοδυναμικοί υπολογισμοί για τα συστήματα ατμού-υγρού είναι του σημείου φουσαλίδας, του σημείου δρόσου, καθώς και της εκτόνωσης.

Σημείο φουσαλίδας είναι το σημείο έναρξης βρασμού μία υγρής φάσης σύστασης  $x_i$ , όπου και αποκτά την πρώτη της φουσαλίδα, σύστασης  $y_i$ . Σε περίπτωση δεδομένης πίεσης απαιτείται ο υπολογισμός της θερμοκρασίας φουσαλίδας, αντίθετα για ορισμένη θερμοκρασία υπολογίζεται η πίεση φουσαλίδας. Ο υπολογισμός γίνεται επαναληπτικά, έως ότου τηρηθεί η σχέση:

$$\sum y_i = \sum K_i x_i = 1 \quad (80)$$

Σημείο δρόσου πάλι είναι το σημείο έναρξης υγροποίησης του ατμού, όταν μία ατμώδης φάση, σύστασης  $y_i$  αρχίσει να αποκτά σταγονίδια, δρόσο δηλαδή, σύστασης  $x_i$ :

$$\sum x_i = \sum \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (81)$$

Κατά την εκτόνωση ενός ρευστού δύο φάσεις σχηματίζονται και διαχωρίζονται: μία ατμώδης  $V$ , η οποία κι εξέρχεται από το άνω μέρος του δοχείου διαχωρισμού, καθώς και μία υγρή  $L$  η οποία και διαφεύγει από τον πυθμένα. Υπό την προϋπόθεση ότι ο διαχωριστής λειτουργεί σε μόνιμες συνθήκες παροχής  $F$ ,  $z_i$ , θερμοκρασίας και πίεσης, καθώς και ότι το σύστημα έχει φτάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία, είναι δυνατόν να γίνει ένας υπολογισμός θερμοδυναμικής ισορροπίας του συστήματος, ώστε να βρεθούν η ποσότητα και η σύσταση της εκάστοτε φάσης.<sup>[8]</sup>

$$y_i = \frac{FK_i z_i}{F + V(K_i - 1)} \quad (82)$$

$$x_i = \frac{y_i}{K_i} \quad (83)$$

$$Q = \sum (y_i - x_i) = \sum \frac{Fz_i(K_i - 1)}{F + V(K_i - 1)} = 0 \quad (84)$$

Η επαναληπτική επίλυση των παραπάνω με εφαρμογή των κυβικών ΚΕ σε υπολογιστικά προγράμματα, προσφέρει μεγάλης αξίας πληροφορίας για τον σχεδιασμό και την αριστοποίηση πλήθους διεργασιών υδρογονανθράκων, αλλά και άλλων συστημάτων. Ειδικότερα για τους υδρογονάνθρακες η μη πολικότητα των μορίων τους, καθώς και οι συχνά υψηλών πιέσεων διεργασίες καθαρισμού, διαχωρισμού, μεταφοράς ή αποθήκευσης τους, καθιστούν την παραπάνω μεθοδολογία απαραίτητη, αφού η ατμώδης τους φάση υπό τις

συνήθεις πιέσεις εντός ενός κοιτάσματος, ενός αγωγού μεταφοράς ή των δοχείων και στηλών κλασμάτωσης, απέχει πολύ από την ιδανική κατάσταση.

## **II. Υπολογιστικό μέρος & αξιολόγηση μετρήσεων**

Στο πρώτο μέρος των υπολογισμών οι μέθοδοι χαρακτηρισμού αξιολογήθηκαν ως προς τον διαχωρισμό (*splitting*) του βαρέος κλάσματος σε υποκλάσματα SCN. Στην πρώτη φάση οι πέντε μέθοδοι *Pedersen*, *Modified Katz (ModKatz)*, *Ahmed '84*, *Ahmed '85*, καθώς και η *Ahmed '85 Modified (Ahmed '85 Mod)* εξετάστηκαν μέσα από τα διαγράμματα σύστασης διάφορων πετρελαϊκών ρευστών. Στη δεύτερη φάση οι δύο επικρατέστερες μέθοδοι, σε συνδυασμό με τις μεθόδους υπολογισμού των  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$  *Retzekas* και *Twu*, αξιολογήθηκαν κατά την σύγκριση διαγραμμάτων φάσεων 28 συμπυκνωμάτων αερίου.

Στο δεύτερο μέρος τα ζεύγη των δύο επικρατέστερων μεθόδων αξιολογήθηκαν πάλι μέσω διαγραμμάτων φάσεων, αλλά αυτή την φορά στο επίπεδο της ομαδοποίησης (*lumping*), ώστε να προκύψουν και τα τελικά συμπεράσματα. Η ομαδοποίηση πραγματοποιήθηκε τόσο για 40 όσο και για 12 MCN ή *lumps*.

Σε κάθε στάδιο η αξιολόγηση της εκάστοτε μεθόδου έγινε μέσα από το μέσο σφάλμα όλων των προς μελέτη μειγμάτων.

### **II.1 Αξιολόγηση μεθόδων διαχωρισμού (*splitting*)**

Πρώτο βήμα της εργασίας είναι η μελέτη των μεθόδων διαχωρισμού απευθείας, προτού προχωρήσει στην ομαδοποίηση των υποκλασμάτων SCN ή *splits*, ώστε να αξιολογηθούν άμεσα οι μέθοδοι.

Η πρώτη αξιολόγηση για τις μεθόδους *Pedersen*, *Modified Katz (ModKatz)*, *Ahmed '84*, *Ahmed '85*, καθώς και την *Ahmed '85 Modified (Ahmed '85 Mod)*, έγινε στα πλαίσια της ανάλυσης σύστασης, επί των αποτελεσμάτων αυτής επελέγησαν οι δύο επικρατέστερες *Pedersen* και *Ahmed '85 Mod*. Τα ρευστά που εξετάστηκαν ανήκαν σε όλο του εύρος των πετρελαϊκών ρευστών, από μαύρα πετρέλαια μέχρι και ελαφρά αέρια.

Οι δύο επικρατέστερες εξετάστηκαν στην συνέχεια στο επίπεδο της ισορροπίας φάσεων. Κατασκευάστηκαν τα διαγράμματα φάσεων 28 πραγματικών μειγμάτων συμπυκνωμάτων αερίου, μέσα από τον υπολογισμό των σημείων δρόσου. Η σύγκριση έγινε προς τα πειραματικά σημεία του κάθε συμπυκνώματος, πραγματικά σημεία δρόσου ή και φυσαλίδας σε ορισμένα μείγματα. Το βαρύ κλάσμα του κάθε μείγματος χωρίστηκε σε 80 ψευδοστατικά (*splits*), ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων του καθενός έγινε μέσω των δύο παραπάνω μεθόδων *Retzekas* και *Twu*.

#### **II.1.1 Αξιολόγηση μεθόδων χαρακτηρισμού στην περιγραφή της κατανομής σύστασης**

Από την βιβλιογραφία εντοπίστηκε σημαντικός αριθμός πραγματικών πετρελαϊκών ρευστών, με γνωστά τόσο την σύσταση, όσο και τα επιμέρους μοριακά βάρη και πυκνότητες των SCN του εκάστοτε υπολειμματικού  $C_{7+}$  κλάσματος. Εξ αυτών επιλέχθηκαν 22 ρευστά, 11 πετρελαίου και 9 συμπυκνώματος αερίου. Τα 11 πετρελαίου σπάνε πάλι σε 6 ρευστά μείγματα πηκτικού πετρελαίου (ή μείγματα κοντά στο κρίσιμο) και 7 μαύρου πετρελαίου. Ρευστά με  $C_{7+}$  κλάσμα της τάξης του 1-10% θεωρούνται συμπυκνώματα, του 10-30% πηκτικά πετρέλαια, ενώ όσα έχουν μεγαλύτερο ποσοστό μαύρα πετρέλαια. Αναλυτικός κατάλογος της σύστασης των ρευστών, καθώς και της προέλευσης τους, παρουσιάζεται στο Παράρτημα Α'.

Τα δεδομένα του  $C_{7+}$  για το κάθε ρευστό παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

#	Fluids			$C_{7+}$ Properties			Source
	Category	NPD	$C_{n+}$	$z_{C_{7+}}$	$MW_{C_{7+}}$	$d_{C_{7+}}$	
1	Black oil	24	30	94.16	248.03	0.8876	[19]
2	Black oil	22	30	77.99	220.42	0.8504	[8]
3	Volatile oil	14	20	13.98	197.98	0.8360	[19]
4	Black oil	23	30	33.82	211.52	0.8459	[19]
5	Gas condensate	14	20	3.92	147.88	0.8184	[21]
6	Volatile oil	13	20	31.45	230.34	0.8650	[22]
7	Black oil	30	36	46.05	186.77	0.8315	[23]
8	Gas condensate	15	21	3.12	129.45	0.7682	[24]
9	Gas condensate	16	22	1.54	141.25	0.7867	[25]
10	Gas condensate	11	17	1.49	131.21	0.7724	[25]
11	Gas condensate	19	25	6.19	176.52	0.8028	[26]
12	Gas condensate	13	20	5.00	144.61	0.7991	[8]
13	Gas condensate	13	20	6.70	174.33	0.8061	[23]
14	Gas condensate	18	24	3.10	136.36	0.7769	[24]
15	Volatile oil	13	20	19.55	200.97	0.8454	[23]
16	Gas condensate	14	20	5.69	151.06	0.8085	[27]
17	Black oil	14	20	36.12	254.86	0.8760	[27]
18	Volatile oil	13	20	20.66	203.73	0.8457	[27]
19	Volatile oil	30	36	25.31	227.33	0.8509	[19]
20	Volatile oil	14	20	31.42	210.46	0.8448	[27]
21	Black oil	24	30	46.84	244.70	0.8870	[27]
22	Black oil	24	30	44.02	250.92	0.8869	[27]

**Πίνακας 5.**

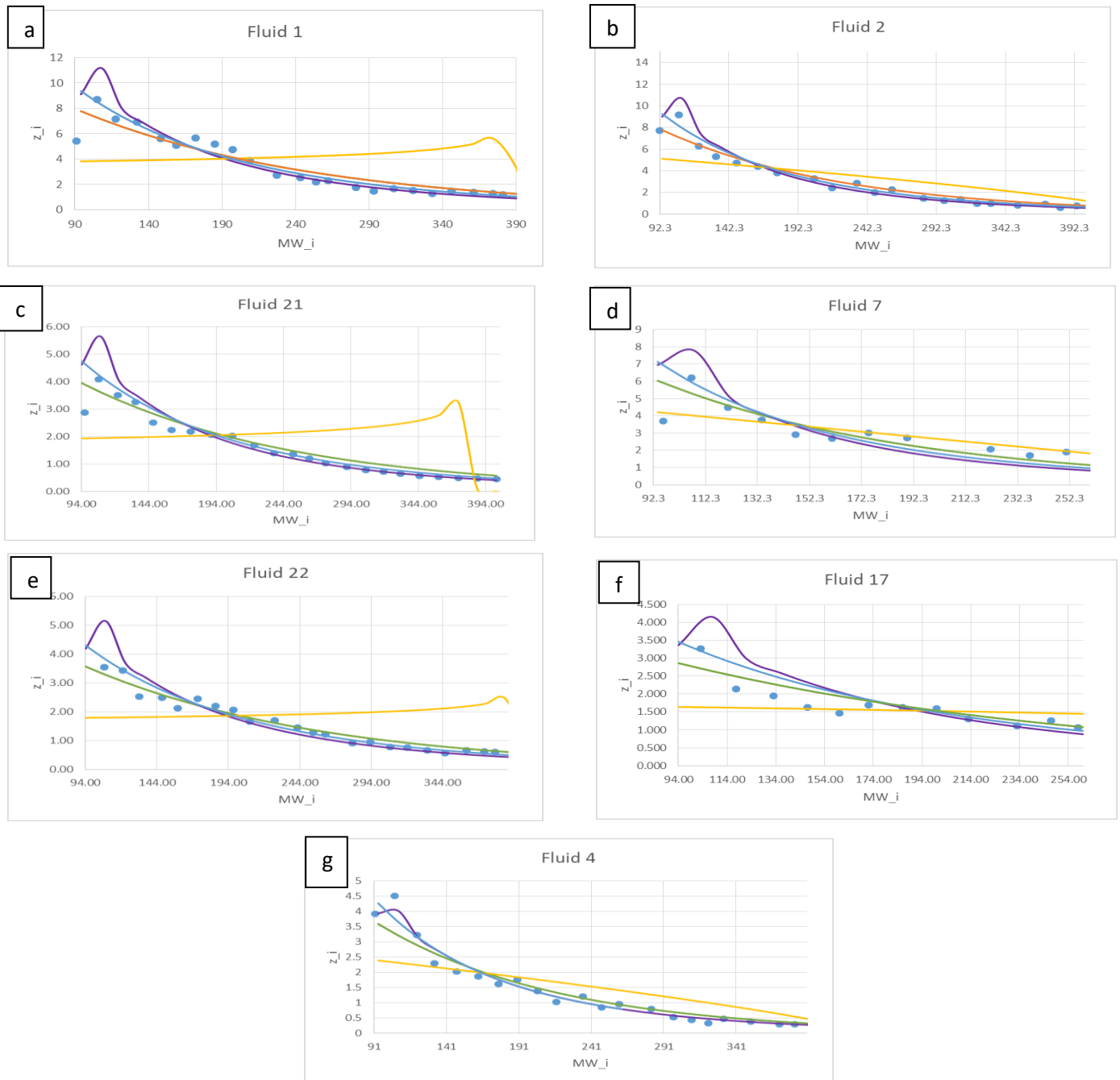
Η αρίθμηση, το είδος, ο αριθμός των πειραματικών σημείων (NPD), το τελικό κλάσμα  $C_{n+}$ , οι ιδιότητες του  $C_{7+}$  κλάσματος και οι πηγές των πετρελαϊκών ρευστών.

Για κάθε ρευστό δημιουργήθηκαν από ένα διάγραμμα σύστασης-μοριακού βάρους ( $z_i - MW_i$ ), καθώς και σχετικού σφάλματος- αριθμού SCN ( $AD\% - C_N$ ). Οι συστάσεις ( $z_i$ ) είναι συνολικά γραμμομοριακά κλάσματα %, τα μοριακά βάρη ( $MW_i$ ) έχουν μονάδες  $mol/g$ , οι δε πυκνότητες ( $d_i$ ) είναι σε  $g/cm^3$  είτε σαν ειδικά βάρη ( $SG_i$ ) αδιάστατες, υπολογισμένες σε πρότυπες συνθήκες ( $1 atm, 15^\circ C$ ). Τα ειδικά βάρη έχουν σαν σημείο αναφοράς την πυκνότητα του νερού, συμβατικά ίση σχεδόν με την μονάδα, ως εκ τούτου μπορούν να θεωρηθούν αδιάστατες πυκνότητες. Για τα πραγματικά ρευστά δίνονταν η σύσταση, το μοριακό βάρος, καθώς και η πυκνότητα για κάθε SCN όπως υπολογίζονταν με TBP μέθοδο. Όλες οι μετρήσεις αφορούν το βαρύ  $C_{7+}$  κλάσμα του ρευστού.

Τα πρώτα διαγράμματα σύστασης που παρουσιάζονται αφορούν την περιοχή μέχρι το  $C_{n+}$ , ώστε να φανεί άμεσα η συσχέτιση με τα πειραματικά σημεία. Στη συνέχεια θα παρουσιαστεί η υπολογιστική προσέγγιση των μεθόδων διαχωρισμού στα βαρύτερα κλάσματα. Στα περισσότερα διαγράμματα οι δύο εκθετικές μέθοδοι, Pedersen και ModKatz πρακτικά ταυτίζονται.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν, η Pedersen παρουσιάζεται με πορτοκαλί χρώμα, η ModKatz με πράσινο, η Ahmed '84 με κίτρινο, η Ahmed '85 με μωβ και η AhmedMod με ανοικτό γαλάζιο.

Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα για τα μαύρα πετρέλαια (fluids 1, 2, 4, 7, 17, 21, 22). Η παρουσίαση γίνεται από το βαρύτερο, προς το ελαφρύτερο ρευστό:



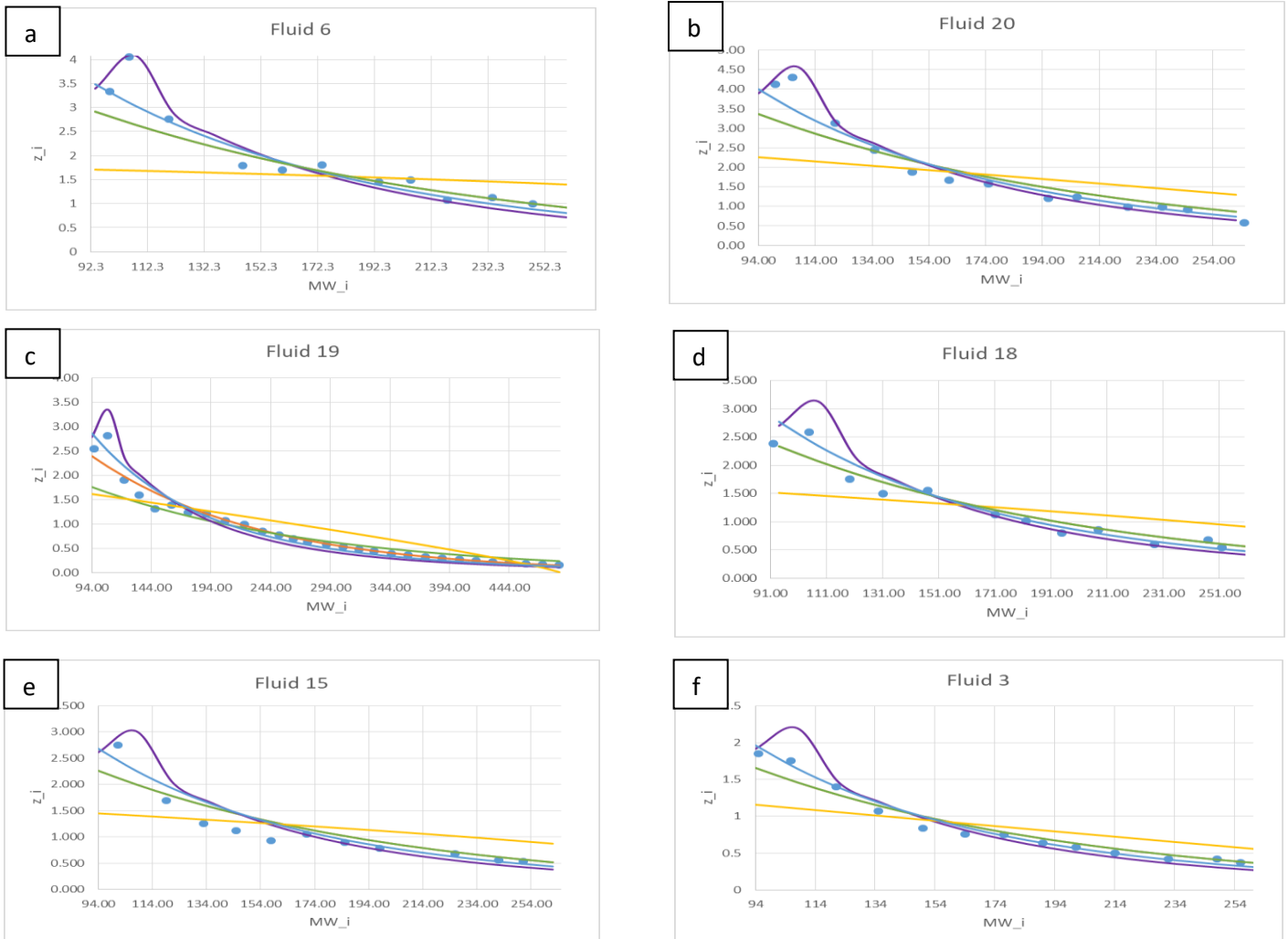
**Διάγραμμα 1. (a, b, c, d, e, f, g)**

Διαγράμματα σύστασης-μοριακού θάρους των βαρύτερων πετρελαϊκών ρευστών. Η Pedersen παρουσιάζεται με πορτοκαλί χρώμα, η ModKatz με πράσινο, η Ahmed '84 με κίτρινο, η Ahmed '85 με μωβ και η AhmedMod με ανοικτό γαλάζιο.

Στα βαριά αυτά ρευστά έχει ενδιαφέρον ότι οι πειραματικές κατανομές παρουσιάζουν ένα μέγιστο την περιοχή του  $SCN=8$ , το οποίο και η Ahmed '85 ακολουθεί έστω και γραφικά, με μικρή ακρίβεια στα βαρύτερα, αρκετά μεγαλύτερη στο ελαφρύτερο. Στα ελαφρύτερα  $SCN$  οι υπολογιστικές μέθοδοι παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις, οι οποίες και μειώνονται όσο πιο ελαφρύ γίνεται το μείγμα, στο ελαφρύτερο fluid 4 υπάρχει η

καλύτερη προσέγγιση. Στα βαρύτερα πάλι SCN όλες οι μέθοδοι πλην της *Ahmed '84* προσεγγίζουν άψογα τις συστάσεις του μείγματος.

Ακολουθούν τα διαγράμματα των πτητικών πετρελαίων (fluids 3, 6, 15, 18, 19, 20):

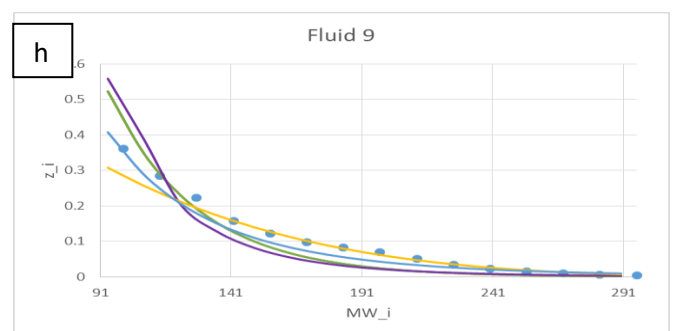
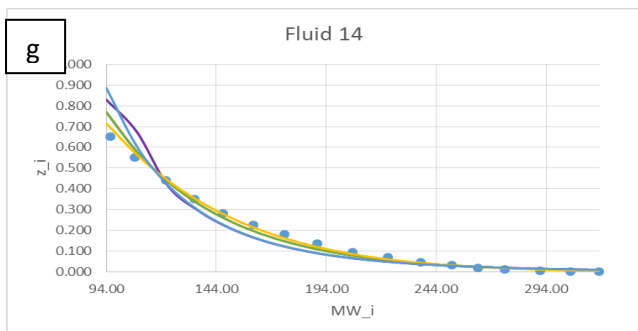
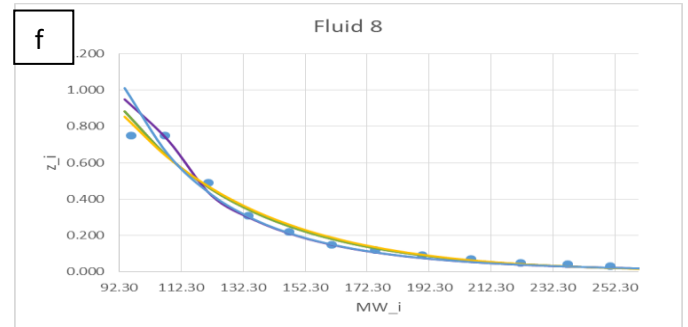
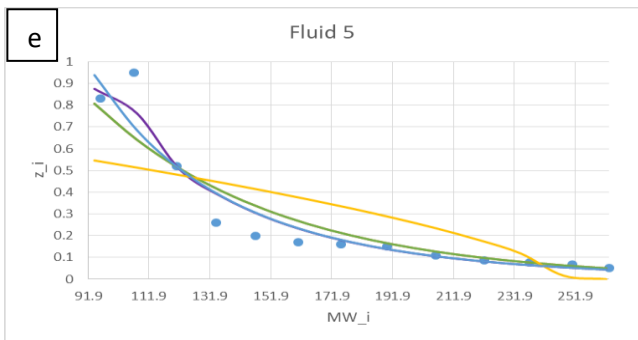
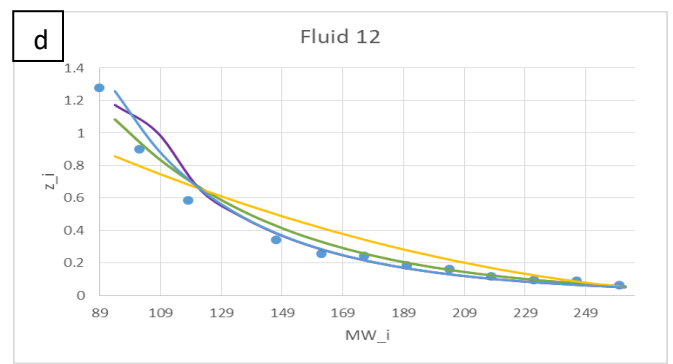
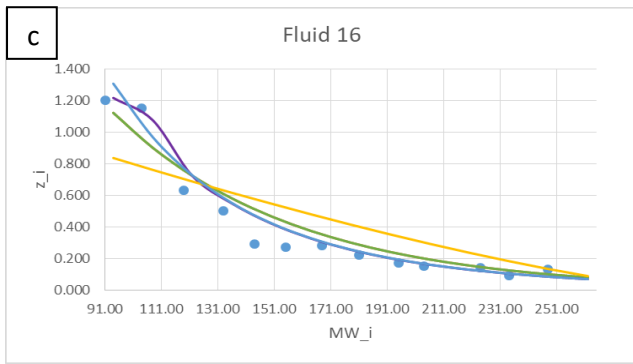
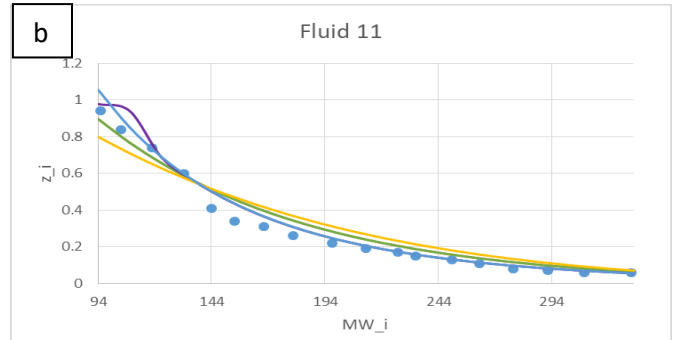
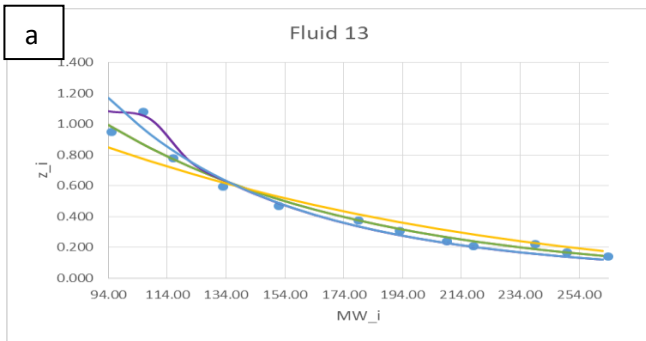


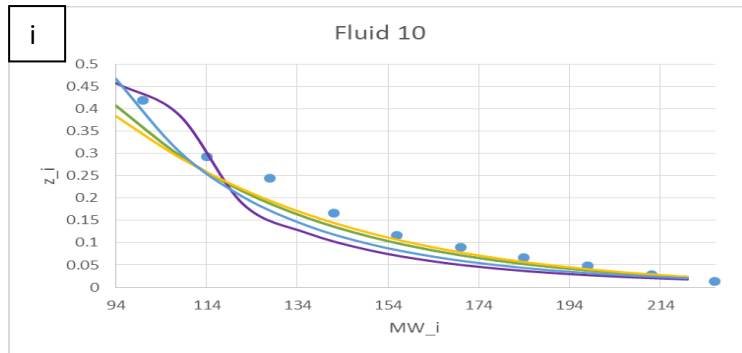
**Διάγραμμα 2 (a, b, c, d, e, f).**

Διαγράμματα σύστασης μοριακού βάρους των μεσαίου βάρους πετρελαϊκών ρευστών. Η *Pedersen* παρουσιάζεται με πορτοκαλί χρώμα, η *ModKatz* με πράσινο, η *Ahmed '84* με κίτρινο, η *Ahmed '85* με μωβ και η *AhmedMod* με ανοικτό γαλάζιο.

Πρώτη παρατήρηση είναι ότι το μέγιστο που παρουσιάζουν τα βαρύτερα ρευστά φθίνει όσο μειώνεται η σύσταση του  $C_{7+}$  και εξαφανίζεται τελείως στα ελαφρύτερα μείγματα *fluids* 15 και 3. Η προσέγγιση είναι σαφώς καλύτερη στα μικρότερα SCN, σε σχέση με τα μαύρα πετρέλαια. Η *Ahmed '84* αποτυγχάνει πάλι να περιγράψει ικανοποιητικά την κατανομή.

Τέλος παρουσιάζονται τα διαγράμματα των αερίων (fluids 5, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16):





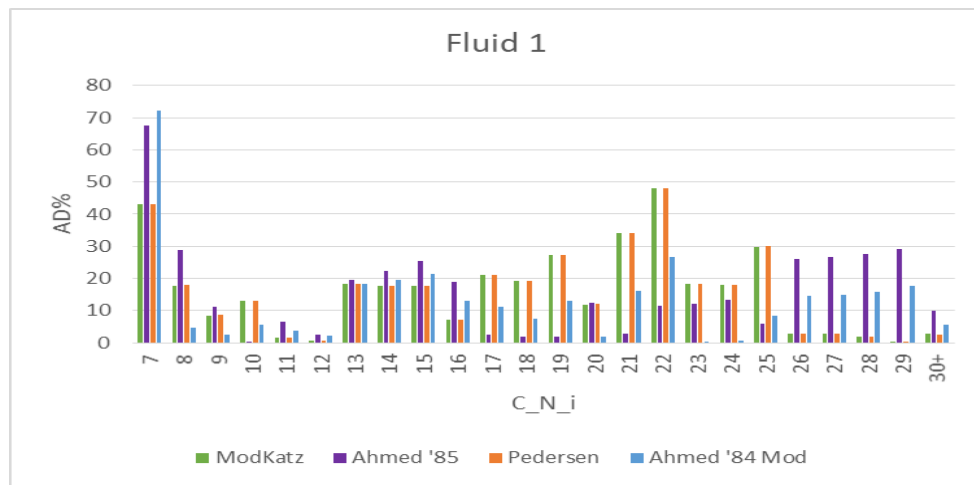
**Διάγραμμα 3. (a, b, c, d, e, f, g, h, i)**

*Διαγράμματα σύστασης μοριακού βάρους των ελαφρύτερων πετρελαϊκών ρευστών. Η Pedersen παρουσιάζεται με πορτοκαλί χρώμα, η ModKatz με πράσινο, η Ahmed '84 με κίτρινο, η Ahmed '85 με μωβ και η AhmedMod με ανοικτό γαλάζιο.*

Το άλλοτε μέγιστο είτε εξαφανίζεται τελείως, είτε μετατρέπεται σε σημείο καμπής. Στα μεσαίου βάρους αέρια (8, 14) η προσαρμογή όλων των μεθόδων είναι άψογη, στα ελαφρύτερα πάλι (9, 10) αρχίζουν πάλι τα σημαντικά σφάλματα ιδιαίτερα στην περιοχή των ελαφρύτερων κλασμάτων.



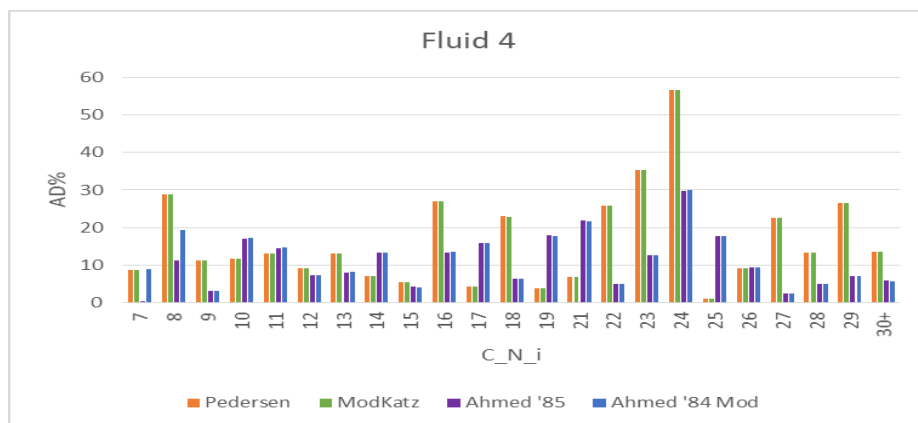
Παραστατικά θα δοθούν τα ραβδόγραμμα των σφαλμάτων για ορισμένα αέρια, ώστε να φανεί η μεταβολή τους κατά την κατανομή:



**Διάγραμμα 4.**

*Ραβδόγραμμα απόλυτου σχετικού σφάλματος ως προς SCN ρευστού 1.*

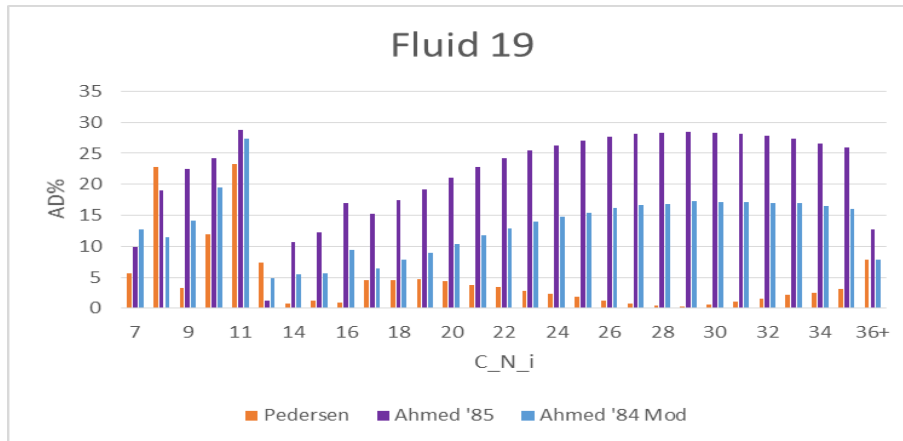
Στο μαύρο πετρελαϊκό *fluid 1*, είναι εμφανής η μεγάλη απόκλιση όλων στα ελαφρύτερα SCN, καθώς και η εξαιρετική μοντελοποίηση της βαριάς ουράς από τις εκθετικές μεθόδους.



**Διάγραμμα 5.**

*Ραβδόγραμμα απόλυτου σχετικού σφάλματος ως προς SCN, ρευστού 4.*

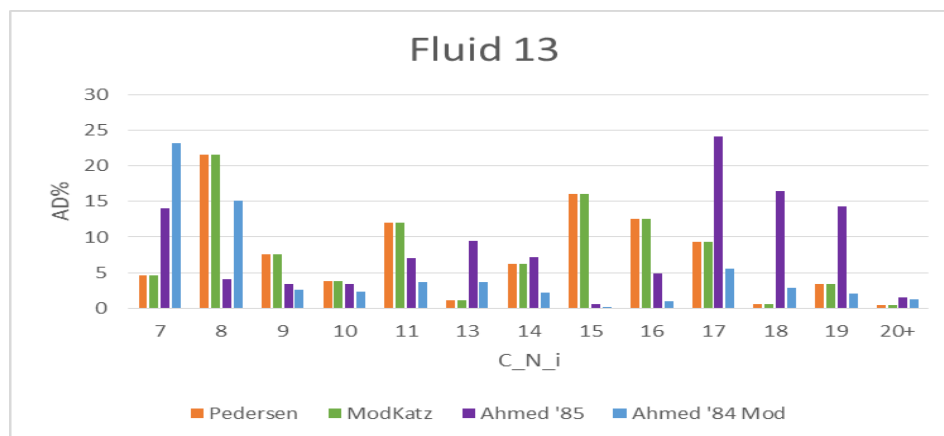
Στο ελαφρύτερο μαύρο πετρέλαιο, τα σφάλματα είναι αρκετά μικρότερα, με τις δύο εκθετικές να κάνουν αρκετά χειρότερη πρόρρηση από ότι οι μέθοδοι *Ahmed*.



**Διάγραμμα 6.**

*Ραβδόγραμμα απόλυτου σχετικού σφάλματος ως προς SCN, ρευστού 19.*

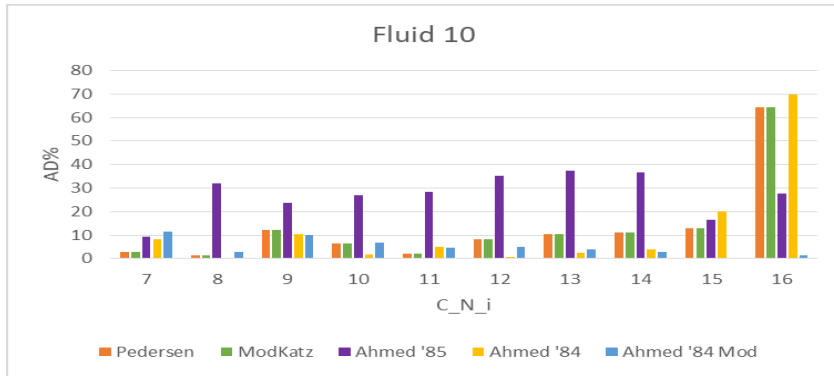
Στο μεσαίο αυτό πτητικό πετρέλαιο η *Pedersen* περιγράφει εξαιρετικά την βαριά ουρά, όλες έχουν αποκλίσεις στο ελαφρύ μέρος του ρευστού, αλλά τα συνολικά σφάλματα είναι πολύ χαμηλότερα σε σχέση με τα μαύρα πετρέλαια. Η *AhmedMod* πετυχαίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από ότι η *Ahmed '85*.



**Διάγραμμα 7.**

*Ραβδόγραμμα απόλυτου σχετικού σφάλματος ως προς SCN, ρευστού 13.*

Στο βαρύτερο εκ των φυσικών αερίων τα σφάλματα είναι ακόμη χαμηλότερα, με την *AhmedMod* να ακολουθεί άψογα την πραγματική κατανομή, πλην των ελαφρών SCN.

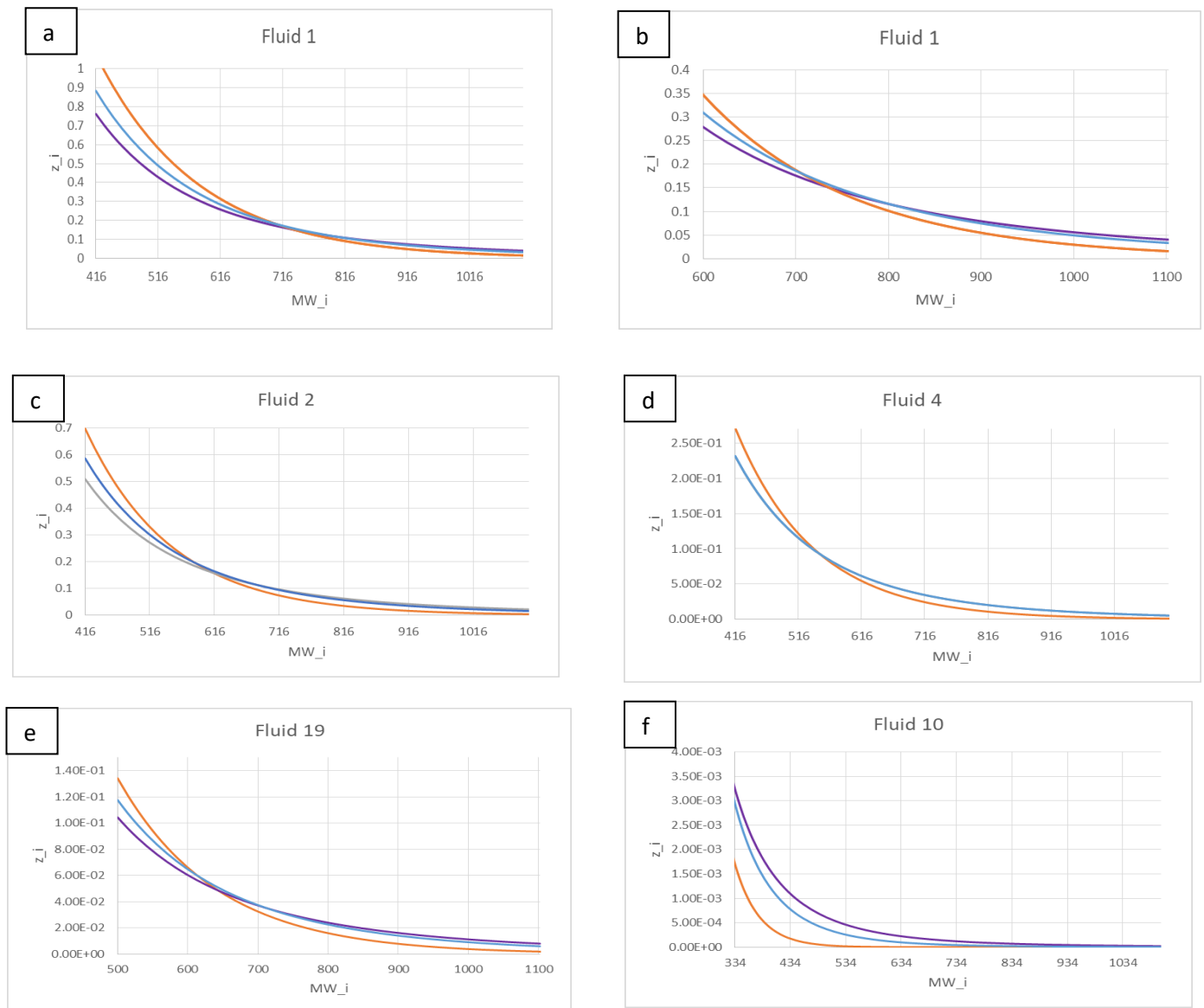


**Διάγραμμα 8.**

*Ραβδόγραμμα απόλυτου σχετικού σφάλματος ως προς SCN, ρευστού 10.*

Στο ελαφρύτερο τέλος όλων των αερίων, τα σφάλματα δυστυχώς είναι αρκετά μεγαλύτερα στο βαρύ κομμάτι (ειδικά στο  $C_{17+}$  που για αυτό δεν εικονίζεται), οι εκθετικές και η *AhmedMod* έχουν πολύ χαμηλότερα σφάλματα στο ελαφρύ μέρος.

Αξίζει δε να φανεί και η συμπεριφορά των μεθόδων στο βαρύτερο κομμάτι του  $C_{7+}$ , εντός του  $C_{n+}$ , για το οποίο και δεν υπάρχουν εξ ορισμού πειραματικές μετρήσεις.



**Διάγραμμα 9. (a, b, c, d, e, f)**

Διαγράμματα σύστασης-μοριακού βάρους βαρύτερου μέρους υπολειμματικού κλάσματος. η Pedersen παρουσιάζεται με πορτοκαλί χρώμα, η ModKatz με πράσινο, η Ahmed '84 με κίτρινο, η Ahmed '85 με μωβ και η AhmedMod με ανοικτό γαλάζιο.

Είναι εμφανές ότι οι μέθοδοι Ahmed κατανέμουν περισσότερες ποσότητες του τελικού κλάσματος σε βαρύτερα συστατικά, σε σχέση με τις εκθετικές (μόνη εξαίρεση στο fluid 19, για την ModKatz). Ειδικότερα δε στο τελικό SCN κλάσμα  $C_{80+}$  οι μέθοδοι Ahmed δίνουν μακράν μεγαλύτερο ποσοστό από ότι η Pedersen, που συνήθως έχει ήδη μηδενιστεί. Αυτό οφείλεται σε υπολογιστικούς λόγους: ενώ στις εκθετικές οι σταθερές της εξίσωσης εύρεσης σύστασης μεταβάλλονται διαρκώς ώστε να τηρηθεί το ισοζύγιο μάζας, στις Ahmed μένει σταθερό κι ως εκ τούτου το τελικό κλάσμα προκύπτει από το εναπομείναν κομμάτι που δεν καλύφθηκε, με ότι συνεπάγεται αυτό.

Η αυξημένη παρουσία βαρύτερων ψευδοστατικών στα ρευστά που χαρακτηρίζονται μέσω *Ahmed* έχει εμφανής συνέπειες και στην θερμοδυναμική τους μοντελοποίηση.

Τέλος παρουσιάζονται οι συνολικοί πίνακες σφαλμάτων για όλες τις μεθόδους. Ο υπολογισμός των απόλυτων σχετικών σφαλμάτων (*AD%*) έγινε μέσω της σχέσης:

$$AD\% = \frac{|Z_{i,exp} - Z_{i,calc}|}{Z_{i,exp}} * 100 \quad (85)$$

Επίσης υπολογίστηκαν και τα σχετικά σφάλματα, δίχως απόλυτη τιμή, ώστε με την άθροιση τους να βρεθεί το συνολικό *bias* της εκάστοτε μεθόδου.

$$Bias\% = \frac{Z_{i,exp} - Z_{i,calc}}{Z_{i,exp}} * 100 \quad (86)$$

Για το σύνολο των κλασμάτων, τα μέσα σφάλματα είναι:

$C_{7+}$	Bias%	AD%
<i>Pedersen</i>	-6718.0	28.5
<i>ModKatz</i>	-7140.2	30.1
<i>Ahmed '84</i>	-8108.4	43.4
<i>Ahmed '85</i>	-12792.2	59.4
<i>Ahmed '84 Mod</i>	-11539.8	44.4

**Πίνακας 6.**

Συνολικά μέσα σφάλματα  $C_{7+}$  κλάσματος.

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, οι δύο εκθετικές μέθοδοι *Pedersen* και *ModKatz* παρουσιάζουν το μικρότερο μέσο σχετικό σφάλμα, 25.2% και 30.2% αντίστοιχα. Οι δε μέθοδοι *Ahmed* παρουσιάζουν την χειρότερη συμπεριφορά, ενώ όλες οι μέθοδοι έχουν αρνητικό συνολικό *bias*. Όπως ήταν αναμενόμενο τα μικρότερα σφάλματα εντοπίζονται στο ελαφρύτερο μαύρο πετρέλαιο (17), σε ελαφρά πτητικά πετρέλαια (3, 15, 18, 19), καθώς και στα βαρύτερα αέρια (11,13). Τα μεγαλύτερα σφάλματα υπάρχουν στα πολύ ελαφρά αέρια (9,10, 14).

Το μεγάλο όμως σφάλμα της μεθόδου *Ahmed '84 Mod* οφείλεται σε μέγα βαθμό σε τρία ελαφρά αέρια, τα fluids 9, 10 και 14. Συγκεκριμένα στα τελικά υπολειμματικά  $C_{n+}$  κλάσματα η μέθοδος λαμβάνει σφάλματα της τάξης του 2,000-5,500%. Τα αέρια αυτά έχουν τελικό κλάσμα αρκετά μικρό, η δε *AhmedMod* δίνει υψηλό ποσοστό στο τελικό κομμάτι, όντας μία μέθοδος που δεν επαναπροσδιορίζει τις σταθερές της βάσει των ισοζυγίων μάζας, όπως οι εκθετικές, σε τόσο μικροσκοπικές δε συστάσεις η οποιαδήποτε μικρή απόκλιση αυξάνει σημαντικά το συνολικό μέσο σφάλμα, τόσο του αερίου όσο και της συνολικής μεθόδου. Απουσία αυτών των τριών αερίων το συνολικό σφάλμα της μεθόδου πέφτει μόλις στο 15.4%, η χτυπητή δε διαφορά μπορεί να φανεί και στον συνολικό πίνακα των σφαλμάτων, στο Παράρτημα Α'.

Η συμπεριφορά αυτή φαίνεται πολύ πιο έντονα συγκρίνοντας το συνολικό σφάλμα της *AhmedMod* στο ελαφρύ μέρος, σε σχέση με το βαρύ.

Για το ελαφρύ μέρος ( $C_7 - C_{13}$ ) ο πίνακας είναι:

$C_7 - C_{13}$	Bias%	AD%
<i>Pedersen</i>	-371.1	14.3
<i>ModKatz</i>	-230.5	14.6
<i>Ahmed '84</i>	-1201.7	17.7
<i>Ahmed '85</i>	962.5	22.6
<i>Ahmed '84 Mod</i>	-1083.3	16.8

**Πίνακας 7.**

Συνολικά μέσα σφάλματα ελαφρύτερου μέρους του  $C_{7+}$  κλάσματος.

Στο ελαφρύ μέρος των μειγμάτων, μεταξύ των SCN  $C_7$  και  $C_{13}$ , όλες οι μέθοδοι παρουσιάζουν σαφώς μικρότερα σφάλματα από ότι συνολικά. Οι δύο εκθετικές αλλά και η *AhmedMod* παρουσιάζουν πάλι την βέλτιστη συμπεριφορά ενώ η *Ahmed '84* την χειρότερη.

Τα αποτελέσματα τέλος για το βαρύτερο κομμάτι  $C_{14+}$  παρουσιάζονται στον τελικό πίνακα:

$C_{14+}$	Bias%	AD%
<i>Pedersen</i>	-6346.9	37.2
<i>ModKatz</i>	-6909.6	39.6
<i>Ahmed '84</i>	-6906.7	59.2
<i>Ahmed '85</i>	-13386.6	78.7
<i>Ahmed '84 Mod</i>	-10909.8	65.2

**Πίνακας 8.**

Συνολικά μέσα σφάλματα βαρύτερου μέρους του  $C_{7+}$  κλάσματος.

Όλες οι μέθοδοι παρουσιάζουν σημαντικά σφάλματα για την βαριά ουρά των κατανομών, με το συνολικό σφάλμα συχνά να επιδεινώνεται από την σημαντική απόκλιση στον υπολογισμό του τελικού  $C_{n+}$ . Οι δύο εκθετικές παρουσιάζουν την ικανοποιητικότερη συμπεριφορά, ενώ οι *Ahmed* παρουσιάζουν αρκετά μεγαλύτερες αποκλίσεις, η δε *AhmedMod* συνεχίζει να έχει το μεγαλύτερο σφάλμα. Αποκλείοντας όμως πάλι για την *AhmedMod* τα τρία αέρια fluids 9, 10 και 14, το συνολικό της μέσο σφάλμα για το βαρύ κομμάτι πέφτει μόλις στο 18.9%, δείχνοντας μία εξαιρετική συμπεριφορά για τα βαρύτερα αέρια. Αναλυτικοί πίνακες σφαλμάτων για το κάθε ρευστό βρίσκονται στο Παράρτημα Α'.

Η *ModKatz* συνιστά πρακτικά μία ασθενέστερη εκδοχή της *Pedersen*, με τις δύο μεθόδους συχνά σχεδόν να ταυτίζονται. Στο κομμάτι των *Ahmed* μεθόδων η '84 δείχνει μία γραφικά απαράδεκτη συμπεριφορά, καθώς και σοβαρά σφάλματα, αντίστοιχα και η '85 αν και στα ελαφρύτερα κλάσματα δείχνει μία καλή εικόνα, συγκεντρώνει σημαντικά σφάλματα, τα μεγαλύτερα όλων. Η *AhmedMod* πάλι όπως προαναφέρθηκε δείχνει μία σαφώς καλύτερη γραφική εικόνα, τα δε υψηλά της σφάλματα μειώνονται σημαντικά με την απομάκρυνση τριών ελαφρύτατων αερίων. Βάσει των παραπάνω δεδομένων οι μέθοδοι *Pedersen* και *Ahmed '84 Mod* επιλέχθηκαν για το επόμενο στάδιο, ώστε να επιτευχθεί μία αντικειμενική σύγκριση των δυνατότερων μεθόδων των δύο οικογενειών.

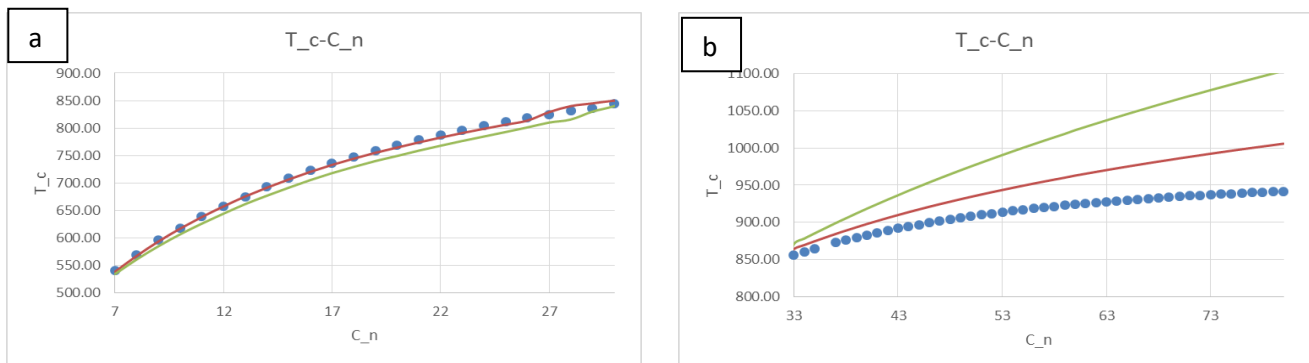
Η παρουσία περισσότερων βαρύτερων υποκλασμάτων στα ρευστά που χαρακτηρίζει η *AhmedMod* αναμένεται να τους προσδώσει μεγαλύτερα  $cricoP$ , από ότι αυτά που χαρακτηρίζει η *Pedersen*. Με σημαντικό δε συνολικό σφάλμα για το βαρύ κομμάτι του ρευστού ( $C_{14+}$ ), η *AhmedMod* φαίνεται να μοντελοποιεί αρκετά καλά τα βαρύτερα κλάσματα, ιδιαίτερα δε τα πτητικά πετρέλαια ή τα βαριά συμπυκνώματα αερίου. Αντίστοιχα

η *Pedersen* παρουσιάζει μία εξαιρετικά καλή συμπεριφορά τόσο σε συμπυκνώματα αερίου, όσο και σε πτητικά πετρέλαια. Στο ελαφρύ μέρος η *AhmedMod* διατηρεί μεγαλύτερο σφάλμα από την *Pedersen*, τα σφάλματα είναι πολύ μεγαλύτερα για όλες τις μεθόδους στο βαρύτερο μέρος, με την *Pedersen* να έχει το μικρότερο σφάλμα, σε σημαντική διάφορα από την *AhmedMod*. Η *AhmedMod* προδιαθέτει ήδη μία χειρότερη συμπεριφορά στα ελαφρύτερα αέρια.

### II.1.2 Αξιολόγηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων υποκλασμάτων SCN

Η αξιολόγηση των μεθόδων διαχωρισμού θα ολοκληρωθεί με μία σύντομη αναφορά τις διαφορές των αποτελεσμάτων θερμοφυσικών ιδιοτήτων ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$ ) που δίνονται από τις μεθόδους *Retzekas* και *Twu*. Αυτό θα γίνει συγκρίνοντας τα υπολογιστικά αποτελέσματα των μεθόδων για καθαρά συστατικά, με τις πραγματικές του ιδιότητες. Τα διαγράμματα έχουν σαν τετμημένη το καθαρό σημείο βρασμού του κάθε συστατικού, καταλληλότερο δείκτη για αυτό.

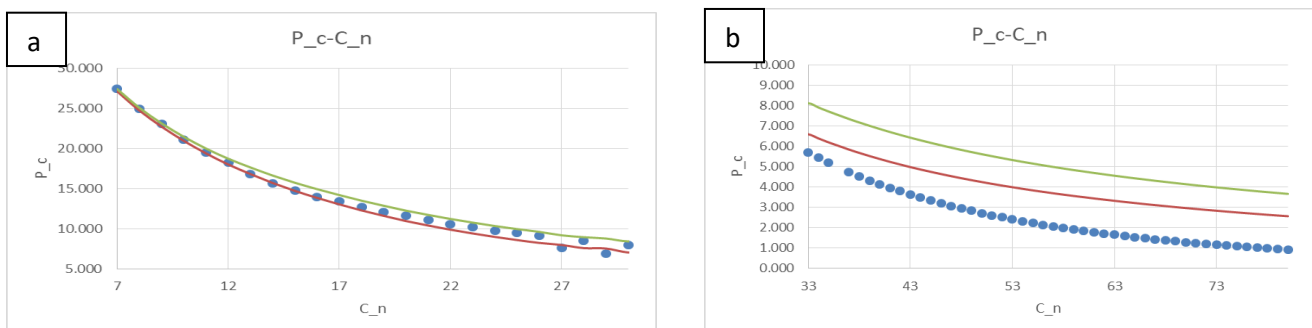
Η αξιολόγηση των κρίσιμων ιδιοτήτων για κάθε SCN έγινε μέσα από την σύγκρισή τους με τις πειραματικές τιμές της ανάλογης κανονικής παραφίνης, μέχρι και για 36 άνθρακες. Έπειτα οι τιμές είναι από ένα ανάλογο μοντέλο.



**Διάγραμμα 10 (a, b).**

Η σχέση κρίσιμης θερμοκρασίας και αριθμού ατόμων άνθρακα, μέσα από πειραματικές μετρήσεις και υπολογιστικά αποτελέσματα μοντέλων. Με κυανά σημεία απεικονίζονται οι πειραματικές μετρήσεις, πράσινη συνεχή γραμμή η *Retzekas* και κόκκινη η *Twu*.

Στις θερμοκρασίες παρατηρούμε ότι για τα ελαφρύτερα SCN από 7 μέχρι 30, η *Twu* συμπίπτει άψογα με τις πειραματικές μετρήσεις, η *Retzekas* βρίσκεται λίγο χαμηλότερα και έχει καλύτερη σχέση στα ελαφρύτερα κλάσματα. Αντίθετα στα βαρύτερα SCN από 30 μέχρι και 80, αμφότερες οι μέθοδοι λαμβάνουν μεγαλύτερες τιμές από ότι οι κανονικές παραφίνες, με την *Retzekas* να βρίσκεται αρκετά πιο πάνω από ότι η *Twu*.



**Διάγραμμα 11 (a, b).**

Η σχέση κρίσιμης πίεσης και αριθμού ατόμων άνθρακα, μέσα από πειραματικές μετρήσεις και υπολογιστικά αποτελέσματα μοντέλων.



Στις κρίσιμες πιέσεις η *Retzekas* λαμβάνει διαρκώς υψηλότερες από την *Twu*. Στο ελαφρύτερο κομμάτι, μέχρι το SCN 30, αμφότερες έχουν καλή σύγκλιση με τα πειραματικά μεγέθη, αντίθετα στα βαρύτερα SCN και οι δύο βρίσκονται κατά πολύ πάνω των πραγματικών τιμών, με την *Twu* να είναι και πάλι εγγύτερα στην πραγματικότητα.

Παρουσία περισσότερων ελαφρύτερων συστατικών η *Twu* θα προσεγγίζει το μείγμα καλύτερα, έχοντας μεγαλύτερο *cricoT* από ότι η *Retzekas*. Αντίθετα παρουσία περισσότερων βαρύτερων συστατικών η *Retzekas* θα έχει σημαντικά μεγαλύτερο *cricoT*. Η *cricoP* θα είναι πάντα μεγαλύτερη με την *Retzekas* για όλο το εύρος των SCN. Αμφότερες οι μέθοδοι έχουν εξαιρετική ακρίβεια στα ελαφρύτερα κλάσματα, με την *Twu* να διατηρεί τις μικρότερες αποκλίσεις.

### II.1.3 Αξιολόγηση μεθόδων χαρακτηρισμού στην ισορροπία φάσεων

Οι δύο επικρατέστερες μέθοδοι εξετάστηκαν έπειτα για 28 μείγματα RGC (real gas condensate), με μεγάλο πάλι εύρος συστάσεων  $C_{7+}$ . Τα δεδομένα για κάθε μείγμα παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

Gas Condensates	NPD	$z_{C_{7+}}$	$MW_{C_{7+}}$	$d_{C_{7+}}$ 15°C	$d_{C_{7+}}$ 20°C	Source
RGC1	8	9.87	192.80	803.000	-	[28]
RGC2	5	2.10	129.81	772.781	-	[29]
RGC3	6	2.14	143.60	785.471	-	[29]
RGC4	4	0.21	156.08	804.356	-	[30]
RGC5	4	0.23	151.99	799.360	-	[30]
RGC6	4	6.67	193.50	-	807.300	[31]
RGC7	7	9.25	193.50	-	807.300	[31]
RGC8	7	9.67	193.50	-	807.300	[31]
RGC9	7	10.36	193.50	-	807.300	[31]
RGC10	7	11.15	193.50	-	807.300	[31]
RGC11	1	5.88	153.00	809.270	-	[32]
RGC12	1	3.48	152.30	776.300	-	[33]
RGC13	1	10.29	177.10	800.200	-	[33]
RGC14	1	6.44	166.40	790.600	-	[33]
RGC15	1	3.10	132.00	773.381	-	[23]
RGC16	1	10.66	148.00	803.756	-	[35]
RGC17	1	12.32	148.00	803.756	-	[35]
RGC18	1	5.80	178.00	867.406	-	[36]
RGC19	1	7.00	194.00	823.341	-	[36]
RGC20	1	6.06	130.00	779.876	-	[36]
RGC21	1	2.46	158.00	792.965	-	[36]
RGC22	1	9.12	157.00	830.535	-	[36]
RGC23	1	1.55	127.00	762.090	-	[36]
RGC24	1	5.69	151.02	808.500	-	[37]
RGC25	1	1.74	130.25	761.200	-	[37]
RGC26	1	0.48	139.18	795.700	-	[37]
RGC27	1	1.95	153.55	795.000	-	[37]
RGC28	1	5.43	162.00	795.700	-	[38]

**Πίνακας 9.**

Η αρίθμηση, ο αριθμός των πειραματικών σημείων (NPD), οι ιδιότητες του  $C_{7+}$  κλάσματος και οι πηγές των συμπυκνωμάτων αερίου.

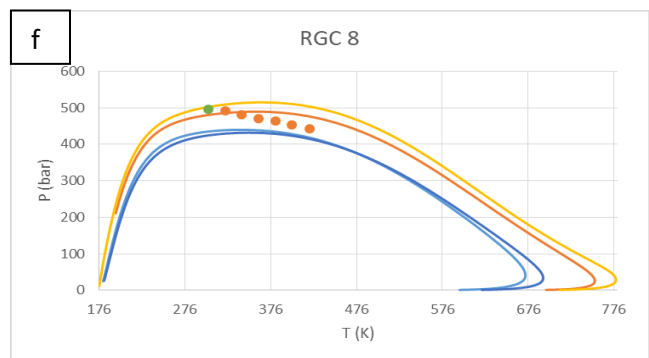
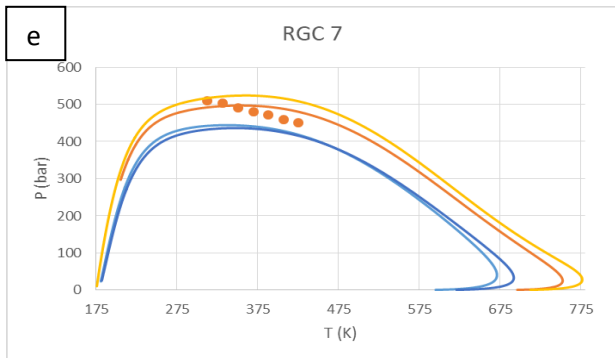
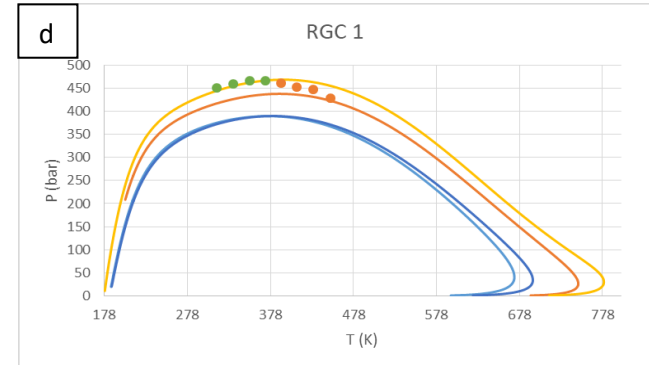
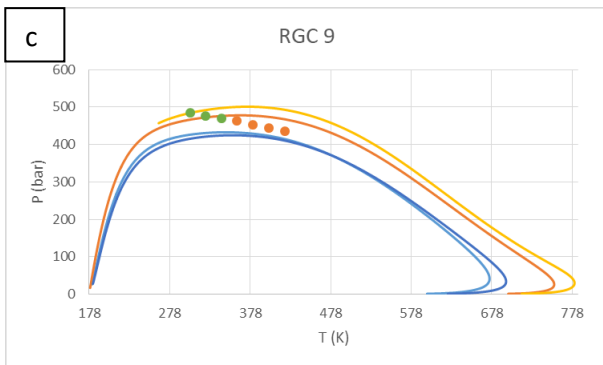
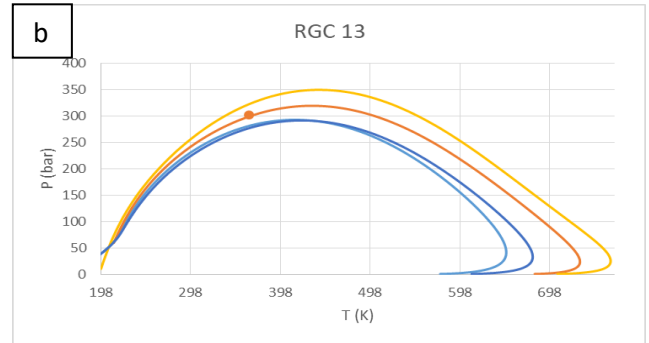
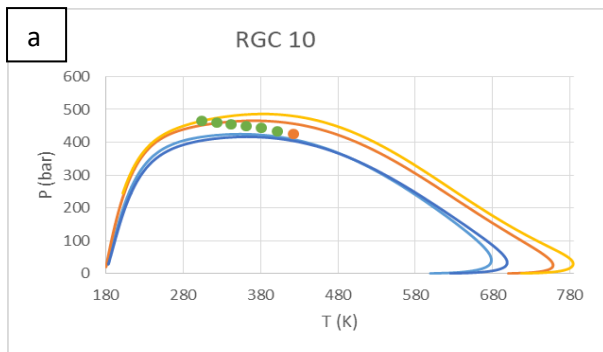
Αναλυτικά δεδομένα για την προέλευση, καθώς και την σύσταση των RGC δίνονται στο Παράρτημα Α' (πίνακες 19-22). Για κάθε ένα εκ των αερίων δημιουργήθηκαν 4 διαγράμματα φάσεων σημείων δρόσου, ώστε να γίνει η αξιολόγησή τους, μέσα από την σύγκριση με πειραματικά δεδομένα σημείων δρόσου ή και φυσαλίδας σε ορισμένες περιπτώσεις. Ως  $cricoT$  και  $cricoP$  ορίζονται οι μέγιστες τιμές της θερμοκρασίας και της πίεσης αντίστοιχα, σε ένα διάγραμμα φάσεων. Ο υπολογισμός των σφαλμάτων έγινε μέσα από την διαφορά της πραγματικής από την υπολογισμένη πίεση, για την ίδια θερμοκρασία:

$$AD\% = \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}} * 100 \quad (102)$$

Το σύνολο των διαγραμμάτων βρίσκεται επίσης στο παράρτημα III, εδώ θα φανούν τα παραστατικότερα. Όλες οι προσομοιώσεις έγιναν για 80 SCN ή splits, πλην των 4 ελαφρύτερων αερίων όπου στην Pedersen οι υπολογισμοί έγιναν με 70.

Τα ζεύγη Twu-Pedersen και Twu-AhmedMod εμφανίζονται με ανοικτό και σκούρο γαλάζιο αντίστοιχα. Τα ζεύγη Retzekas-Pedersen και Retzekas-AhmedMod αντιστοιχούν τα ανοικτά χρώματα πορτοκαλί και κίτρινο. Με πορτοκαλί και πράσινα σημεία παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά σημεία δρόσου και φυσαλίδας.

Τα πρώτα διαγράμματα αφορούν τα σχετικά βαρέα RGC 1, 7, 8, 9, 10, 11 και 13 (9-10% C<sub>7+</sub>):



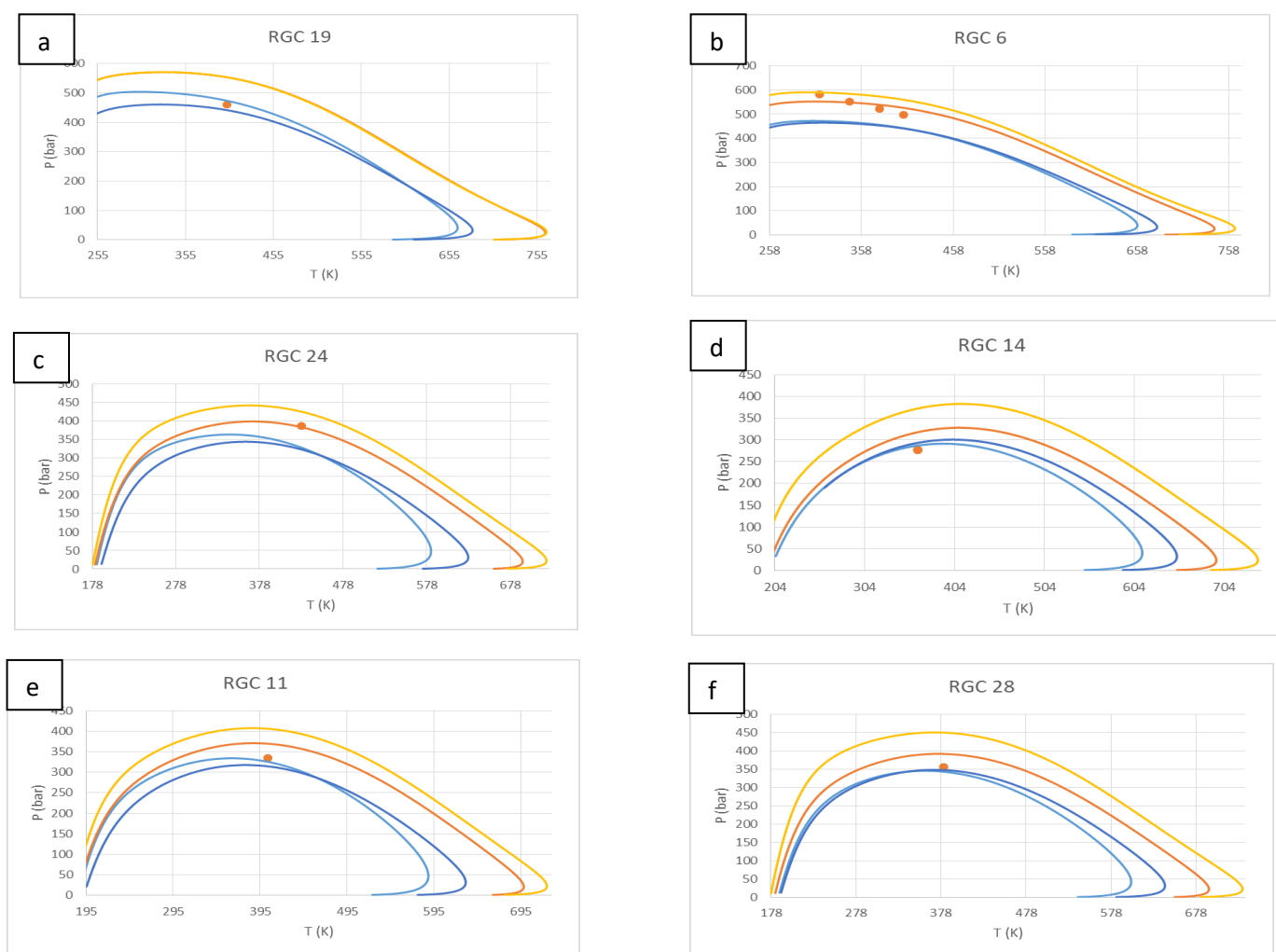
**Διαγράμματα 12 (a, b, c, d, e, f).**

Διαγράμματα φάσεων των βαρύτερων συμπυκνωμάτων αερίου, για 80 υποκλάσματα. Οι Twu-Pedersen και Twu-AhmedMod εμφανίζονται με ανοικτό και σκούρο γαλάζιο, οι Retzekas-Pedersen και Retzekas-AhmedMod με πορτοκαλί και κίτρινο, αντίστοιχα.

Σε όλα τα διαγράμματα φάσεων τα ζεύγη της *Twu* βρίσκονται «χαμηλότερα» των αντίστοιχων της *Retzekas*, έχοντας χαμηλότερα *cricoT* και *cricoP*, για λόγους που θα εξηγηθούν στην αμέσως επόμενη παράγραφο. Από την πλευρά της η μέθοδος *AhmedMod* παρουσιάζει σχεδόν πάντα μεγαλύτερα *cricoT* και *cricoP*, έστω και οριακά. Αυτό οφείλεται στο γεγονός της παρουσίας μεγαλύτερων ποσοτήτων βαρύτερων ψευδοσυστατικών, καθώς και περισσότερου τελικού υπολειμματικού κλάσματος  $80^+$ , από ότι στην *Pedersen*, συνθήκη που παρουσιάστηκε στην παράγραφο των μεθόδων διαχωρισμού.

Όπως φαίνεται στα μεγαλύτερου  $C_{7+}$  συμπυκνώματα η μέθοδος *Retzekas* οδηγεί σε ακριβέστερα αποτελέσματα, με την *Pedersen* να παρουσιάζει τα χαμηλότερα σφάλματα. Γενικότερα τα σφάλματα στα βαρύτερα RGC είναι αρκετά χαμηλά.

Ακολουθούν τα μεσαίου βάρους κλάσματα RGC 6, 11, 14, 19, 24 και 28 (5-7%  $C_{7+}$ ): :



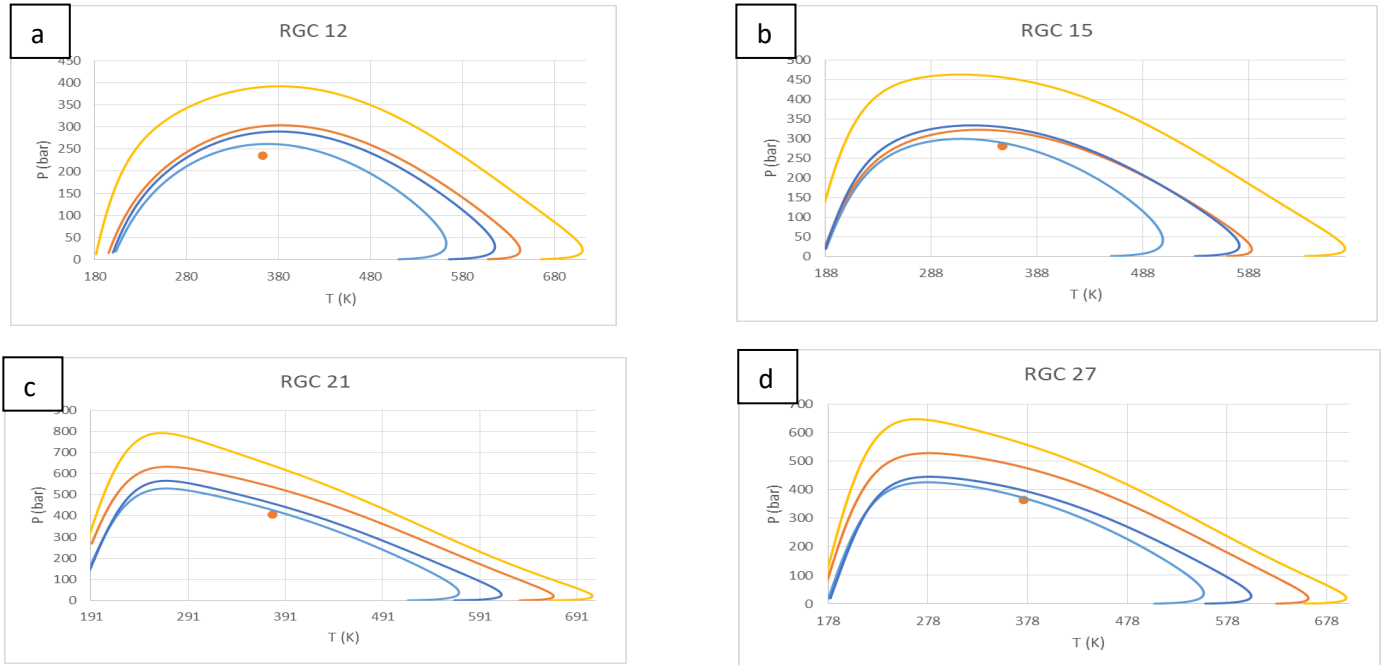
**Διάγραμμα 13 (a, b, c, d, e, f).**

*Διαγράμματα φάσεων των μεσαίου βάρους συμπυκνωμάτων αερίου, για 80 υποκλάσματα. Οι Twu-Pedersen και Twu-AhmedMod εμφανίζονται με ανοικτό και σκούρο γαλάζιο, οι Retzekas-Pedersen και Retzekas-AhmedMod με πορτοκαλί και κίτρινο, αντίστοιχα.*

Πλέον οι διαφορές ανάμεσα στα ζεύγη των διάφορων μεθόδων είναι σημαντικά μικρότερες, ορισμένες δε φορές τα κοινά ζεύγη φτάνουν σχεδόν να ταυτίζονται. Στον *Retzekas* η *AhmedMod* συνεχίζει να έχει διαρκώς μεγαλύτερα, έστω κι οριακά, *cricoT* και *cricoP*, ενώ

στον *Twu* ενώ έχει πάντα μεγαλύτερο  $cricoT$ , ορισμένες φορές φαίνεται να έχει μικρότερο  $cricoP$ . Το ζεύγος *Pedersen-Twu* φαίνεται να είναι εγγύτερα όλων στην πραγματικότητα.

Τέλος θα παρουσιαστούν και ορισμένα ελαφρύτερα συμπυκνώματα, τα RGC 12, 15, 21, 27 (2-3%  $C_7+$ ):

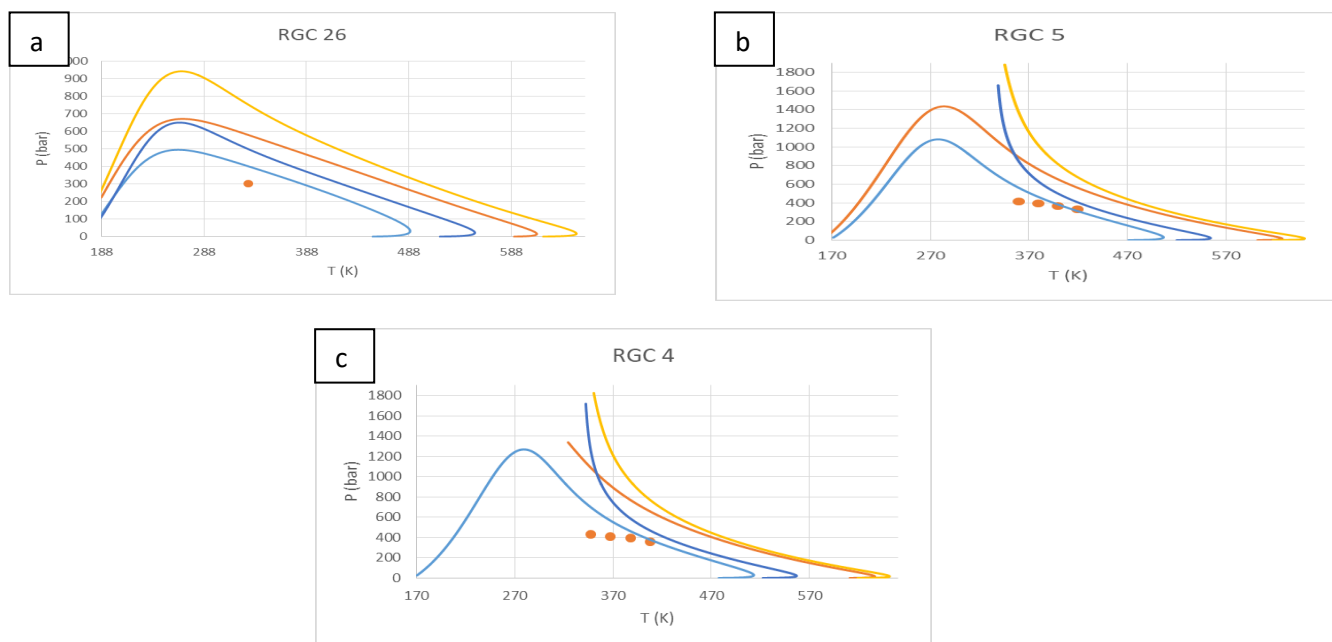


**Διάγραμμα 14 (a, b, c, d).**

*Διαγράμματα φάσεων ελαφρών συμπυκνωμάτων αερίου, για 80 υποκλάσματα. Οι *Twu-AhmedMod* και *Twu-Pedersen* εμφανίζονται με ανοικτό και σκούρο γαλάζιο, οι *Retzekas-Pedersen* και *Retzekas-AhmedMod* με πορτοκαλί και κίτρινο, αντίστοιχα.*

Αυτή την φορά οι μέθοδοι *Twu* και ιδιαίτερα σε συνδυασμό με την *Pedersen* προσφέρουν τα καλύτερα αποτελέσματα, αντίθετα με το ζεύγος *Retzekas-AhmedMod* που παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλη απόκλιση. Ενδιαφέρουν δείχνουν τα εξαιρετικά οξεία και απότομα  $cricoP$  των ελαφρύτερων RGC 21 και 27, κατάσταση που επιδεινώνεται στα ακόμη πιο ελαφριά αέρια.

Τέλος, τα εξαιρετικά ελαφρά αέρια RGC 5, 6, 26 (<1%  $C_{7+}$ ):



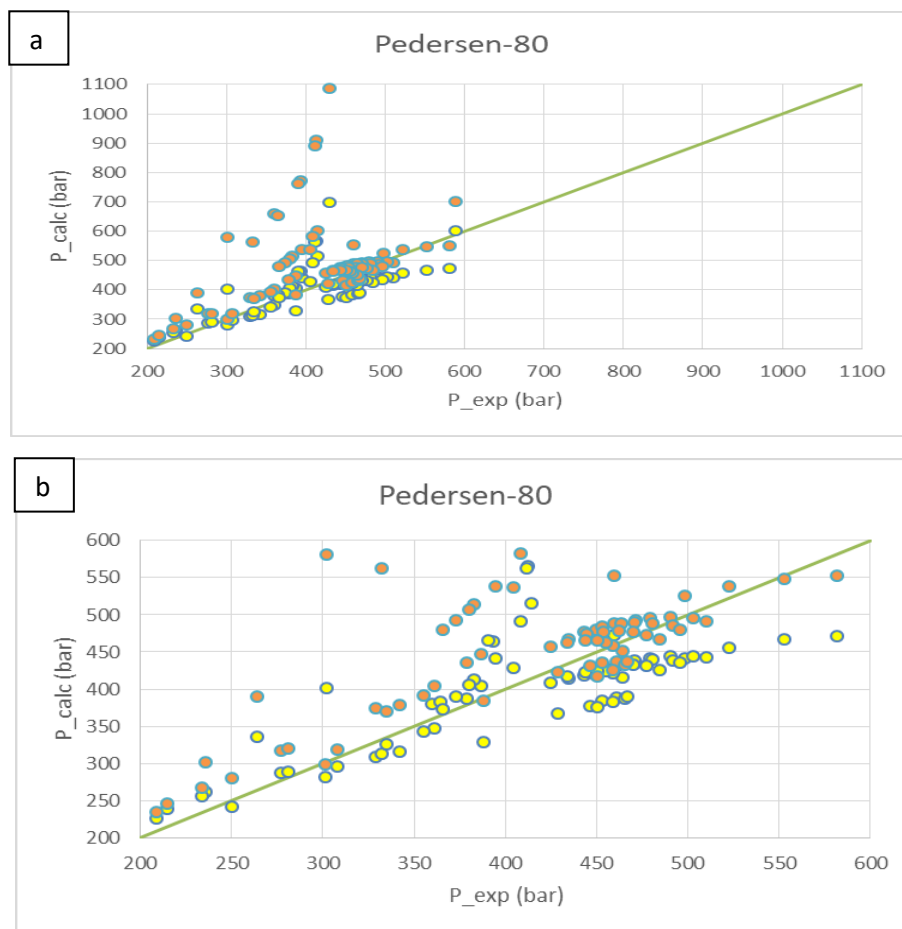
**Διάγραμμα 5 (a, b, c).**

Διαγράμματα φάσεων ελαφρύτατων συμπυκνωμάτων αερίου, για 80 υποκλάσματα. Οι *Twu-Pedersen* και *Twu-AhmedMod* εμφανίζονται με ανοικτό και σκούρο γαλάζιο, οι *Retzekas-Pedersen* και *Retzekas-AhmedMod* με πορτοκαλί και κίτρινο, αντίστοιχα.

Εδώ πλέον τα σφάλματα φτάνουν σε εξαιρετικά μεγάλα μεγέθη λόγω των τεράστιων αποκλίσεων. Το ζεύγος *Twu-Pedersen* πετυχαίνει σχετικά καλύτερα αποτελέσματα, αντίθετα με την μέθοδο *AhmedMod* που αποτυγχάνει στα ελαφρύτερα να εντοπίσει  $crisoP$ , στο ελαφρύτερο όλων RGC 4 και η *Retzekas-Pedersen* αποτυγχάνει.

Τα πειραματικά αποτελέσματα μπορούν να εξηγηθούν καλύτερα, μέσα από την σχέση πειραματικής-υπολογιστικής πίεσης, όπως φαίνεται στα επόμενα διαγράμματα. Πρέπει να ειπωθεί ότι ο υπολογισμός των σφαλμάτων έγινε ως προς την πίεση, εξαιτίας του ότι το πλήθος των πειραματικών σημείων εκτείνονταν στην περιοχή του  $cricoP$ .

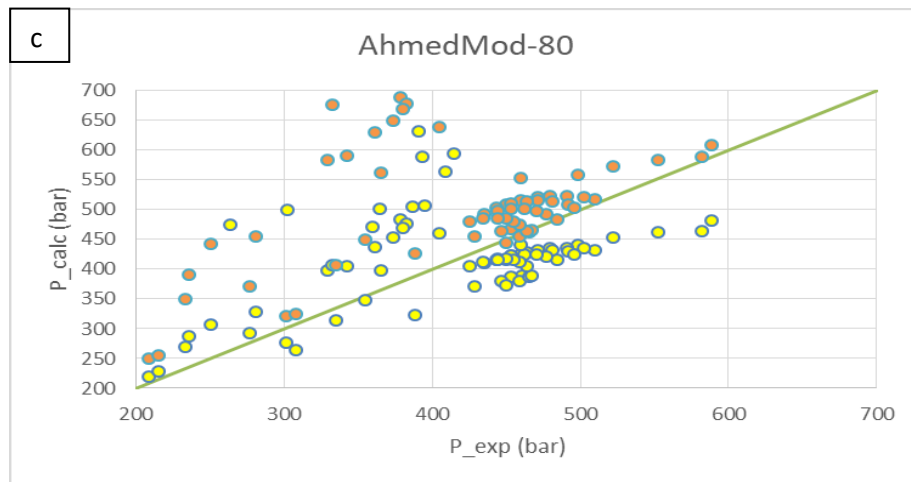
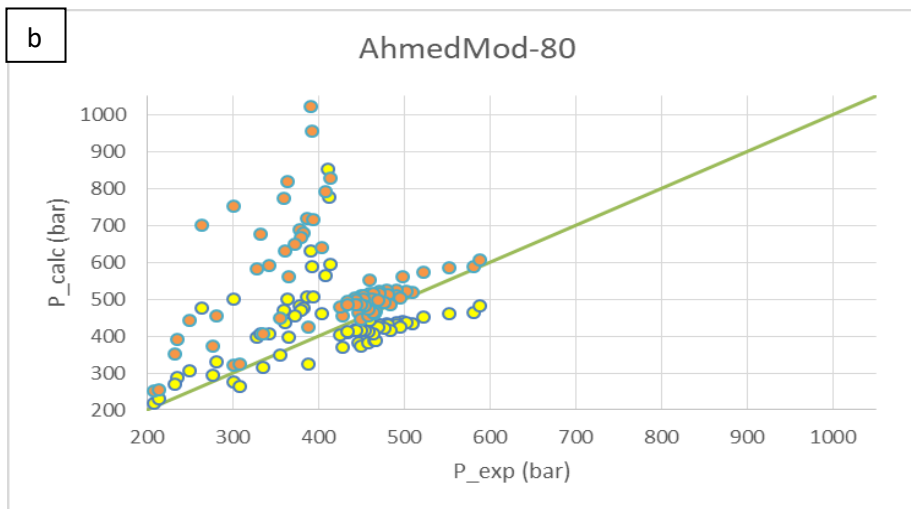
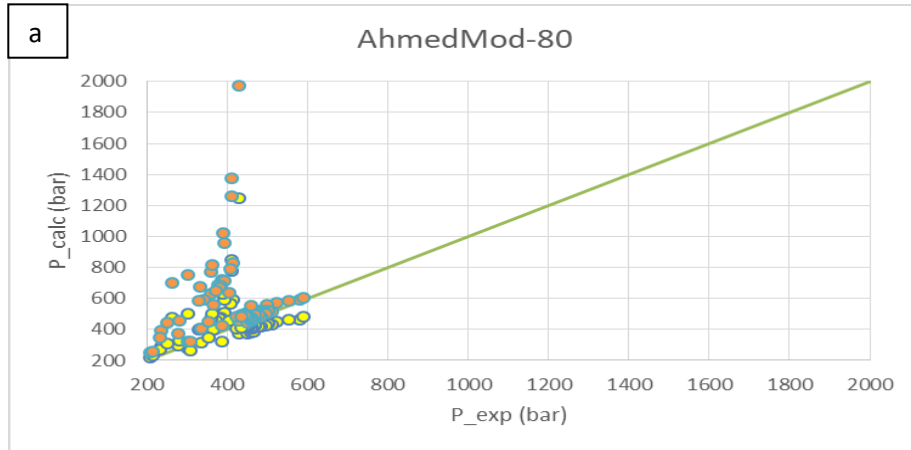
Με πορτοκαλί σημεία απεικονίζεται η *Retzekas*, με κίτρινα η *Twu*.



**Διάγραμμα 6 (a, b).**

Σχέση πειραματικής και υπολογισμένης πίεσης μεθόδου *Pedersen* για 80 υποκλάσματα. Με πορτοκαλί σημεία η *Retzekas*, με κίτρινα η *Twu*.

Το πρώτο διάγραμμα (56) αφορά το σύνολο των αποτελεσμάτων, φτάνοντας μέχρι και την έντονη απόκλιση των τριών ελαφρύτετων αερίων (RGC 4, 5, 26), καθώς κι άλλων ελαφρών αερίων, με έντονα μεγάλες αποκλίσεις. Στο δεύτερο διάγραμμα απεικονίζεται μία πιο συνεκτική ζώνη, πέραν αυτής της περιοχής. Η *Pedersen-Twu* είναι περισσότερο συνεκτική προς την ταυτοτική ευθεία, σε σχέση με την *Pedersen-Retzekas*, της οποίας εξάλλου οι αποκλίσεις για τα ελαφρύτερα αέρια είναι κατά πολύ εντονότερες από ότι με την *Twu*.



**Διάγραμμα 7 (a, b, c).**

Σχέση πειραματικής και υπολογισμένης πίεσης μεθόδου *AhmedMod* για 80 υποκλάσματα.  
 Με πορτοκαλί σημεία η *Retzegas*, με κίτρινα η *Twu*.

Στην *AhmedMod-Twu* η κατανομή είναι ακόμη περισσότερο διεσπαρμένη από τις αντίστοιχες της *Pedersen*. Στην *AhmedMod-Retzegas* η διασπορά είναι πάρα πολύ μεγάλη, με τα πλέον ακραία σημεία των ελαφρύτερων αερίων να διακρίνονται στα πρώτα γραφήματα. Η περιοχή απόκλισης συνεχίζει να υπάρχει κι εδώ, σε πιο έντονη μορφή.



Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των σφαλμάτων παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα:

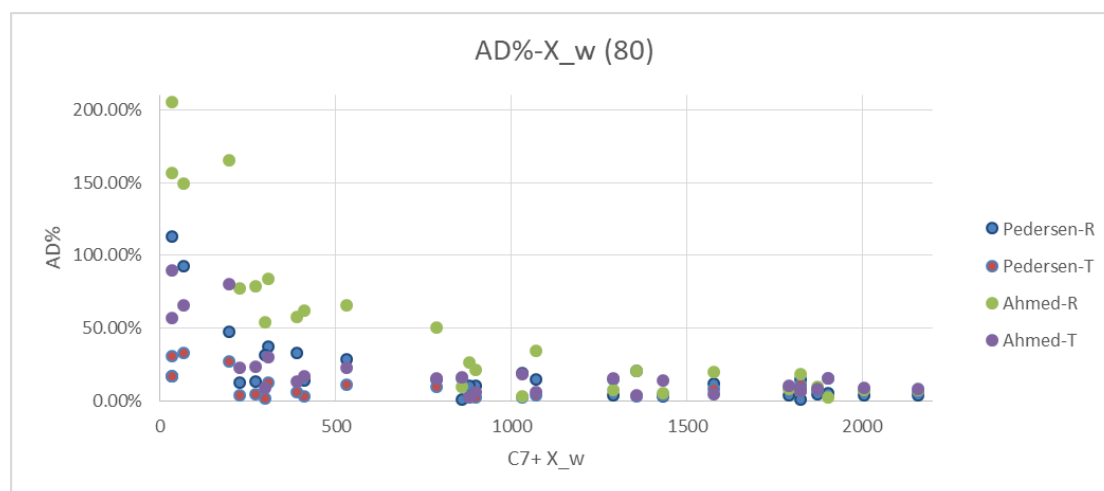
80 splits	Bias%	AD%
<i>Pedersen-Retzekas</i>	-1219.8%	17.7%
<i>Pedersen-Twu</i>	59.1%	10.9%
<i>AhmedMod-Retzekas</i>	-3449.2%	45.0%
<i>AhmedMod-Twu</i>	72904.4%	21.5%

**Πίνακας 10.**

Συνολικά μέσα σφάλματα αποτελεσμάτων για 80 υποκλάσματα.

Επί των συνολικών αποτελεσμάτων, φαίνεται ότι σε επίπεδο μετρήσεων των μειγμάτων σε splits, το ζεύγος *Pedersen-Twu* κυριαρχεί έχοντας το μικρότερο συνολικό σφάλμα, για ένα μεγάλο εύρος αερίων, της τάξης μόλις του 11%. Ακολουθεί η *Pedersen-Retzekas*, της οποίας το μεγαλύτερο σφάλμα οφείλεται κυρίως στις σημαντικές αποκλίσεις των ελαφρύτερων αερίων. Η *AhmedMod-Twu* έχει σφάλματα συγκρίσιμα με της *Pedersen*, αντίθετα η *AhmedMod-Retzekas* έχει μακράν την χειρότερη συμπεριφορά, πάλι κατά κύριο λόγο από τα ελαφρύτερα αέρια. Τα δύο ζεύγη της *Twu* έχουν θετικό bias, με τις τιμές τους κατά κύριο λόγο να είναι μικρότερες των πειραματικών. Το αντίστροφο συμβαίνει με της *Retzekas*, επιβεβαιώνοντας τα αποτελέσματα του μέρους b. καθώς και την εικόνα των διαγραμμάτων.

Αξίζει τέλος να αναφερθεί η σταδιακή πτώση του απόλυτου σχετικού σφάλματος όσο μειώνεται το γινόμενο της σύστασης του  $C_{7+}$  με το μοριακό του βάρος, το οποίο και συμβολίζεται σαν  $X_w$ . Ο αναλυτικό πίνακας των σφαλμάτων ανά αέριο βρίσκεται στο παράρτημα Γ.



**Διάγραμμα 8.**

Σχέση σφάλματος και γινομένου σύστασης-μοριακού βάρους του  $C_{7+}$  κλάσματος, για 80 υποκλάσματα.

Εδώ φαίνεται ακόμη εντονότερα η έντονη μείωση του σχετικού σφάλματος με την αύξηση του γινομένου σύστασης μοριακού βάρους του  $C_{7+}$ , καθώς επίσης και οι πολύ μεγάλες αποκλίσεις που όλες οι μέθοδοι παρουσιάζουν στα πολύ ελαφρά αέρια, πλην της *Pedersen-Twu*. Οι μέθοδοι *AhmedMod* έχουν μακράν τα υψηλότερα σφάλματα, με την

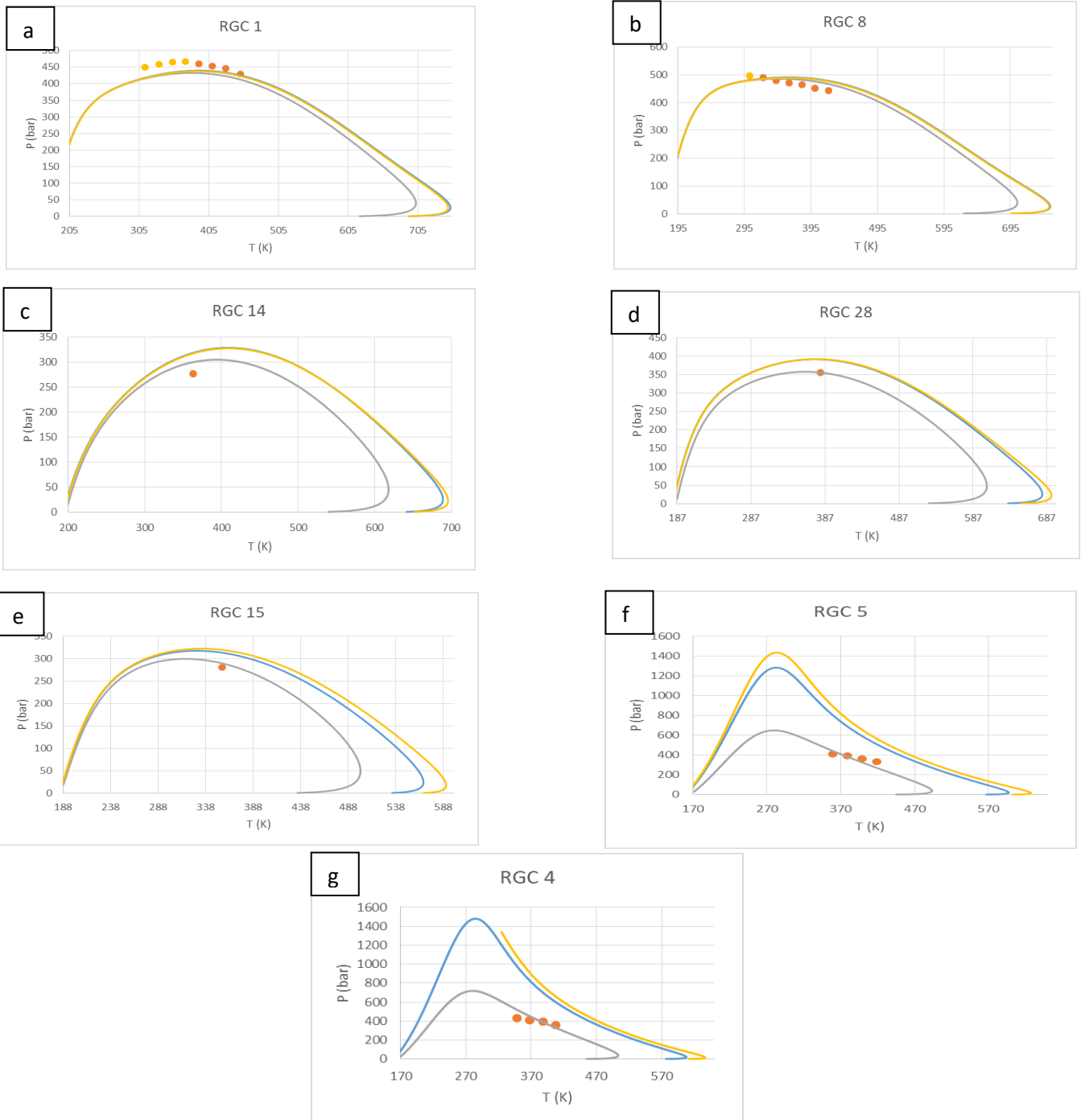
*AhmedMod-Retzekas* να έχει την χειρότερη συνολική επίδοση, αντίθετα με την *Pedersen-Twu* που παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά.

Τα δεδομένα που αναφέρθηκαν παραπάνω επιβεβαιώνονται λοιπόν σε αυτό το στάδιο μετρήσεων. Πρώτον, σε επίπεδο χαρακτηρισμού, η *AhmedMod* παρουσιάζει διαρκώς μεγαλύτερο  $c_{fcoP}$ , αφού εντάσσει μεγαλύτερο ποσοστό βαρέων SCN στον χαρακτηρισμό του  $C_{7+}$ , από ότι η *Pedersen*. Δεύτερον, σε επίπεδο υπολογισμού ιδιοτήτων, η *Twu* έχει μικρότερα  $c_{fcoT}$  και  $c_{fcoP}$  από ότι η *Retzekas*, αφού πλήθος βαρύτερων υποκλασμάτων του SCN 30 υπάρχει στο μείγμα.

## II.2 Αξιολόγηση μεθόδων ομαδοποίησης (*lumping*)

Στο δεύτερο μέρος γίνεται η αξιολόγηση των μεθόδων ως προς τα ψευδοστατικά ή *lumps*. Η ομαδοποίηση έγινε έτσι ώστε όλα τα ψευδοστατικά να έχουν τον ίδιο αριθμό moles (*molar based grouping*), αρχικά με 40 κι έπειτα με 12 *lumps*. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν τα RGC 1, 4, 5, 8, 14, 15 και 28. Με ανοικτή πορτοκαλί γραμμή για 80 υποκλάσματα, κυανή για 40 ψευδοστατικά και γκρι για 12.

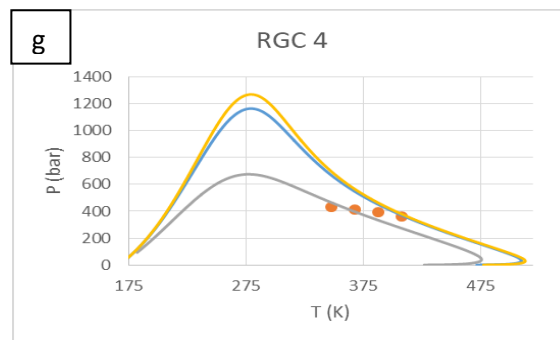
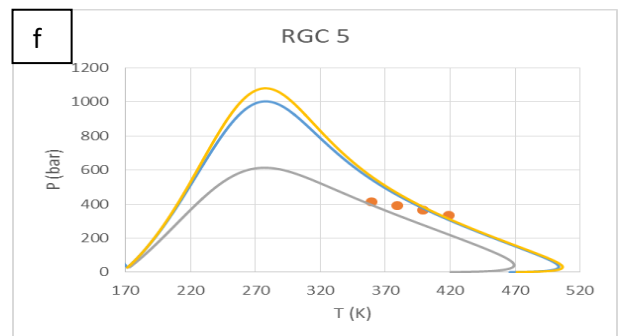
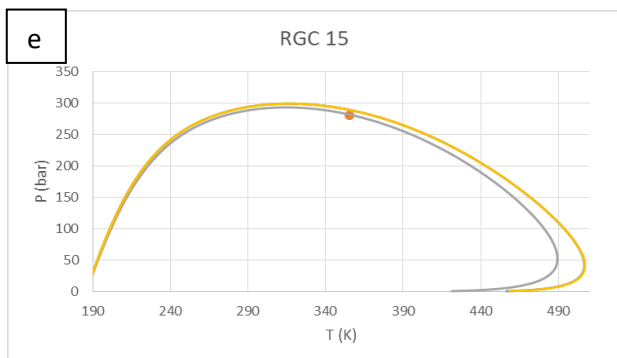
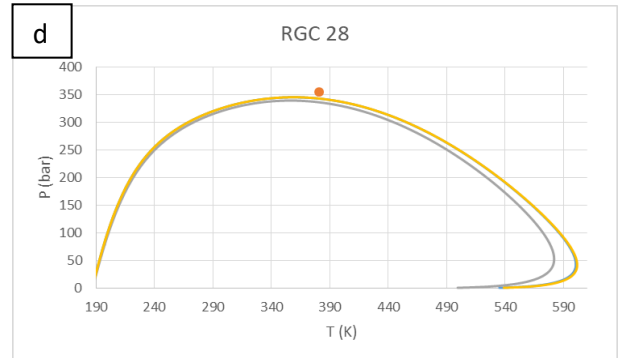
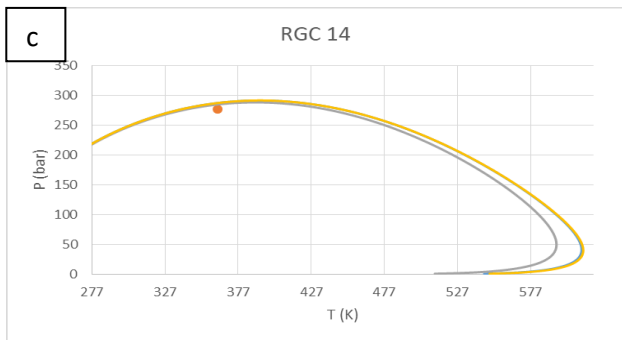
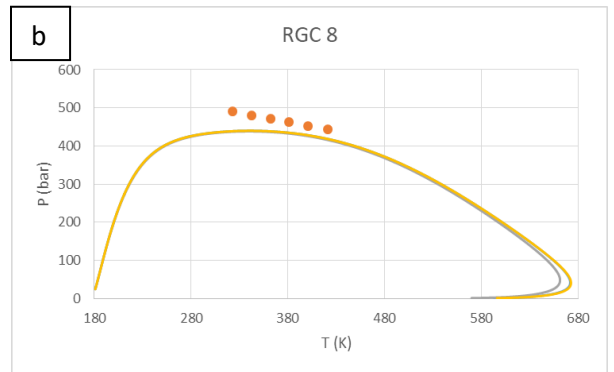
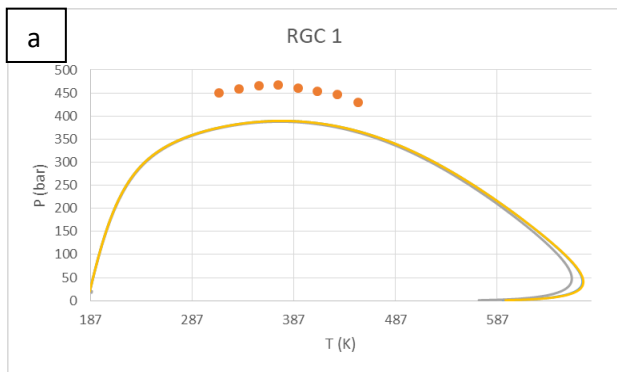
Για το ζεύγος *Pedersen-Retzekas*:



**Διάγραμμα 9 (a, b, c, d, e, f, g).**

Διαγράμματα φάσεων συμπυκνωμάτων αερίου. Με πορτοκαλί για 80 υποκλάσματα, κυανό για 40 και γκρι για 12 ψευδοστατικά.

Για το ζεύγος *Pedersen-Twu*:



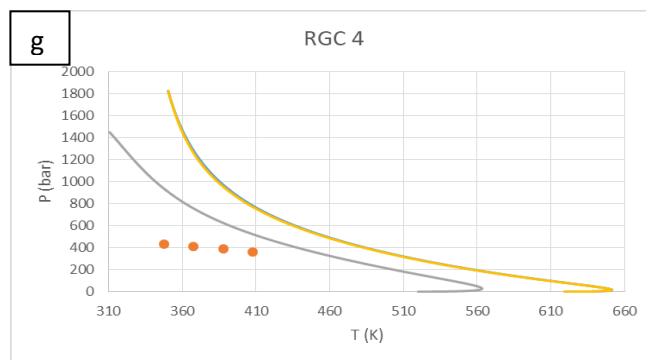
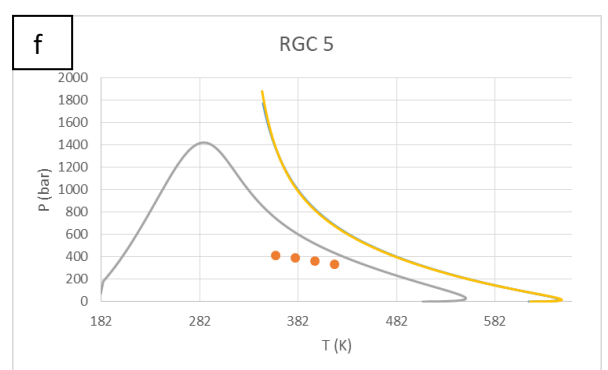
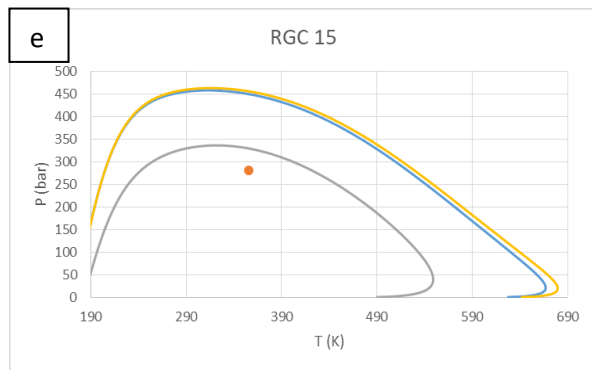
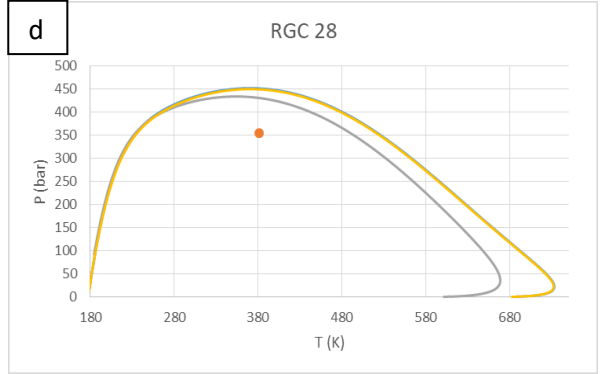
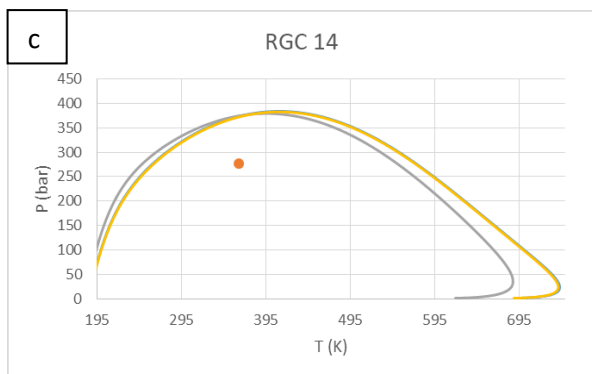
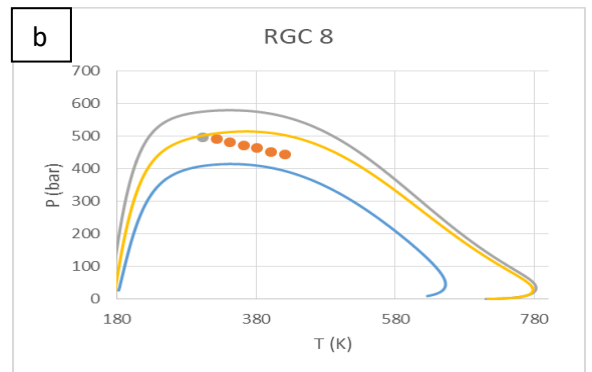
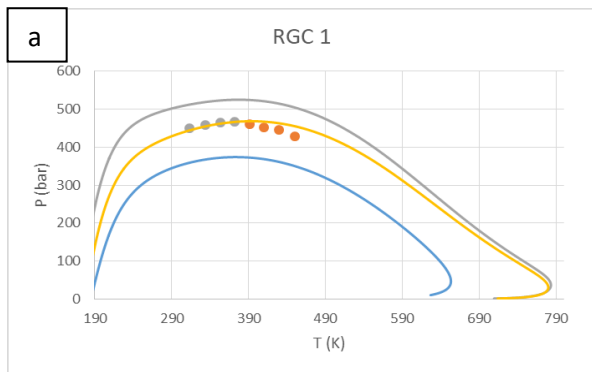
**Διάγραμμα 10 (a, b, c, d, e, f, g).**

Διαγράμματα φάσεων συμπυκνωμάτων αερίου. Με πορτοκαλί για 80 υποκλάσματα, κυανό για 40 και γκρι για 12 ψευδοστατικά.

Για την μέθοδο *Pedersen* παρατηρείται το αναμενόμενο, τα  $cricoP$  και  $cricoT$  των διαγραμμάτων να μειώνονται, όσο μειώνεται ο αριθμός των υποκλασμάτων ή των

ψευδοσυστατικών του μείγματος. Όσο βαρύτερο είναι το μείγμα, τόσο φαίνονται οι καμπύλες των διαγραμμάτων να προσεγγίζουν η μία την, ιδιαίτερα των 80 και 40 φαίνεται σχεδόν να ταυτίζονται, με τις όποιες βασικές διαφορές να υφίστανται στην περιοχή του  $\text{crisoT}$ . Αντίθετα στα ελαφρύτερα αέρια οι διαφορές γίνονται εξαιρετικά έντονες.

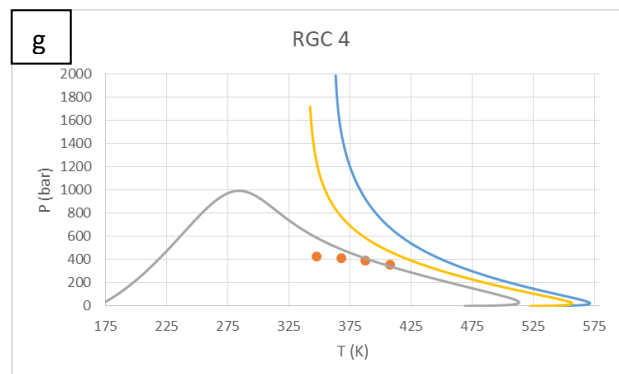
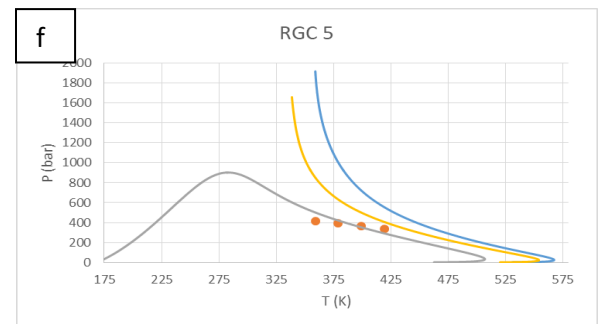
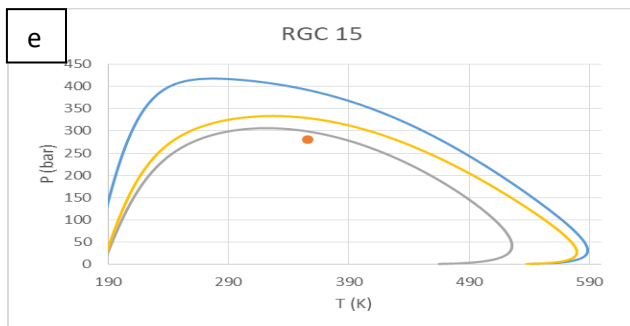
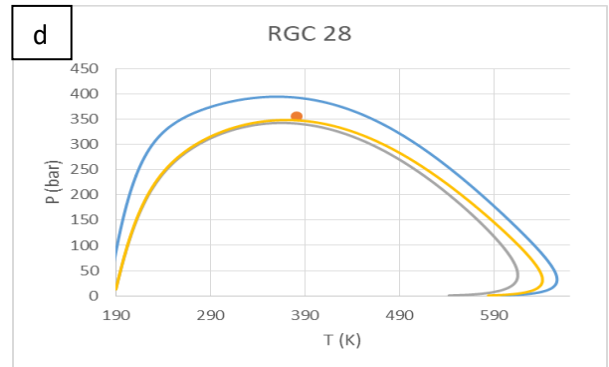
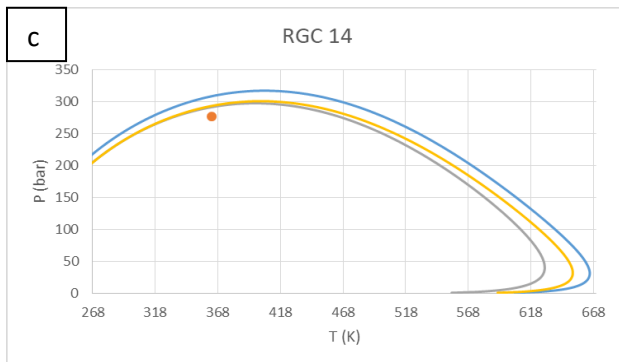
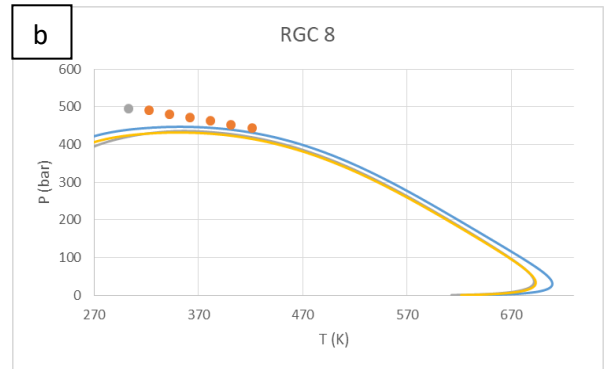
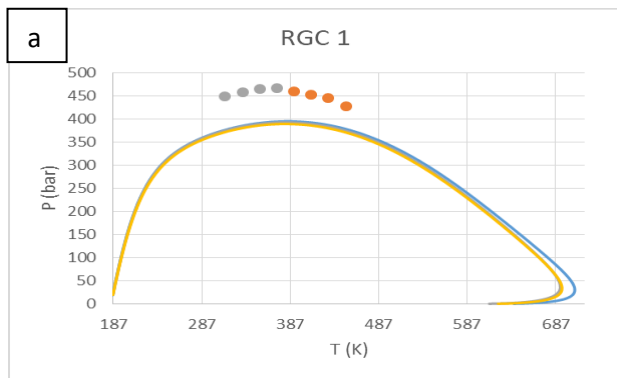
Για το ζεύγος AhmedMod-Retzekas:



**Διάγραμμα 11. (a, b, c, d, e, f, g)**

Διαγράμματα φάσεων συμπυκνωμάτων αερίου. Με πορτοκαλί για 80 υποκλάσματα, κυανό για 40 και γκρι για 12 ψευδοσυστατικά.

Για το ζεύγος *AhmedMod-Twu*:

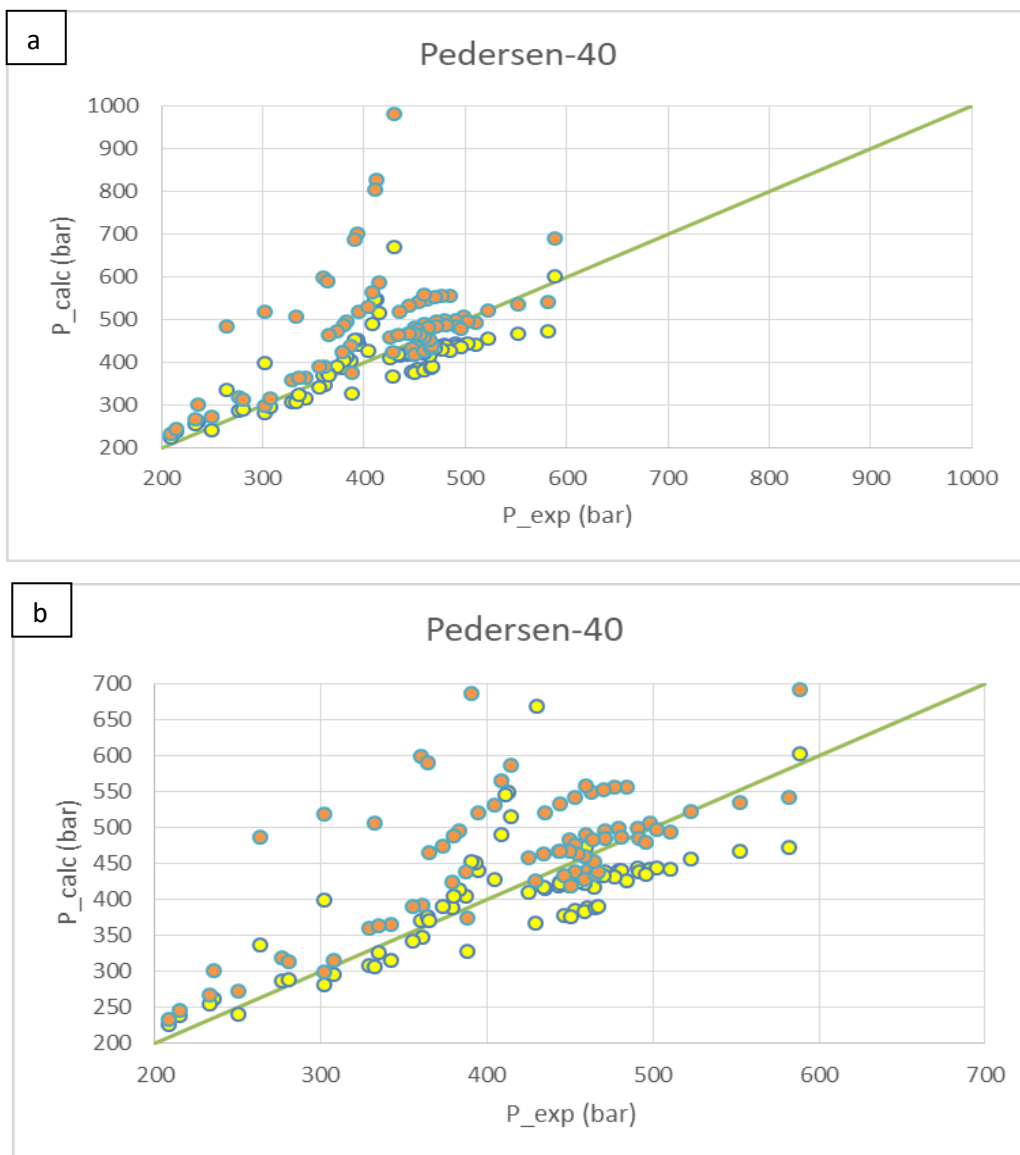


**Διάγραμμα 12 (a, b, c, d, e, f, g).**

Διαγράμματα φάσεων συμπυκνωμάτων αερίου. Με πορτοκαλί για 80 υποκλάσματα, κυανό για 40 και γκρι για 12 ψευδοσυστατικά.

Στην μέθοδο *AhmedMod-Retzekas* πάλι, το διάγραμμα φάσεων των 12 ψευδοσυστατικών είναι ευρύτερο των άλλων, αντίθετα με των 40 του οποίου η καμπύλη είναι μικρότερη αυτής των 80 υποκλασμάτων, στα βαρύτερα μείγματα. Αυτό οφείλεται κατά βάση στο ότι τα ήδη αρκετά βαρέα υποσυστατικά συγκεντρώνονται σε λιγότερα δε σε αριθμό, αλλά με σημαντικό μοριακό και ειδικό βάρος ψευδοσυστατικά, τα οποία και αυξάνουν σημαντικά την  $c_{icoP}$ , καθώς και την  $c_{icoT}$ . Αυτό εντείνεται με τις εξαιρετικά υψηλές τιμές κρίσιμων που δίνει η *Retzekas* στα βαριά συστατικά (διαγράμματα 10 και 11). Κάτι τέτοιο δεν συμβαίνει στα μεσαία κι ελαφρύτερα συμπυκνώματα αερίου της *AhmedMod-Retzekas*. Στο ζεύγος *AhmedMod-Twu* πάλι η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται μεταξύ των 40 και 80 υποκλασμάτων, με τα διαγράμματα των 40 ψευδοσυστατικών να είναι συνήθως ευρύτερα από ότι για 80 υποκλάσματα, κατάσταση που επιδεινώνεται όσο ελαφρύτερο γίνεται το μείγμα.

Η απόκλιση μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων τιμών για τα 40 ψευδοσυστατικά:

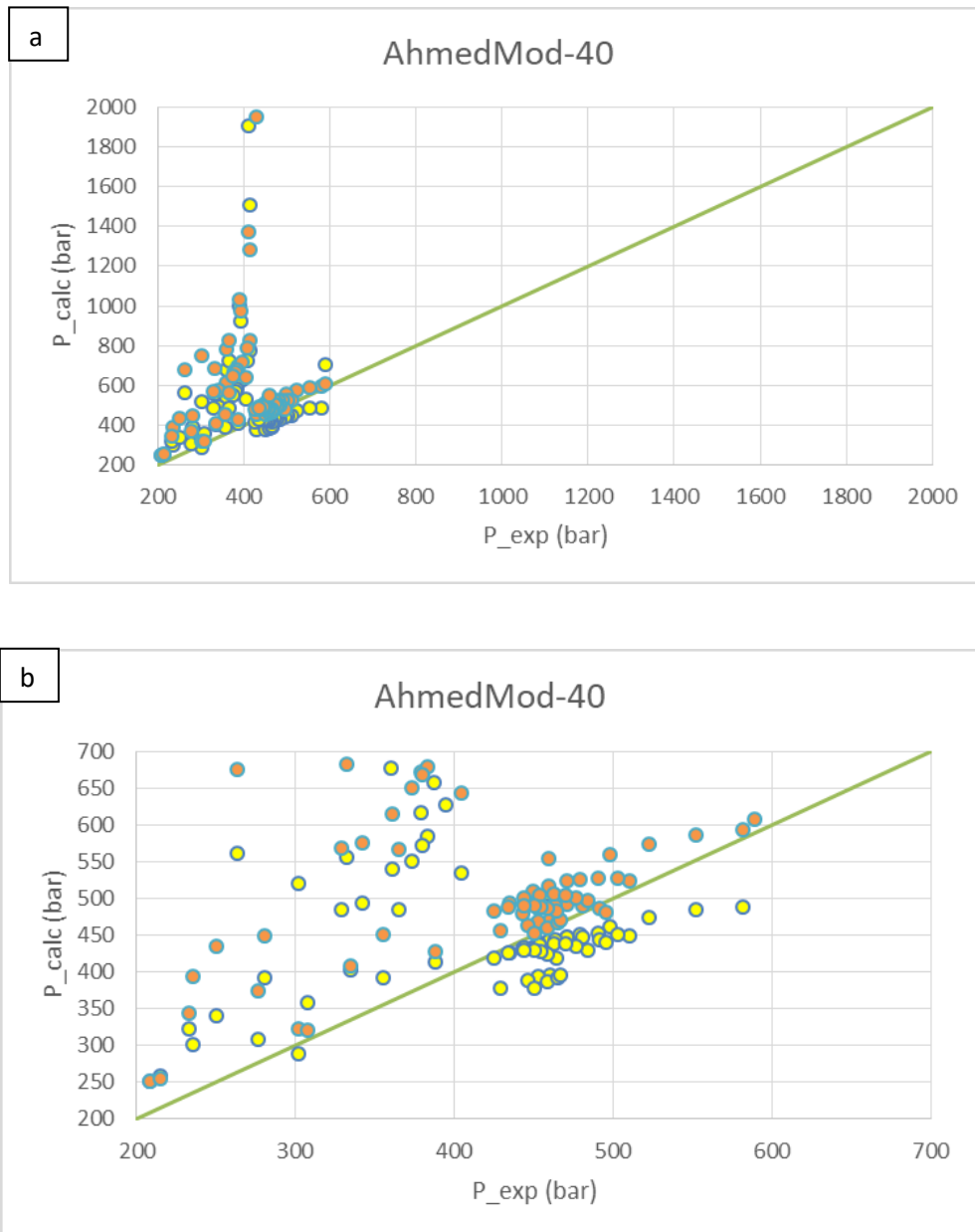


**Διάγραμμα 13 (a, b).**

Σχέση πειραματικής και υπολογισμένης πίεσης μεθόδου *AhmedMod* για 40 ψευδοσυστατικά. Με πορτοκαλί σημεία η *Retzeka*, με κίτρινα η *Twu*.



Για την *Pedersen*, το ζεύγος *Pedersen-Twu* συνεχίζει να έχει μία περισσότερο συνεκτική δομή επί της ταυτοτικής ευθείας, σε σχέση με το *Pedersen-Retzekas*, γεγονός που εξηγεί και το μικρότερο σφάλμα του πρώτου ζεύγους. Η περιοχή απόκλισης που παρατηρούνταν και στα 80 υποκλάσματα παραμένει, αν και λιγότερο εκτεταμένη. Ακολουθούν τα διαγράμματα της *AhmedMod*:



**Διάγραμμα 14 (a, b).**

Σχέση πειραματικής και υπολογισμένης πίεσης μεθόδου *AhmedMod* για 40 ψευδοστατικά. Με πορτοκαλί σημεία η *Retzkeas*, με κίτρινα η *Twu*.

Η *AhmedMod* συνεχίζει να έχει μία κατά πολύ πιο διεσπαρμένη φάση από ότι η *Pedersen*, με την *AhmedMod-Twu* να διατηρεί την καλύτερη συνοχή. Παρόλα αυτά και οι δύο μέθοδοι έχουν μία ζώνη έντονης απόκλισης, στα ελαφρύτατα αέρια, που φαίνεται καλύτερα στο διάγραμμα 95. Στην *Pedersen* αντίθετα η *Pedersen-Twu* δεν συνόδευε την *Pedersen-Retzkeas* σε τόσο μεγάλες αποκλίσεις.

Ο συνολικός πίνακας σφαλμάτων για τα 40 ψευδοστατικά είναι:

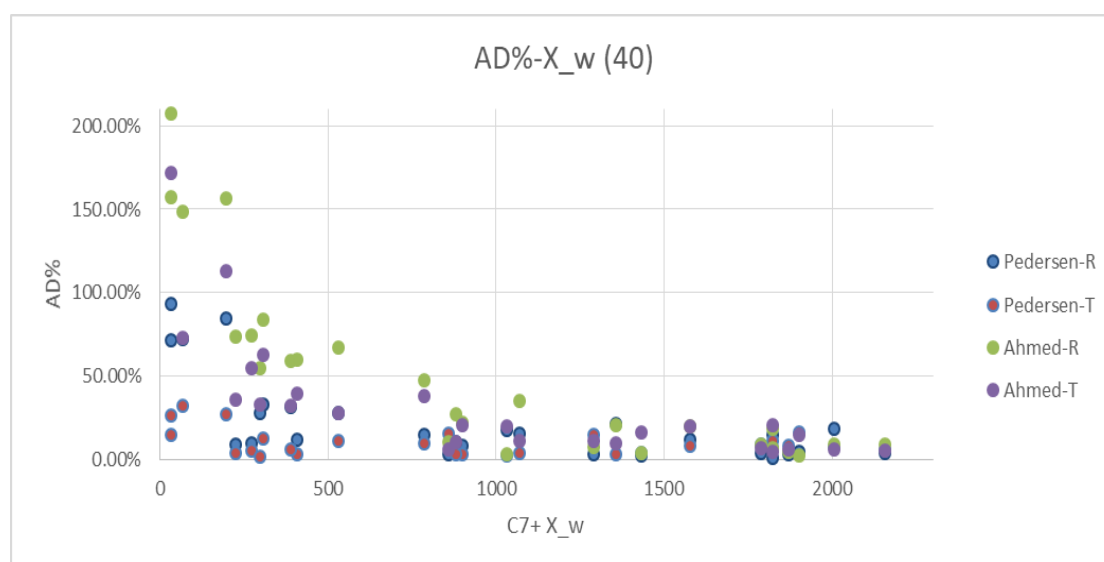
40 lumps	Bias%	AD%
<i>Pedersen-Retzekas</i>	-1418.9%	20.1%
<i>Pedersen-Twu</i>	101.4%	10.6%
<i>AhmedMod-Retzekas</i>	-3386.1%	44.6%
<i>AhmedMod-Twu</i>	-3241.6%	50.7%

**Πίνακας 11.**

Συνολικά μέσα σφάλματα αποτελεσμάτων για 40 ψευδοστατικά.

Το ζεύγος *Pedersen-Twu* συνεχίζει να διατηρεί το μικρότερο μέσο σφάλμα από όλες τις μεθόδους, ελαφρά μικρότερο από ότι στα 80 υποκλάσματα, λόγω της καλύτερης προσέγγισης των ελαφρύτερων για λιγότερα ψευδοστατικά. Το ίδιο ισχύει και για το ζεύγος *AhmedMod-Retzekas*. Όλες οι άλλες μέθοδοι παρουσιάζουν μεγαλύτερα σφάλματα, γεγονός αναμενόμενο αφού η ακρίβεια των κρίσιμων ιδιοτήτων και άρα των υπολογισμών είναι μικρότερη.

Ακολουθεί ξανά η κατανομή των σφαλμάτων, ανά γινόμενο σύστασης και μοριακού βάρους. ο αναλυτικός πίνακας των σφαλμάτων ανά αέριο, βρίσκεται στο Παράρτημα Α.

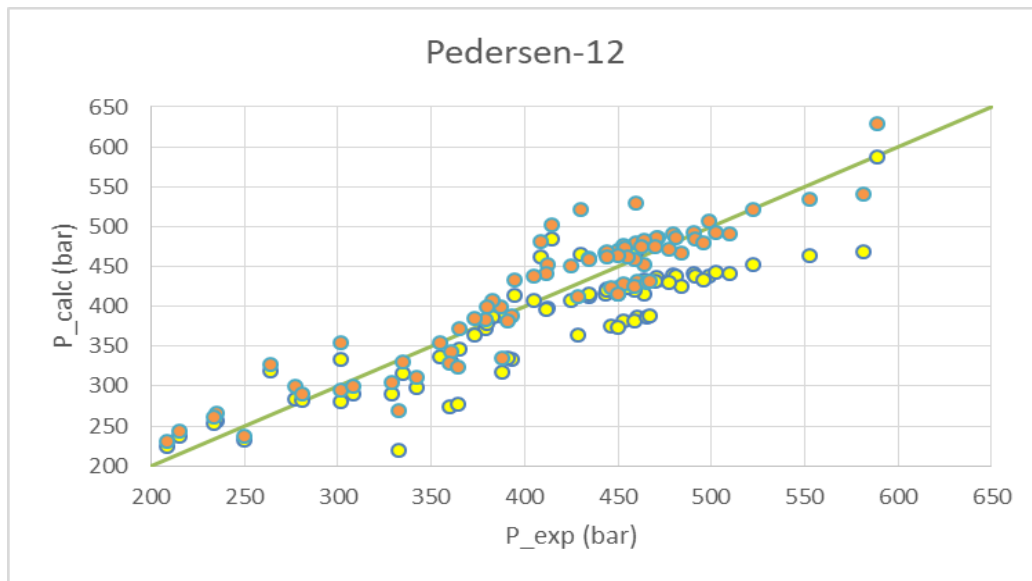


**Διάγραμμα 15.**

Σχέση σφάλματος και γινομένου σύστασης- μοριακού βάρους του  $C_{7+}$  κλάσματος, για 40 ψευδοστατικά.

Εδώ πάλι είναι ξανά εμφανής η έντονη μείωση του σφάλματος, μέχρι την σταδιακή του σταθεροποίηση, από τα ελαφρύτερα στα βαρύτερα αέρια.

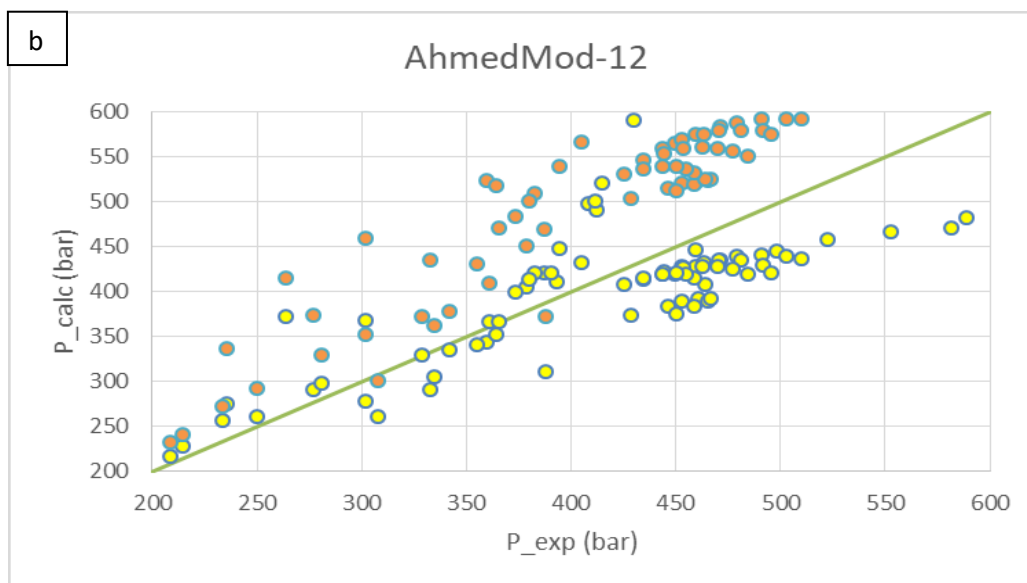
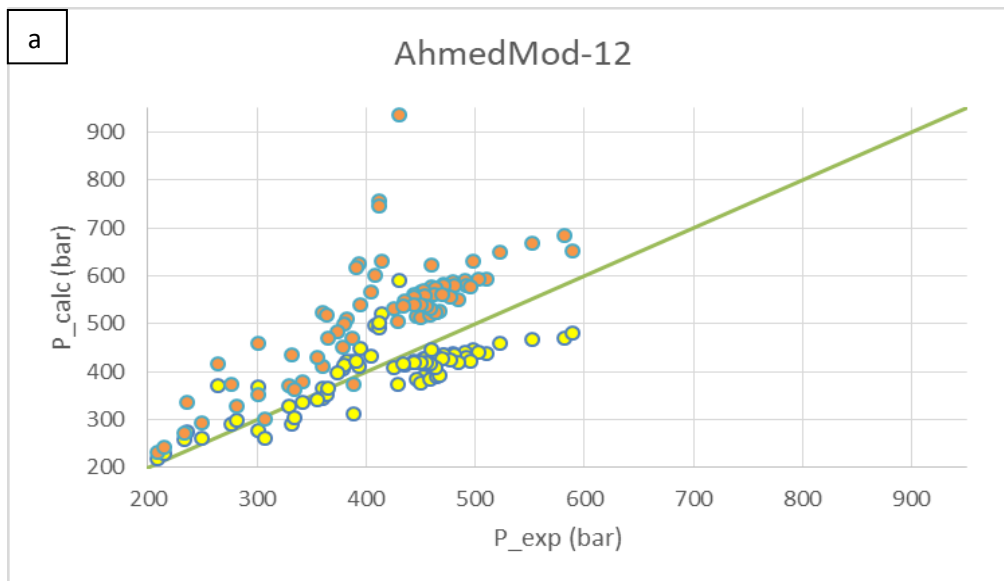
Τέλος ακολουθούν οι αντίστοιχοι πίνακες και διαγράμματα για τα 12 ψευδοστατικά:



**Διάγραμμα 16.**

*Σχέση πειραματικής και υπολογισμένης πίεσης μεθόδου AhmedMod για 12 ψευδοσυστατικά. Με πορτοκαλί σημεία η Retzekas, με κίτρινα η Twu.*

Το πιο ενδιαφέρον είναι η εξαφάνιση της περιοχής έντονων αποκλίσεων και υψηλών σφαλμάτων, για την μέθοδο *Pedersen*. Αυτό δείχνει ότι η μείωση του αριθμού των ψευδοσυστατικών δρα ευεργετικά για τους υπολογισμούς των ελαφρύτερων αερίων, παρουσιάζοντας πολύ μικρότερα σφάλματα. Στις μεγάλες αυτές αποκλίσεις οφείλονταν δε και το μεγαλύτερο μέσο σφάλμα της *Pedersen-Retzekas* σε σχέση με την *Pedersen-Twu*, αφού πλέον το πρώτο ζεύγος έχει μία εμφανώς περισσότερο συνεκτική κατανομή γύρω από την ευθεία, αντίθετα με την περισσότερο διεσπαρμένη προς τα κάτω *Twu*.



**Διάγραμμα 17 (a, b).**

Σχέση πειραματικής και υπολογισμένης πίεσης μεθόδου *AhmedMod* για 12 ψευδοσυστατικά. Με πορτοκαλί σημεία η *Retzekas*, με κίτρινα η *Twu*.

Αντίθετα στον *AhmedMod* η *Retzekas* είναι περισσότερο διεσπαρμένη από την *Twu*, η δε ζώνη απόκλισης συνεχίζει να υφίστανται σε μικρότερη όμως έκταση και μόνο για την *AhmedMod-Retzekas*.

Τα συνολικά σφάλματα είναι:

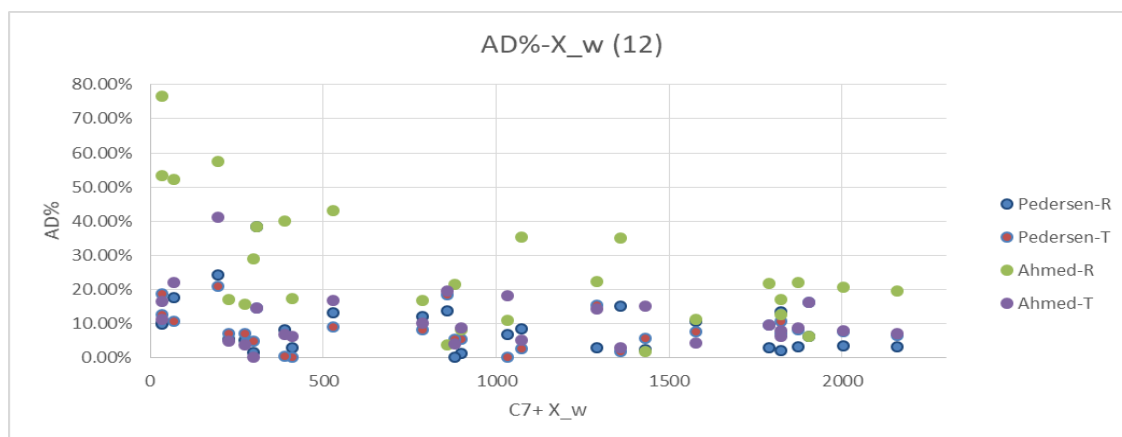
12 lumps	Bias%	AD%
<i>Pedersen-Retzekas</i>	-316.3%	8.4%
<i>Pedersen-Twu</i>	455.0%	10.3%
<i>AhmedMod-Retzekas</i>	-2039.2%	25.9%
<i>AhmedMod-Twu</i>	189.9%	10.9%

**Πίνακας 12.**

Συνολικά μέσα σφάλματα αποτελεσμάτων για 12 ψευδοσυστατικά.

Τα ζεύγη της *Pedersen* έχουν πλέον μικρότερα σφάλματα τόσο από τα 80 υποκλάσματα, όσο και από τα 40 ψευδοσυστατικά. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην πλήρη εξαφάνιση της ζώνης μεγάλων αποκλίσεων στα ελαφρύτερα αέρια. Επίσης για πρώτη φορά η *Pedersen-Retzekas* παρουσιάζει μεγαλύτερη ακρίβεια από ότι η *Pedersen-Twu*, έχοντας μία πολύ πιο συνεκτική κατανομή μετρήσεων. Τα ζεύγη της *AhmedMod* έχουν πολύ μικρότερα σφάλματα από ότι με 40 ψευδοσυστατικά, μεγαλύτερα όμως από ότι με 80 υποκλάσματα, αφού η περιοχή των έντονων αποκλίσεων συνεχίζει να υφίσταται.

Η κατανομή των σφαλμάτων ως προς το γινόμενο σύστασης και μοριακού βάρους του  $C_{7+}$ :



**Διάγραμμα 18.**

Σχέση σφάλματος και γινομένου σύστασης- μοριακού βάρους του  $C_{7+}$  κλάσματος, για 12 ψευδοσυστατικά.

Αυτή τη φορά η μείωση συνεχίζει να υπάρχει, αλλά είναι λιγότερο έντονη. Τα ελαφρύτερα αέρια παρουσιάζουν μικρότερα σχετικά σφάλματα και η μετάβαση είναι περισσότερο ομαλή.

### II.3 Συγκεντρωτικά αποτελέσματα και επιλογή μεθόδου

Τέλος, ακολουθεί ο συνολικός πίνακας των σφαλμάτων για όλους τους αριθμούς ψευδοστατικών:

Splitting&Lumping	80		40		12	
	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%
<i>Pedersen-Retzekas</i>	-1219.8%	17.7%	-1418.9%	20.1%	-316.3%	8.4%
<i>Pedersen-Twu</i>	59.1%	10.9%	101.4%	10.6%	455.0%	10.3%
<i>AhmedMod-Retzekas</i>	-3449.2%	45.0%	-3386.1%	44.6%	-2039.2%	25.9%
<i>AhmedMod-Twu</i>	72904.4%	21.5%	-3241.6%	50.7%	189.9%	10.9%

**Πίνακας 13.**

Σύνολο μέσων σφαλμάτων για όλα τα ζεύγη μεθόδων.

Στο περισσότερο αναλυτικό στάδιο των 80 υποστατικών η *Pedersen-Twu* έχει το μικρότερο μέσο σφάλμα όλων, γεγονός που την καθιστά την θεωρητικά ακριβέστερη μέθοδο χαρακτηρισμού βαρέως κλάσματος. Ευρύτερα, η μέθοδος *Pedersen* κυριαρχεί με εξαιρετικά χαμηλά σφάλματα της τάξης του 8-18%, σε ένα εξαιρετικά μεγάλο εύρος μειγμάτων.

### II.4 Συμπεράσματα

Στο πρώτο στάδιο της εργασίας, στην ανάλυση σύστασης μέσα από την σύγκριση με μεθόδους διαχωρισμού, εξετάστηκαν τόσο οι υφιστάμενες μέθοδοι *Pedersen*, *ModKatz*, *Ahmed '84*, καθώς και *Ahmed '85* ενδελεχώς, όσο και μία νέα μέθοδος που αναπτύχθηκε σαν βελτιωμένη εκδοχή της *Ahmed '84*, η *Ahmed '84 Mod* ή *AhmedMod*. Η *Pedersen* και η *AhmedMod* επιλέχθηκαν για την συνέχεια, με την πρώτη να πετυχαίνει καλύτερα αποτελέσματα στα συνολικά σφάλματα. Μπορεί η *Pedersen* να είχε τα μικρότερα σφάλματα στην ανάλυση του βαρύτερου μέρους, παρόλα αυτά η *AhmedMod* φάνηκε να έχει πολύ μικρότερα σφάλματα, απομακρύνοντας από τους υπολογισμούς τρία ελαφρύτατα αέρια. Τα συνολικά μέσα σφάλματα εξάλλου προέκυψαν από την ανάλυση ενός μεγάλου εύρους ρευστών, από βαριά μαύρα πετρέλαια, μέχρι και εξαιρετικά ελαφρά αέρια.

Έπειτα αναλύθηκαν οι μέθοδοι υπολογισμού των θερμοφυσικών ιδιοτήτων, κρίσιμης πίεσης και θερμοκρασίας, μέσα από τις μεθόδους *Retzekas* και *Twu*. Στο κομμάτι των θερμοκρασιών και στις ελαφρύτερες παραφίνες οι δύο μέθοδοι σχεδόν ταυτιζόντουσαν με την πειραματική κατανομή, με την *Twu* να έχει την πιο καλή συμπεριφορά, ενώ η *Retzekas* λάμβανε ελαφρά μικρότερες τιμές. Στις βαρύτερες δε ουσίες οι αποκλίσεις ήταν αρκετά μεγαλύτερες, αμφότερες οι μέθοδοι λάμβαναν υψηλότερες τιμές, με την *Retzekas* να έχει εξαιρετικά υψηλές αποκλίσεις. Στο ζήτημα των κρίσιμων πιέσεων πάλι, ακολουθούσαν το ίδιο μοτίβο αποκλίσεων, με την *Retzekas* όμως να βρίσκεται διαρκώς πάνω από την *Twu* και με την κατάσταση να επιδεινώνεται όσο αύξανε το μέγεθος των μορίων.

Στο δεύτερο στάδιο, της ανάλυσης ισορροπίας φάσεων, σπάζοντας το υπολειμματικό μέρος σε 80 υποκλάσματα η *Pedersen* υπερτερεί αρκετά της *AhmedMod*. Η *AhmedMod* παρόλο που πετυχαίνει σχετικά καλά αποτελέσματα στα βαρύτερα μείγματα, συνολικά παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλες αποκλίσεις της τάξης του 40-50%.

Επί των μεθόδων υπολογισμού των θερμοφυσικών ιδιοτήτων, η *Twu* φαίνεται να κρατάει προβάδισμα, έχοντας τα μικρότερα σφάλματα στα 80 υποκλάσματα, όπου και η ακρίβεια των υπολογισμών είναι εγγενώς ανώτερη, σε σχέση με την μετέπειτα ομαδοποίηση. Παρόλα αυτά στα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα 12 ψευδοστατικά το ζεύγος *Pedersen-*

*Retzekas* κατάφερε εξαιρετικά μικρότερο συνολικό σφάλμα, μικρότερο του 10%. Αυτό πιστεύω απαιτεί περαιτέρω ανάλυση του ζητήματος, ταυτόχρονα προσδίδει και στα δύο ζεύγη της *Pedersen* υψηλή ακρίβεια και χρηστικότητα.

Στο ζήτημα της φύσης των μειγμάτων, είναι φανερό ότι σε εξαιρετικά ελαφρά αέρια το σφάλμα είναι αρκετά υψηλό, η δε πτώση του με την αύξηση του γινομένου σύστασης και μοριακού βάρους του υπολειμματικού κλάσματος είναι εξαιρετικά έντονη και αξίζει περισσότερης ανάλυσης. Αντίστοιχα στο κομμάτι της ανάλυσης σύστασης παρατηρήθηκε ότι τα εντονότερα σφάλματα ήταν τόσο στα ελαφρύτερα αέρια, όσο και στα βαρύτερα πετρελαϊκά κλάσματα. Οι μεθοδολογίες αυτές έχουν αρκετά καλά αποτελέσματα για ενδιάμεσα κλάσματα μειγμάτων κοντά στο κρίσιμο ή συμπυκνωμάτων αερίου.

Στα ζεύγη *Pedersen-Retzekas* και *Pedersen-Twu* η έκταση του διαγράμματος φάσεων μειώνεται γενικά, όσο ο αριθμός των ψευδοστατικών φθίνει. Στα βαρύτερα μείγματα οι καμπύλες των 80 και 40 ψευδοστατικών σχεδόν ταυτίζονται, με τις όποιες διαφορές να βρίσκονται στην περιοχή του  $cricoT$ . Στην δε *Pedersen-Twu* και η καμπύλη των 12 ψευδοστατικών σχεδόν ταυτίζεται με τις παραπάνω. Αντίθετα όσο ελαφρύτερο είναι το μείγμα τόσο αυξάνου οι διαφορές ανάμεσα στα διαγράμματα.

Στο ζεύγος *AhmedMod-Retzekas* πάλι οι διαφορές μεταξύ των διαγραμμάτων για 40 και 80 ψευδοστατικά είναι έντονες στα ελαφρύτερα αέρια, για να αρχίσουν να ταυτίζονται όσο ελαφρύτερο γίνεται το αέριο. Το δε διάγραμμα για τα 12 ψευδοστατικά είναι ευρύτερο αυτού των 80 στα βαρύτερα για να γίνει μικρότερο όλων όσο σταδιακά η σύσταση του υπολειμματικού κλάσματος φθίνει. Στο ζεύγος *AhmedMod-Twu* αντίθετα τα τρία διαγράμματα σχεδόν ταυτίζονται στα βαρύτερα μείγματα, διαφοροποιούνται όμως σταδιακά με αυτό των 40 ψευδοστατικών να είναι ευρύτερο όλων. Αυτή την φορά όσο μειώνεται το κλάσμα τόσο περισσότερο τα διαγράμματα διαφοροποιούνται.

Συνοπτικά, η νέα μέθοδος που παρουσιάσθηκε *AhmedMod* παρουσίασε σχετικά καλή συμπεριφορά στην πρόρρηση ιδιοτήτων των βαρύτερων συμπυκνωμάτων, καθώς και στην σύστασή τους. Τα εξαιρετικά μεγάλα συνολικά της σφάλματα οφείλονται εν πολλοίς στις πολύ μεγάλες αποκλίσεις του στα ελαφρά αέρια, όπου συχνά αδυνατούσε να βρει την μέγιστη πίεση  $cricoP$ , ήδη δε από την ανάλυση σύστασης αποκλίνει σημαντικά ειδικά στο τελικό κλάσμα  $C_{n+}$ .

Στο ζήτημα του αριθμού των ψευδοκλασμάτων του μείγματος, παρατηρείται πως όσο μειώνεται ο αριθμός των ψευδοστατικών ή των υποκλασμάτων, τόσο καλύτερα φαίνεται να γίνεται η μοντελοποίηση των ελαφρύτερων αερίων, κάτι που όμως δεν ισχύει στα βαρύτερα κλάσματα, όπου ένας σημαντικός αριθμός ψευδοστατικών απαιτείται για την μοντελοποίησή τους.

Με δεδομένα λοιπόν τα παραπάνω κρίνεται ως ακριβέστερη μεθοδολογία ο συνδυασμός *Pedersen-Twu*, αφού παρουσίασε το μικρότερο συνολικό σφάλμα στην ανάλυση των 80 υποστατικών. Αυτό για ένα μεγάλο εύρος συμπυκνωμάτων αερίου, συστάσεων, μοριακών βαρών και πυκνοτήτων.

## **II.5 Προτάσεις για μελλοντική εργασία**

Ως προς τις μεθόδους χαρακτηρισμού, θα ήταν καλό να εξεταστεί και η μέθοδος *Whitson*, παρόλο που η μεθοδολογία της οποίας φαίνεται υπολογιστικά περισσότερο δύσκολη από ότι των υπό δοκιμασία μεθόδων. Επίσης καλή θα ήταν και η επέκταση των μετρήσεων σε ένα μεγαλύτερο εύρος πετρελαϊκών ρευστών, πέραν των συμπυκνωμάτων αερίου, όπως ελαφρά μείγματα αργού πετρελαίου. Σε ένα τέλος ευρύτερο στάδιο θα ήταν καλή και η δοκιμή των μεθόδων και σε άλλα θερμοδυναμικά μοντέλα, πέραν της *UMR-PRU* ώστε να εξεταστεί κι εκεί η συμπεριφορά, γεγονός βέβαια που αυξάνει κατά πολύ τους συνδυασμούς που πρέπει να εξεταστούν, καθώς και το πλήθος των υπό εξέταση μειγμάτων.



### III. Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. Δ. Καρώνης, Ε. Λόης, Φ. Ζαννίκος, "Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου", 13-37, Εργαστήριο Τεχνολογίας Καυσίμων και Λιπαντικών, ΕΜΠ, Αθήνα 2015.
2. "BP Statistical Review of World Energy", 67<sup>th</sup> Edition, June 2018.
3. "World Energy Resources- Natural Gas", σελ. 6-17, 46-50, World Energy Council, 2016
4. M. R. Riazi, "Characterization and Properties of Petroleum Fractions", Kuwait University, ASTM, Philadelphia 2005.
5. J. Kopyscinsky, T. J. Sildhauer, S. M.A. Biollaz, "Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass-A technology review from 1950 to 2009", p. 1764-1765, General Energy Research Department, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland, 15 October 2009.
6. European Commission, "The Strategic Energy Technology (SET) Plan", European Union 2018.
7. A. Danesh, "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids", Elsevier Science and Technology Books, May 1998.
8. K. S. Pedersen, P. L. Christensen, "Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids", CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC 2007.
9. Ali A. Al Meshari, S. Aramco, and W. D. McCain, "Validation of Splitting the Hydrocarbon Plus Fraction: First Step in Tuning Equation of State", Texas A&M, SPE, March 2007.
10. K. S. Pedersen, P. Thomassen, A. Frenndeslund, "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons", Part 1, 2 and 3, Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, 1984 and 1985.
11. Katz, D. L. (1983). "Overview of phase behavior in oil and gas production." Journal of Petroleum Technology 35(06): 1,205-201,214.
12. Ahmed, T. H., et al. (1984). An Accurate Method for Extending the Analysis of C7+, Society of Petroleum Engineers.
13. Ahmed, T. H., et al. (1985). A Generalized Correlation for Characterizing the Hydrocarbon Heavy Fractions. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Las Vegas, Nevada,
14. Whitson, C. H. (1983). "Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions."
15. Retzekas, E., et al. (2002). "Prediction of Physical Properties of Hydrocarbons, Petroleum, and Coal Liquid Fractions." Industrial & Engineering Chemistry Research 41(6): 1695-1702.
16. Twu, C. H. (1984). "An internally consistent correlation for predicting the critical properties and molecular weights of petroleum and coal-tar liquids." Fluid Phase Equilibria 16(2): 137-150.
17. Άγγελος Θ. Παπαϊωάννου, "Θερμοδυναμική: Βασικές Αρχές και Νόμοι-Καθαρές Ουσίες, Τόμος Ι", σελ. 143-179, Αθήνα 2007.
18. Voutsas, E., et al. (2004). "Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng–Robinson Equation of State." Industrial & Engineering Chemistry Research 43(19): 6238-6246.
19. Pedersen, K. S., et al. (1992). "PVT calculations on petroleum reservoir fluids using measured and estimated compositional data for the plus fraction." Industrial & Engineering Chemistry Research 31(5): 1378-1384.
20. Pedersen, K. S., et al. (1985). "Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation

- of state." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24(4): 948-954.
21. Pedersen, K. S., et al. (1985). "Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24(4): 948-954.
  22. K. S. Pedersen, P. L. Christensen, and J. A. Shaikh, "Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids", Second Edition, p. 44, Taylor & Francis Group LLC, 2015.
  23. Firoozabadi, A, et al. (1978). "Reservoir depletion calculations for gas condensates using extended analyses in the Peng-Robinson equation of state." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 56(5): 610-615.
  24. Hoffman, A., et al. (1953). "Equilibrium constants for a gas-condensate system." *Journal of Petroleum Technology* 5(01): 1-10.
  25. Whitson, C. H. and S. B. Torp (1983). "Evaluating Constant-Volume Depletion Data." *Journal of Petroleum Technology*, p. 615
  26. A. Danesh, "PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids", p. 102, Elsevier Science & Technology Books, May 1998.
  27. Pedersen, K. S., et al. (1989). "Properties of oils and natural gases, Contributions in Petroleum Geology and Engineering." Houston, Texas, Gulf Pub Co.
  28. T. Yang, W.D. Chen, T.M. Guo, "Phase Behaviour of a Near-Critical Reservoir Fluid Mixture", *Fluid Phase Equil.* 128, 192-133, (1-2), 1997.
  29. M. Bonyadi, F. Esmailzadeh, "Prediction of Gas Condensate Properties by Esmailzadeh-Roshanfekr Equation of State" *Fluid Phase Equil.* 260 (2), 326-334, 2007.
  30. H. Liu, et al., "Phase Behaviour and Compressibility Factor of two China Gas Condensate Samples at Pressures up to 95 MPa", *Fluid Phase Equil.* 337, 363-369, 2013.
  31. W. Yan, et al., "A Systematic Experimental Study on the Phase Behavior of Complex Phase Mixtures up to Near-Critical Region", *Fluid Phase Equil.* 190 (1-2), 159-178, 2001.
  32. K. Coats, G. Smart, "Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data", *SPE Reserv. Eng.* 1 (03), 277-299, 1986.
  33. C. W. Donohoe, R. D. Buchanan Jr., "Economic Evaluation of Cycling Gas Condensate Reservoirs with Nitrogen", *J. Petrol Technol.* 33 (02), 263-270, 1981.
  34. K. H. Coats, "Simulation of Gas Condensate Reservoir Performance", *J. Petrol Technol.* 37 (10), 1870-1886, 1985.
  35. S. M. J. Majidi, et al., "Evolving an Accurate Model based on Machine Learning approach for prediction of Dew-Points Pressure in Gas Condensate Reservoirs", *Chem. Eng.* 56 (5), 610-615, 1978.
  36. K. S. Pedersen, P. L. Christensen, and J. A. Shaikh, "Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids", Second Edition, CRC Press, 2012.
  37. K. Folsta, G. C. Margo, R. Esposito, "Gas Condensate Characterization from Chromatograph Areas and Retention Times", *Fluid Phase Equil.* 292 (1), 87-95, 2010.
  38. J.L Vogel, L. Yarborough, "The Effect of Nitrogen on the Phase Behavior and Physical Properties of Reservoir Fluids", SPE, 1980.

## Παράρτημα Α'

### Δεδομένα μειγμάτων

#### α. Συστάσεις μειγμάτων

Οι συστάσεις των 22 πετρελαϊκών ρευστών παρουσιάζονται στους επόμενους πίνακες. Η κατάταξη ανά πίνακες έγινε βάσει του τελικού υπολειμματικού τους κλάσματος  $C_{n+}$ :

C	Fluid 1	Fluid 2
N2	-	-
CO2	-	-
C1	0.132262	-
C2	0.508699	0.008565
C3	0.478177	0.402545
i-C4	0.559569	0.496758
n-C4	0.630786	1.293284
i-C5	1.098789	14.38886
n-C5	0.508699	1.6787
n-C6	1.922881	3.742816
C7+	94.16014	77.98847
C7	5.432903	7.708317
C8	8.688575	9.172898
C9	7.162478	6.269431
C10	6.918303	5.335869
C11	5.60586	4.710638
C12	5.086987	4.402306
C13	5.677078	3.794205
C14	5.168379	4.111103
C15	4.741072	3.263188
C16	3.86611	2.415273
C17	2.716451	2.852077
C18	2.53332	2.004162
C19	2.177231	2.278236
C20	2.268796	3.577516
C21	1.73975	1.46458
C22	1.444704	1.26759
C23	1.658358	1.336108
C24	1.526096	0.967822
C25	1.271747	0.959257
C26	1.475226	0.830785
C27	1.353139	0.942128
C28	1.251399	0.62523
C29	1.170007	0.753702
C30	1.108963	0.556712

C31	0.915658	0.513888
C32	0.936006	0.531017
C33	0.803744	0.462499
C34	0.681656	0.385416
C35	0.712178	0.393981
C36	0.600265	0.325462
C37	0.498525	0.282638
C38	0.529047	0.291203
C39	0.468003	0.299768
C40	0.376437	0.179861
C41-C45	1.617662	0.847915
C46-C50	1.078441	0.548147
C51-C55	0.752874	0.385416
C56-C60	0.569743	0.265509
C61-C65	0.417133	0.19699
C66-C70	0.335741	0.154166
C71-C75	0.274697	0.119907
C76-C80	0.254349	0.102778
C80+	0.295045	0.102778

**Πίνακας Α-1.**

C	Fluid 7	Fluid 19
N2	0.816	1.295
CO2	1.271	0.992
C1	42.706	55.232
C2	2.477	6.538
C3	2.323	4.429
i-C4	0.72	0.721
n-C4	0.966	2.173
i-C5	0.683	0.721
n-C5	0.623	1.128
n-C6	1.369	1.462
C7+	46.045	25.31
C7	3.708	2.538
C8	6.212	2.81
C9	4.492	1.901
C10	3.762	1.588
C11	2.904	1.306
C12	2.675	1.389
C13	3.01	1.229
C14	2.707	1.205
C15	3.263	1.069
C16	2.061	0.988
C17	1.699	0.849
C18	1.898	0.768

C19	1.231	0.694
C20	0.911	0.631
C21	0.782	0.574
C22	0.663	0.522
C23	0.566	0.475
C24	0.498	0.432
C25	0.427	0.393
C26	0.358	0.358
C27	0.322	0.326
C28	0.286	0.296
C29	0.286	0.27
C30	0.238	0.245
C31	0.199	0.223
C32	0.134	0.203
C33	0.1	0.185
C34	0.064	0.168
C35	0.046	0.153
C36+	0.543	1.522

**Πίνακας Α-2.**

C	Fluid 4	Fluid 5	Fluid 21	Fluid 22
N2	0.690207	0.64	0.49	0.57
CO2	0.120036	9.16	0.31	1.2
C1	47.07412	68.8	44.01	45.85
C2	5.691708	8.43	3.84	3.68
C3	4.391317	5.11	1.12	1.23
i-C4	0.950285	0.81	0.61	0.63
n-C4	2.420726	1.45	0.72	0.87
i-C5	1.110333	0.52	0.69	0.65
n-C5	1.460438	0.53	0.35	0.43
n-C6	2.260678	0.63	1.04	0.87
C7+	33.83015	3.916	46.84	44.02
C7	3.931179	0.83	2.87	3.28
C8	4.521356	0.95	4.08	3.55
C9	3.230969	0.52	3.51	3.44
C10	2.30069	0.26	3.26	2.53
C11	2.030609	0.2	2.51	2.48
C12	1.880564	0.17	2.24	2.13
C13	1.620486	0.16	2.18	2.45
C14	1.760528	0.15	2.07	2.2
C15	1.390417	0.11	2.03	2.06
C16	1.030309	0.086	1.67	1.66
C17	1.220366	0.078	1.38	1.69
C18	0.850255	0.068	1.36	1.45
C19	0.970291	0.05	1.19	1.27

C20	0.320096	0.046	1.02	1.21
C21	0.80024	0.035	0.89	0.9
C22	0.530159	0.025	0.78	0.95
C23	0.440132	0.034	0.72	0.77
C24	0.340102	0.023	0.64	0.75
C25	0.480144	0.017	0.56	0.66
C26	0.390117	0.018	0.53	0.57
C27	0.310093	0.014	0.48	0.66
C28	0.30009	0.012	0.46	0.62
C29	0.240072	0.013	0.45	0.6
C30+	2.940882	0.047	9.96	6.14

**Πίνακας Α-3.**

C	Fluid 8	Fluid 9	Fluid 11	Fluid 14
N2	0.08	-	0.32	0.08
CO2	2.44	-	2.4	2.44
C1	82.1	91.35	75.56	82.1
C2	5.78	4.03	7.83	5.78
C3	2.87	1.53	3.47	2.87
i-C4	0.56	0.39	0.67	0.56
n-C4	1.23	0.43	1.37	1.23
i-C5	0.52	0.15	0.59	0.52
n-C5	0.6	0.19	0.62	0.6
n-C6	0.72	0.39	0.97	0.72
C7+	3.12	3.12	3.12	1.54
C7	0.75	0.361	0.94	0.650
C8	0.75	0.285	0.84	0.550
C9	0.49	0.222	0.74	0.440
C10	0.31	0.158	0.6	0.350
C11	0.22	0.121	0.41	0.280
C12	0.15	0.097	0.34	0.226
C13	0.12	0.083	0.31	0.181
C14	0.09	0.069	0.26	0.135
C15	0.07	0.05	0.22	0.095
C16	0.05	0.034	0.19	0.070
C17	0.04	0.023	0.17	0.048
C18	0.03	0.015	0.15	0.031
C19	0.02	0.01	0.13	0.020
C20	0.02	0.006	0.11	0.012
C21	0.01	0.004	0.08	0.006
C22	-	0.002	0.07	0.003
C23	-	-	0.06	0.002
C24	-	-	0.06	0.001
C25+	-	-	0.51	-

**Πίνακας Α-4.**

C	Fluid 3	Fluid 6	Fluid 10	Fluid 12	Fluid 13	Fluid 15	Fluid 16	Fluid 17	Fluid 18	Fluid 20
N2	0.46	0.34	-	0.386	0.12	0.545	0.6	0.56	0.58	0.41
CO2	3.36	0.84	-	2.524	2.49	2.827	3.34	3.55	3.27	0.44
C1	62.36	49.23	90.74	78.585	76.43	55.538	74.16	45.34	53.89	40.48
C2	8.9	6.32	4.35	7.029	7.46	8.606	7.9	5.48	8.57	7.74
C3	5.31	4.46	1.69	3.36	3.12	5.76	4.15	3.7	6.05	8.2
i-C4	0.92	0.86	0.36	0.44	0.59	1.012	0.71	0.7	1.05	1.23
n-C4	2.08	2.18	0.54	1.114	1.21	2.441	1.44	1.65	2.44	4.22
i-C5	0.73	0.93	0.2	0.396	0.5	0.896	0.53	0.73	0.88	1.43
n-C5	0.85	1.33	0.21	0.502	0.59	1.244	0.66	0.87	1.17	2.21
n-C6	1.05	2.06	0.42	0.661	0.79	1.581	0.81	1.33	1.45	2.83
C7+	13.98	31.45	1.49	5.003	6.7	19.552	5.69	36.12	20.66	31.415
C7	1.85	3.33	0.419	1.277	0.950	2.551	1.200	2.730	2.38	4.13
C8	1.75	4.06	0.292	0.902	1.080	2.746	1.150	3.260	2.59	4.31
C9	1.4	2.76	0.245	0.588	0.780	1.698	0.630	2.140	1.75	3.13
C10	1.07	1.33	0.167	0.337	0.592	1.254	0.500	1.940	1.5	2.439
C11	8.40E-01	1.79	0.116	0.345	0.467	1.115	0.290	1.620	1.55	1.88
C12	7.60E-01	1.7	0.09	0.256	0.345	0.929	0.270	1.470	0.93	1.674
C13	7.50E-01	1.81	0.067	0.245	0.375	1.054	0.280	1.690	1.13	1.573
C14	6.40E-01	1.46	0.049	0.186	0.304	0.892	0.220	1.620	1.01	1.207
C15	5.80E-01	1.49	0.028	0.163	0.237	0.785	0.170	1.590	0.8	1.232
C16	5.00E-01	1.08	0.014	0.12	0.208	0.596	0.150	1.300	0.86	0.985
C17	4.20E-01	1.13	0.003	0.098	0.220	0.681	0.140	1.110	0.6	0.977
C18	4.20E-01	0.99	-	0.091	0.169	0.560	0.090	1.260	0.68	0.911
C19	3.70E-01	0.88	-	0.065	0.140	0.534	0.130	1.070	0.54	0.585
C20+	2.63E+00	7.64	-	0.33	0.833	4.157	0.470	13.320	4.34	6.382

**Πίνακας Α-5.**

Δεύτερον τα 28 πραγματικά συμπυκνώματα αερίου (RGC):

C	RGC1	RGC2	RGC3	RGC4	RGC5	RGC6	RGC7
CO2	3.91	0.60	0.44	0.44	0.75	0.55	0.53
N2	0.75	5.56	5.47	0.84	0.52	3.11	2.98
C1	70.20	85.19	85.48	95.79	96.00	75.57	72.89
C2	9.22	3.57	3.50	2.31	2.10	9.10	8.96
C3	2.76	1.54	1.46	0.21	0.20	2.78	2.81
i-C4	0.66	0.37	0.37	0.06	0.05	0.54	0.55
n-C4	0.98	0.57	0.58	0.07	0.06	0.60	0.62
i-C5	0.40	0.27	0.28	0.02	0.03	0.16	0.17
n-C5	0.42	0.23	0.23	0.02	0.02	0.47	0.62
nC6	0.82	0.00	0.00	0.03	0.04	0.46	0.62
C7+	9.87	2.10	2.14	0.21	0.23	6.67	9.25

**Πίνακας Α-6.**

C	RGC8	RGC9	RGC10	RGC11	RGC12	RGC13	RGC14
CO2	0.52	0.52	0.51	2.17	0.61	0.57	0.59
N2	2.96	2.93	2.89	0.34	0.46	0.37	0.42
C1	72.46	71.74	70.93	70.64	68.64	59.39	64.43
C2	8.93	8.88	8.85	10.76	13.90	13.78	13.82
C3	2.81	2.82	2.83	4.94	6.89	7.58	7.24
i-C4	0.56	0.56	0.56	0.00	0.66	0.79	0.73
n-C4	0.62	0.63	0.64	3.02	2.66	3.28	2.98
i-C5	0.17	0.17	0.18	0.00	0.62	0.84	0.74
n-C5	0.65	0.69	0.73	1.35	0.94	1.31	1.13
nC6	0.64	0.69	0.73	0.90	1.14	1.80	1.48
C7+	9.67	10.36	11.15	5.88	3.48	10.29	6.44

**Πίνακας Α-7.**

C	RGC15	RGC16	RGC17	RGC18	RGC19	RGC20	RGC21
CO2	2.44	2.26	2.01	0.28	1.15	0.95	0.77
N2	0.08	5.67	5.62	0.00	0.32	0.00	0.00
C1	82.10	45.74	46.79	86.86	80.61	74.06	89.80
C2	5.78	11.47	12.65	2.37	4.60	7.72	3.81
C3	2.87	7.59	5.87	1.50	2.38	4.85	1.51
i-C4	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n-C4	1.23	6.38	6.04	1.33	1.90	3.10	0.80
i-C5	0.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
n-C5	0.60	4.31	3.92	0.86	1.16	1.75	0.40
nC6	0.72	5.92	4.78	1.00	0.88	1.51	0.45
C7+	3.10	10.66	12.32	5.80	7.00	6.06	2.46

**Πίνακας Α-8.**

C	RGC22	RGC23	RGC24	RGC25	RGC26	RGC27	RGC28
CO2	5.82	0.10	3.34	0.22	4.14	1.69	2.12
N2	0.00	0.00	0.60	7.81	0.24	0.81	0.23
C1	56.85	94.51	74.16	71.05	91.25	84.63	73.15
C2	11.09	1.68	7.90	10.57	2.71	5.90	9.39
C3	8.58	0.92	4.15	4.82	0.61	2.88	4.86
i-C4	0.00	0.00	0.71	0.66	0.14	0.57	1.02
n-C4	4.81	0.61	1.44	1.61	0.23	0.82	1.78
i-C5	0.00	0.00	0.53	0.38	0.06	0.27	0.60
n-C5	2.21	0.31	0.66	0.59	0.07	0.24	0.49
nC6	1.52	0.32	0.81	0.55	0.07	0.25	0.93
C7+	9.12	1.55	5.69	1.74	0.48	1.95	5.43

**Πίνακας Α-9.**



## b. Σφάλματα μετρήσεων

Μετά τις συστάσεις ακολουθούν οι συγκεντρωτικοί πίνακες των σφαλμάτων, ανά στάδιο και ρευστό. Για την πρώτη φάση της ανάλυσης σύστασης τα συνολικά σφάλματα έσπασαν σε ένα μέρος για το συνολικό  $C_{7+}$ , ένα για την περιοχή  $C_7 - C_{13}$ , καθώς κι ένα για το βαρύτερο μέρος  $C_{14+}$

Fluids	$C_{7+}$									
	Pedersen		ModKatz		Ahmed '85		Ahmed '84		Ahmed '84 Mod	
	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%
1	-173.4	16.0	-172.8	16.0	116.1	16.1	-1622.9	108.7	-10.3	13.3
2	-220.6	13.7	-220.2	13.7	115.9	13.3	-970.7	61.8	-26.9	10.6
3	-39.4	8.2	-39.4	8.2	66.2	14.3	-195.7	28.9	19.1	8.0
4	-206.6	16.3	-206.3	16.3	2.3	10.8	-910.4	58.3	-0.9	11.5
5	-160.2	22.2	-160.2	22.2	-26.3	16.8	-394.4	80.1	-31.2	17.8
6	33.0	10.2	32.9	10.2	-26.3	16.8	-394.4	80.1	58.8	9.7
7	-447.9	25.7	-447.7	25.7	-198.7	38.3	472.1	52.6	-366.6	31.4
8	-79.2	26.2	-79.2	26.2	-316.5	50.2	0.4	21.9	-331.4	51.1
9	476.3	45.0	476.3	45.0	-43.4	73.8	-676.8	46.1	-2539.9	176.0
10	-1963.3	188.2	-1963.3	188.2	-2496.5	264.2	-1647.5	154.8	-2413.1	242.7
11	-141.6	13.6	-141.6	13.6	31.8	7.4	-279.7	24.7	29.9	7.3
12	32.7	12.4	32.7	12.4	130.0	15.2	-114.3	34.5	128.8	13.7
13	-21.4	7.6	-21.4	7.6	61.4	8.5	-116.6	17.9	58.8	9.8
14	-2992.7	180.2	-2992.7	180.2	-6083.7	363.6	-1250.6	77.5	-6122.0	365.0
15	-57.4	12.0	-57.4	12.0	19.4	17.9	-197.0	32.3	-16.9	13.9
16	-69.1	20.3	-69.1	20.3	49.8	16.6	52.7	18.1	46.0	17.8
17	-67.7	11.0	-68.0	11.0	-102.5	21.2	24.8	20.0	-93.6	15.8
18	-1.3	7.0	-1.3	7.0	78.5	16.7	-160.7	31.1	42.3	10.4
19	-37.6	4.5	-462.2	25.2	393.7	21.2	-584.7	42.6	209.9	13.1
20	-109.0	17.0	-109.0	17.0	-0.3	7.8	-269.7	39.8	-50.7	9.5
21	-407.4	22.5	-406.7	22.4	-65.4	11.4	-2081.0	127.9	-211.3	12.9
22	-64.1	9.1	-63.6	9.1	186.2	18.7	-1475.2	91.5	81.4	11.1
Average	-6718.0	28.5	-7140.2	30.1	-8108.4	43.4	-12792.2	59.4	-11539.8	44.4

Πίνακας A-1

Fluids	$C_7 - C_{13}$									
	Pedersen		ModKatz		Ahmed '85		Ahmed '84		Ahmed '84 Mod	
	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%
1	17.0	14.8	16.7	14.7	-96.5	19.5	256.9	36.7	-52.2	15.6
2	-0.6	8.0	-0.7	8.1	-80.3	13.4	108.6	21.7	-46.5	12.1
3	-10.0	11.4	-10.1	11.4	-58.0	11.0	58.1	21.6	-37.2	8.0
4	2.0	13.6	1.9	13.6	-32.8	8.7	96.9	21.7	-33.8	11.2
5	-154.2	32.7	-154.2	32.7	-107.9	21.9	-306.2	68.9	-110.1	24.4
6	54.5	14.4	54.4	14.4	-107.9	21.9	-107.9	21.9	-306.2	68.9
7	-70.5	18.4	-70.5	18.4	-116.5	24.5	5.0	15.1	-103.4	22.3
8	-17.3	9.0	-17.3	9.0	36.5	12.8	-32.0	10.9	33.9	14.8
9	33.6	24.4	33.6	24.4	72.8	36.0	-15.4	10.8	49.9	10.9
10	41.0	6.2	41.0	6.2	110.3	27.6	19.0	4.1	84.2	16.5
11	-19.8	11.7	-19.8	11.7	-28.5	7.9	-13.1	17.0	-27.5	7.6
12	-37.6	13.2	-37.6	13.2	-11.4	9.4	-97.5	32.7	-9.2	6.7
13	7.6	8.4	7.6	8.4	-7.6	6.9	24.4	13.6	-8.6	10.0
14	37.9	12.2	37.9	12.2	64.4	23.5	21.3	6.7	65.2	22.5
15	-48.6	18.0	-48.6	18.0	-96.9	16.6	46.0	25.3	-77.8	17.1
16	-109.1	23.7	-109.1	23.7	-76.1	15.3	-1.6	18.2	-77.2	17.9
17	-73.3	16.0	-73.7	16.0	-199.3	28.5	135.9	21.3	-146.9	22.6
18	14.4	7.2	14.4	7.2	-51.4	14.6	112.5	21.7	-22.8	10.7
19	-22.5	11.3	119.8	17.5	-109.2	15.6	94.3	17.9	-72.7	13.6
20	28.5	14.4	28.4	14.4	-26.5	6.2	114.2	24.8	-3.7	9.2
21	-45.0	13.2	-45.3	13.2	-160.3	22.9	207.3	29.6	-114.0	16.3
22	1.0	9.0	0.7	9.0	-118.6	20.7	235.8	33.7	-66.8	13.3
Average	-371.1	14.3	-230.5	14.6	-1201.7	17.7	962.5	22.6	-1083.3	16.8

**Πίνακας Α-11.**

Fluids	$C_{14+}$									
	Pedersen		ModKatz		Ahmed '85		Ahmed '84		Ahmed '84 Mod	
	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%
1	-190.4	16.5	-189.5	16.5	212.6	14.7	-1879.7	138.4	41.9	12.3
2	-220.0	15.9	-219.5	15.8	196.2	13.2	-1079.3	76.8	19.5	10.0
3	-29.4	5.1	-29.4	5.1	124.1	17.7	-253.8	36.3	56.2	8.0
4	-208.5	17.5	-208.2	17.5	35.1	11.7	-1007.3	74.3	32.9	11.7
5	-5.9	11.7	-5.9	11.7	81.6	11.7	-88.3	91.4	78.9	11.3
6	-21.6	6.6	-21.4	6.6	81.6	11.7	81.6	11.7	-88.3	91.4
7	-377.4	27.9	-377.2	27.9	-82.2	42.5	467.1	64.0	-263.1	34.2
8	-61.9	41.1	-61.9	41.1	-353.0	82.9	32.5	31.5	-365.2	83.0
9	442.7	61.0	442.7	61.0	-116.2	103.3	-661.4	73.5	-2589.8	304.3
10	-2004.4	506.6	-2004.4	506.6	-2606.8	678.4	-1666.5	418.6	-2497.3	638.5
11	-121.8	14.8	-121.8	14.8	60.3	7.0	-266.6	29.2	57.4	7.0
12	70.2	11.7	70.2	11.7	141.3	20.2	-16.7	36.1	138.0	19.7
13	-29.0	6.9	-29.0	6.9	69.0	9.9	-141.1	21.7	67.4	9.6
14	-3030.6	287.1	-3030.6	287.1	-6148.1	579.9	-1271.8	122.5	-6187.2	582.9
15	-8.8	5.0	-8.7	5.0	116.4	19.4	-243.0	40.5	60.9	10.1
16	40.1	16.8	40.1	16.8	125.9	18.0	54.3	18.0	123.1	17.6
17	5.6	6.0	5.7	6.0	96.8	13.8	-111.1	18.6	53.3	9.0
18	-15.7	6.8	-15.7	6.8	129.9	18.6	-273.2	39.0	65.1	10.1
19	-15.1	2.5	-582.0	27.5	502.9	23.0	-679.0	50.1	282.6	13.0
20	-137.5	19.6	-137.4	19.6	26.2	9.3	-383.9	54.8	-47.0	9.8
21	-362.4	26.3	-361.5	26.2	94.8	6.6	-2288.3	168.4	-97.3	11.5
22	-65.2	9.1	-64.3	9.1	304.8	17.9	-1711.0	115.3	148.2	10.2
Average	-6346.9	37.2	-6909.6	39.6	-6906.7	59.2	-13386.6	78.7	-10909.8	65.2

**Πίνακας Α-12.**

Ακολουθεί η δεύτερη φάση των μετρήσεων, με την σύγκριση των διαγραμμάτων φάσεων:

Gas Condensates	80 splits							
	Pedersen-Retzekas		Pedersen-Twu		AhmedMod-Retzekas		AhmedMod-Twu	
	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%
RGC1	41.4%	5.2%	127.0%	15.9%	-11.8%	2.2%	126.1%	15.8%
RGC2	-66.9%	13.4%	10.9%	4.9%	-392.1%	78.4%	-118.5%	23.7%
RGC3	-223.7%	37.3%	-75.5%	12.6%	-502.1%	83.7%	-179.6%	29.9%
RGC4	-453.1%	113.3%	-123.0%	30.8%	-821.6%	205.4%	-357.8%	89.5%
RGC5	-55.4%	16.8%	-55.4%	16.8%	-624.9%	156.2%	-228.5%	57.1%
RGC6	-2.7%	3.6%	58.5%	14.6%	-29.1%	7.3%	61.4%	15.4%
RGC7	-17.5%	3.9%	63.8%	9.1%	-56.9%	8.1%	73626.9%	10.4%
RGC8	-24.1%	4.4%	43.4%	7.2%	-57.0%	9.5%	51.5%	8.6%
RGC9	-19.6%	4.1%	50.8%	7.3%	-53.4%	7.6%	62.0%	8.9%
RGC10	-21.4%	3.9%	43.2%	6.2%	-51.1%	7.3%	55.3%	7.9%
RGC11	-10.5%	10.5%	2.7%	2.7%	-21.4%	21.4%	6.0%	6.0%
RGC12	-28.2%	28.2%	-11.1%	11.1%	-65.9%	65.9%	-22.5%	22.5%
RGC13	1.0%	1.0%	6.8%	6.8%	-6.8%	6.8%	8.3%	8.3%
RGC14	-14.8%	14.8%	-3.7%	3.7%	-34.4%	34.4%	-5.9%	5.9%
RGC15	-13.7%	13.7%	-2.9%	2.9%	-62.2%	62.2%	-17.1%	17.1%
RGC16	-12.2%	12.2%	-8.4%	8.4%	-20.1%	20.1%	-4.9%	4.9%
RGC17	-14.6%	14.6%	-11.2%	11.2%	-18.8%	18.8%	-6.8%	6.8%
RGC18	-19.3%	19.3%	-2.4%	2.4%	-3.2%	3.2%	18.3%	18.3%
RGC19	-20.3%	20.3%	-2.9%	2.9%	-20.3%	20.3%	4.0%	4.0%
RGC20	-14.7%	14.7%	-9.5%	9.5%	-50.2%	50.2%	-15.3%	15.3%
RGC21	-32.8%	32.8%	-5.8%	5.8%	-58.0%	58.0%	-13.6%	13.6%
RGC22	-3.5%	3.5%	4.0%	4.0%	-5.3%	5.3%	14.4%	14.4%
RGC23	-47.8%	47.8%	-27.4%	27.4%	-165.6%	165.6%	-80.3%	80.3%
RGC24	1.1%	1.1%	15.3%	15.3%	-9.8%	9.8%	16.6%	16.6%
RGC25	-12.3%	12.3%	3.6%	3.6%	-77.1%	77.1%	-23.0%	23.0%
RGC26	-92.5%	92.5%	-33.3%	33.3%	-149.5%	149.5%	-65.7%	65.7%
RGC27	-31.2%	31.2%	-1.9%	1.9%	-53.9%	53.9%	-8.9%	8.9%
RGC28	-10.3%	10.3%	3.4%	3.4%	-26.7%	26.7%	2.1%	2.1%
<b>Average</b>	<b>-1219.8%</b>	<b>17.7%</b>	<b>59.1%</b>	<b>10.9%</b>	<b>-3449.2%</b>	<b>45.0%</b>	<b>72904.4%</b>	<b>21.5%</b>

**Πίνακας Α-13.**

Gas Condensates	40 lumps							
	Pedersen-Retzekas		Pedersen-Twu		AhmedMod-Retzekas		AhmedMod-Twu	
	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%
RGC1	38.4%	4.8%	127.0%	15.9%	-17.6%	2.2%	115.7%	14.5%
RGC2	-49.9%	10.0%	11.0%	5.0%	-370.5%	74.1%	-274.2%	54.8%
RGC3	-196.4%	32.7%	-74.8%	12.5%	-502.8%	83.8%	-374.4%	62.4%
RGC4	-374.2%	93.6%	-106.6%	26.7%	-830.6%	207.6%	-1711.6%	427.9%
RGC5	-285.7%	71.4%	-44.0%	14.9%	-630.3%	157.6%	-686.1%	171.5%
RGC6	8.6%	3.0%	58.6%	14.6%	-30.4%	7.6%	45.0%	11.3%
RGC7	-20.4%	4.2%	63.8%	9.1%	-61.9%	8.8%	49.0%	7.0%
RGC8	-14.2%	3.4%	55.6%	7.9%	-23.6%	4.4%	42.8%	6.1%
RGC9	-126.3%	18.0%	50.8%	7.3%	-62.1%	8.9%	40.1%	5.7%
RGC10	-23.2%	4.0%	43.2%	6.2%	-63.1%	9.0%	34.5%	4.9%
RGC11	-8.5%	8.5%	2.7%	2.7%	-22.0%	22.0%	-20.2%	20.2%
RGC12	-27.7%	27.7%	-11.1%	11.1%	-67.1%	67.1%	-27.9%	27.9%
RGC13	0.8%	0.8%	6.8%	6.8%	-6.6%	6.6%	4.5%	4.5%
RGC14	-15.2%	15.2%	-3.7%	3.7%	-34.9%	34.9%	-11.4%	11.4%
RGC15	-11.5%	11.5%	-2.9%	2.9%	-60.0%	60.0%	-39.6%	39.6%
RGC16	-12.2%	12.2%	-8.3%	8.3%	-20.0%	20.0%	-20.1%	20.1%
RGC17	-14.6%	14.6%	-11.2%	11.2%	-18.6%	18.6%	-20.3%	20.3%
RGC18	-17.4%	17.4%	-2.3%	2.3%	-3.1%	3.1%	-19.8%	19.8%
RGC19	-21.5%	21.5%	-2.9%	2.9%	20.5%	20.5%	-9.9%	9.9%
RGC20	-14.6%	14.6%	-9.5%	9.5%	-47.4%	47.4%	-37.9%	37.9%
RGC21	-31.2%	31.2%	-5.7%	5.7%	-59.0%	59.0%	-32.0%	32.0%
RGC22	-2.7%	2.7%	4.0%	4.0%	-3.9%	3.9%	-16.3%	16.3%
RGC23	-84.2%	84.2%	-27.4%	27.4%	-156.4%	156.4%	-113.0%	113.0%
RGC24	3.4%	3.4%	15.3%	15.3%	-10.2%	10.2%	-6.3%	6.3%
RGC25	-8.9%	8.9%	3.6%	3.6%	-73.9%	73.9%	-36.0%	36.0%
RGC26	-71.9%	71.9%	-32.4%	32.4%	-148.4%	148.4%	-72.7%	72.7%
RGC27	-27.5%	27.5%	-1.7%	1.7%	-55.0%	55.0%	-32.8%	32.8%
RGC28	-10.1%	10.1%	3.4%	3.4%	-27.2%	27.2%	-10.5%	10.5%
<b>Average</b>	<b>-1418.9%</b>	<b>20.1%</b>	<b>101.4%</b>	<b>10.6%</b>	<b>-3386.1%</b>	<b>44.6%</b>	<b>-3241.6%</b>	<b>50.7%</b>

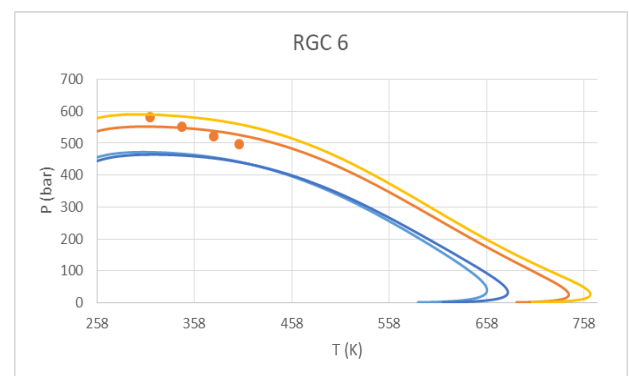
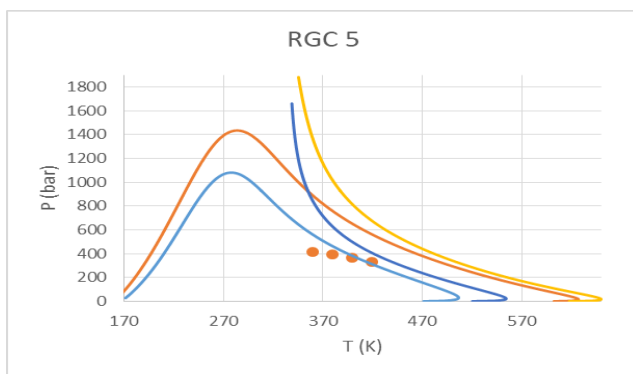
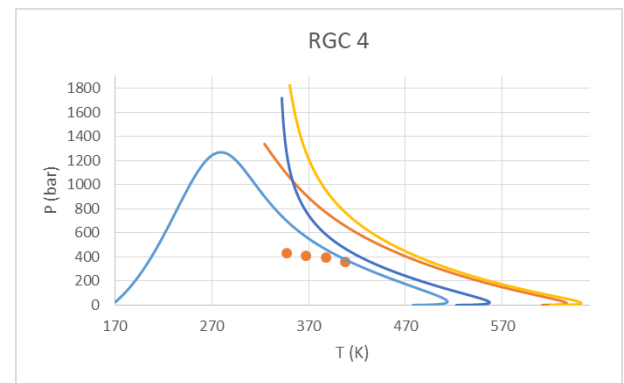
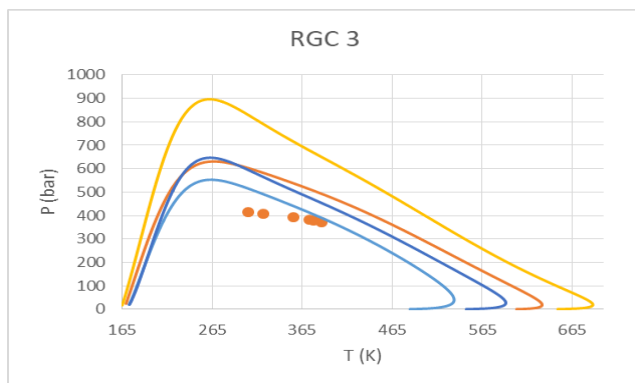
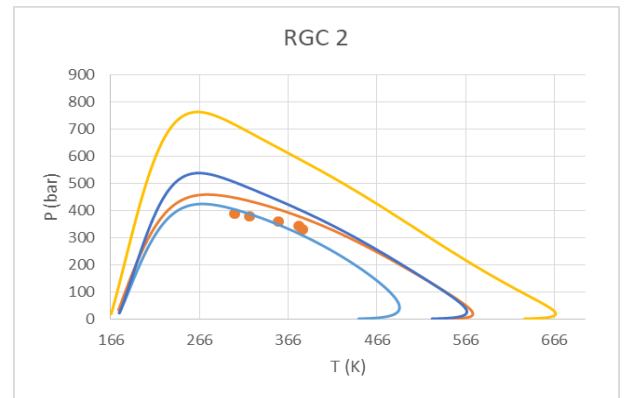
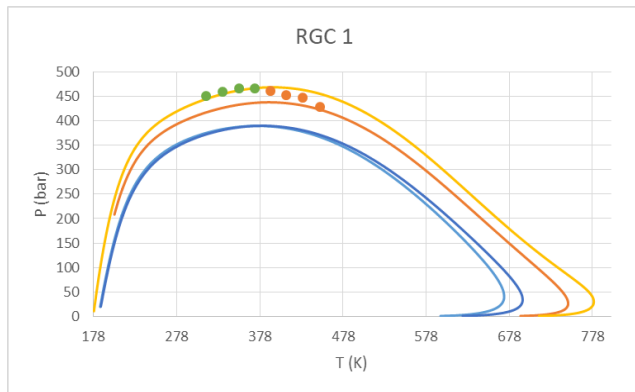
**Πίνακας Α-14.**

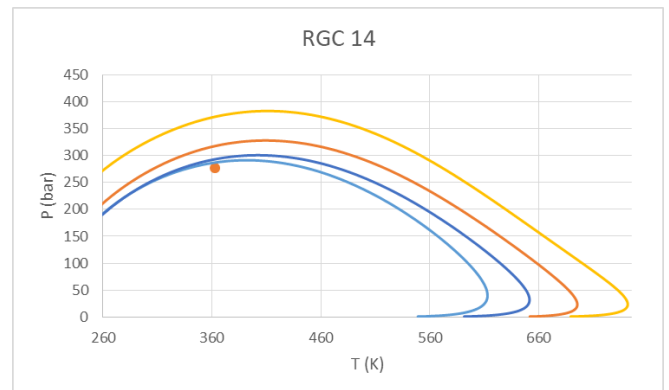
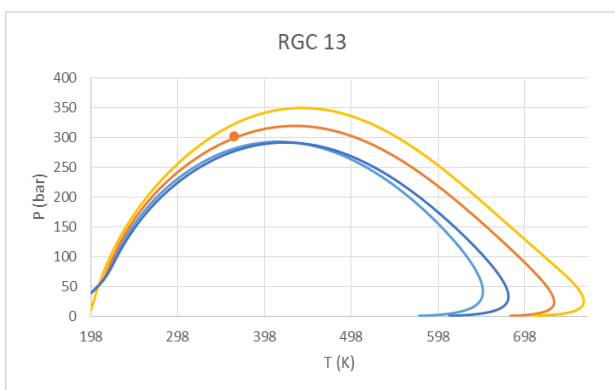
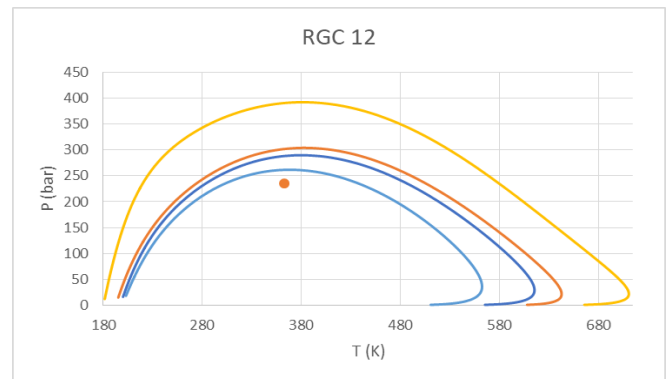
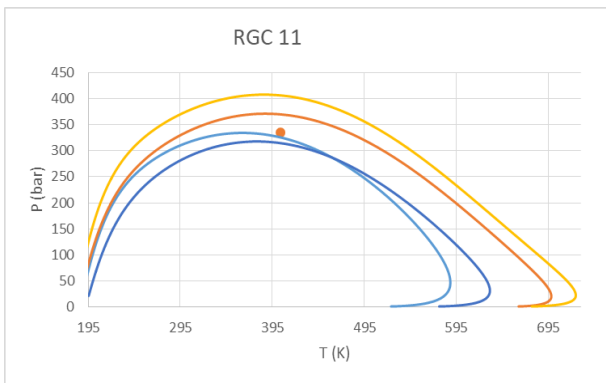
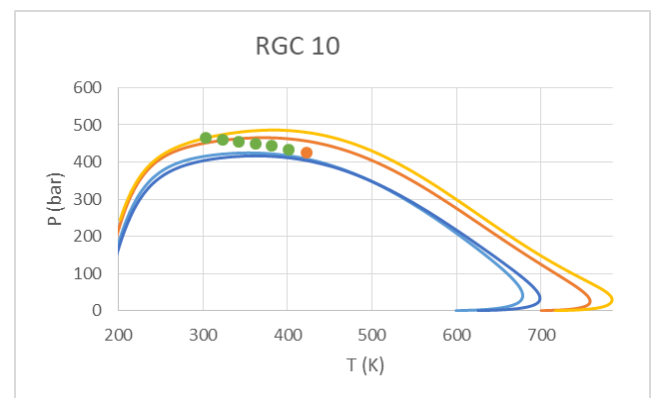
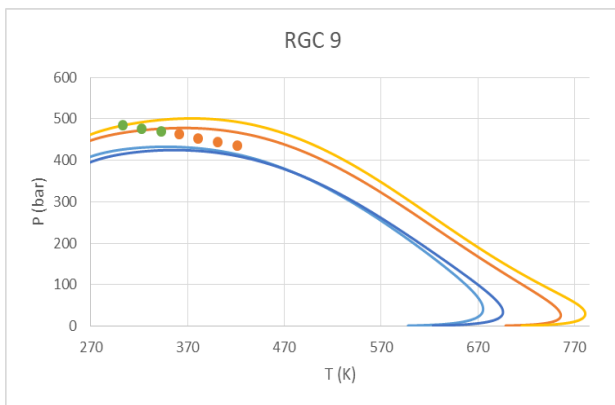
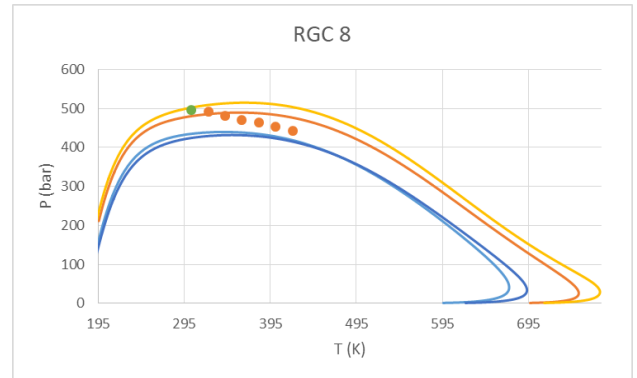
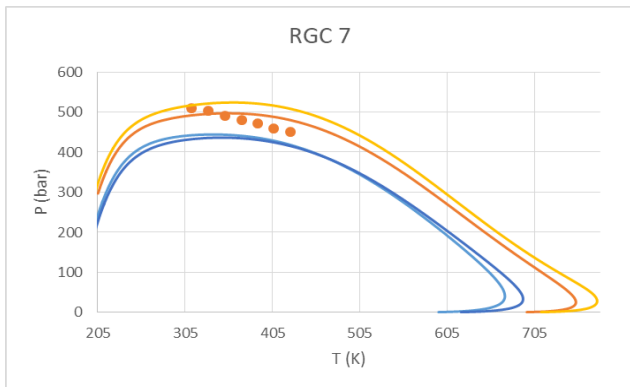
Gas Condensates	12 lumps							
	Pedersen-Retzekas		Pedersen-Twu		AhmedMod-Retzekas		AhmedMod-Twu	
	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%	Bias%	AD%
RGC1	50.8%	6.3%	130.5%	16.3%	-113.7%	6.3%	120.1%	16.3%
RGC2	17.1%	5.1%	34.6%	7.1%	-78.1%	15.6%	-15.6%	3.8%
RGC3	-230.7%	38.4%	-86.8%	14.5%	-230.7%	38.4%	-86.8%	14.5%
RGC4	-21.1%	10.1%	34.0%	12.7%	-306.6%	76.6%	-56.4%	16.4%
RGC5	24.7%	9.9%	75.4%	18.9%	-213.1%	53.3%	-14.2%	11.2%
RGC6	8.6%	3.0%	61.1%	15.3%	-89.4%	22.4%	57.4%	14.3%
RGC7	-8.5%	2.9%	66.9%	9.6%	-152.4%	21.8%	66.3%	9.5%
RGC8	-14.2%	3.4%	58.4%	8.3%	-153.9%	22.0%	62.0%	8.9%
RGC9	-14.7%	3.4%	53.4%	7.6%	-144.8%	20.7%	55.9%	8.0%
RGC10	-18.2%	3.3%	45.5%	6.5%	-137.5%	19.6%	49.5%	7.1%
RGC11	1.3%	1.3%	5.5%	5.5%	-8.4%	8.4%	8.8%	8.8%
RGC12	-13.3%	13.3%	-9.0%	9.0%	-43.1%	43.1%	-16.8%	16.8%
RGC13	2.2%	2.2%	7.2%	7.2%	-17.0%	17.0%	7.9%	7.9%
RGC14	-8.5%	8.5%	-2.8%	2.8%	-35.2%	35.2%	-5.2%	5.2%
RGC15	-3.0%	3.0%	-0.2%	0.2%	-17.2%	17.2%	-6.4%	6.4%
RGC16	-10.8%	10.8%	-7.7%	7.7%	-11.3%	11.3%	-4.3%	4.3%
RGC17	-13.5%	13.5%	-10.7%	10.7%	-12.6%	12.6%	-6.3%	6.3%
RGC18	-6.9%	6.9%	0.2%	0.2%	-11.0%	11.0%	18.1%	18.1%
RGC19	-15.1%	15.1%	-1.8%	1.8%	-35.2%	35.2%	2.9%	2.9%
RGC20	-12.0%	12.0%	-8.3%	8.3%	-16.7%	16.7%	-10.3%	10.3%
RGC21	-8.3%	8.3%	-0.5%	0.5%	-40.1%	40.1%	-6.9%	6.9%
RGC22	2.4%	2.4%	5.8%	5.8%	1.9%	1.9%	15.2%	15.2%
RGC23	-24.2%	24.2%	-20.9%	20.9%	-57.6%	57.6%	-41.1%	41.1%
RGC24	13.7%	13.7%	18.3%	18.3%	3.9%	3.9%	19.6%	19.6%
RGC25	5.4%	5.4%	7.2%	7.2%	-17.1%	17.1%	-4.8%	4.8%
RGC26	-17.5%	17.5%	-10.8%	10.8%	-52.2%	52.2%	-22.1%	22.1%
RGC27	-1.7%	1.7%	5.0%	5.0%	-28.9%	28.9%	-0.2%	0.2%
RGC28	-0.1%	0.1%	5.3%	5.3%	-21.4%	21.4%	3.9%	3.9%
<b>Average</b>	<b>-316.3%</b>	<b>8.4%</b>	<b>455.0%</b>	<b>10.3%</b>	<b>-2039.2%</b>	<b>25.9%</b>	<b>189.9%</b>	<b>10.9%</b>

**Πίνακας Α-15.**

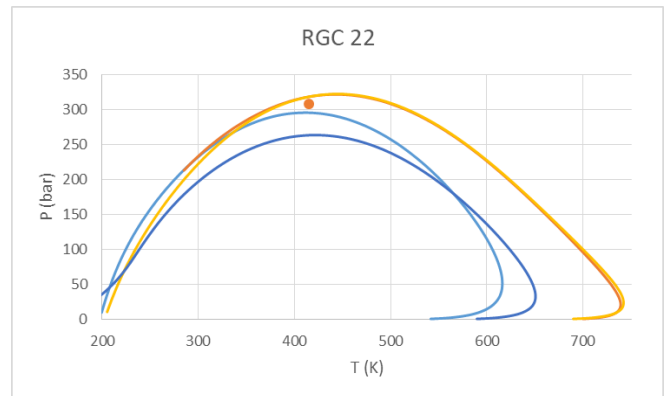
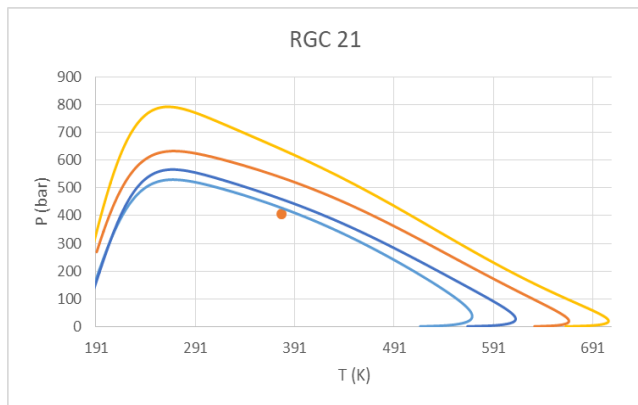
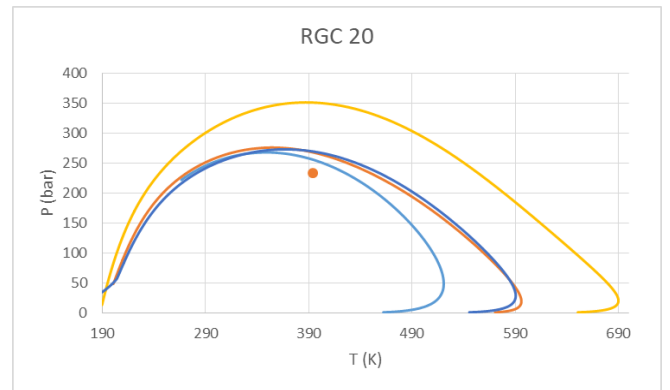
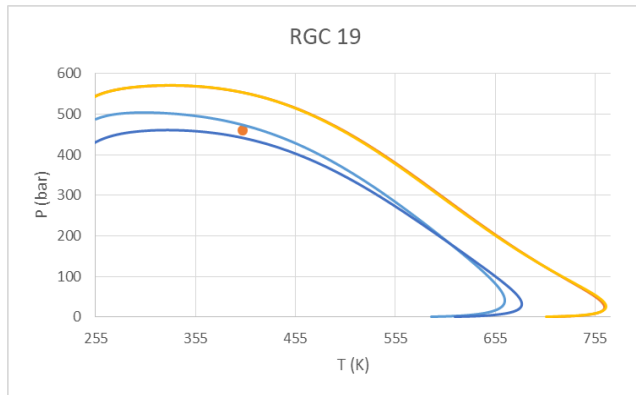
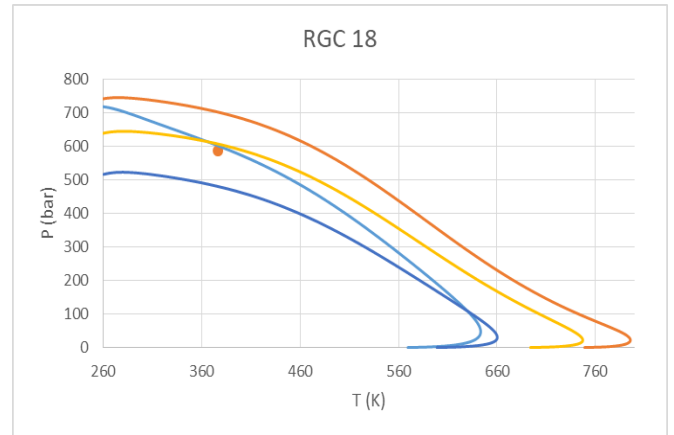
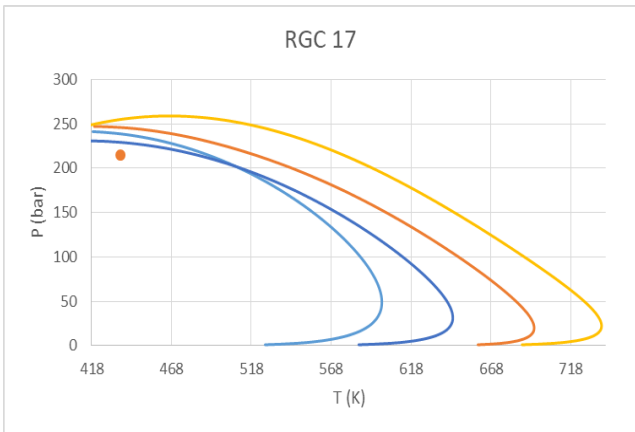
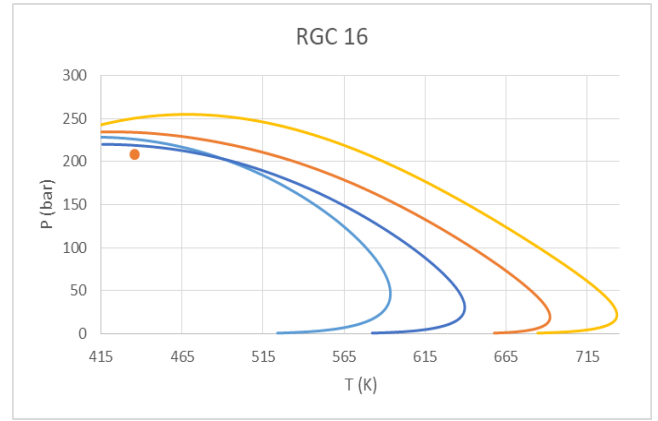
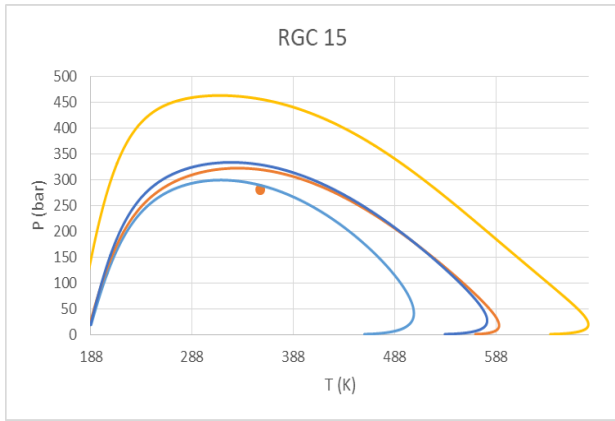
### c. Διαγράμματα φάσεων

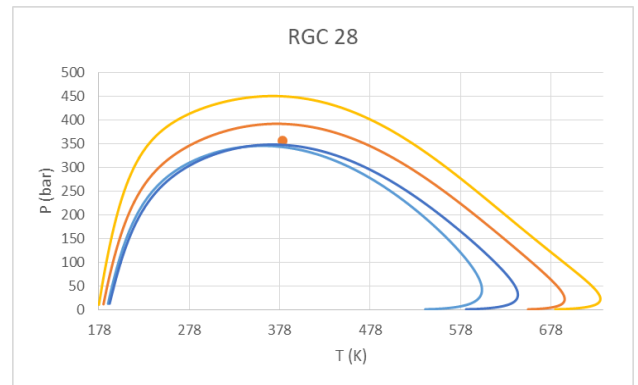
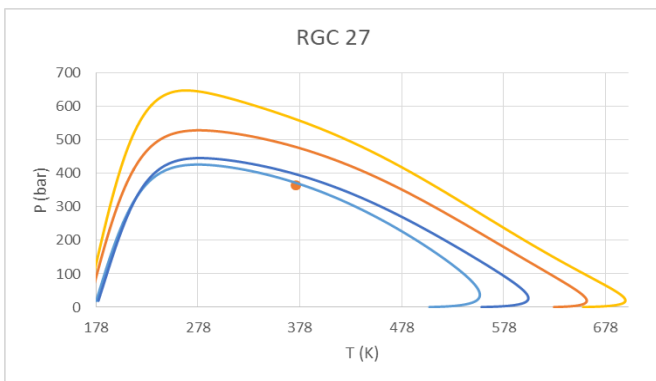
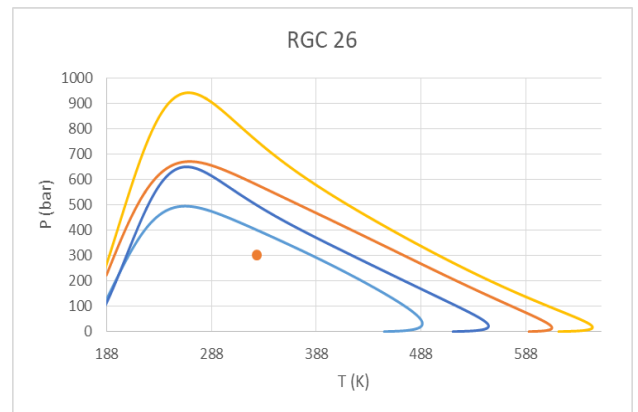
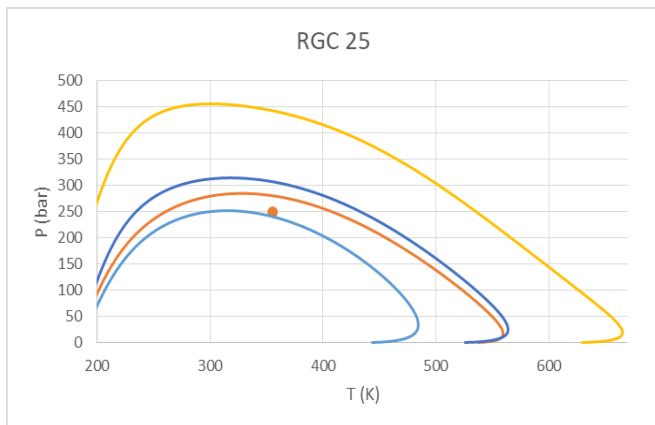
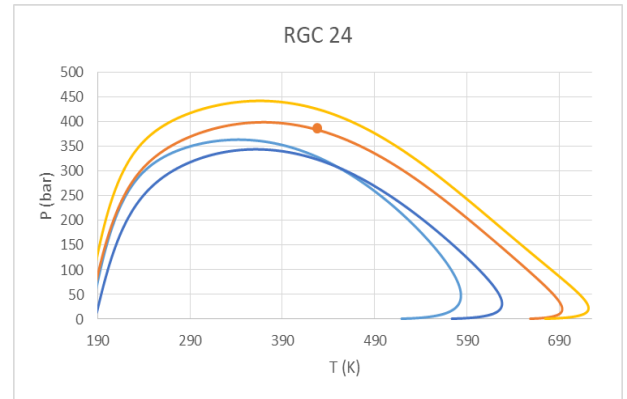
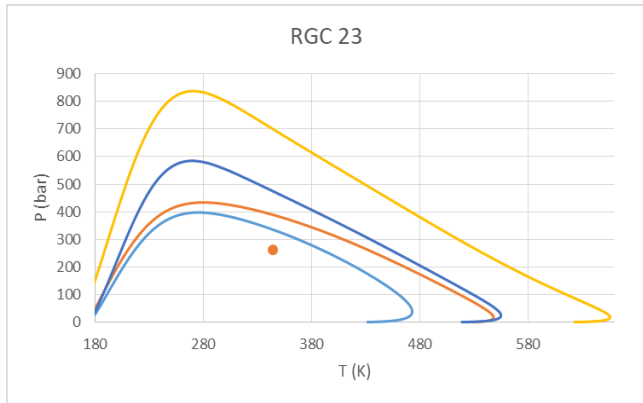
Πρώτα παρουσιάζονται όλα τα διαγράμματα για 80 υποσυστατικά. Με πορτοκαλί η *Pedersen-Retzekas*, ανοικτό γαλάζιο η *Pedersen-Twu*, κίτρινο η *AhmedMod-Retzekas* και βαθύ κυανό η *AhmedMod-Twu*. Με πορτοκαλί χρώμα πάλι τα πειραματικά σημεία δρόσου και με πράσινο τα σημεία φυσαλίδας.







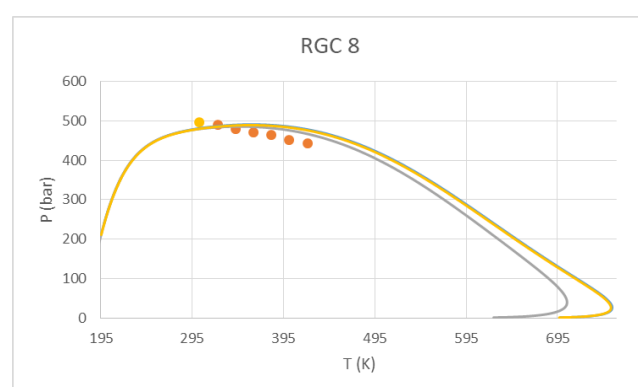
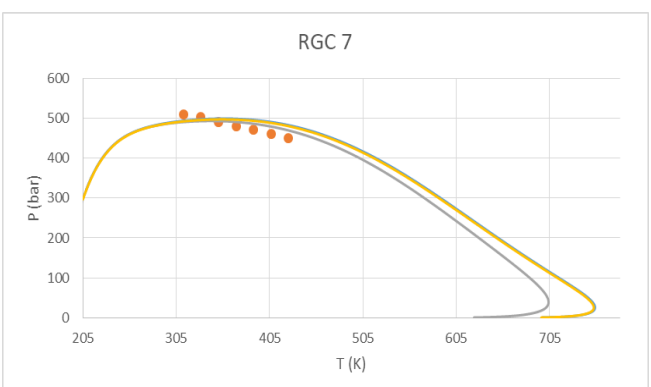
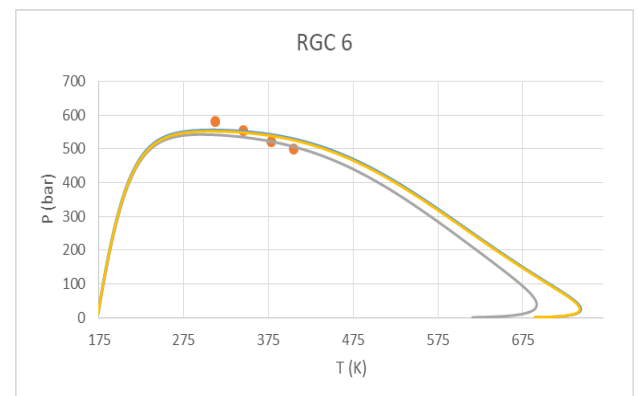
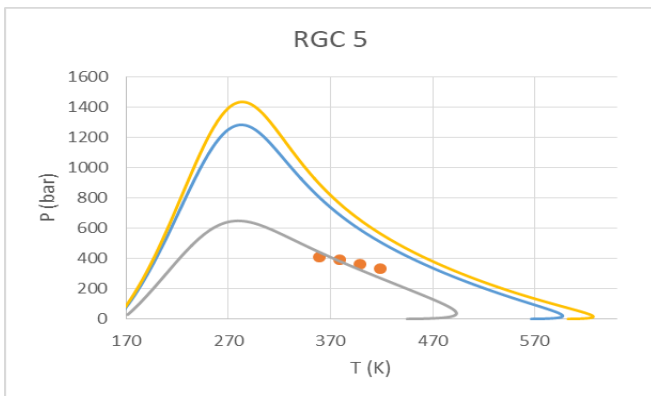
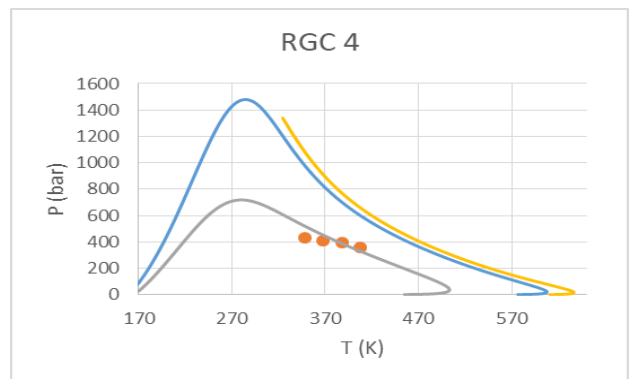
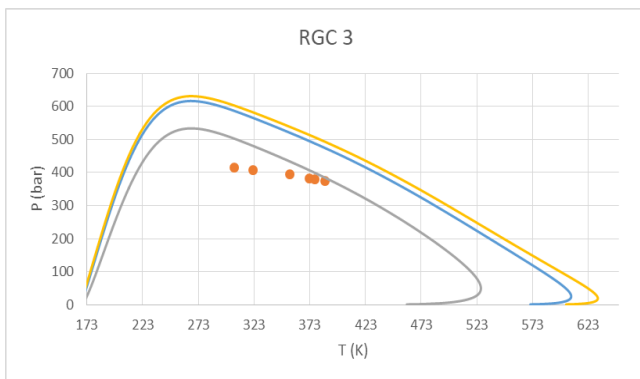
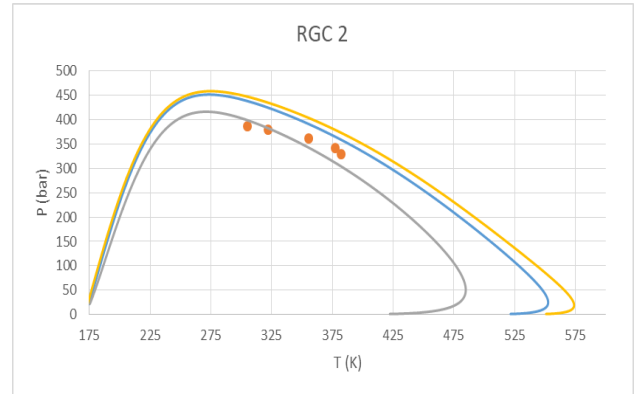
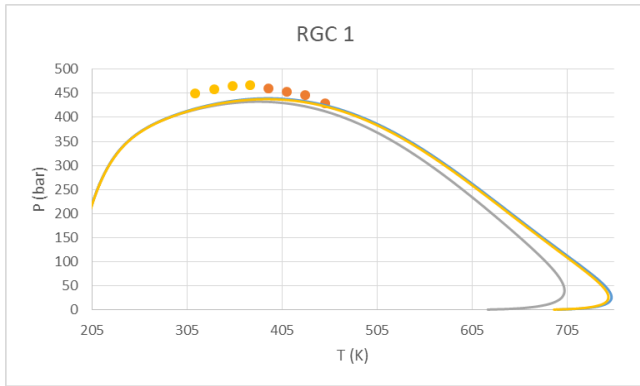


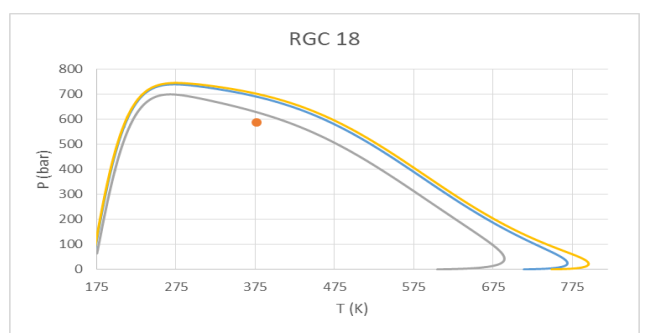
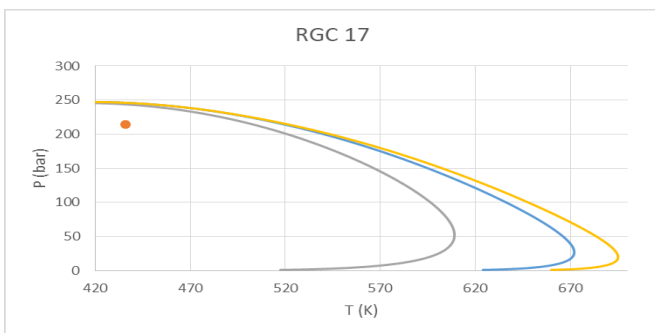
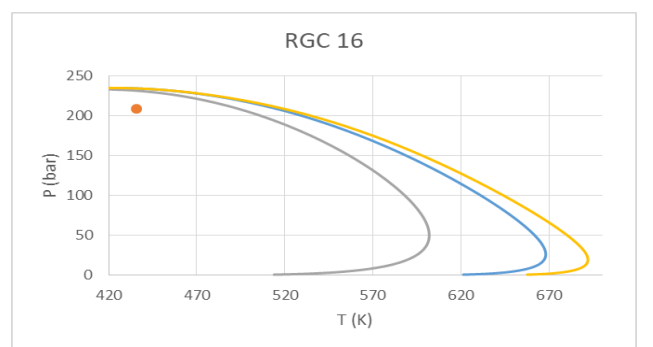
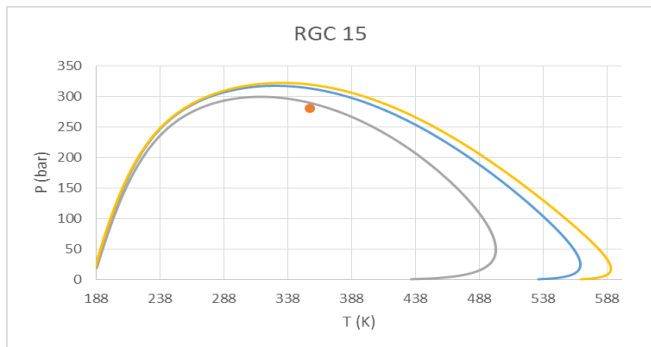
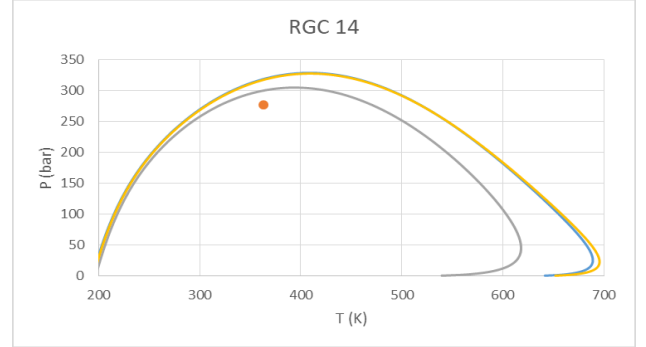
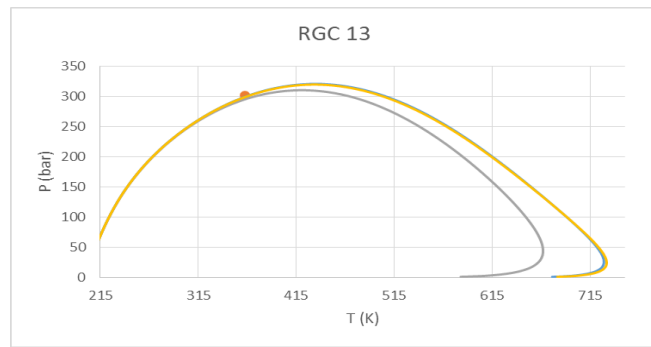
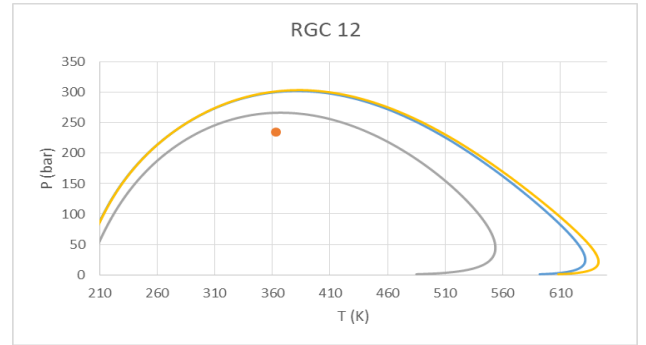
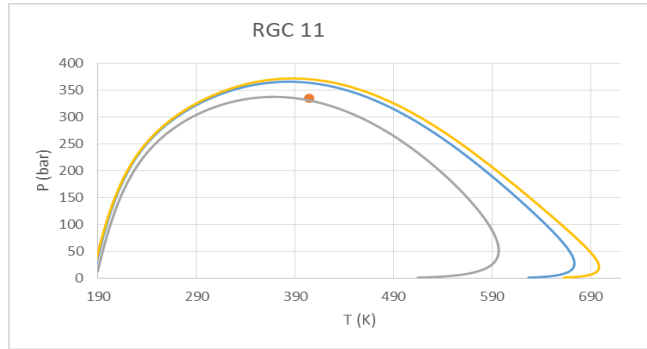
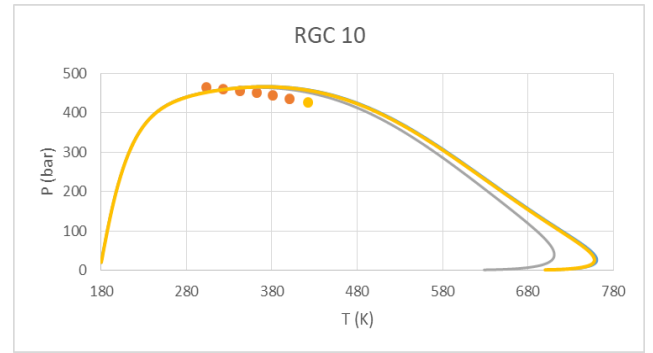
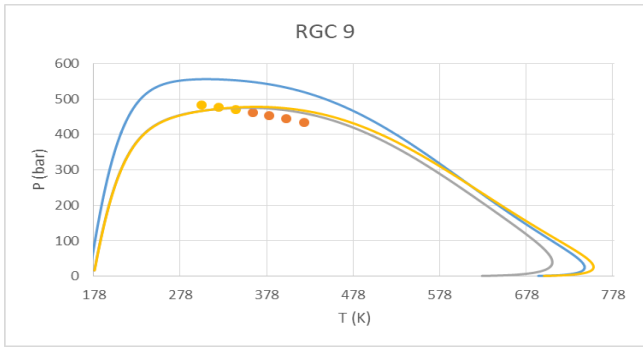


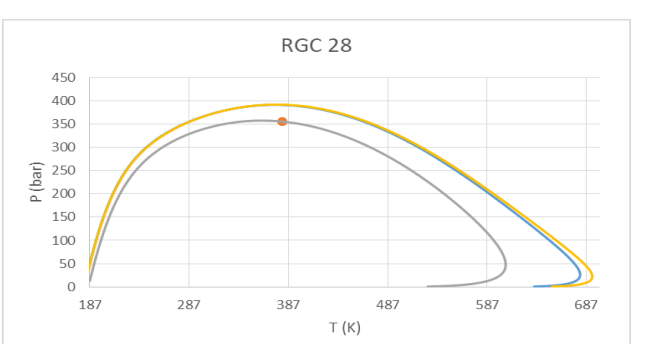
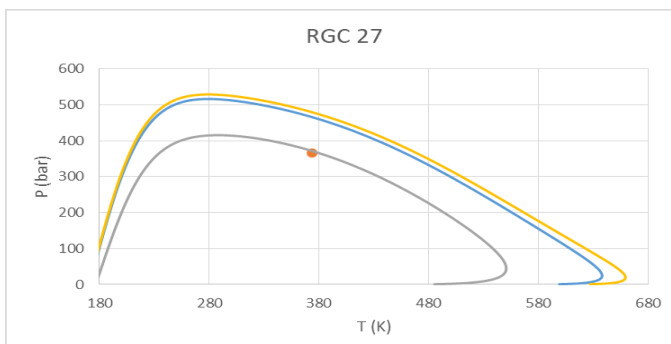
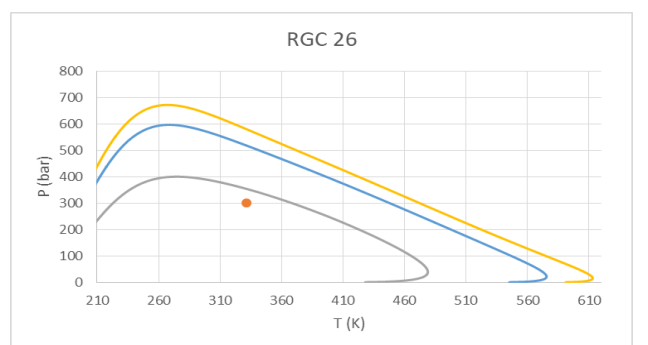
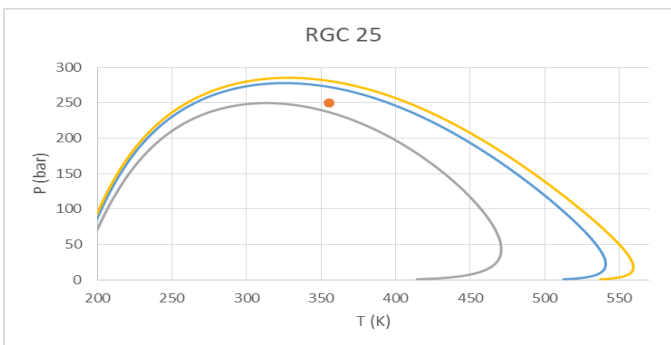
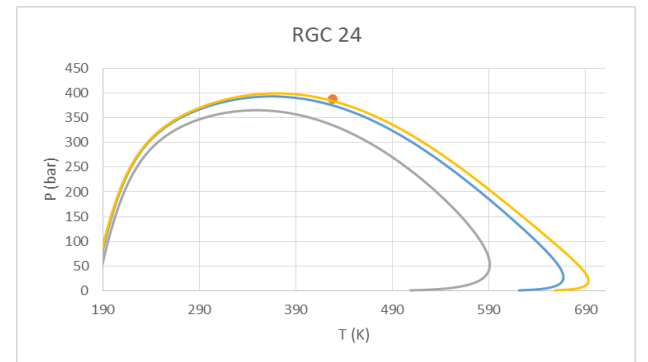
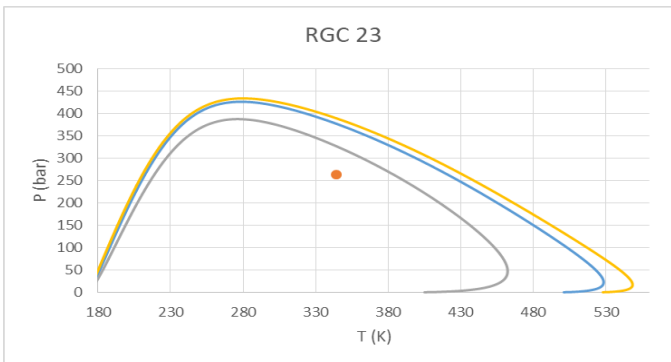
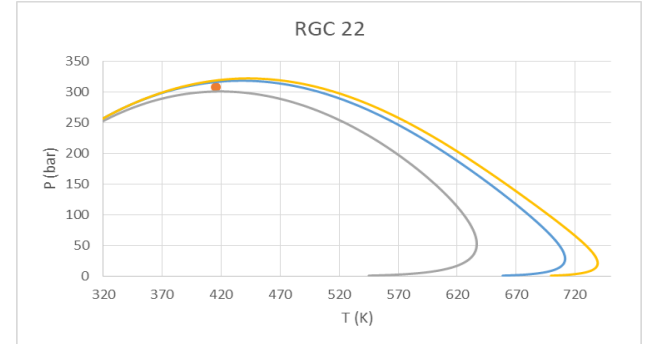
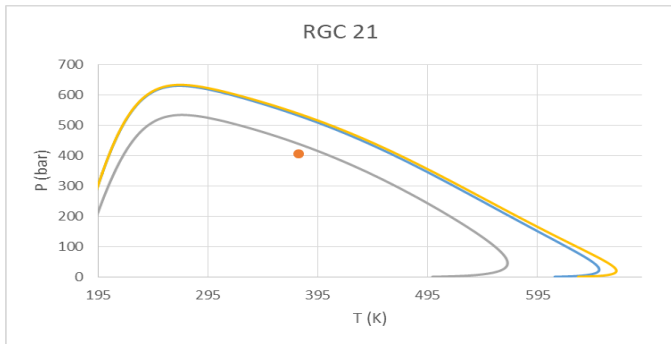
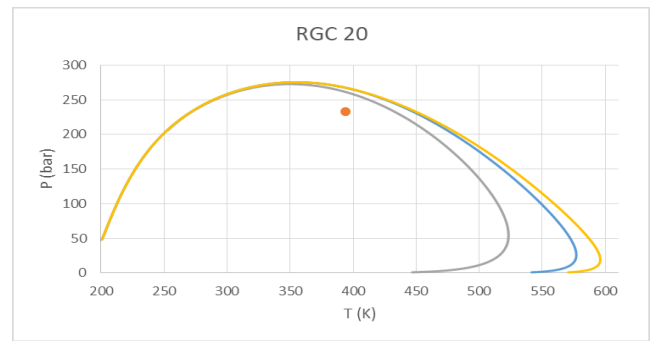
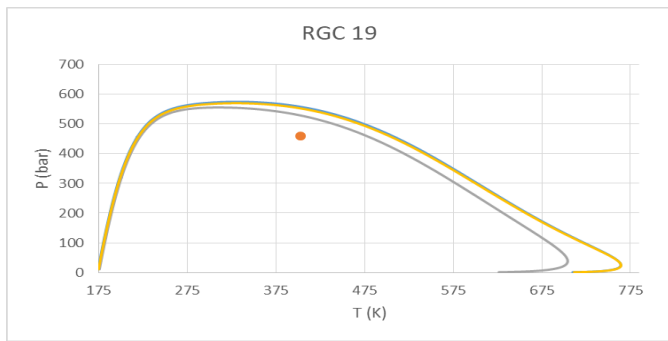
**Διαγράμματα A-1-28**

Ακολουθούν συγκριτικά διαγράμματα για όλες τις μεθόδους με σύγκριση 80, 40 και 12 ψευδοστατικών. Με κίτρινο χρώμα για 80 υποκλάσματα, κυανό για 40 ψευδοστατικά και γκρι για 12.

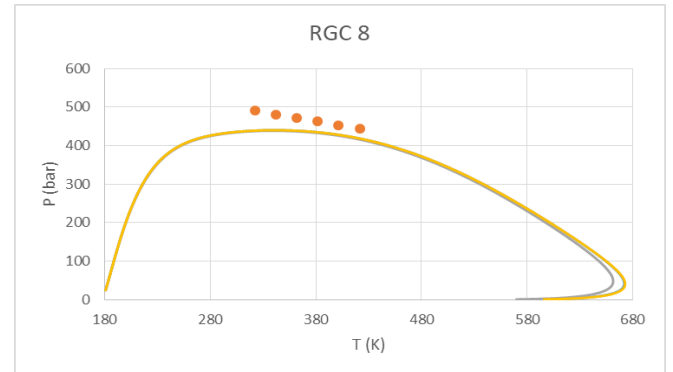
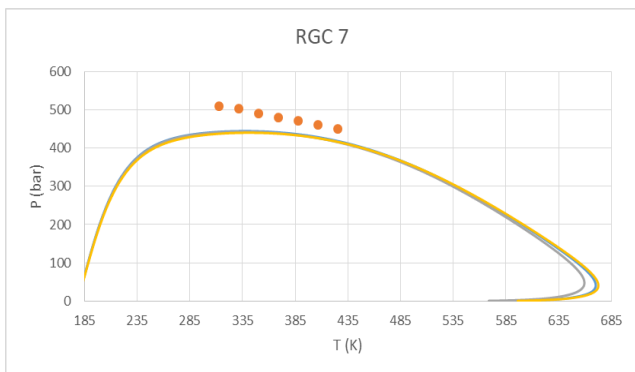
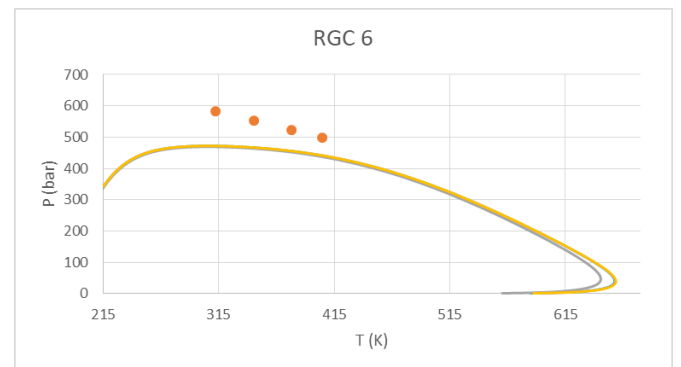
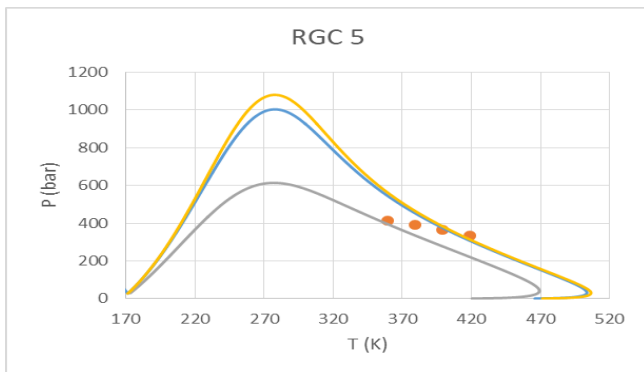
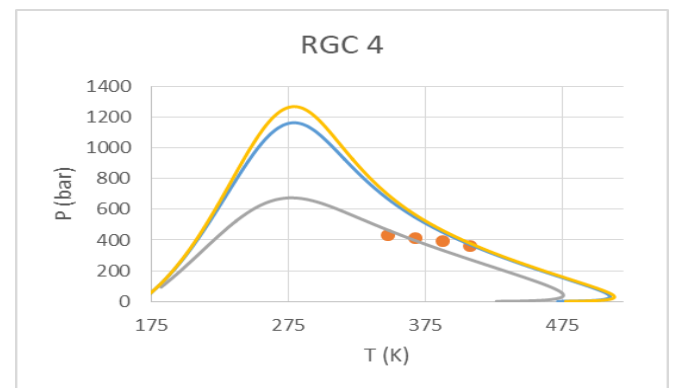
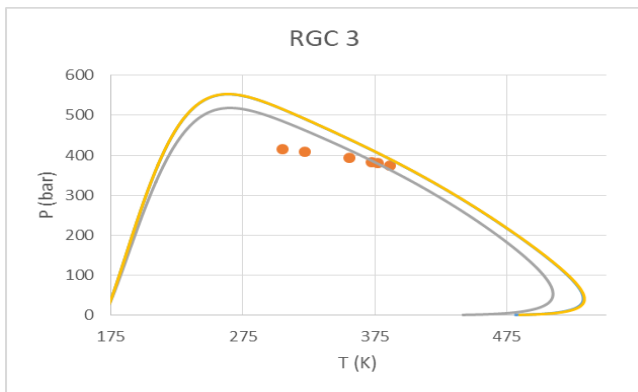
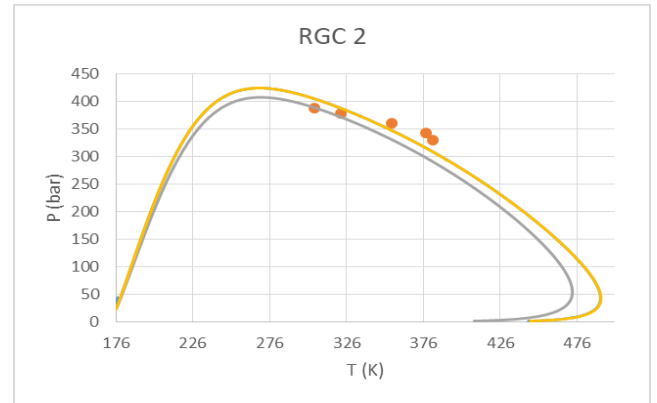
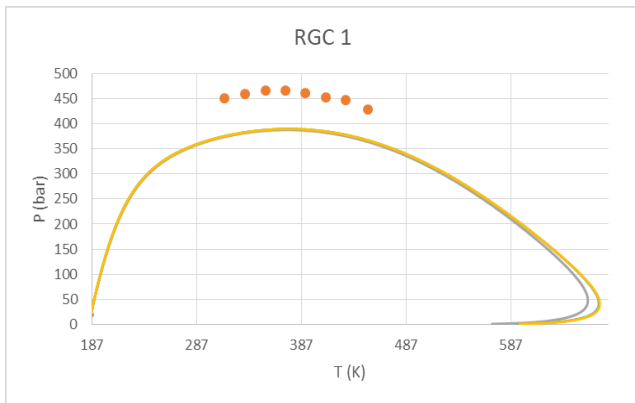
Για *Pedersen-Retzekas*:

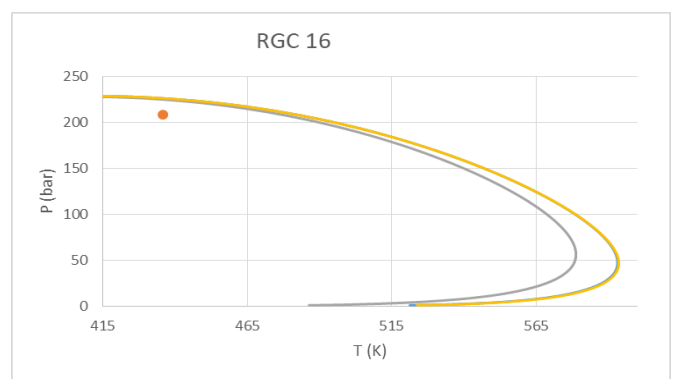
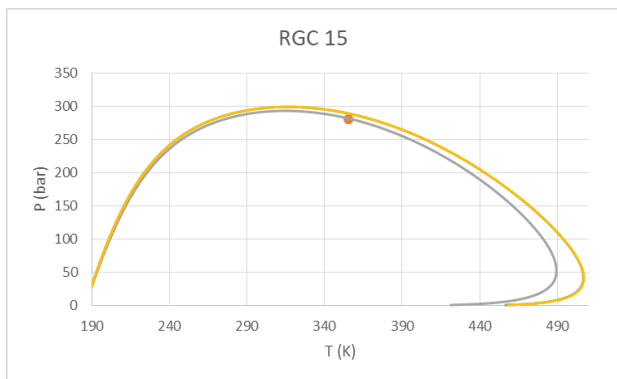
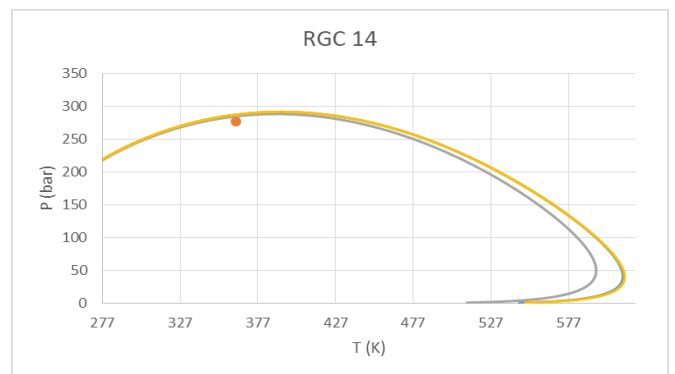
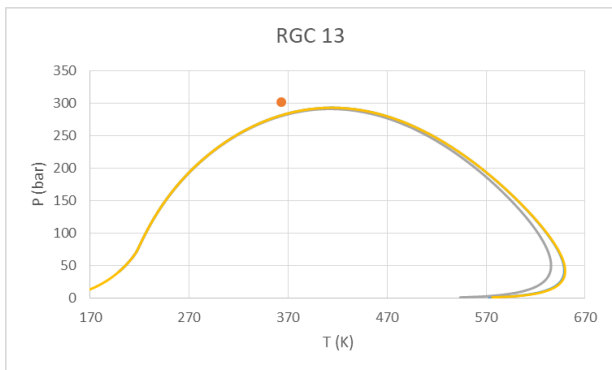
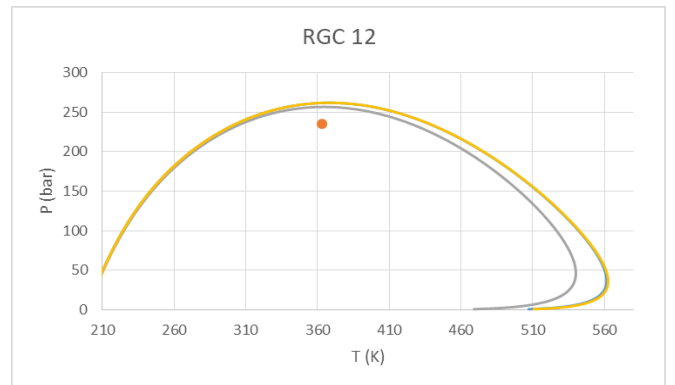
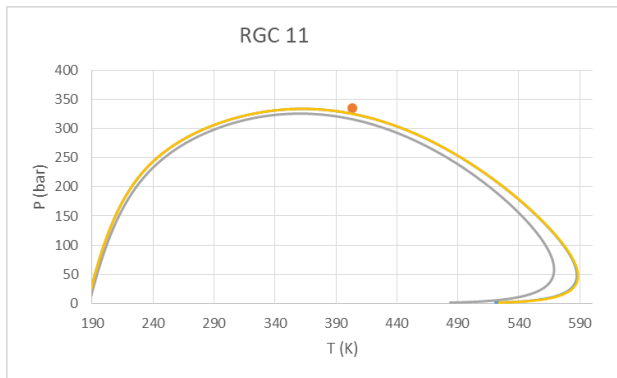
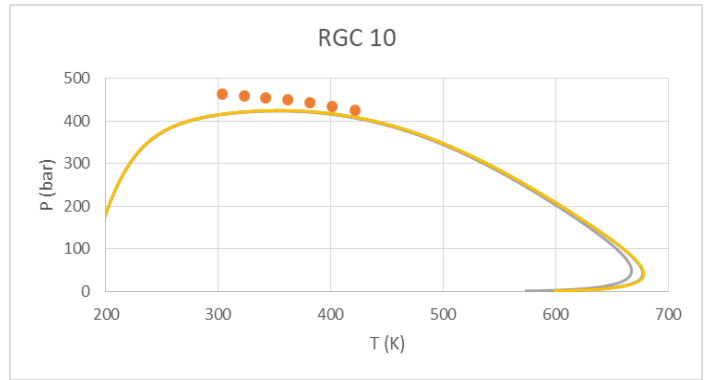
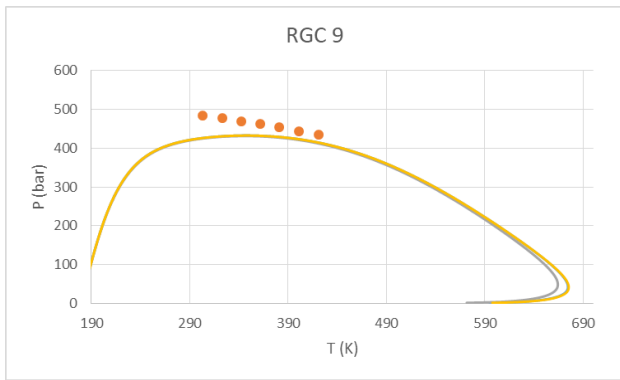


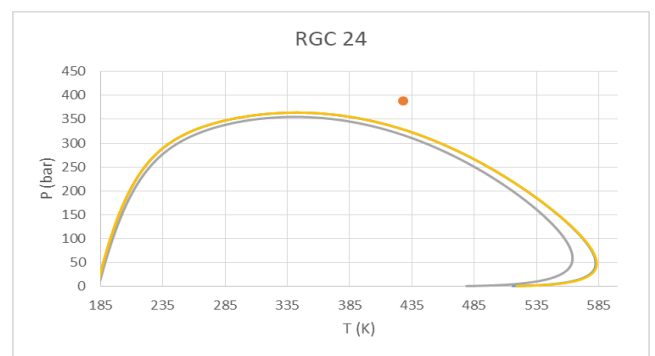
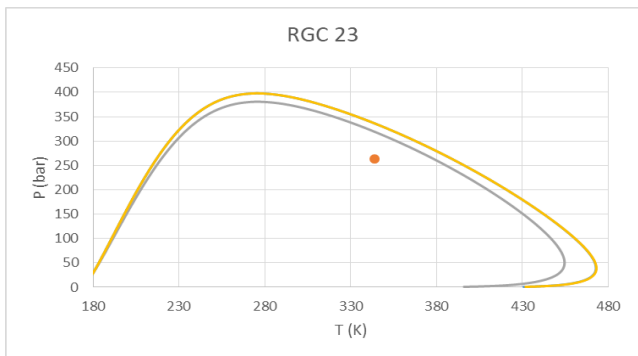
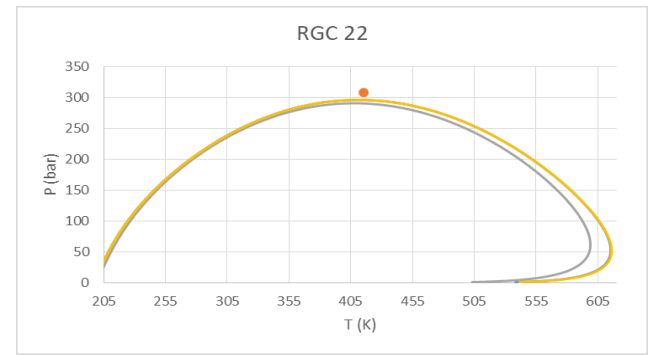
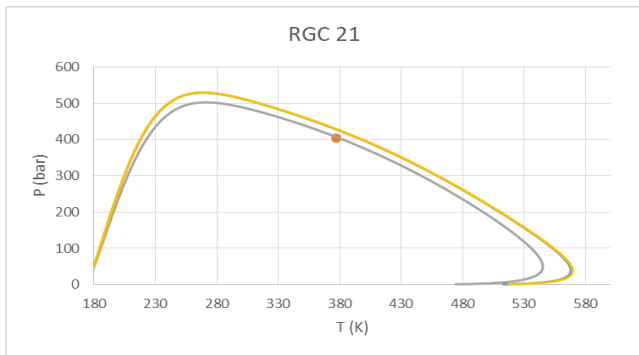
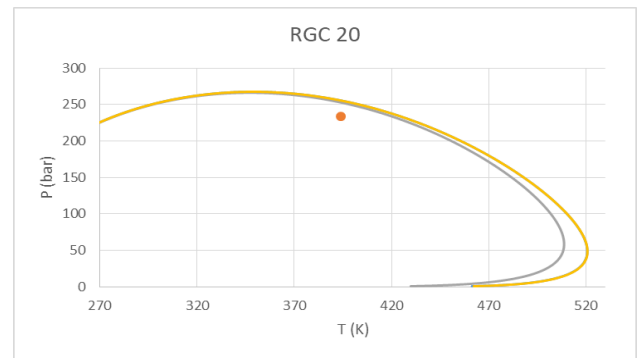
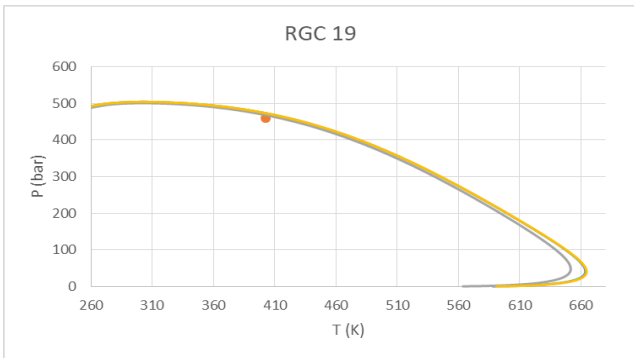
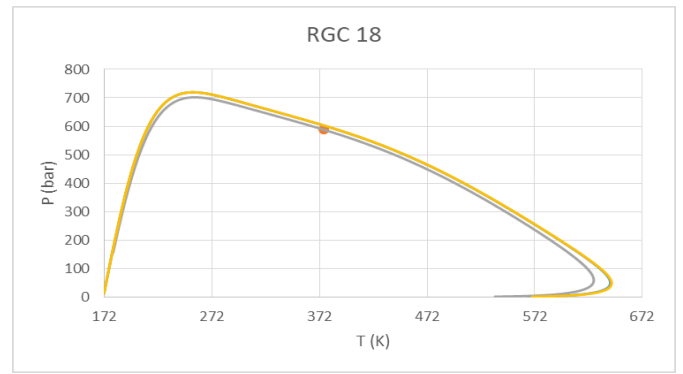
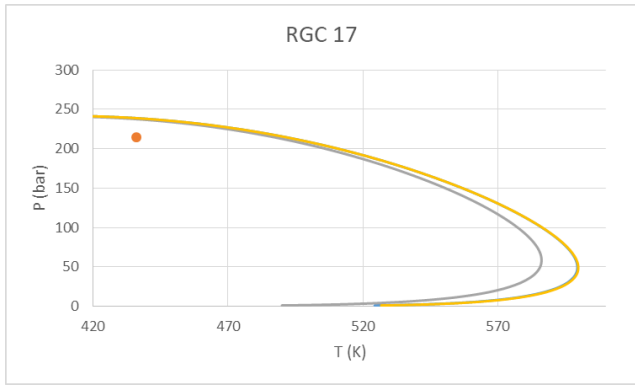




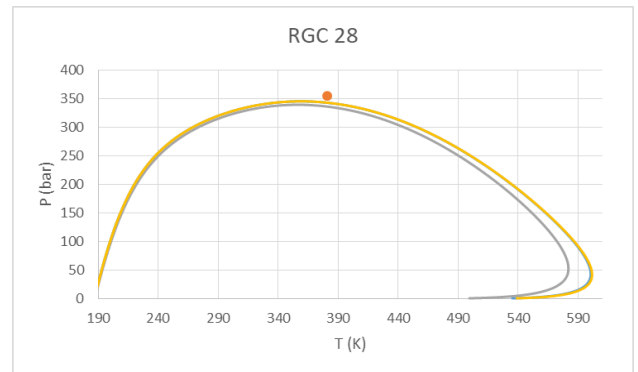
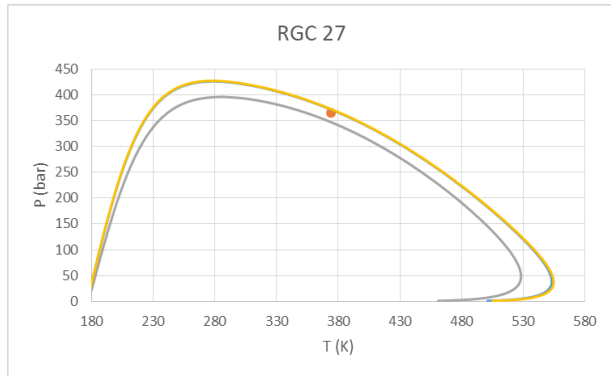
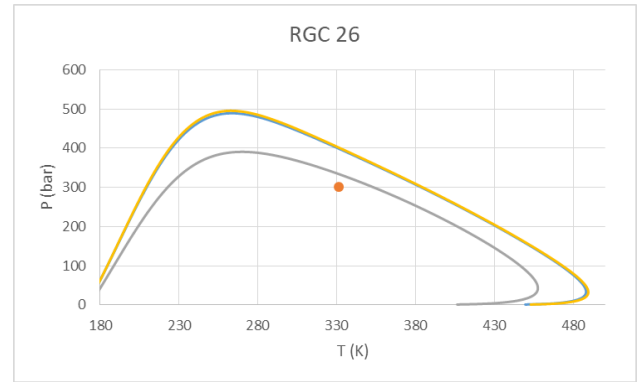
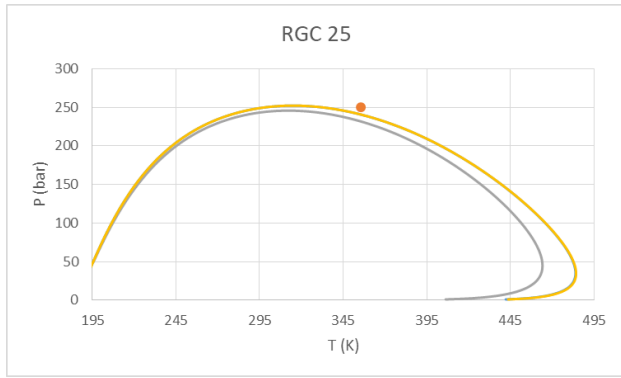
Για Pedersen-Twu:





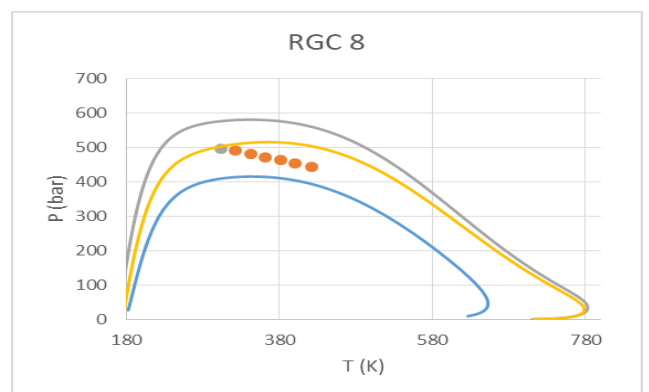
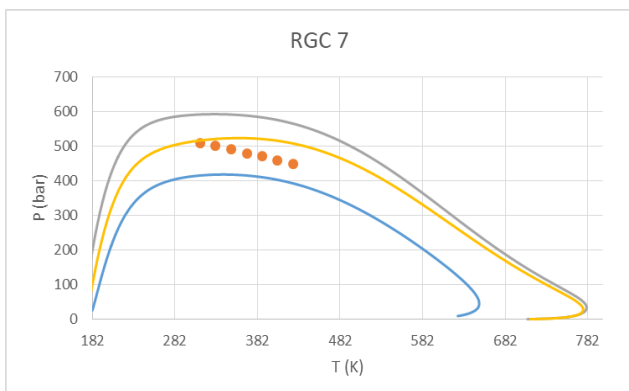
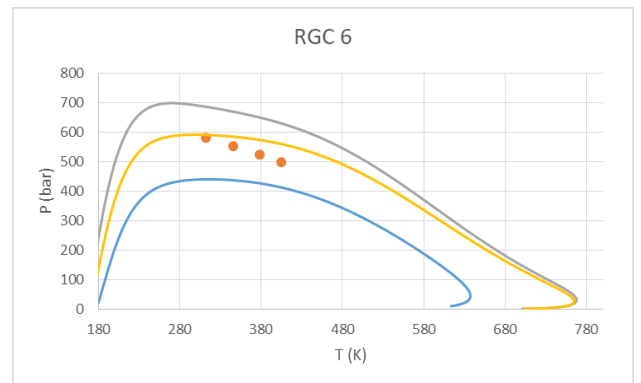
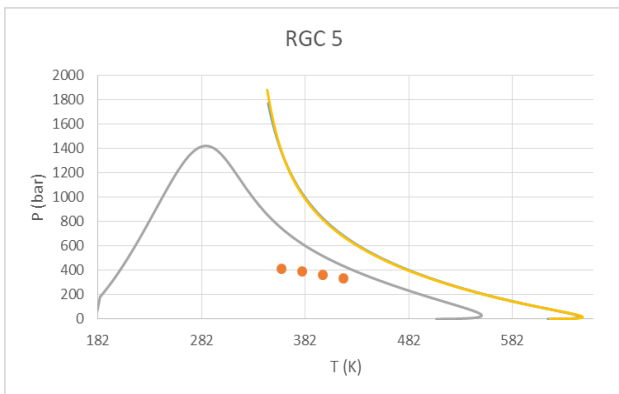
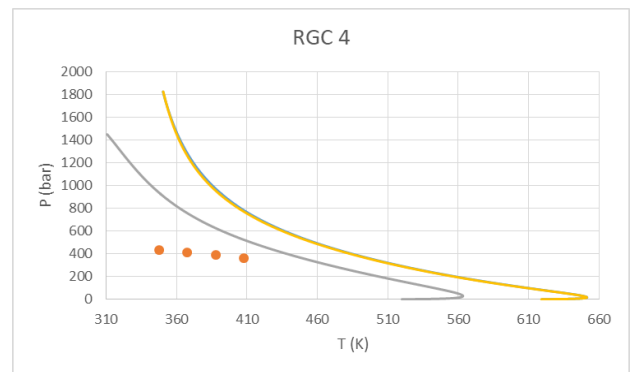
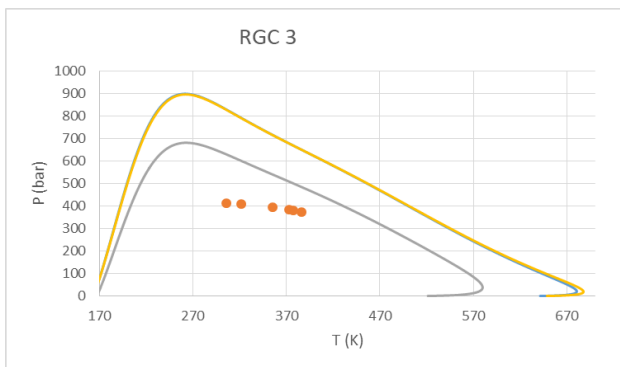
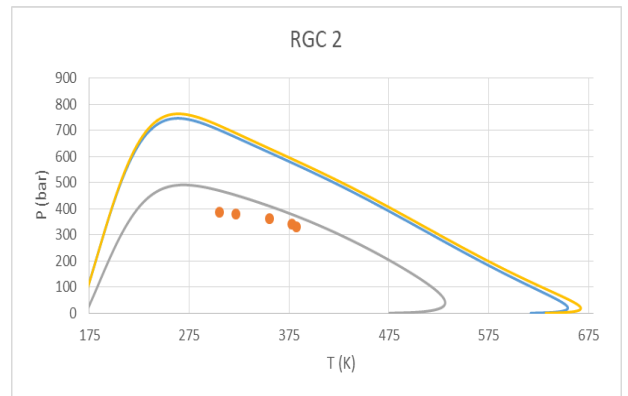
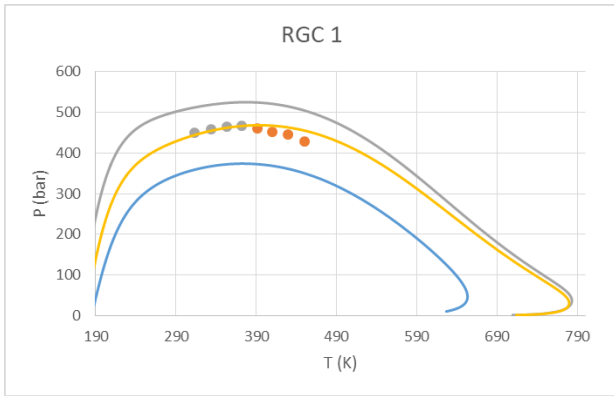


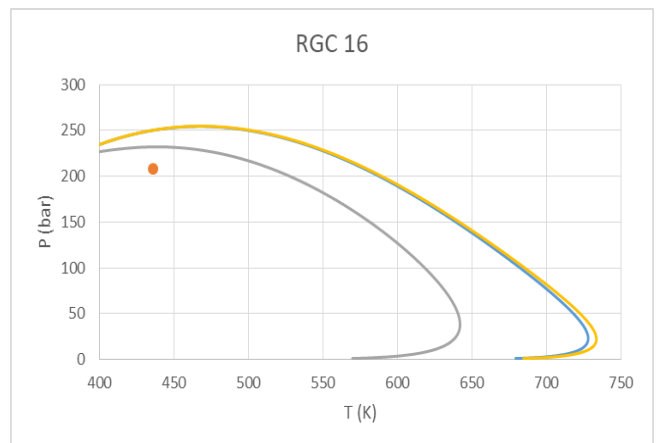
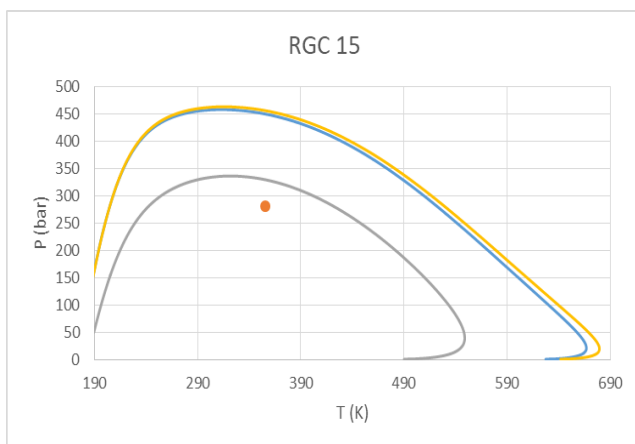
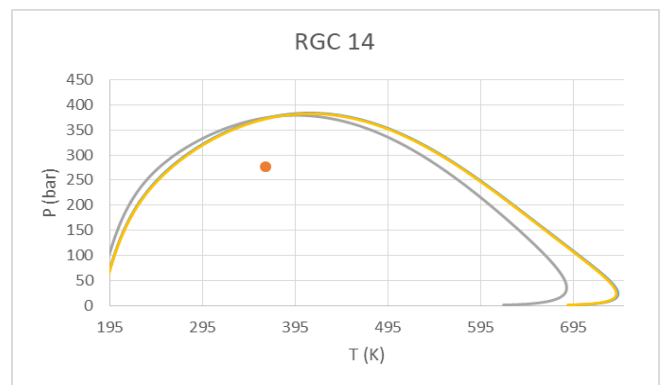
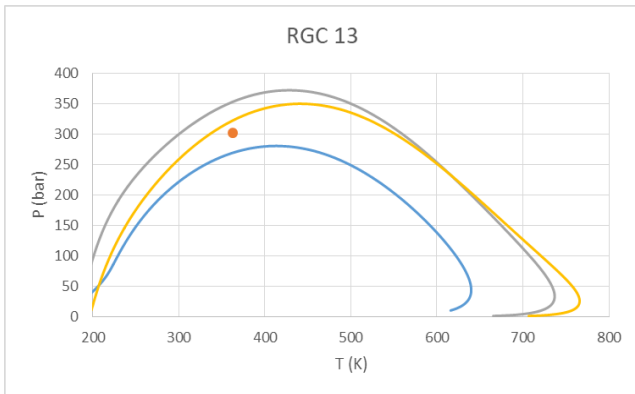
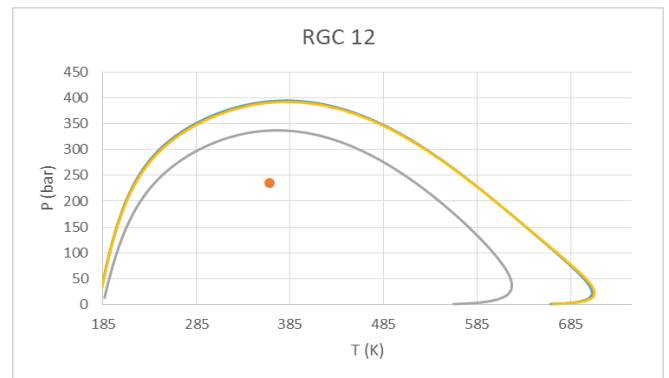
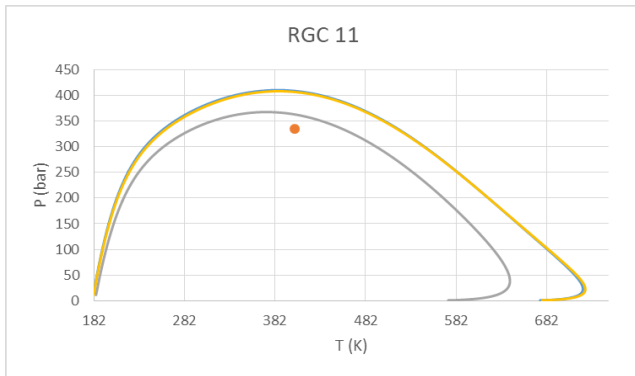
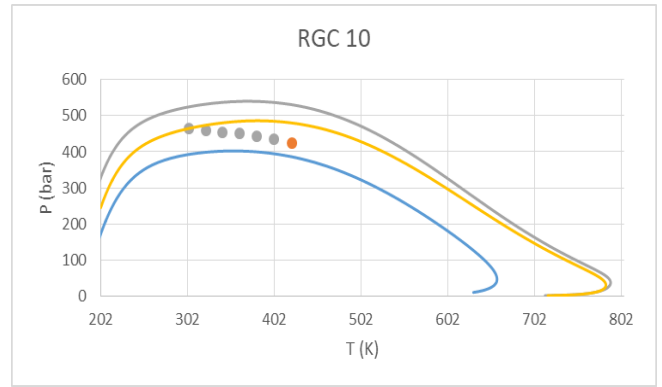
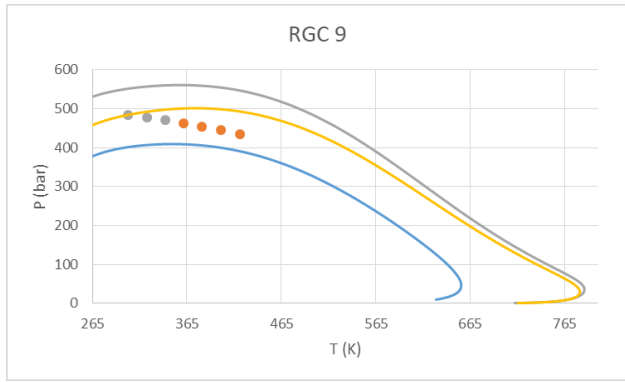


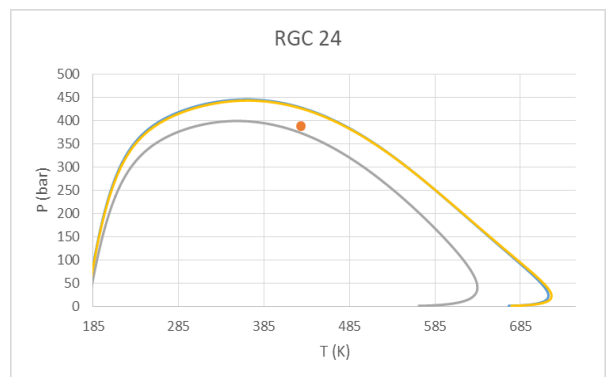
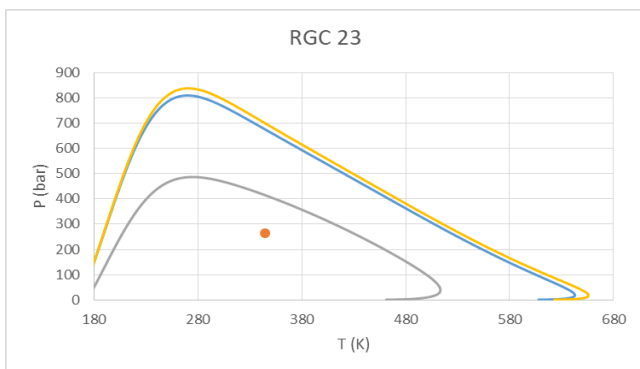
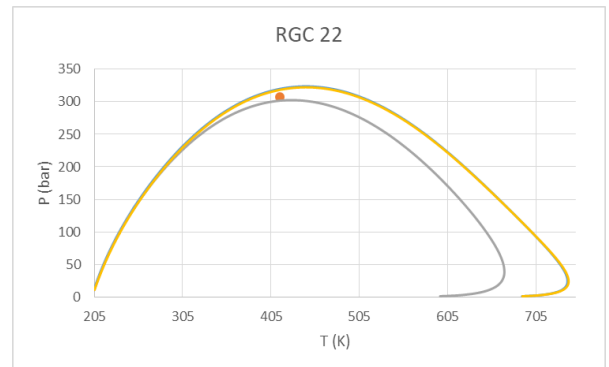
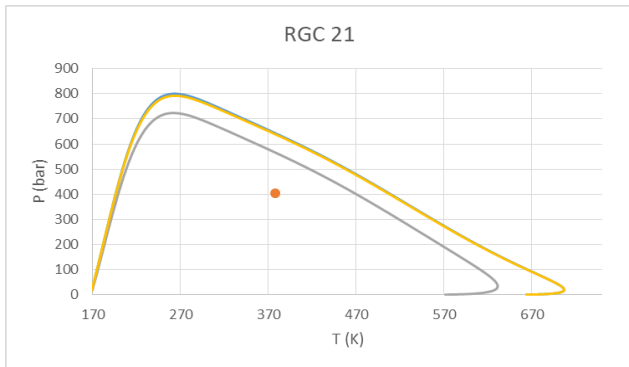
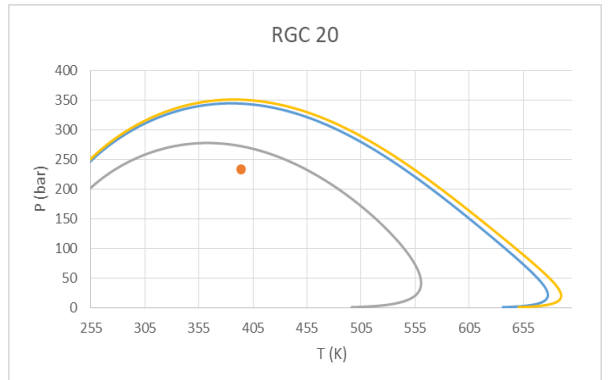
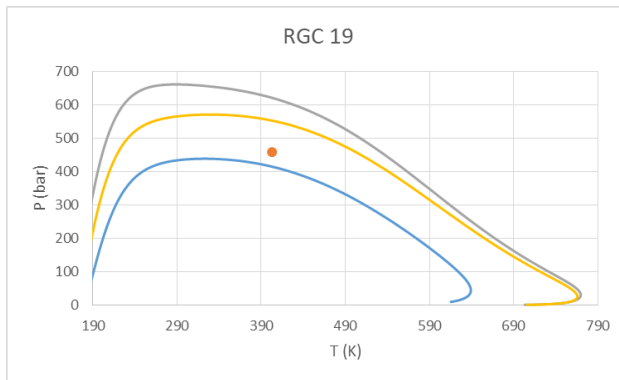
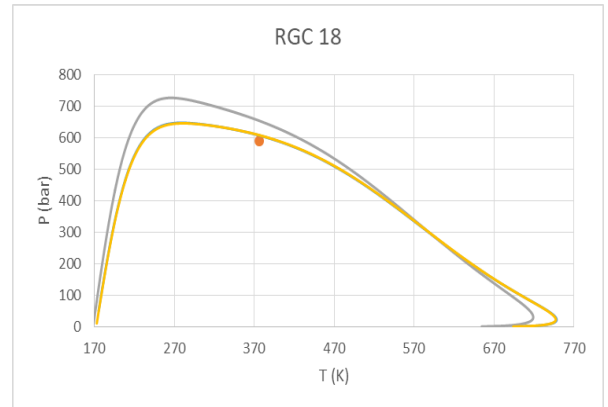
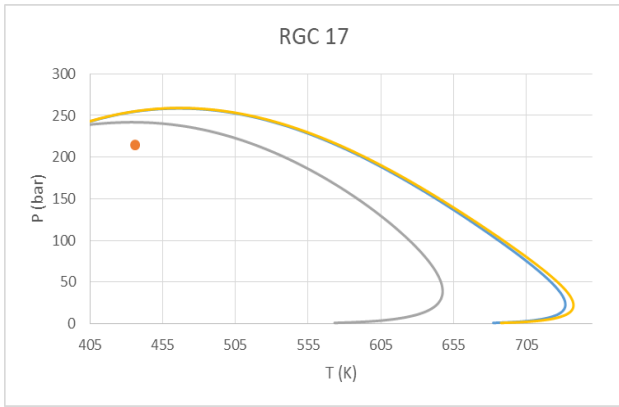


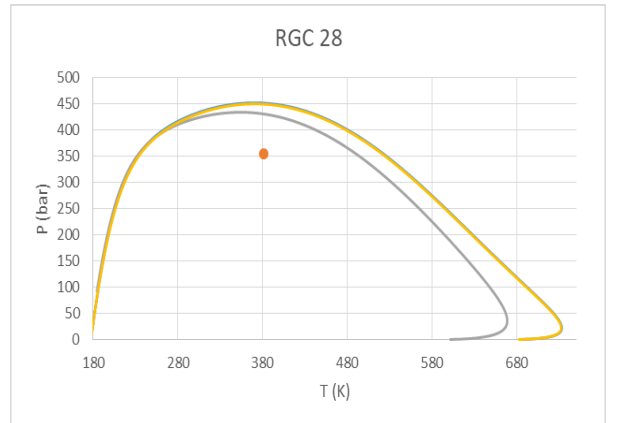
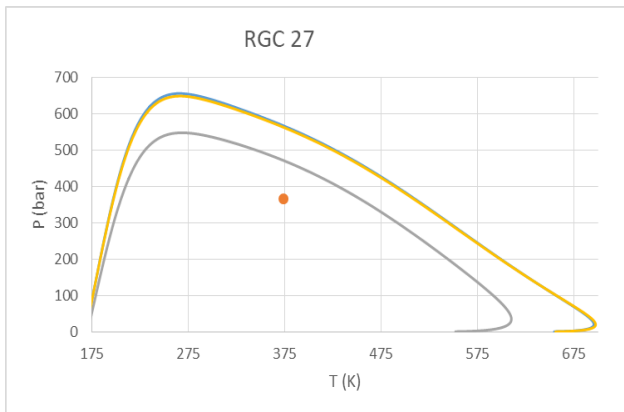
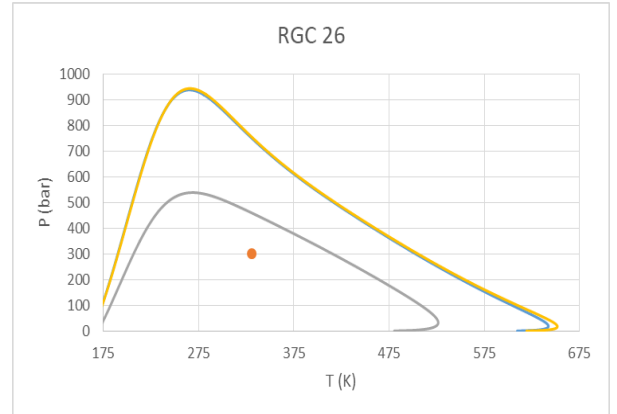
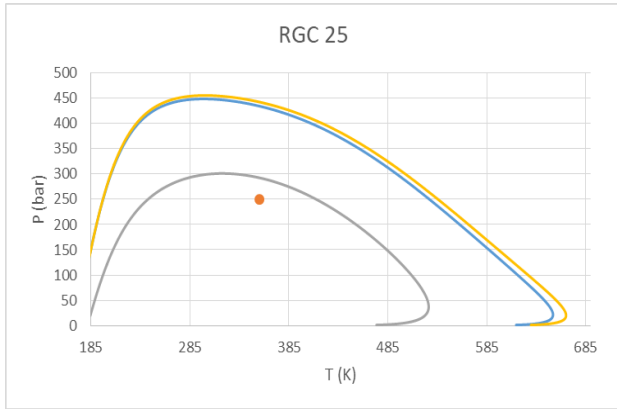
**Διαγράμματα A-29-57**

Για AhmedMod-Retzekas:



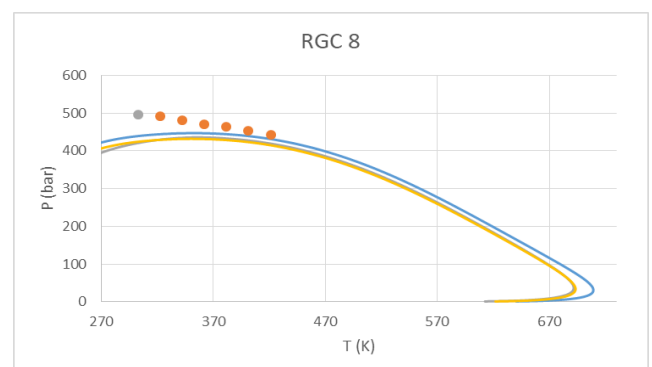
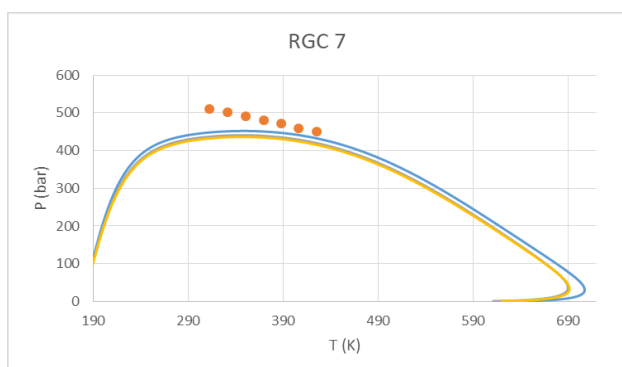
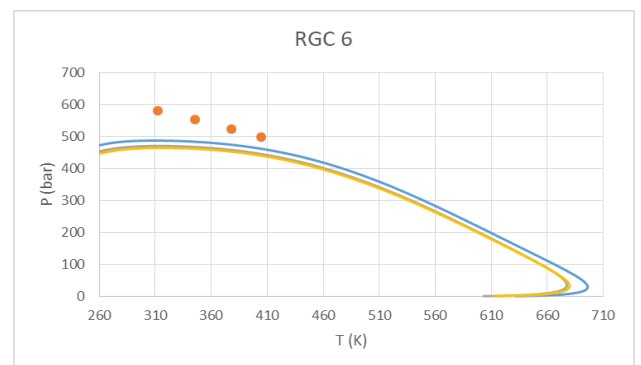
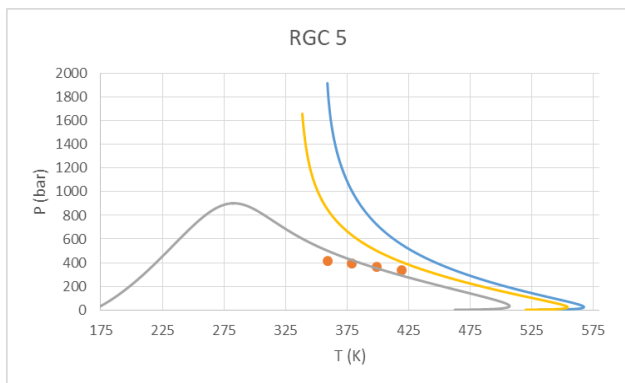
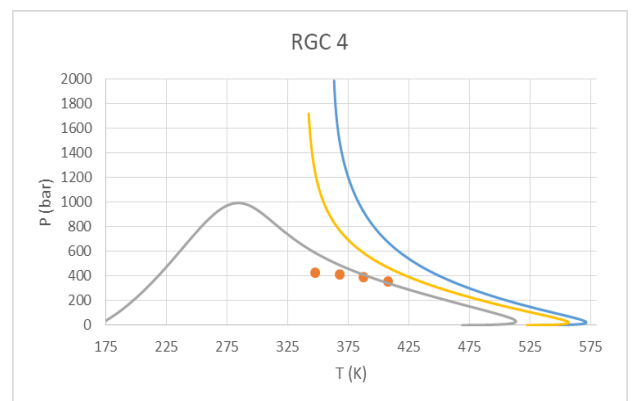
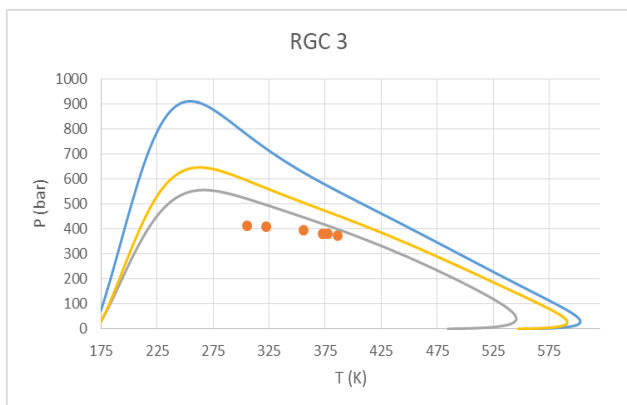
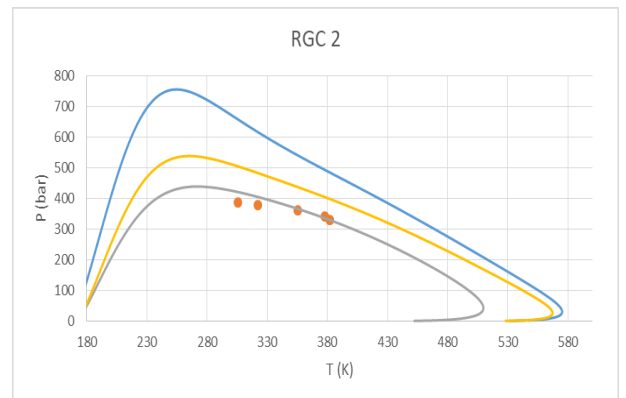
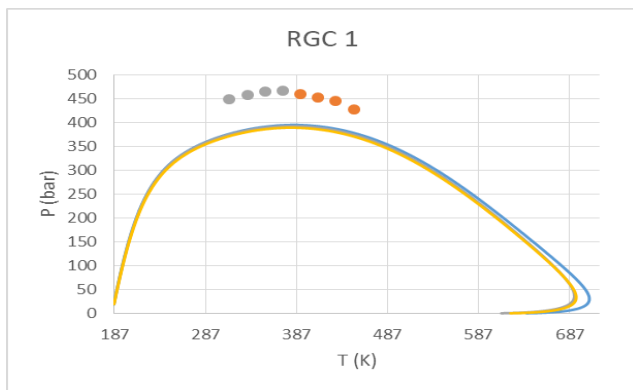


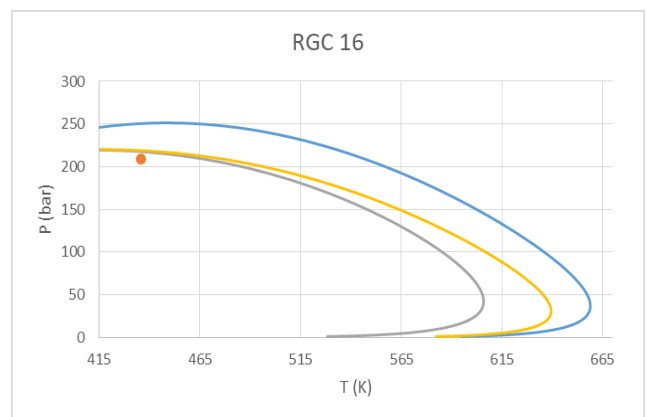
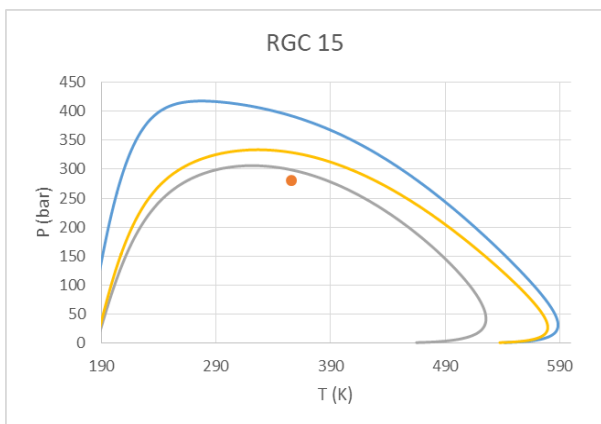
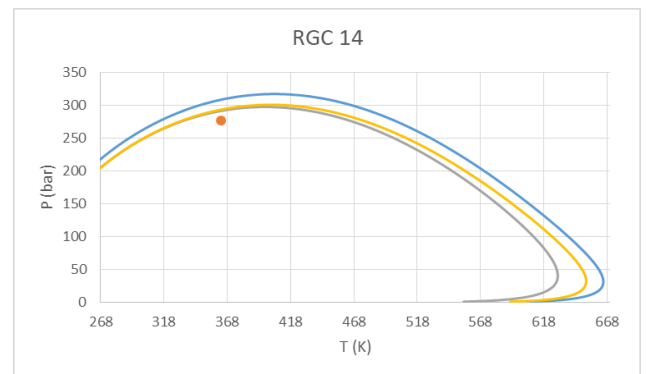
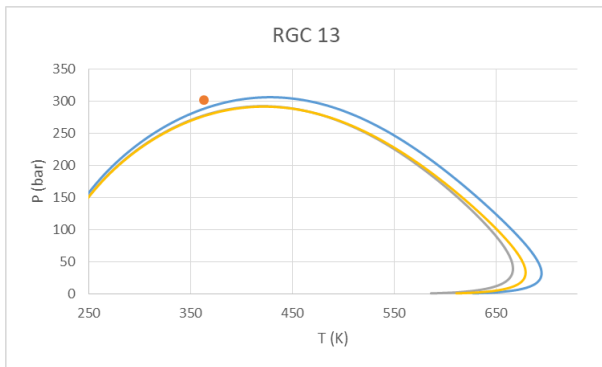
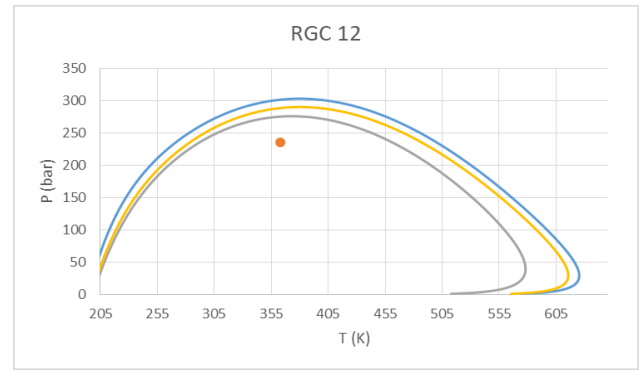
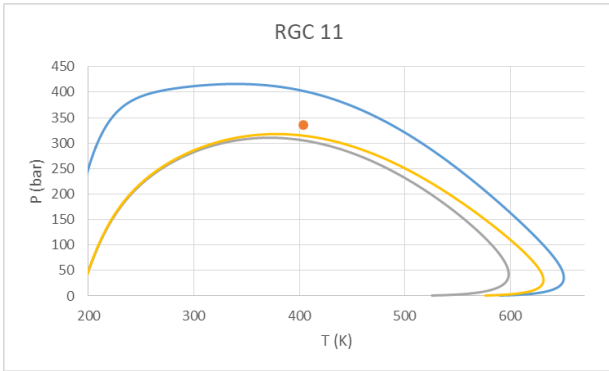
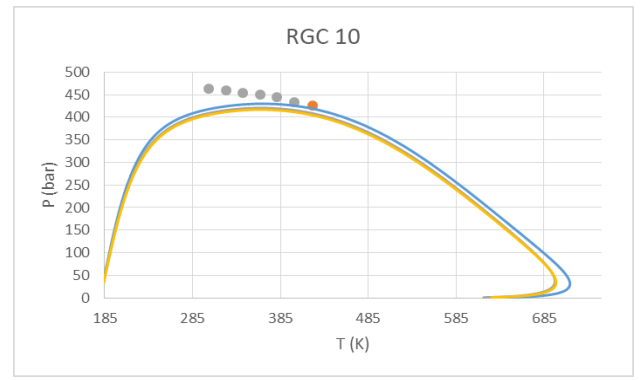
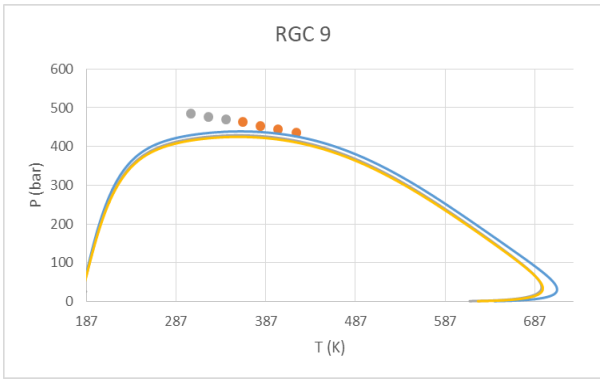


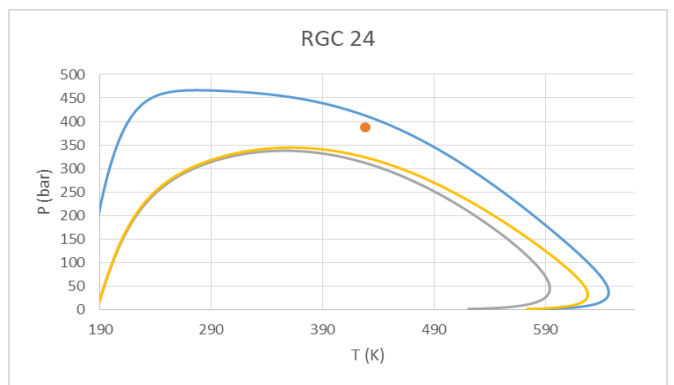
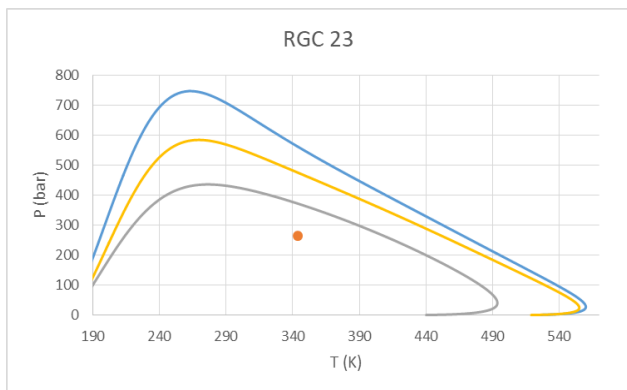
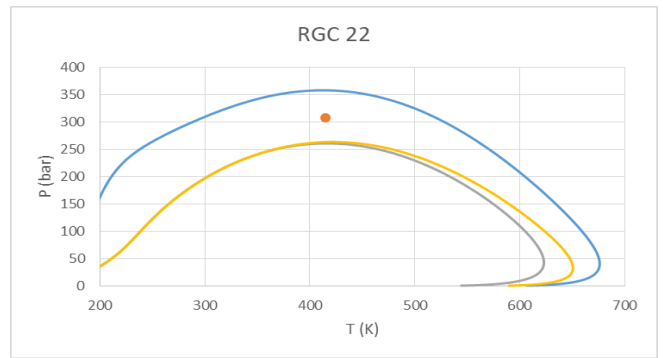
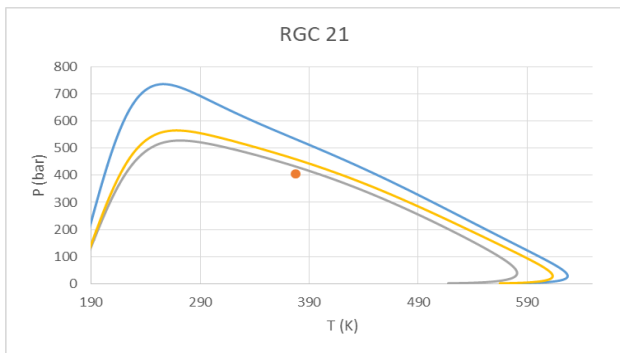
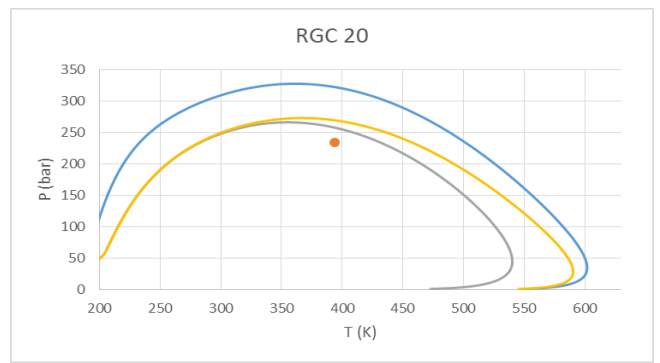
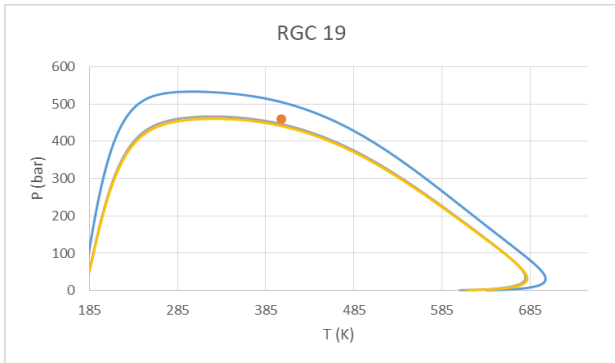
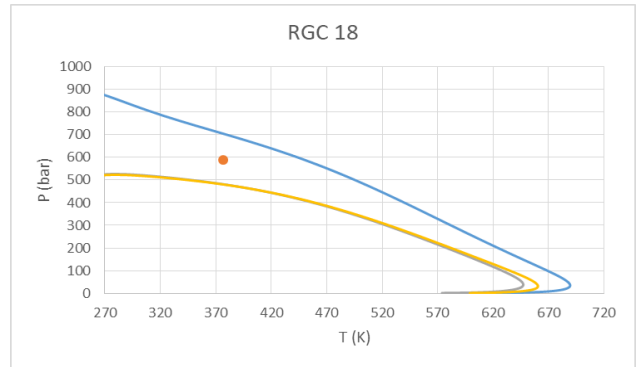
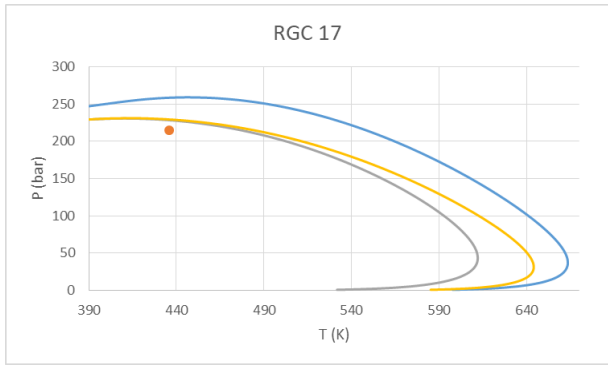


**Διαγράμματα A-58-86**

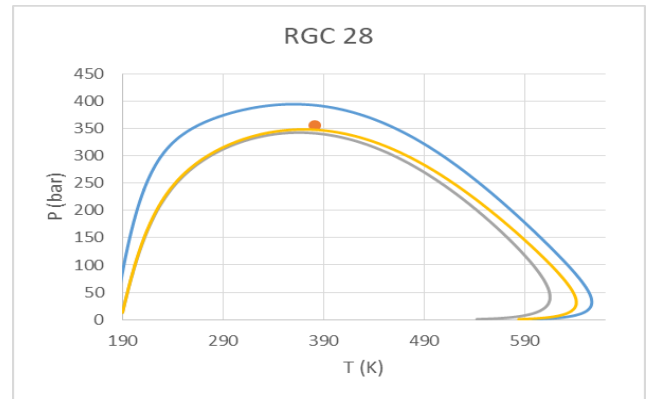
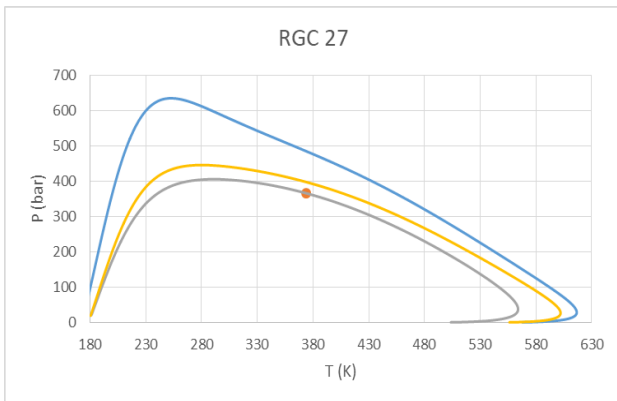
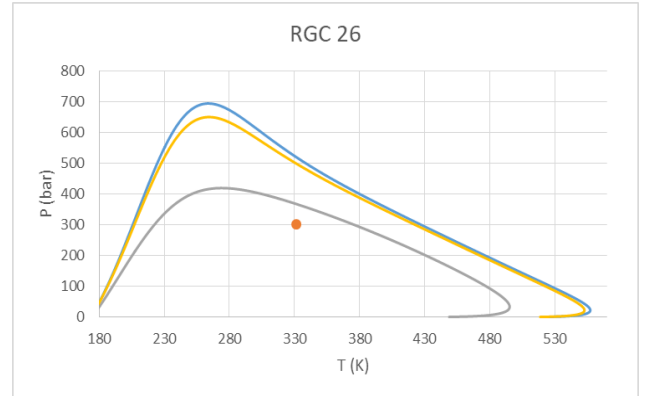
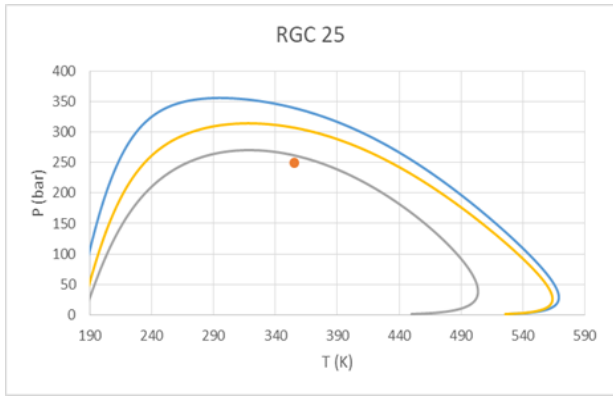
Για AhmedMod-Twu:











**Διαγράμματα A-87-115.**

## Παράρτημα Β'

### Περιβάλλον προγραμματισμού και αλγόριθμοι μεθόδων

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού γράφηκαν σε γλώσσα *FORTRAN*, ώστε να μπορούν να συνδυαστούν με το γενικό πρόγραμμα θερμοδυναμικής μοντελοποίησης συμπυκνωμάτων αερίου, το οποίο και περιλάμβανε επίσης τις μεθόδους εύρεσης θερμοδυναμικών δεδομένων, καθώς και τους κανόνες ανάμειξης, αλλά και την καταστατική εξίσωση.

Κοινή είσοδος σε όλες τις μεθόδους χαρακτηρισμού αποτελούν το συνολικό γραμμομοριακό κλάσμα στο συμπύκνωμα του αερίου ( $z_{C_{7+}}$ ), το μοριακό του βάρος ( $M_{C_{7+}}$ ), καθώς και η πυκνότητά του ( $d_{C_{7+}}$ ), τα οποία και υπολογίζονται με αναλυτικές τεχνικές. Αυτό που διαφοροποιεί τις υπολογιστικές διατάξεις των μεθόδων μεταξύ τους είναι ο τρόπος που κατανομούνται οι συστάσεις ή τα μοριακά βάρη ανάλογα με τον αριθμό ανθράκων της εκάστοτε SCN.

Ξεκινώντας την μέθοδο *Pedersen* ο υπολογισμός του μοριακού βάρους από τον αριθμό των ανθράκων για κάθε ομάδα SCN, γίνεται από τη σχέση:

$$M_i = 14 * C_N - 4 (B - 1)$$

το ποσοστό της εκάστοτε, από την εξίσωση:

$$C_N = A + B * \ln z_i \leftrightarrow z_i = \exp\left(\frac{C_N - A}{B}\right) (B - 2)$$

η δε πυκνότητά της:

$$d_i = SG(C_N) = SG(C_{N_0}) + D * (\ln C_N - \ln C_{N_0}) (B - 3)$$

με τις σταθερές  $A, B, D$  να επαναπροσδιορίζονται συνεχώς ώστε να τηρούνται τα δύο βασικά ισοζύγια, με αρχικές τιμές:

$$A = V(1) = (0.00217 * M_{C_{7+}}^2 - 0.017491 * M_{C_{7+}} + 1.132731) * \ln z_{C_{7+}} \\ - 0.00118 * M_{C_{7+}}^2 + 0.249766 * M_{C_{7+}} - 9.281797 (B - 4)$$

$$B = V(2) = -0.0031 * M_{C_{7+}}^2 + 0.05708 * M_{C_{7+}} - 5.69703 (B - 5)$$

$$D = V(3) = 0.000000285 * M_{C_{7+}}^2 - 0.0003036354 * M_{C_{7+}} + 0.1682580506 (B - 6)$$

ο υπολογισμός της πυκνότητας γίνεται για  $N_0 = 6$ :

$$d(C_{N_0}) = d(C_6) = 0.685 (B - 7)$$

Σκοπός είναι οι σχέσεις (1), (2) και (3) να προσεγγίσουν όσο γίνεται κατ' απόλυτη τιμή το μηδέν:

$$F(1) = \sum_{n=7}^{80+} z_i - z_{C_{7+}} (B - 8)$$

$$F(2) = \sum_{n=7}^{80+} z_i * M_i - z_{C_{7+}} * M_{C_{7+}} (B - 9)$$

$$F(3) = \sum_{n=7}^{80+} \frac{z_i * M_i}{d_i} - \frac{z_{C7+} * M_{C7+}}{d_{C7+}} \quad (B - 10)$$

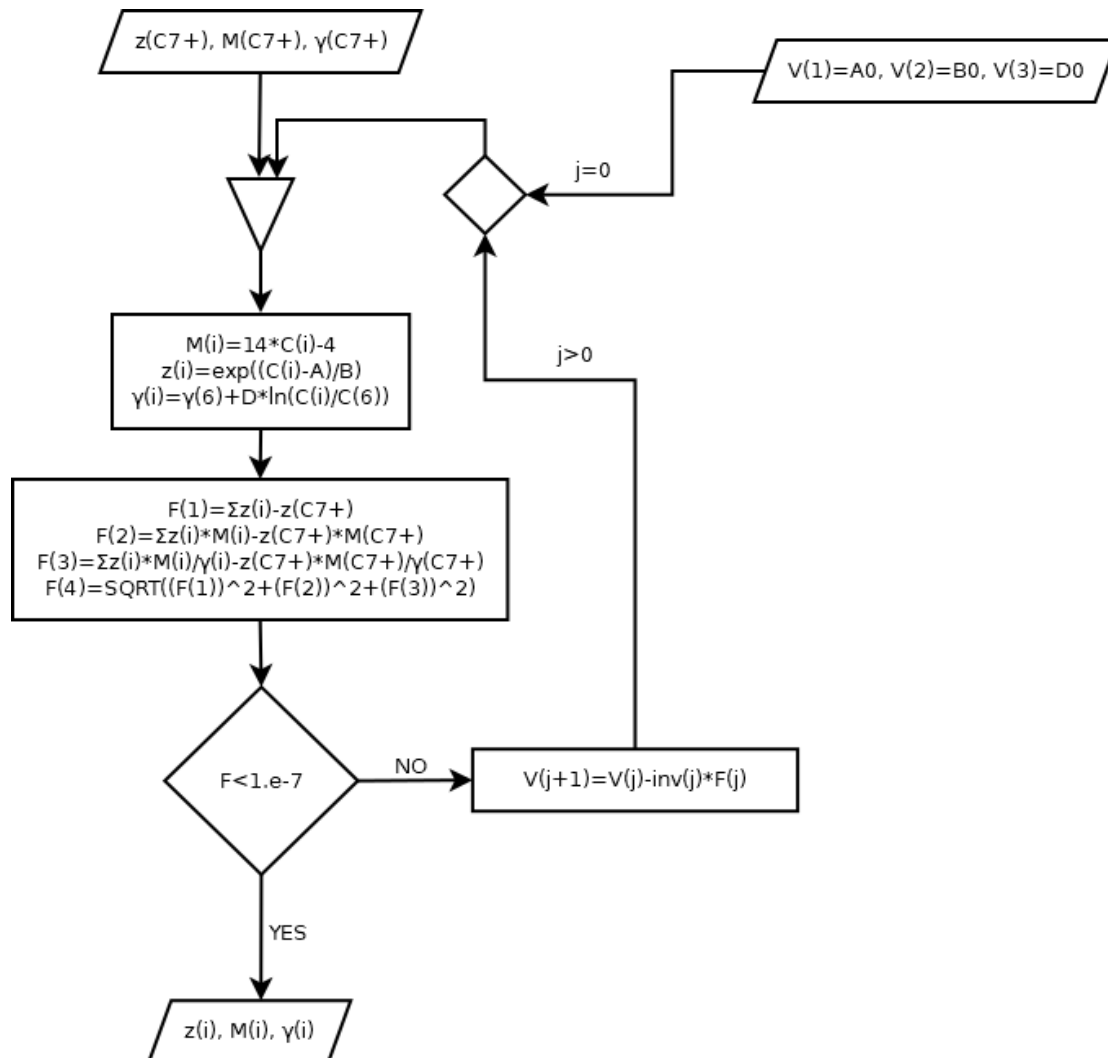
$$F(4) = F(1) + F(2) + F(3) \quad (B - 11)$$

Η επίλυση γίνεται επαναληπτικά μέσω της μεθόδου *Newton-Raphson*, οι σταθερές  $A, B, D$  επανυπολογίζονται από την σχέση:

$$V_{j+1} = V_j - [Jac]^{-1} * F(V_j) \quad (B - 12)$$

Η έξοδος από το σύστημα γίνεται εφόσον και οι τέσσερις παραπάνω εξισώσεις έχουν λύσεις μικρότερες του  $10^{-7}$ . Τα γραμμομοριακά κλάσματα ( $z_i$ ), τα μοριακά βάρη ( $M_i$ ) και οι πυκνότητες ( $\gamma_i$ ) των αντίστοιχων SCN, παραδίδονται ως αποτελέσματα.

Παραστατικά και σε μορφή διαγράμματος ροής:



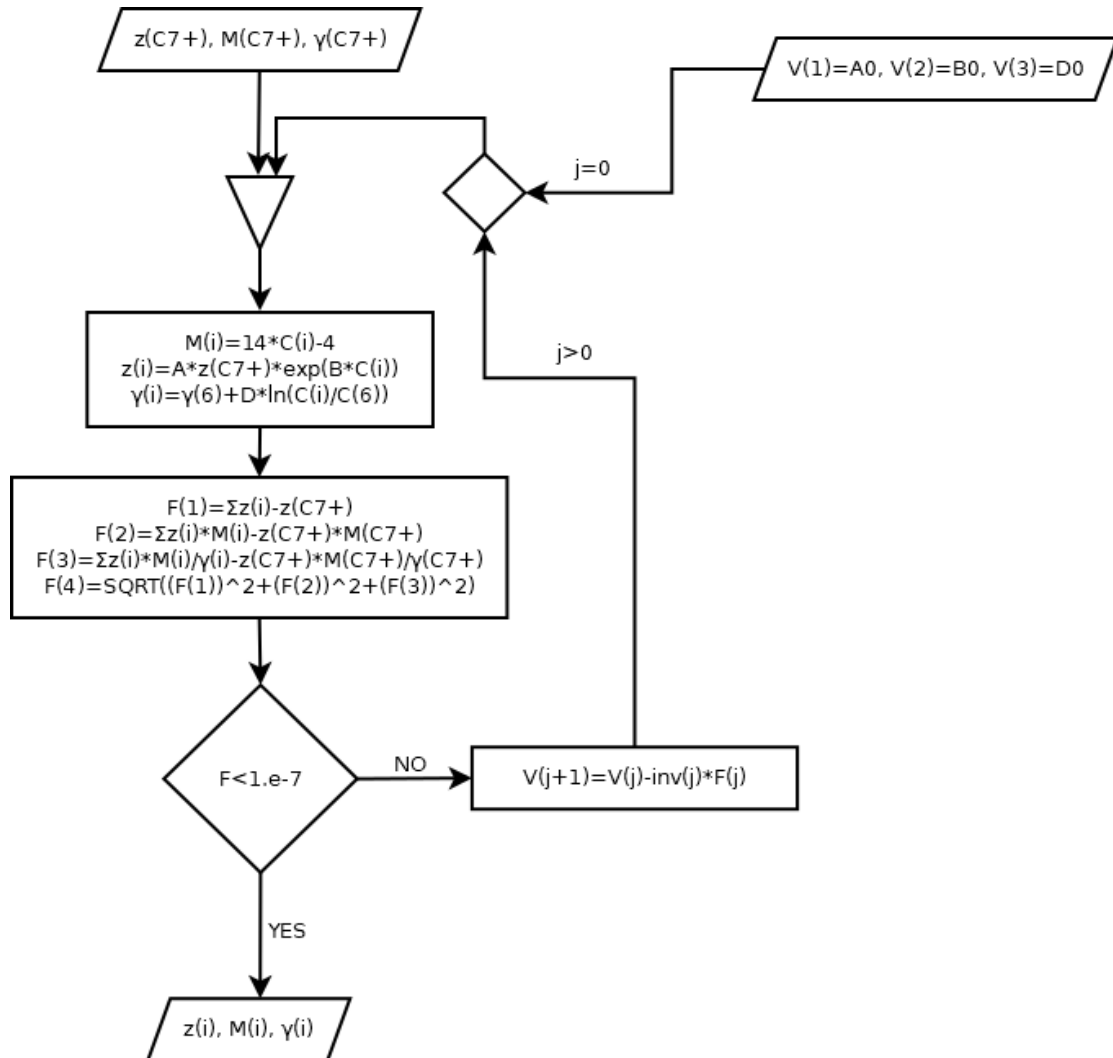
**Εικόνα B-1.**

Το διάγραμμα ροής του αλγορίθμου της μεθόδου *Pedersen*

Στην μέθοδο *ModKatz* πάλι το μόνο που αλλάζει σε σχέση με την *Pedersen* είναι η κατανομή των γραμμομοριακών κλασμάτων σε σχέση με τον αριθμό ανθράκων ανά SCN ομάδα:

$$z_i = A * z_{7+} * \exp(B * C_N) \quad (B - 13)$$

Όλοι οι υπόλοιποι υπολογισμοί ακολουθούν κατά γράμμα την *Pedersen*, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα ροής:



**Εικόνα B-2.**

Το διάγραμμα ροής του αλγορίθμου της μεθόδου *Modified Katz*.

Στη μέθοδο *Ahmed '84* ο χαρακτηρισμός των ομάδων SCN γίνεται μέσω του υπολογισμού των κλασμάτων plus για κάθε αριθμό ανθράκων. Αρχικά προσδιορίζεται η σταθερά  $S$  η οποία και αντιστοιχεί στην κλίση της γραμμικής σχέσης εξάρτησης μεταξύ του μοριακού βάρους του εκάστοτε  $C_{i+}$  ως προς αυτό του  $C_{7+}$ :

$$S = 688.053583 * \exp(-11.46167654 * \gamma_{C_{7+}}) (B - 14)$$

$$MW_{C_{i+}} = MW_{C_{7+}} * (1 + S * (C_N - 7)) (B - 15)$$

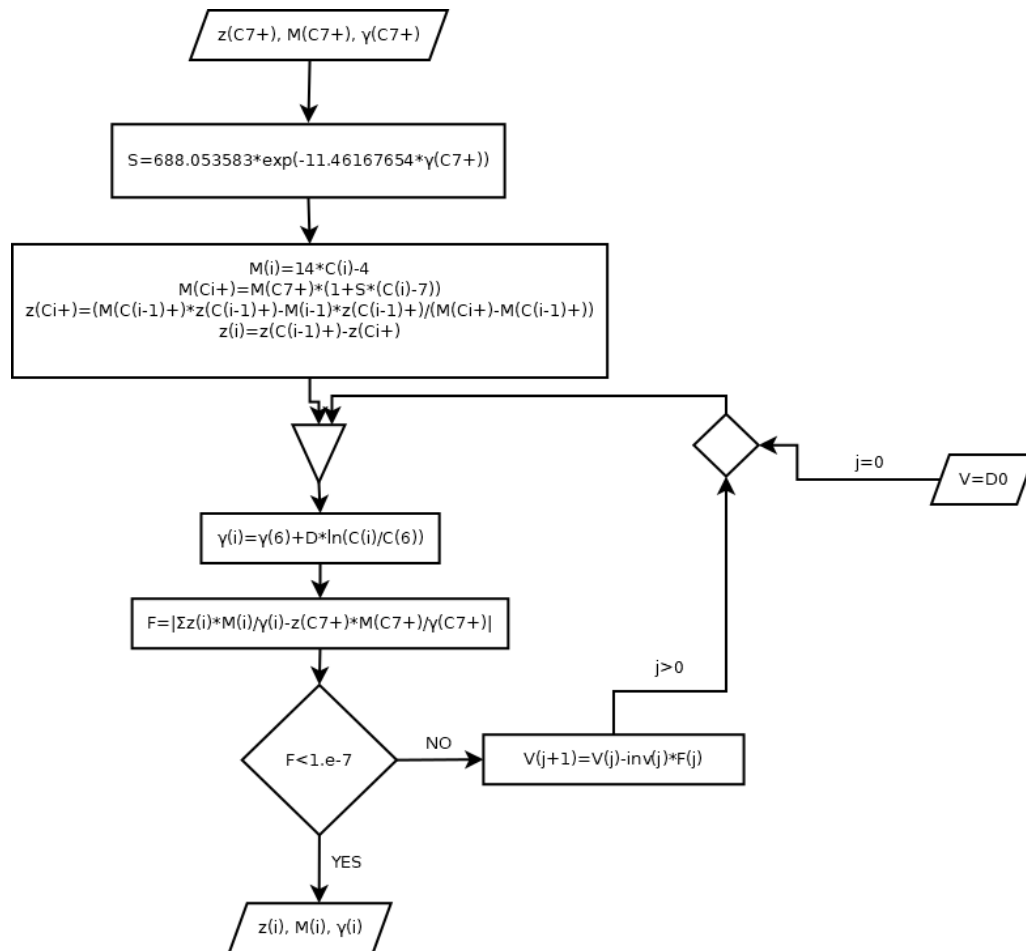
Το δε μοριακό βάρος για κάθε SCN βρίσκεται πάλι από την σχέση (4), έτσι υπολογίζεται το κλάσμα του κάθε ενός  $C_{i+}$ :

$$z_{C_{i+}} = \frac{MW_{C_{(i-1)+}} * z_{C_{(i-1)+}} - MW_{i-1} * z_{C_{(i-1)+}}}{MW_{C_{i+}} - MW_{i-1}} (B - 16)$$

ενώ το γραμμομοριακό κλάσμα της κάθε SCN βρίσκεται με μία απλή αφαίρεση:

$$z_i = z_{C_{(i-1)+}} - z_{C_{i+}} (B - 17)$$

Η επαναληπτική διαδικασία ακολουθείται μόνο κατά τον υπολογισμό της πυκνότητας του εκάστοτε SCN, η οποία και συμβαίνει ακριβώς όπως στη *Pedersen*.



**Εικόνα 3.**

Το διάγραμμα ροής του αλγορίθμου της μεθόδου *Ahmed '84*

Η μέθοδος *Ahmed '85* συνιστά μία βελτιωμένη εκδοχή της προηγούμενης, με τη σταθερά  $S$  να είναι ίδια για όλα τα μείγματα και να διαφοροποιείται αποκλειστικά από την φύση του κλάσματος καθώς και το αν ανήκει στην ομάδα  $C_7$  ή σε  $C_n, n > 7$ :

Αριθμός ανθράκων ( $C_n$ )	Συμπυκνώματα αερίου	Αργό πετρέλαιο
= 8	15.5	16.5
≥ 9	17	20.1

**Πίνακας B-1.**

Στον υπολογισμό της σύστασης των  $SCN$  και του μοριακού βάρους των  $C_{i+}$  αξιοποιούνται πάλι οι σχέσεις (18) και (20) όπως και στην *Ahmed '84*, αξιοποιείται δε η σχέση:

$$z_{C_{i+}} = \frac{z_{C_{(i-1)+}}}{1 + \frac{MW_{C_{(i+1)+}} - MW_{C_{i+}}}{MW_{C_{(i+1)+}} - MW_i}} \quad (B - 18)$$

Εν αντιθέσει με την *Ahmed '84*, η *Ahmed '85* εισάγει ξεχωριστή μέθοδο υπολογισμού των πυκνοτήτων τόσο των  $C_{i+}$ :

$$d_{i+} = d_{7+} * \left( 1 + a * \exp \left( -b * C_N * \left( \frac{MW_{C_{i+}}}{MW_{C_{7+}}} - 1 \right) \right) \right) \quad (B - 19)$$

Όσο και των  $SCN$ :

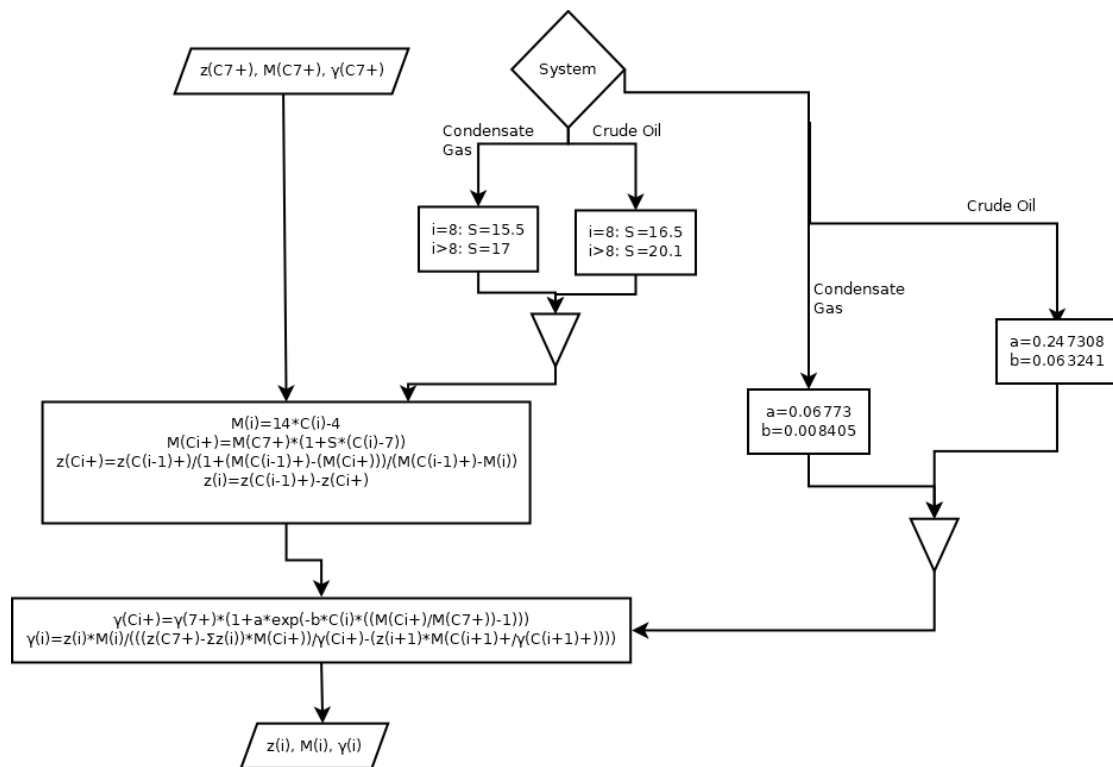
$$d_i = \frac{z_i * MW_i}{\frac{(z_{7+} - \sum_7^{n-1} z_i) * MW_{C_{i+}}}{d_{i+}} - \frac{z_{(i+1)} * MW_{C_{(i+1)+}}}{d_{(i+1)+}}} \quad (B - 20)$$

Οι σταθερές  $a$  και  $b$  ορίζονται πάλι βάσει της φύσης του συστήματος:

Σύστημα	$a$	$b$
Συμπυκνώματα αερίου	0.06773	0.008405
Αργό πετρέλαιο	0.247308	0.063241

**Πίνακας B-2.**

Η επαναληπτική διαδικασία απουσιάζει παντελώς από τη μέθοδο αυτή.



**Εικόνα 4.**

Το διάγραμμα ροής του αλγορίθμου της μεθόδου Ahmed '85

Η μέθοδος Ahmed '84 Mod ή AhmedMod τέλος ακολουθεί επ' ακριβώς την αλληλουχία της Ahmed '84, λαμβάνοντας όμως την σταθερά  $S$  σταθερή και ίση με  $17/MW_{C_{7+}}$ . Πέραν αυτού δεν υπάρχει κάποια άλλη διαφοροποίηση, με τις πυκνότητες της να εντοπίζονται πάλι μέσα από την μέθοδο Pedersen.