



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ II: ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ & ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΒΑΡΕΩΣ C₇₊ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ
ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Πετροπούλου Ειρήνη

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας, Επίκουρος Καθηγητής

Αθήνα, Οκτώβριος 2011

Πρόλογος

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

Ευχαριστώ θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή, κο Βουτσά Επαμεινώνδα, για το θέμα που μου εμπιστεύθηκε και για όλη την υποστήριξη που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας, καθώς και τους καθηγητές, κο Μαγουλά Κ. και κο Παπαγιαννάκο Ν., για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν και ιδιαίτερα την κα Λούλη Βασιλική για την πάντα πρόθυμη βοήθειά της καθώς και για την ουσιαστική συμβολή της στην ολοκλήρωση της διπλωματικής αυτής εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία Statoil για την παροχή των αναλυτικών χρωματογραφημάτων και των πειραματικών τιμών, τα οποία διαδραμάτισαν σημαντικό ρόλο τόσο κατά την ανάπτυξη των μεθόδων όσο και για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την αμέριστη στήριξη και ενθάρρυνση που μου προσέφεραν καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, αλλά και γενικότερα στη ζωή μου.

Ειρήνη

Αθήνα, Οκτώβριος 2011

Πίνακας περιεχομένων

1. Περίληψη.....	1
2. Εισαγωγή.....	3
3. Ισορροπία Φάσεων και Χαρακτηρισμός Φυσικού Αερίου.....	5
3.1. Γενικά για την Ισορροπία Φάσεων Υγρού-Ατμού	5
3.2. Περιγραφή της ισορροπίας φάσεων σε υψηλές πιέσεις	7
3.2.1. Η καταστατική εξίσωση Soave - Redlich - Kwong (SRK).....	8
3.2.2. Το EoS-G ^E μοντέλο UMR-PRU.....	10
3.3. Διερεύνηση της Επίδρασης των Μεταβλητών στην Πρόρρηση της Ισορροπίας Φάσεων.....	12
3.4. Μεθοδολογίες χαρακτηρισμού πετρελαϊκών μιγμάτων	15
3.4.1. Μεθοδολογίες πρόρρησης φυσικών ιδιοτήτων των πετρελαϊκών κλασμάτων.....	16
3.4.1.1. Η συσχέτιση των Kesler and Lee (1976).....	16
3.4.1.2. Η συσχέτιση των Riazi and Daubert (1987).....	16
3.4.1.3. Η προσέγγιση των Retzekas et al. (2002).....	17
3.4.2. Μέθοδοι χαρακτηρισμού με χρήση ψευδοστατικών συγκεκριμένης χημικής δομής (Molecularly Explicit Methods).....	18
3.4.2.1. Η μεθοδολογία των Shariati et al. (1999).....	18
3.4.2.2. PNA-Statoil: Μία μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στην πράξη.....	20
3.4.2.3. Χαρακτηρισμός του C ₇₊ κλάσματος από τα αντίστοιχα κανονικά αλκάνια.....	21
3.4.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού χωρίς προσδιορισμό της μοριακής δομής του C ₇₊ κλάσματος (Non-Molecularly Explicit Methods).....	22
3.4.3.1. Οι μεθοδολογίες splitting.....	22
3.4.3.1.1. Η μεθοδολογία των Ahmed et al. (1985).....	23
3.4.3.1.2. Η μεθοδολογία του Katz (1983).....	23
3.4.3.1.3. Η μεθοδολογία του Whitson (1983).....	24
3.4.3.1.4. Η μεθοδολογία των Pedersen et al. (1989).....	25
3.4.3.2. Αντιμετώπιση του C ₇₊ κλάσματος ως άθροισμα ψευδοστατικών.....	26

3.4.3.2.1. Χαρακτηρισμός του C ₇₊ κλάσματος ως ένα ψευδοστατικό.....	26
3.4.3.2.2. Χαρακτηρισμός του C ₇₊ κλάσματος ως τρία ψεύδοστατικά.....	27
3.5. Επίδραση του χαρακτηρισμού του βαρέως (C ₇₊) κλάσματος μιγμάτων φυσικού αερίου	28
4. Ανάπτυξη Μεθόδου Χαρακτηρισμού Μιγμάτων Φυσικού Αερίου.....	31
4.1. Κατανομή Συστατικών του Βαρέως (C ₇₊) Κλάσματος	32
4.2. Ανάπτυξη Εναλλακτικών Μεθόδων Χαρακτηρισμού για τα Υποκλάσματα C ₇ έως C ₉ .	37
4.2.1. Μέθοδος 1.....	37
4.2.2. Μέθοδος 2.....	38
4.2.3. Μέθοδος 3.....	39
4.3. Χαρακτηρισμός του C ₁₀₊ κλάσματος	40
5. Συζήτηση Αποτελεσμάτων.....	41
5.1. Αποτελέσματα σε συστήματα που δεν περιέχουν C ₁₀₊ κλάσμα	41
5.2. Αποτελέσματα σε συστήματα που περιέχουν C ₁₀₊ κλάσμα	45
5.3. Αξιολόγηση της μεθόδου με χρήση άλλου θερμοδυναμικού μοντέλου, της καταστατικής εξίσωσης SRK.....	48
6. Συμπεράσματα.....	52
7. Πίνακας Συμβόλων.....	53
8. Βιβλιογραφία.....	56
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α:</u> Αναλυτική σύσταση του C ₇₊ κλάσματος.....	57
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β:</u> Αναλυτικές συστάσεις του C ₇₊ κλάσματος των συστημάτων πραγματικών αερίων όπως προκύπτουν από τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού.....	63
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ:</u> Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμών - υγρού με το μοντέλο UMR-PRU.....	83
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ:</u> Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων σε πραγματικά συστήματα με τη μέθοδο 3 (nC10) σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK (k _{ij} =0).....	103
<u>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε:</u> Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων σε πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου με μεθοδολογίες στις οποίες δεν καθορίζεται η χημική δομή των συστατικών.....	123

1. Περίληψη

Η ακριβής πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό και την ομαλή λειτουργία των εγκαταστάσεων παραγωγής, επεξεργασίας και μεταφοράς του φυσικού αερίου. Η φύση των μιγμάτων αυτών, τα οποία αποτελούνται από ποικίλο αριθμό συστατικών διαφορετικών χημικών οικογενειών, καθιστά απαραίτητη τη χρήση κάποιας μεθοδολογίας χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος, το οποίο καλείται ως C_{7+} , καθώς συνήθως είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός μόνο του ελαφρύτερου τμήματος, δηλαδή των συστατικών μέχρι το κανονικό εξάνιο.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη μίας εύχρηστης και αξιόπιστης μεθόδου χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος μιγμάτων φυσικού αερίου. Για την επίτευξη του σκοπού αυτού πραγματοποιήθηκε μελέτη ενός συνόλου τριαντατεσσάρων (34) τέτοιων μιγμάτων φυσικού αερίου για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμα χρωματογραφικά δεδομένα. Αναπτύχθηκαν τρεις εναλλακτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού (μέθοδος 1, μέθοδος 2 και μέθοδος 3), η ανάπτυξη των οποίων βασίστηκε στη συγκέντρωση και τη συχνότητα εμφάνισης ορισμένων βασικών συστατικών του κλάσματος αυτού. Οι μέθοδοι αυτοί αξιολογήθηκαν με βάση τα αποτελέσματα της πρόρρησης των σημείων δρόσου όταν συνδυάστηκαν με ένα EoS- G^E μοντέλο, το UMR-PRU.

Η μία από τις μεθόδους που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας οδήγησε σε ικανοποιητικά αποτελέσματα, τα οποία ήταν και καλύτερα συγκριτικά με εκείνα των άλλων δύο εναλλακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού, οπότε και μελετήθηκε περαιτέρω. Έτσι, στο επόμενο στάδιο, διερευνήθηκε η επίδραση του βαρύτερου C_{10+} κλάσματος στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων. Τέλος, ελέγχθηκε η εφαρμοσιμότητα και η αξιοπιστία της μεθόδου αυτής, όταν η τελευταία συνδυάστηκε με ένα άλλο θερμοδυναμικό μοντέλο, την καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK), με μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}). Με αυτόν τον τρόπο, αποδείχθηκε ότι η μέθοδος που προτάθηκε αποτελεί μία απλή, αξιόπιστη και ακριβή μέθοδο χαρακτηρισμού του βαρέως C_{7+} κλάσματος μιγμάτων φυσικού αερίου.

Abstract

The accurate prediction of the phase envelope of natural gas systems is very important for the effective design and operation of processing, transportation and production of such mixtures. Natural gas is a complex mixture, which includes various components belonging to more than one family. As a result, only the lighter fraction, up to n-hexane, is usually completely determined by gas chromatography, while for the characterization of the heavy C_{7+} fraction various methods have been proposed in the literature.

The aim of this work is the development of a simple and accurate characterization method for the heavy fraction of natural gas systems. In order to accomplish this objective, thirty four (34) natural gas systems for which detailed gas chromatographic data were available, were studied and three alternative characterization methods (method 1, method 2 and method 3) were proposed. Their development was based on the systematic study of the gas chromatographic data, which defined the most common characteristic compounds with respect to their occurrence and concentration in the C_{7+} fraction. These methods were evaluated with respect to their accuracy in the prediction of the dew points for the corresponding systems, coupled with an EoS- G^E model, UMR-PRU.

One of the methods was proved to lead to satisfactory and better dew point prediction results as compared to those of the other two methods and it was further studied. The effect of the C_{10+} fraction was also examined. Finally, the method's consistency was evaluated as well by coupling it with another thermodynamic model, the Soave-Redlich-Kwong (SRK) equation of state with zero k_{ij} 's.

It was proved that the proposed method is a simple, reliable, consistent and accurate characterization method for natural gas systems.

Acknowledgements

I would like to express my gratitude to the Statoil company for providing the detailed chromatographic database as well as the experimental points, the contribution of which was critical both in the development and the evaluation of the methods proposed in this study.

2. Εισαγωγή

Η ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού σε μίγματα υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται εκτενώς κατά το σχεδιασμό και τη λειτουργία διεργασιών παραγωγής, μεταφοράς και επεξεργασίας του πετρελαίου και του φυσικού αερίου, έτσι ώστε να επιτευχθούν συγκεκριμένες προδιαγραφές τόσο για τα αέρια όσο και για τα υγρά προϊόντα. Η ακριβής πρόρρησή της είναι σημαντική για την επιλογή των συνθηκών λειτουργίας σε διαχωριστές ενώ η ακριβής γνώση της μέγιστης θερμοκρασίας (critical temperature) και της μέγιστης πίεσης (critical pressure) στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν ατμός και υγρό είναι υψίστης σημασίας κατά την onshore επεξεργασία των αερίων μιγμάτων, για την επίτευξη της επιθυμητής ποιότητας προϊόντος (critical temperature) και κατά την offshore επεξεργασία οπότε αποφεύγεται η δημιουργία συμπυκνωμάτων στους επιμήκεις αγωγούς μεταφοράς (critical pressure).^[1]

Θερμοδυναμικά μοντέλα, όπως οι καταστατικές εξισώσεις, χρησιμοποιούνται εκτενώς για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων σε μίγματα φυσικού αερίου. Ωστόσο, τέτοια μίγματα, αποτελούν σύνθετα συστήματα τα οποία περιέχουν μεγάλο αριθμό συστατικών διαφόρων χημικών οικογενειών και ιδιοτήτων που διαφέρουν ανάλογα με τη σύσταση και την περιοχή εξαγωγής. Η ανάλυση των μιγμάτων αυτών σε καθαρές ενώσεις καλύπτει, συνήθως, υδρογονάνθρακες μέχρι το κανονικό πεντάνιο ή το κανονικό εξάνιο. Τα βαρύτερα συστατικά αντιμετωπίζονται ως ένα σύνθετο κλάσμα (C_{7+}), το οποίο χαρακτηρίζεται από το μοριακό βάρος, την πυκνότητα, το σημείο βρασμού και αποτελεί ένα ψευδοσυστατικό του μίγματος. Έχει αποδειχτεί στη βιβλιογραφία ότι η περιγραφή των βαρέων υδρογονανθράκων στα μίγματα φυσικού αερίου επηρεάζει σημαντικά την ακρίβεια της πρόρρησης της καμπύλης κορεσμού και κατά συνέπεια η επιλογή ενός κατάλληλου μοντέλου χαρακτηρισμού του βαρέως C_{7+} κλάσματος αποκτά ιδιαίτερη σημασία.

Στη βιβλιογραφία έχουν προταθεί αρκετές μέθοδοι χαρακτηρισμού του βαρέως C_{7+} κλάσματος, οι οποίες μπορούν να καταταχθούν σε δύο κατηγορίες:

- **Μέθοδοι χαρακτηρισμού με χρήση ψευδοσυστατικών γνωστής χημικής δομής (molecularly explicit methods):** Οι μέθοδοι αυτές περιγράφουν το C_{7+} κλάσμα ως ένα άθροισμα ψευδοσυστατικών με συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες, όπως μοριακό βάρος, πυκνότητα, σημείο βρασμού, κρίσιμη θερμοκρασία, κρίσιμη πίεση, στο οποίο αποδίδεται συγκεκριμένη χημική και μοριακή δομή.^[2]
- **Μέθοδοι χαρακτηρισμού χωρίς προσδιορισμό της χημικής δομής του C_{7+} κλάσματος (non-molecularly explicit methods):** Σε αυτή την περίπτωση, το C_{7+} κλάσμα περιγράφεται:
 - α) Είτε από μοντέλα κατανομής, αναλυτικής ή αριθμητικής μορφής με βάση μία ή περισσότερες μετρήσιμες ιδιότητες
 - β) Είτε μέσω της θεώρησης ενός ή περισσότερων υποκλασμάτων, τα οποία χαρακτηρίζονται από μία ή περισσότερες μέσες ιδιότητες, όπως μοριακό βάρος και πυκνότητα. Σε κάποιες περιπτώσεις γίνεται διάκριση της οικογένειας των συστατικών (παραφινική (P), ναφθενική (N), αρωματική (A)), αλλά σε καμία περίπτωση δεν προσδιορίζεται η χημική τους δομή.^[2]

Οι περισσότερες από τις μεθόδους αυτές απαιτούν πολύπλοκους υπολογισμούς καθώς και τη γνώση αρκετών δύσκολα προσδιορίσιμων παραμέτρων. Για το λόγο αυτό, στην παρούσα διπλωματική εργασία επιχειρείται η ανάπτυξη μίας εύχρηστης και αξιόπιστης μεθόδου χαρακτηρισμού του C_{7+} κλάσματος, η οποία θα μπορεί να αξιοποιηθεί για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικού αερίου σε συνδυασμό με ένα επιτυχημένο EoS- G^E μοντέλο και συγκεκριμένα το μοντέλο UMR-PRU, που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς (ΕΘΦΜ).

Για την επίτευξη αυτού του σκοπού, πραγματοποιήθηκε συστηματική μελέτη των αναλυτικών χρωματογραφημάτων πραγματικών συστημάτων φυσικού αερίου τα οποία χορηγήθηκαν από την εταιρεία Statoil στα πλαίσια της συνεργασίας της με το ΕΘΦΜ. Η ανάπτυξη της νέας μεθόδου χαρακτηρισμού πραγματοποιήθηκε σε τρία βήματα:

- Προσδιορισμός των σημαντικών συστατικών του βαρέως C_{7+} κλάσματος, τα οποία εμφανίζουν συστηματικά υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης και υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκρινόμενα με τα υπόλοιπα συστατικά.
- Κατανομή του υπολοίπου του βαρέως C_{7+} κλάσματος σε τρία υποκλάσματα τα C_7 , C_8 και C_9 με βάση τα κανονικά σημεία βρασμού των συστατικών.
- Προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του παραφινικού, του ναφθενικού και του αρωματικού τμήματος για το κάθε υποκλάσμα, οι οποίες αποδίδονται σε ένα συγκεκριμένο συστατικό για το εκάστοτε υποκλάσμα.

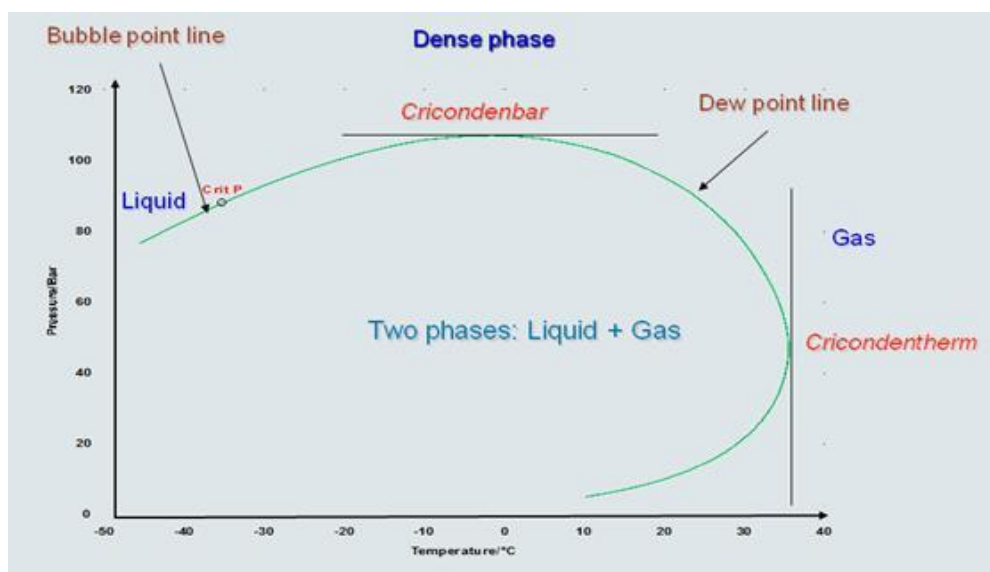
Η συμπεριφορά της μεθόδου χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκε, εξετάστηκε στην πρόρρηση της καμπύλης των σημείων δρόσου με χρήση του μοντέλου UMR-PRU. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με εκείνα της ήδη χρησιμοποιούμενης από τη Statoil μεθόδου χαρακτηρισμού, την επονομαζόμενη ως PNA, αποδεικνύοντας ότι η μέθοδος που αναπτύχθηκε στα πλαίσια αυτής της εργασίας μπορεί να τη συναγωνιστεί σε απλότητα και ακρίβεια. Τέλος, εξετάστηκε με επιτυχία η αξιοπιστία και η συνέπεια της νέας μεθόδου χαρακτηρισμού μέσω του συνδυασμού της με ακόμη ένα θερμοδυναμικό μοντέλο, την κυβική καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK).

3. Ισορροπία Φάσεων & Χαρακτηρισμός Φυσικού Αερίου

3.1. Γενικά για την Ισορροπία Φάσεων Υγρού - Ατμού

Το φυσικό αέριο αποτελεί ένα μίγμα πάρα πολλών συστατικών το οποίο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο και άλλους υδρογονάνθρακες. Επιπλέον, αποτελείται από μη-υδρογονανθρακικά συστατικά, όπως είναι το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα, το υδρόθειο και το νερό. Εκτός από το μεθάνιο, άλλοι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο φυσικό αέριο είναι το αιθάνιο, το προπάνιο, το βουτάνιο και βαρύτεροι υδρογονάνθρακες μέχρι και C_{40} ή και C_{50} . Μία τυπική καμπύλη πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για ένα τέτοιο σύστημα ορισμένης σύστασης απεικονίζεται στο σχήμα 3.1.

Για ένα μίγμα φυσικού αερίου ορισμένης σύστασης που βρίσκεται σε ισορροπία, η πίεση εκφράζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι καμπύλες των σημείων φυσαλίδας και των σημείων δρόσου του συστήματος συγκλίνουν στο κρίσιμο σημείο, όπου όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των δύο φάσεων ταυτίζονται. Σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στα καθαρά συστατικά, το κρίσιμο σημείο δεν αποτελεί τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία ένα μίγμα μπορεί να υπάρξει σε υγρή κατάσταση, αντιπροσωπεύει, όμως, τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία όλο το ρευστό μπορεί να υπάρξει στην υγρή φάση. Η μέγιστη θερμοκρασία και πίεση στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν υγρό και ατμός ονομάζονται *cricondentherm* και *cricondenbar* αντίστοιχα.
[3]



Σχήμα 3.1: Ποιοτική απεικόνιση της καμπύλης ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού συστήματος φυσικού αερίου σταθερής σύστασης, σε διάγραμμα P-T όπου διακρίνονται και οι διάφορες περιοχές

Μεταξύ της καμπύλης των σημείων φυσαλίδας (bubble point) και των σημείων δρόσου (dew point) υπάρχουν μίγματα ατμού-υγρού σε ισορροπία μεταξύ τους. Επιπλέον, σε αντίθεση με τα καθαρά συστατικά, στην περιοχή η οποία βρίσκεται δεξιά του κρίσιμου σημείου λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της παλινδρομικής συμπύκνωσης και συνεπώς η περιοχή αυτή ονομάζεται παλινδρομική περιοχή. Το φαινόμενο αυτό συνίσταται στη μετάβαση από κορεσμένο ατμό, με ισόθερμη μείωση της πίεσης, σε μίγμα ατμού υγρού και στη συνέχεια σε κορεσμένο ατμό πριν το μίγμα καταλήξει στην κατάσταση του υπέρθερμου ατμού. Η παλινδρομική συμπύκνωση μπορεί, επίσης, να επιτευχθεί με αύξηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό κατά την παραγωγή αερίων συμπυκνωμάτων από κοιτάσματα, καθότι η πτώση πίεσης από ανάκτηση αερίου μπορεί να οδηγήσει σε συμπύκνωση και κατά συνέπεια σε απώλεια πολύτιμων βαρέων συστατικών του αερίου. Επίσης, στα συστήματα διανομής φυσικού αερίου απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή εξ' αιτίας του φαινομένου αυτού, καθώς η πτώση πίεσης μπορεί να οδηγήσει σε συμπύκνωση και κατά συνέπεια σε σχηματισμό υγρής φάσης η οποία δύναται να οδηγήσει σε απόφραξη των σωληνώσεων.^[3]

3.2. Περιγραφή της Ισορροπίας Φάσεων Ατμών-Υγρού σε Υψηλές Πιέσεις

Η ισορροπία Ατμού – Υγρού σε υψηλές πιέσεις αφορά σε συστήματα στα οποία κάποια ή όλα τα συστατικά εμφανίζουν χαμηλά σημεία βρασμού σε ατμοσφαιρική πίεση, δηλαδή σε μίγματα ελαφρών υδρογονανθράκων οι οποίοι μπορεί να περιέχουν και ανόργανα αέρια όπως N_2 και CO_2 , ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να περιέχονται και μικρές ποσότητες υδρατμών στο μίγμα. Τυπική περίπτωση τέτοιων συστημάτων αποτελούν τα μίγματα φυσικού αερίου.^[3]

Από θερμοδυναμική άποψη, ο όρος υψηλές πιέσεις αναφέρεται σε πιέσεις αρκετά υψηλές, μεγαλύτερες από 15 με 20 bar, έτσι ώστε η επίδρασή τους να καθίσταται σημαντική στις θερμοδυναμικές ιδιότητες και των δύο φάσεων. Επομένως, η ισορροπία φάσεων ατμού – υγρού στην περίπτωση αυτή χαρακτηρίζεται από μη-ιδανικότητα και στις δύο φάσεις. Εάν υποθεθεί ότι μία υγρή και μία αέρια φάση βρίσκονται σε ισορροπία σε κάποια υψηλή πίεση, τότε, η ισότητα αυτή εκφράζεται μέσω της ισότητας των τάσεων διαφυγής για όλα τα συστατικά του μίγματος:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad [3.1]$$

όπου f είναι η τάση διαφυγής του κάθε συστατικού i , ο εκθέτης l αντιπροσωπεύει την υγρή και ο εκθέτης v την ατμώδη φάση.^[3]

Η ποσοτική περιγραφή της ισορροπίας ατμού-υγρού σε υψηλές πιέσεις εκφράζεται συνήθως μέσω των λόγων ισορροπίας $K_i = \frac{y_i}{x_i}$ και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό τους εντάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες.

1. Γραφική μέθοδος, η οποία αξιοποιεί τα διαγράμματα – K, (K-charts).
2. Μέθοδος διαφορετικής αντιμετώπισης των δύο φάσεων, με κυριότερο εκπρόσωπο τη μέθοδο Chao – Seader.
3. Μέθοδος ταυτόχρονης περιγραφής των δύο φάσεων με μία καταστατική εξίσωση (όπως κυβικές καταστατικές εξισώσεις δύο ή τριών παραμέτρων, καταστατικές εξισώσεις τύπου SAFT, συνδυασμός των καταστατικών εξισώσεων με μοντέλα συντελεστού ενεργότητας, EoS – G^E μοντέλα)^[3]

Από τις παραπάνω μεθόδους, η μέθοδος των καταστατικών εξισώσεων, χρησιμοποιείται εκτενώς για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων ατμών-υγρού καθώς οι τελευταίες είναι απλές στη χρήση τους και ταυτόχρονα εφαρμόσιμες σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων και σε μίγματα ποικίλων συστατικών, από ελαφριά αέρια έως βαρύτερα υγρά. Ωστόσο, οι κλασικές κυβικές καταστατικές εξισώσεις, όταν συνδυαστούν με τους συμβατικούς κανόνες ανάμειξης Van der Waals ενός ρευστού περιορίζονται σε μη-πολικά ρευστά, καθώς δε δύνανται να εκφράσουν την ιδιαίτερα μη-ιδανική συμπεριφορά που εμφανίζουν τα παραπάνω συστήματα. Για την επίτευξη της περιγραφής και αυτών των συστημάτων, αναπτύχθηκαν τα EoS- G^E μοντέλα, όπου η καταστατική εξίσωση συνδυάζεται με άλλους κανόνες ανάμειξης οι οποίοι προέρχονται από την έκφραση της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται μέσω ενός μοντέλου συντελεστή ενεργότητας.

Στη συνέχεια, θα παρουσιαστεί εκτενέστερα ένα τέτοιο μοντέλο, το UMR-PRU καθώς και η κυβική καταστατική εξίσωση SRK, τα οποία και χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία.^[4]

3.2.1. Η καταστατική εξίσωση Soave – Redlich – Kwong (SRK)

Η καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK) έχει τη μορφή $P=f(V,T)$ και γράφεται:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad [3.2]$$

Όπου R είναι η σταθερά των τελείων αερίων ($R = 8.314 \text{ J/mol K}$), P: η απόλυτη πίεση, T: η απόλυτη θερμοκρασία, V: ο όγκος του συστήματος, a: η παράμετρος του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης και b: η παράμετρος του απωστικού όρου της καταστατικής εξίσωσης.

Πιο συγκεκριμένα, οι παράμετροι a και b της SRK υπολογίζονται ως εξής:

$$\alpha = \alpha_c \cdot [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2, \quad m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2, \quad \alpha_c = \alpha_0 \cdot \frac{(RT_c)^2}{P_c} \text{ και } b_c = b_0 \cdot \frac{RT_c}{P_c}.$$

Οι τιμές των σταθερών α_0 , b_0 , d_0 , d_1 και d_2 δίνονται για την καταστατική εξίσωση SRK στον πίνακα που ακολουθεί, με τις τρεις τελευταίες να έχουν ληφθεί από τους Graboski και Daubert (1978)^[3]. Επίσης, τα σύμβολα T_c , P_c και ω είναι αντίστοιχα η κρίσιμη θερμοκρασία, η κρίσιμη πίεση και ο ακεντρικός παράγοντας του καθαρού συστατικού, ενώ T_r είναι η ανηγμένη θερμοκρασία ($T_r = T/T_c$).

Πίνακας 3.1: Τιμές σταθερών για την εξίσωση SRK^[3]

Σταθερά	SRK
α_0	0.42748
b_0	0.08664
d_0	0.48508
d_1	1.55171
d_2	-0.15613

Η καταστατική εξίσωση SRK παρέχει αξιόπιστη πρόρρηση της τάσης ατμών μη-πολικών ουσιών αλλά οδηγεί σε μη-ικανοποιητικά αποτελέσματα για τους όγκους κορεσμένων υγρών.

Για την εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης SRK σε μίγματα, χρησιμοποιούνται συνήθως οι κλασσικοί κανόνες ανάμειξης Van der Waals του ενός ρευστού (vdW one fluid mixing rules) που δίνονται από τις σχέσεις:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{ij} x_i x_j \quad [3.3]$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N b_{ij} x_i x_j \quad [3.4]$$

όπου:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad [3.5]$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_{ii} + b_{jj}}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad [3.6]$$

$$a_{ii} = \alpha_{ci} a_i \quad [3.7]$$

$$b_{ii} = b_i \quad [3.8]$$

όπου οι όροι (k_{ij}) και (l_{ij}) αποτελούν δυαδικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης οι οποίοι προσδιορίζονται μέσω ανάλυσης παλινδρόμησης σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων.^[3] Στη συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκαν μηδενικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης.

3.2.2. Το EoS-G^E μοντέλο UMR-PRU

Όπως προαναφέρθηκε, η χρήση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων σε συνδυασμό με τους κανόνες ανάμειξης Van der Waals του ενός ρευστού είναι περιορισμένες σε μη-πολικά ή σε ελαφρώς πολικά συστήματα. Για την αντιμετώπιση των μιγμάτων που περιέχουν πολικές ενώσεις προτάθηκε η ιδέα του συνδυασμού των καταστατικών εξισώσεων με μοντέλα συντελεστών ενεργότητας όπως είναι τα μοντέλα Wilson, NRTL, UNIQUAC, UNIFAC με σκοπό την ανάπτυξη νέων κανόνων ανάμειξης. Τα πιο πρόσφατα ανεπτυγμένα EoS-G^E μοντέλα μπορούν να βελτιώσουν τη συμπεριφορά των καταστατικών εξισώσεων και σε ασύμμετρα συστήματα, δηλαδή σε συστήματα που περιέχουν ένα εύρος συστατικών τα οποία είναι ανόμοια σε μέγεθος και δομή, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του φυσικού αερίου. Σε αυτά τα μοντέλα πραγματοποιείται μαθηματική εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται μέσω κάποιας καταστατικής εξίσωσης με αυτήν που υπολογίζεται από ένα μοντέλο συντελεστή ενεργότητας σε ορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας, πίεσης και σύστασης. Η παράμετρος του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης, η οποία αποτελεί και το νέο κανόνα ανάμειξης για αυτή την παράμετρο, υπολογίζεται από τη λύση της εξίσωσης:

$$G_{EoS}^E(x, T, P^{ref}) = G_M^E(x_i, T, P=low) \quad [3.9]$$

όπου G_{EoS}^E είναι η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs που υπολογίζεται μέσω της καταστατικής εξίσωσης σε μία ορισμένη σύσταση (x), θερμοκρασία (T) και πίεση αναφοράς (P^{ref}) και G_M^E η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs η οποία υπολογίζεται μέσω του μοντέλου συντελεστή ενεργότητας σε μία ορισμένη σύσταση (x), θερμοκρασία (T) και σε χαμηλή πίεση ($P = low$).^[4]

Με τη χρησιμοποίηση της παραπάνω παραμέτρου για τον ελκτικό όρο, η καταστατική εξίσωση αναπαράγει το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας στις προκαθορισμένες συνθήκες. Καθώς οι συνθήκες θερμοκρασίας και σύστασης του μίγματος μεταβάλλονται, το G^E που υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση μεταβάλλεται αντίστοιχα, οπότε επιτυγχάνεται η εισαγωγή του συντελεστή ενεργότητας στην καταστατική εξίσωση.^[4]

Στο συγκεκριμένο μοντέλο, UMR-PRU, χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση Peng - Robinson (PR)^[3] η οποία συνδυάζεται με ένα μοντέλο τύπου UNIFAC όπως προτάθηκε από τους Hansen et al, χρησιμοποιώντας τον universal mixing rule (UMR) που αναπτύχθηκε από τους Voutsas et al. (2003) και βασίζεται στους κανόνες ανάμειξης μηδενικής πίεσης MHV1.^[4]

Ειδικότερα, η καταστατική εξίσωση PR εκφρασμένη σε όρους πίεσης δίδεται από την παρακάτω έκφραση:^[4]

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad [3.10]$$

Και σε αυτή την περίπτωση η παράμετρος α στον ελκτικό όρο είναι συνάρτηση της ανηγμένης θερμοκρασίας T_r και του ακεντρικού παράγοντα ω , όπως προτάθηκε από τους Peng and Robinson:^[5]

$$\alpha = \alpha_c [1+m \cdot (1-T_r^{0.5})]^2 \quad [3.11]$$

$$m = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \quad [3.12]$$

όπου α_c και b είναι οι παράμετροι των καθαρών συστατικών οι οποίες υπολογίζονται μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{και} \quad b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

Οι κανόνες ανάμιξης (UMR) για τον ελκτικό όρο $\alpha = \frac{\alpha}{bRT}$ και την παράμετρο b δίνονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\alpha = \frac{1}{A} \cdot \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{R \cdot T} + \sum_i x_i \cdot \alpha_i \quad [3.13]$$

με

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{R \cdot T} = 5 \cdot \sum_i x_i \cdot q_i \cdot \ln \frac{Q_i}{F_i} \quad [3.14]$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{R \cdot T} = \sum_i x_i \cdot v_k^i \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad [3.15]$$

$$F_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j \cdot r_j} \quad [3.16]$$

$$Q_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad [3.17]$$

και
$$b = \sum_i \sum_j x_i \cdot x_j \cdot b_{ij} \quad [3.18]$$

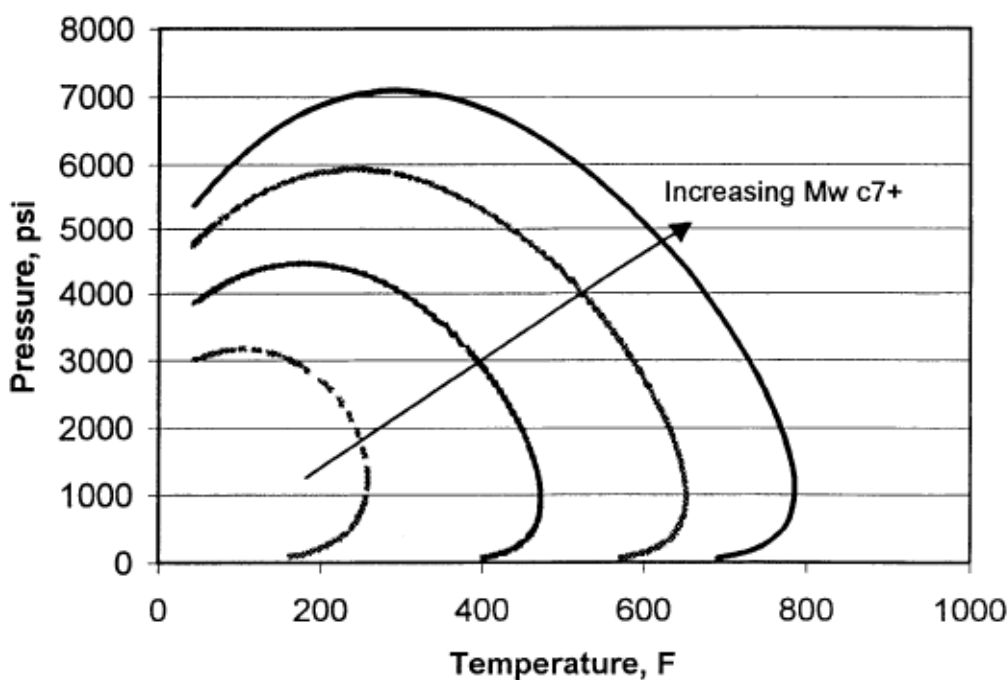
Με τη σταθερά $A=-0.53$ για την καταστατική εξίσωση PR και τα $G_{AC}^{E,SG}$ και $G_{AC}^{E,res}$ να είναι οι Staverman-Guggenheim όροι για το συνδυαστικό και τον υπολειμματικό όρο του μοντέλου UNIFAC αντίστοιχα.^[5]

Τέλος, ο κανόνας συνδυασμού για τον απωστικό όρο είναι ο εξής:^[6]

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad [3.19]$$

3.3. Διερεύνηση της Επίδρασης των Ιδιοτήτων στην Πρόρρηση της Ισορροπίας Φάσεων

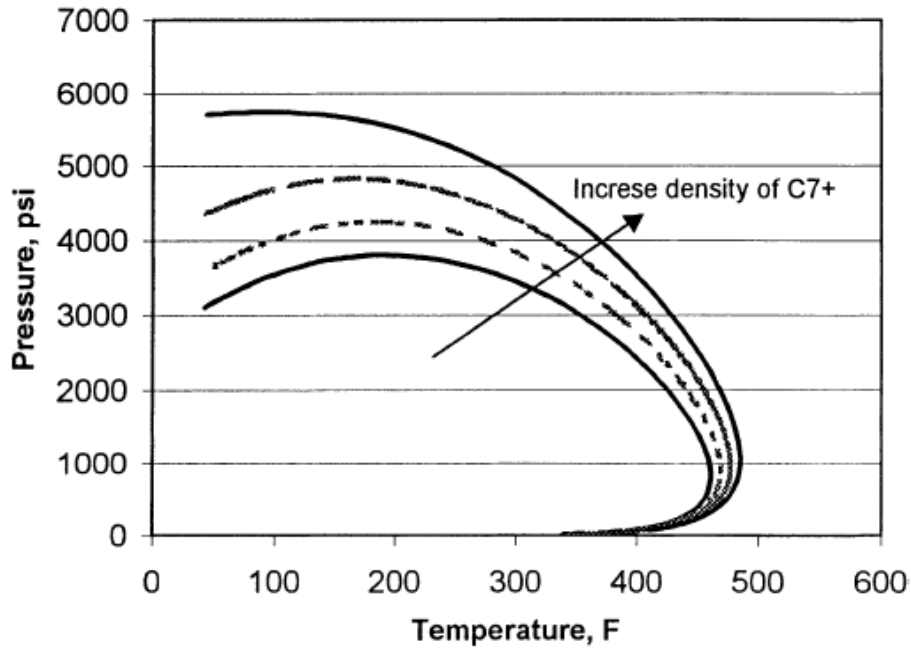
Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου χαρακτηρισμού καθίσταται ιδιαίτερα σημαντική για την ακρίβεια και την αξιοπιστία της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού. Για να γίνει πιο κατανοητή η επίδραση που ασκείται από τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της καμπύλης κορεσμού, θα παρουσιαστεί, στη συνέχεια, η επίδραση των ιδιοτήτων του μίγματος στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων, όπως προέκυψε από τη μελέτη του Elsharkawy (2002)^[7]. Οι υπό μελέτη παράμετροι είναι το μοριακό βάρος του C₇₊ κλάσματος ($MW_{C_{7+}}$), η πυκνότητα του C₇₊ κλάσματος ($\rho_{C_{7+}}$), η συγκέντρωση του C₇₊ κλάσματος ($X_{C_{7+}}$), καθώς και ο λόγος των ελαφρών προς τα βαρύτερα συστατικά (C_1/C_{7+}), η επίδραση των οποίων απεικονίζεται σχηματικά στα παρακάτω γραφήματα (σχήματα 3.2 έως 3.5).^[6]



Σχήμα 3.2: Επίδραση του μοριακού βάρους του C₇₊ κλάσματος στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ^[7]

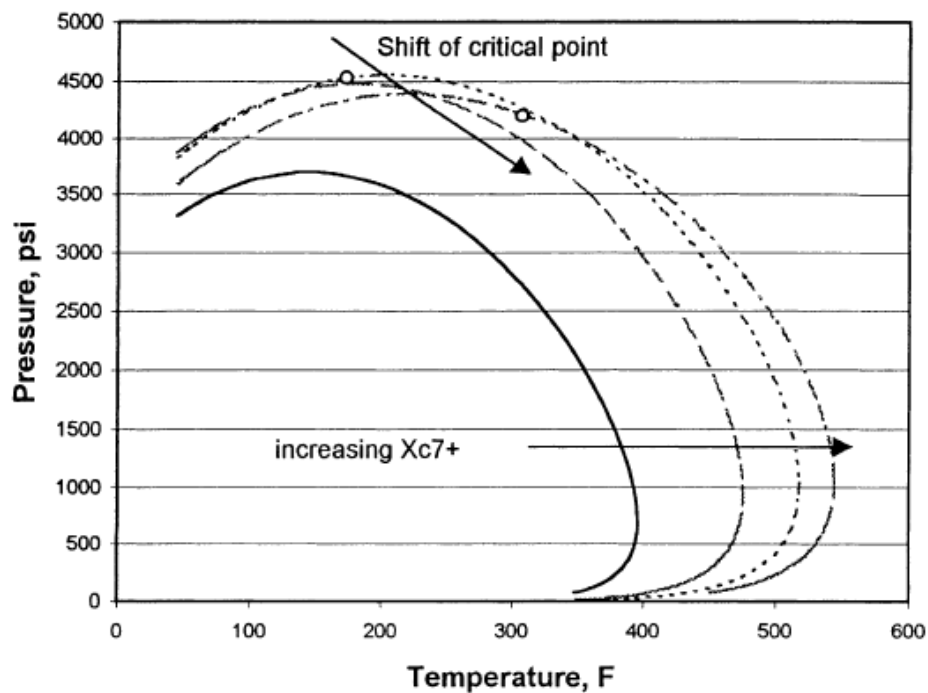
Από τη μελέτη του σχήματος 3.2 παρατηρήθηκε ότι η αύξηση του μοριακού βάρους του C₇₊ κλάσματος αυξάνει τα σημεία cricondentherm και cricondenbar, οπότε η καμπύλη μετατοπίζεται προς τα δεξιά και επάνω.

Στη συνέχεια, από τη μελέτη του σχήματος 3.3 προέκυψε ότι η αύξηση της πυκνότητας οδηγεί σε μικρή αύξηση του σημείου cricondentherm και σε σημαντική αύξηση του σημείου cricondenbar αντίστοιχα. Το παραπάνω εκφράζεται στο σχήμα με μικρή μετατόπιση της καμπύλης προς τα δεξιά και σημαντική ανύψωσή της προς τα επάνω.

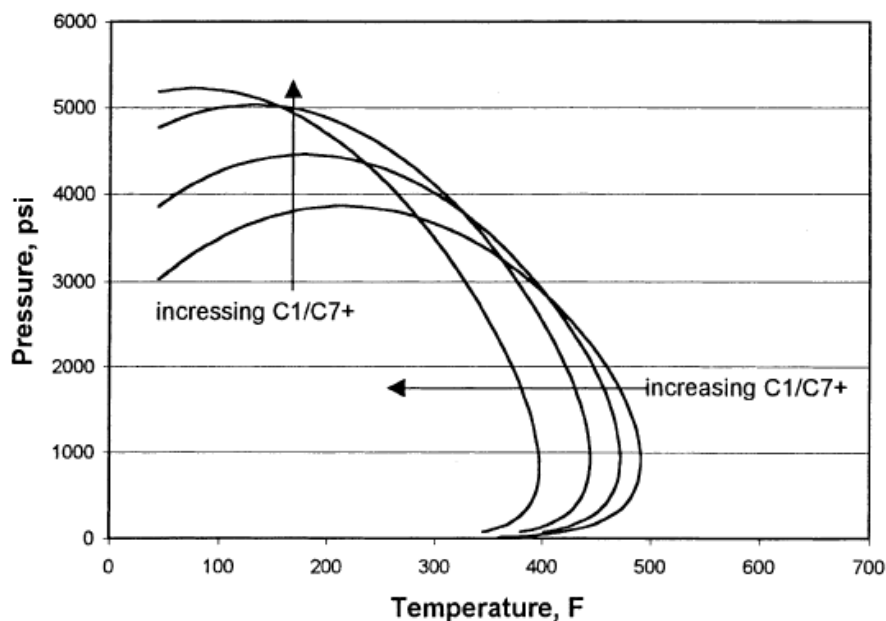


Σχήμα 3.3: Επίδραση της πυκνότητας του βαρέως C₇₊ κλάσματος στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ^[7]

Από τη μελέτη του σχήματος 3.4 παρατηρήθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του C₇₊ κλάσματος, οδηγεί σε πτώση του κρίσιμου σημείου. Επιπλέον, το σημείο cricondentherm αυξάνεται ενώ το σημείο cricondenbar αυξάνεται μέχρι ένα ανώτατο όριο.



Σχήμα 3.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του C₇₊ κλάσματος στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ^[7]



Σχήμα 3.5: Επίδραση του λόγου των ελαφρύτερων προς βαρύτερων συστατικών στην πρόρρηση της καμπύλης της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού^[7]

Τέλος, από τη μελέτη του σχήματος 3.5 προκύπτει ότι η αύξηση του λόγου C_1/C_{7+} οδηγεί σε μείωση του σημείου cricondentherm και σε αύξηση του σημείου cricondenbar. Κατά συνέπεια, αυτό εκφράζεται με τροποποίηση του σχήματος της καμπύλης κορεσμού και με διασταύρωση των καμπυλών.^[7]

Ειδικότερα, η αύξηση του μοριακού βάρους των μεσαίων κλασμάτων, C_3-C_6 , δηλαδή των συστατικών τα οποία βρίσκονται μεταξύ του προπανίου και του κανονικού εξανίου κατά την κλασματική απόσταξη, οδηγεί σε πτώση τόσο στο σημείο cricondentherm όσο και στο σημείο cricondenbar. Επιπλέον, η συνεισφορά των μεσαίων αυτών κλασμάτων στην πίεση της ισορροπίας φάσεων είναι πολύ πιο σημαντική από τη συνεισφορά των ελαφρών κλασμάτων, δηλαδή του μεθανίου και του αιθανίου καθώς και των μη-υδρογονανθράκων, όπως είναι το άζωτο και το διοξείδιο του άνθρακα. Τα μη-υδρογονανθρακικά συστατικά εμφανίζουν τη μικρότερη επίδραση στην πίεση του σημείου δρόσου.^[7]

Συνοψίζοντας, οι πλέον σημαντικοί παράμετροι οι οποίες επιδρούν στην ισορροπία φάσεων είναι οι ιδιότητες του βαρέως C_{7+} κλάσματος, και ειδικότερα το μοριακό βάρος ($MW_{C_{7+}}$), η πυκνότητα ($\rho_{C_{7+}}$) και το γραμμομοριακό κλάσμα ($X_{C_{7+}}$).^[7]

Καθώς οι διαφορετικές μέθοδοι χαρακτηρισμού αποδίδουν στο βαρύ C_{7+} κλάσμα διαφορετική σύσταση είτε ως προς τις ενώσεις που το αποτελούν είτε προς τη συγκέντρωση αυτών, προκύπτουν διαφορετικές καμπύλες πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού με διαφορετικό βαθμό αξιοπιστίας.

Στη συνέχεια, θα αναπτυχθούν ορισμένες από τις διαφορετικές μεθοδολογίες χαρακτηρισμού που έχουν προταθεί για μίγματα ελαφρών υδρογονανθράκων, όπως είναι τα συστήματα φυσικού αερίου και θα παρουσιαστούν ενδεικτικά αποτελέσματα πρόρρησης με κάποιες από αυτές έτσι ώστε να τονιστεί η σημαντικότητα της επιλογής μίας κατάλληλης μεθόδου χαρακτηρισμού.

3.4. Μεθοδολογίες χαρακτηρισμού πετρελαϊκών μιγμάτων

Η αναγκαιότητα του χαρακτηρισμού των πετρελαϊκών μιγμάτων κατέστη σαφής από τα πρώτα στάδια της ανάπτυξης της πετροχημικής βιομηχανίας και κατά συνέπεια έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία πολλές διαφορετικές προσεγγίσεις για την επίτευξη του σκοπού αυτού, από πολύ απλές που απαιτούν λίγα δεδομένα εισόδου έως πολύ σύνθετες που απαιτούν μεγάλη υπολογιστική δύναμη. Η αντιμετώπιση του βαρέως C_{7+} κλάσματος μπορεί να πραγματοποιηθεί με μοντέλα συνεχούς, ασυνεχούς ή ημι-συνεχούς μορφής. Στην πρώτη περίπτωση, το C_{7+} κλάσμα αντιμετωπίζεται ως μία ενιαία οντότητα, οι ιδιότητες της οποίας προκύπτουν μέσω ενός μοντέλου κατανομής, όπως αυτό που προτάθηκε από τον Riazi (1997). Στην ασυνεχή αντιμετώπιση, το βαρύ C_{7+} κλάσμα διαχωρίζεται σε υποκλάσματα συγκεκριμένου εύρους είτε με βάση το κοντινό κανονικό σημείο βρασμού των συστατικών είτε βάσει της σειράς εμφάνισής τους κατά την κλασματική απόσταξη (TBP). Σε κάθε ένα από αυτά τα κλάσματα προσδιορίζονται κάποιες ιδιότητες, όπως το μοριακό βάρος, η σχετική πυκνότητα, το κανονικό σημείο βρασμού, οπότε καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα μέσω συσχετίσεων που έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία, όπως των Riazi and Daubert (1980, 1987) και των Lee and Kesler (1976). Τέλος, στην ημι-συνεχή προσέγγιση, η οποία αποτελεί ένα συνδυασμό των δύο παραπάνω προσεγγίσεων, το ελαφρύ άκρο του πετρελαϊκού κλάσματος (έως C_6) χαρακτηρίζεται μέσω ενός ασυνεχούς μοντέλου ενώ το βαρύτερο τμήμα (C_{7+}) χαρακτηρίζεται μέσω ενός συνεχούς μοντέλου.^[8]

Επιπλέον, έχει αποδειχτεί ότι ο διαχωρισμός του C_{7+} κλάσματος σε παραφινικό (P), ναφθενικό (N) και αρωματικό (A) τμήμα οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού. Αυτός ο διαχωρισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με αναλυτικό τρόπο, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των χρωματογραφημάτων, είτε μέσω κάποιας μεθοδολογίας διαχωρισμού, όπως η μεθοδολογία που προτάθηκε από τους Riazi and Daubert (1980, 1986) και τροποποιήθηκε στη συνέχεια από τους Nwadinigwe and Okoroji (1990).^[8]

Τέλος, οι μεθοδολογίες χαρακτηρισμού του C_{7+} κλάσματος μπορεί να καταλήγουν είτε σε ψευδοσυστατικά στα οποία αποδίδεται συγκεκριμένη δομή, όπως η μέθοδος η οποία αναπτύχθηκε από τους Shariati et al. (1999), είτε σε μη - συγκεκριμένες ενώσεις, όπως συμβαίνει στην περίπτωση όλων των μεθόδων που ακολουθούν την προσέγγιση της συνεχούς κατανομής. Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνο οι μέθοδοι που ανήκουν στην πρώτη κατηγορία μπορούν να συνδυαστούν με τα $EoS-G^E$ μοντέλα, τα οποία χρησιμοποιούν ως μοντέλο συντελεστή ενεργότητας ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων όπως το UNIQUAC ή το UNIFAC όπου είναι απαραίτητη η γνώση της δομής των ψευδοσυστατικών.^[2]

Στη συνέχεια, θα αναπτυχθούν αναλυτικότερα ορισμένες από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που έχουν γνωρίσει ιδιαίτερη ανάπτυξη είτε σε θεωρητική βάση είτε ως προς την εφαρμογή τους στη βιομηχανία. Η κατάταξη αυτών των μεθόδων θα πραγματοποιηθεί με βάση τον προσδιορισμό ή μη της μοριακής δομής των ενώσεων, καθώς το μοντέλο πρόρρησης που θα χρησιμοποιηθεί κατά κύριο λόγο στη συγκεκριμένη εργασία είναι ένα $EoS-G^E$ μοντέλο συνδυασμένο με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC.

3.4.1. Μεθοδολογίες Πρόρρησης Φυσικών Ιδιοτήτων των Πετρελαϊκών Κλασμάτων

Για την ανάπτυξη των περισσότερων μεθόδων χαρακτηρισμού καθώς και για το συνδυασμό των μεθόδων αυτών με μία καταστατική εξίσωση απαραίτητη προϋπόθεση αποτελεί η γνώση των φυσικών ιδιοτήτων των συστατικών και ιδίως της κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c), της κρίσιμης πίεσης (P_c) και του ακεντρικού παράγοντα (ω). Δεδομένης της πολυπλοκότητας των πετρελαϊκών μιγμάτων, δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα αυτών των ιδιοτήτων για όλο το εύρος των συστατικών που απαντάται στα σύνθετα αυτά μίγματα. Επιπλέον, είναι διαδεδομένη η αντιμετώπιση του βαρέως C_{7+} κλάσματος ως ένα ή περισσότερα ψευδοσυστατικά στα οποία αποδίδονται συγκεκριμένες ιδιότητες, αλλά όχι και χημική δομή. Για την αντιμετώπιση αυτού του φαινομένου έχουν αναπτυχθεί εμπειρικές συσχετίσεις μέσω των οποίων καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων, χρησιμοποιώντας ως δεδομένα γνωστές ή εύκολα μετρήσιμες ιδιότητες των συστατικών ή των κλασμάτων αντίστοιχα. Παρακάτω, θα αναπτυχθούν αναλυτικότερα δύο μεθοδολογίες τέτοιων συσχετίσεων, των Kesler and Lee^[9], των Riazi and Daubert^[10] και των Retzekas et al.^[11]

3.4.1.1. Η συσχέτιση των Kesler and Lee (1976)

Η συσχέτιση των Kesler and Lee (1976) εκφράζει τις κρίσιμες ιδιότητες ως συνάρτηση της σχετικής πυκνότητας, του σημείου βρασμού και του παράγοντα χαρακτηρισμού του Watson, μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$T_c = 341.7 + 811 \cdot SG + (0.4244 + 0.1174 \cdot SG) \cdot T_b + (0.4669 - 3.2623 \cdot SG) \times 10^5 / T_b \quad [3.20]$$

$$\ln P_c = 8.3634 - 0.0566 / SG - (0.24244 + 2.2898 / SG + 0.11857 / SG^2) \times 10^{-3} \cdot T_b + (1.4685 + 3.648 / SG + 0.47227 / SG^2) \times 10^{-7} T_b^2 - (0.42019 + 1.6977 / SG^2) \times 10^{-10} T_b^3 \quad [3.21]$$

$$\omega = (\ln P_{Br} - 5.92714 + 6.09648 / T_{Br} + 1.28862 \ln T_{Br} - 0.169347 \cdot T_{Br}^6) / (15.2518 - 15.6875 / T_{Br} - 13.4721 \ln T_{Br} + 0.43577 \cdot T_{Br}^6), \text{ για } T_{Br} < 0.8 \quad [3.22]$$

$$\omega = -7.904 + 0.1352 \cdot K - 0.007465 \cdot K^2 + 8.359 \cdot T_{Br} + (1.408 - 0.01063 \cdot K) / T_{Br} \text{ για } T_{Br} > 0.8 \quad [3.23]$$

όπου K : είναι ο παράγοντας χαρακτηρισμού του Watson, T_b : είναι το σημείο βρασμού, $T_{Br} = T_b / T_c$, $P_{Br} = P_b / P_c$ με P_b την πίεση στην οποία αναφέρεται το σημείο βρασμού T_b . Στις παραπάνω εκφράσεις, η θερμοκρασία εκφράζεται σε βαθμούς Rankin, η πίεση σε psia και η σχετική πυκνότητα στους $60^\circ\text{F}/60^\circ\text{F}$.^[9]

3.4.1.2. Η συσχέτιση των Riazi and Daubert (1987)

Οι Riazi and Daubert πρότειναν μία γενικευμένη εμπειρική συσχέτιση για την πρόρρηση των φυσικών ιδιοτήτων των καθαρών υδρογονανθράκων καθώς και των μη-ορισμένων πετρελαϊκών κλασμάτων. Με αυτόν τον τρόπο, ιδιότητες (θ), όπως η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), η κρίσιμη πίεση (P_c), ο κρίσιμος όγκος (V_c), το μοριακό βάρος (MW), το κανονικό σημείο βρασμού (T_b), η σχετική πυκνότητα (SG), ο δείκτης διάθλασης (n), ο λόγος άνθρακα προς υδρογόνο (CH) και η θερμότητα εξάτμισης (ΔH_v), μπορούν να προσδιοριστούν χρησιμοποιώντας ως δεδομένα εισόδου (θ_1, θ_2) οποιοδήποτε από τα παρακάτω ζεύγη διαθέσιμων παραμέτρων, (T_b, SG), (T_b, I), (T_b, CH) (MW, SG), (MW, I), (MW, CH), (v_1, SG), (v_1, I)

και (ν_1, CH) , όπου $I = \frac{n^2-1}{n^2+2}$ ο παράγοντας χαρακτηρισμού του Huang και ν_1 το κινηματικό ιξώδες στους 100°F, μέσω της εξίσωσης:

$$\theta = \alpha \exp[b\theta_1 + c\theta_2 + d\theta_1\theta_2] \theta_1^e \theta_2^f \quad [3.24]$$

όπου οι a-f είναι σταθερές για την κάθε ιδιότητα.^[10]

3.4.1.3. Η προσέγγιση των Retzekas et al. (2002)

Η συσχέτιση των Retzekas et al. (2002)^[11] χρησιμοποιεί ως παραμέτρους εισόδου το κανονικό σημείο βρασμού και την πυκνότητα ενός κλάσματος πετρελαϊκού μίγματος για τον υπολογισμό του μοριακού βάρους (MW), της κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c) και της κρίσιμης πίεσης (P_c) του κλάσματος. Η πρόρρηση των παραπάνω ιδιοτήτων επιτυγχάνεται μέσω της έκφρασης [3.25].

$$Q = a \cdot \rho^b \cdot T_b^c \quad [3.25]$$

Όπου το Q παριστά το μοριακό βάρος (MW), την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) ή την κρίσιμη πίεση (P_c), το T_b είναι το κανονικό σημείο βρασμού, ρ είναι η πυκνότητα του υγρού στους 20°C, οι a, b, c είναι σταθερές ίδιες για όλους τους υδρογονάνθρακες αλλά διαφορετικές για την κάθε ιδιότητα, οι τιμές των οποίων δίνονται στον πίνακα 3.2.^[11]

Πίνακας 3.2: Τιμές Παραμέτρων της Εξίσωσης 3.25^[11]

Παράμετρος/Ομάδα	MW	T_c [K]	P_c [bar]
a	0.00024	18.3908	5.103×10^7
b	-0.7792	0.3702	2.3981
c	2.1428	0.5949	-2.2909

3.4.2. Μέθοδοι χαρακτηρισμού με χρήση ψευδοσυστατικών συγκεκριμένης χημικής δομής (Molecularly Explicit Methods)

Οι μεθοδολογίες που θα αναπτυχθούν σε αυτή την παράγραφο θεωρούν ότι το σύνολο του βαρέως C₇₊ κλάσματος αποτελείται από ένα άθροισμα γνωστών συστατικών, τα οποία έχουν καθορισμένες ιδιότητες καθώς και συγκεκριμένη χημική και μοριακή δομή.

3.4.2.1. Η μεθοδολογία των Shariati et al (1999)

Η μεθοδολογία των Shariati et al. (1999)^[12] εφαρμόζεται για το χαρακτηρισμό του C₆₊ κλάσματος των πετρελαϊκών μιγμάτων. Ως δεδομένα εισόδου χρησιμοποιούνται ευρέως διαθέσιμες ή εύκολα προσδιορίσιμες παράμετροι, η πυκνότητα, το μοριακό βάρος και το κανονικό σημείο βρασμού του κλάσματος, οι οποίες και χρησιμοποιούνται για την επιλογή μορίων-μοντέλων. Πιο συγκεκριμένα, το C₆₊ κλάσμα διαχωρίζεται μέσω απόσταξης σε κλάσματα στενού εύρους σημείου βρασμού, τα οποία και θεωρούνται ότι αποτελούνται από τα παρακάτω μόρια-μοντέλα ακολουθώντας την PNA προσέγγιση: κανονικά αλκάνια, κανονικά αλκυλκυκλοπεντάνια και κανονικά αλκυλβενζόλια. Για την επιλογή του κατάλληλου μορίου-μοντέλου, θεωρείται ότι κάθε ένα από τα παραφινικά, ναφθενικά και αρωματικά μόρια-μοντέλα έχουν το ίδιο σημείο βρασμού με το κλάσμα. Έπειτα, μέσω της παρακάτω εξίσωσης η οποία συσχετίζει τον αριθμό ατόμων άνθρακα του μορίου-μοντέλου με το κανονικό σημείο βρασμού του κλάσματος, προσδιορίζεται ο αριθμός άνθρακα των επιθυμητών μορίων-μοντέλων.

$$CN(P,N,A) = A_1 + A_2T_b + A_3T_b^2 + A_4T_b^3 + A_5T_b^4 \quad [3.26]$$

όπου τα A₁, A₂, A₃, A₄ και A₅ είναι σταθερές για κάθε ένα από τα PNA μόρια-μοντέλα οι οποίες και καταγράφονται στον πίνακα 3.3. Το CN(P,N,A) αναπαριστά τον αριθμό άνθρακα του συστατικού και στρογγυλοποιείται στον κοντινότερο θετικό ακέραιο και το T_b είναι το μέσο κανονικό σημείο βρασμού του κλάσματος εκφρασμένο σε βαθμούς Kelvin.^[11]

Για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων, εκτός από τους αριθμούς άνθρακα CN(P), CN(N) και CN(A) που προσδιορίστηκαν παραπάνω, θεωρούνται επιπλέον τα παρακάτω μόρια-μοντέλα:

Κανονικά αλκάνια: CN(P)-1 και CN(P)+1

Κανονικά αλκυλκυκλοπεντάνια: CN(N)-1 και CN(N)+1

Κανονικά αλκυλβενζόλια: CN(A)-1 και CN(A)+1

Στη συνέχεια, τα μόρια-μοντέλα διαιρούνται σε τρία σετ ενώσεων:

Σετ 1 (παραφινικά κλάσματα): CN(P)-1, CN(P), CN(P)+1, CN(N), CN(A)

Σετ 2 (ναφθενικά κλάσματα): CN(P), CN(N)-1, CN(N), CN(N)+1, CN(A)

Σετ 3 (αρωματικά κλάσματα): CN(P), CN(N), CN(A)-1, CN(A), CN(A)+1^[11]

Πίνακας 3.3: Σταθερές της εξίσωσης 3.26 για τα PNA μόρια-μοντέλα^[12]

Μόριο-Μοντέλο	A ₁	A ₂ x10 ²	A ₃ x10 ⁴	A ₄ x10 ⁷	A ₅ x10 ¹⁰
κ-αλκάνια	1.2695	-1.0708	1.0441	-1.3786	1.2412
κ-αλκυλκυκλοπεντάνια	8.1367	-7.4017	3.2521	-4.8301	3.2135
κ-αλκυλβενζόλια	49.4440	-44.0820	15.1350	-21.5800	11.9020

Σε κάθε σετ θεωρούνται πέντε μόρια-μοντέλα για το κάθε κλάσμα και κατά συνέπεια απαιτούνται πέντε εξισώσεις για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων αυτών των μορίων-μοντέλων, οπότε ακολουθείται ο παρακάτω αλγόριθμος:

Βήμα 1: Επιλογή του σετ 1 των μορίων μοντέλων

Βήμα 2: Θεώρηση ενός γραμμομοριακού κλάσματος για ένα από τα μόρια-μοντέλα

Βήμα 3: Με χρήση των παρακάτω εξισώσεων, πραγματοποιείται υπολογισμός του κλάσματος mol των υπόλοιπων μορίων-μοντέλων

$$\sum_{i=1}^5 x_i MW_i = MW \quad [3.27]$$

$$\sum_{i=1}^5 x_i \frac{MW_i}{d_i} = \frac{MW}{d} \quad [3.28]$$

$$\sum_{i=1}^5 x_i MW_i K W_i = MW \cdot K \quad [3.29]$$

$$\sum_{i=1}^5 x_i = 1 \quad [3.30]$$

όπου x_i το κλάσμα mol του μορίου-μοντέλου i , MW_i , d_i , K_i είναι το μοριακό βάρος, η πυκνότητα, ο παράγοντας χαρακτηρισμού του Watson για το μόριο-μοντέλο i αντίστοιχα και MW , d , K είναι το μοριακό βάρος, η πυκνότητα και ο παράγοντας χαρακτηρισμού του Watson για το συγκεκριμένο κλάσμα.^[12]

Εάν η επίλυση του συστήματος οδηγήσει σε αρνητικά αποτελέσματα τροποποιείται η συγκέντρωση του κλάσματος που υποτέθηκε αρχικά και επαναλαμβάνονται οι υπολογισμοί από το Βήμα 3. Εάν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τους υπολογισμούς δεν είναι θετικά σε καμία περίπτωση, τότε, επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία για τα σετ 2 και 3. Αν και πάλι δεν επιτευχθεί η θετική σύσταση για όλα τα μόρια-μοντέλα, τότε μειώνεται ο αριθμός των μορίων-μοντέλων σε τέσσερα. Σε αυτή την περίπτωση, προκύπτουν πέντε ομάδες των τεσσάρων μορίων-μοντέλων οι οποίες πρέπει να ελεγχθούν έως ότου επιτευχθούν μη-αρνητικές συστάσεις για όλα τα συστατικά. Εάν και σε αυτή την περίπτωση δεν επιτευχθεί θετική σύσταση, τότε μειώνεται ο αριθμός των μορίων μοντέλων στα τρία. Η μείωση των συστατικών συνεχίζεται μέχρι την επίτευξη θετικής σύστασης για τις συγκεντρώσεις όλων των συστατικών.

Βήμα 4: Χρησιμοποιώντας μία καταστατική εξίσωση, πραγματοποιείται ο υπολογισμός της πίεσης του σημείου φουσαλίδας στο κανονικό σημείο βρασμού.

Βήμα 5: Εάν $|P_{calc} - 1 (atm)| < \epsilon$, όπου ϵ η επιθυμητή ακρίβεια των υπολογισμών, τότε η δομή έχει προσδιοριστεί με επιτυχία. Εάν δεν ικανοποιείται η συνθήκη, τότε τροποποιείται η συγκέντρωση που είχε υποτεθεί αρχικά και επαναλαμβάνεται το Βήμα 3.

Βήμα 6: Εάν δεν ικανοποιούνται τα παραπάνω κριτήρια με τα μόρια-μοντέλα του σετ 1, επιλέγεται κάποιο από τα σετ 2 και 3 και επαναλαμβάνεται το βήμα 2.^[12]

3.4.2.2. PNA-Statoil: Μία μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στην πράξη

Η μεθοδολογία PNA-Statoil είναι μία μεθοδολογία η οποία αναπτύχθηκε εσωτερικά στην ομώνυμη εταιρεία και χρησιμοποιείται για την κάλυψη των αναγκών της κατά την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων φυσικού αερίου. Η ανάπτυξή της βασίζεται στη χρήση των αναλυτικών χρωματογραφημάτων από τα οποία προκύπτουν αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των συστατικών μέχρι και το κανονικό εξάνιο. Από τα διαθέσιμα χρωματογραφικά δεδομένα, στη συνέχεια, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις του παραφινικού, του ναφθενικού και του αρωματικού τμήματος για το κάθε υποκλάσμα C₇, C₈ και C₉. Τέλος, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις στα βαρύτερα κλάσματα C₁₀ έως C₁₅ των φυσικών αερίων.

Σε κάθε ένα από τα υποκλάσματα που προαναφέρθηκαν αντιστοιχίζεται μία ένωση. Στα υποκλάσματα C₇-C₉ ακολουθείται η PNA κατανομή, όπως φαίνεται πίνακα 3.4, ενώ τα υποκλάσματα C₁₀ έως C₁₅ χαρακτηρίζονται από το αντίστοιχο κανονικό αλκάνιο.

Πίνακας 3.4: Κατανομή Συστατικών στα Υποκλάσματα C₇-C₉ μέσω της μεθοδολογίας PNA

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση
C ₇	Παραφινικό P Ναφθενικό N Αρωματικό A	Κανονικό επτάνιο Κύκλο-εξάνιο Βενζόλιο
C ₈	Παραφινικό P Ναφθενικό N Αρωματικό A	Κανονικό οκτάνιο Κύκλο-επτάνιο Τολουόλιο
C ₉	Παραφινικό P Ναφθενικό N Αρωματικό A	Κανονικό εννιάνιο Κύκλο-οκτάνιο Μέτα-ξυλόλιο

Η μεθοδολογία αυτή είναι απλή και εύκολα εφαρμόσιμη, δίνοντας ικανοποιητικά αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού καθώς και των σημείων cricondentherm και cricondenbar. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις, δεν ικανοποιεί τις εξισώσεις [3.27] και [3.28] και κατά συνέπεια εμφανίζει ελλείψεις ως προς τη θεωρητική βάση. Στην παρούσα εργασία, η μεθοδολογία αυτή θα χρησιμοποιηθεί ως μεθοδολογία αναφοράς για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τα οποία προκύπτουν με βάση την υπό ανάπτυξη μέθοδο χαρακτηρισμού.

3.4.2.3. Χαρακτηρισμός του C₇₊ κλάσματος από τα αντίστοιχα κανονικά αλκάνια

Όπως ακριβώς συμβαίνει στην περίπτωση της μεθοδολογίας PNA, η προϋπόθεση για την ανάπτυξη της μεθοδολογίας χαρακτηρισμού του C₇₊ κλάσματος από τα αντίστοιχα κανονικά αλκάνια είναι η γνώση του αναλυτικού φάσματος των συστατικών που είναι ελαφρύτερα από το κανονικό εξάνιο καθώς και των συγκεντρώσεων των υποκλασμάτων C₇ έως C₁₅ κάθε ένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από μία αντιπροσωπευτική ένωση, σε αυτή την περίπτωση το αντίστοιχο κανονικό αλκάνιο.

Δεδομένου ότι το κανονικό αλκάνιο του αντίστοιχου υποκλάσματος του C₇₊ εμφανίζει το μεγαλύτερο κανονικό σημείο βρασμού σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά του υποκλάσματος, η καμπύλη κορεσμού είναι σημαντικά μετατοπισμένη προς τα δεξιά όσον αφορά στα αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας ατμού – υγρού. Με αυτόν τον τρόπο, ορίζεται και το άνω όριο της μετατόπισης προς τα δεξιά την οποία μπορεί να επιτύχει μία μεθοδολογία που ακολουθεί τη λογική των ψευδοσυστατικών ανά υποκλάσμα, αλλά επιλέγει ενώσεις διαφορετικές από τα κανονικά αλκάνια.

3.4.3. Μέθοδοι χαρακτηρισμού χωρίς προσδιορισμό της μοριακής δομής του C₇₊ κλάσματος (Non-Molecularly Explicit Methods)

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν οι μεθοδολογίες στις οποίες το βαρύ C₇₊ κλάσμα είτε θεωρείται ως μία συνεχής κατανομή, είτε ότι αποτελείται από ένα άθροισμα ψευδοστατικών τα οποία έχουν καθορισμένες φυσικές ιδιότητες, αλλά όχι και καθορισμένη χημική και μοριακή δομή. Κατά συνέπεια, δεν μπορούν να συνδυαστούν με τα μοντέλα συνεισφοράς ομάδων (group contribution), όπως το μοντέλο UNIFAC. Ειδικότερα, θα ασχοληθούμε με δύο υποκατηγορίες αυτών των μεθοδολογιών, τις μεθοδολογίες splitting και την αντιμετώπιση του C₇₊ κλάσματος ως άθροισμα ψευδοστατικών τα οποία δεν έχουν καθορισμένη χημική δομή.

3.4.3.1. Οι μεθοδολογίες splitting

Οι μεθοδολογίες splitting αναφέρονται στο διαχωρισμό του βαρύτερου C₇₊ κλάσματος σε έναν αριθμό ψευδο-στατικών με έναν αριθμό άνθρακα. Στα ψευδο-στατικά που προκύπτουν αποδίδονται φυσικές ιδιότητες από μία βάση δεδομένων που έχει μετρηθεί και εκχωρηθεί κατά την πάροδο των ετών [Katz and Firoozabadi (1979)^[12], Whitson (1984)^[12]]. Στην ειδική περίπτωση του τελευταίου κλάσματος, ο προσδιορισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων, πραγματοποιείται μέσω γνωστών μεθόδων συσχέτισης, όπως των Kesler and Lee (1976)^[9] ή των Riazi and Daubert (1987)^[10], οι οποίες αναπτύχθηκαν στην παράγραφο 3.3.1.^[13]

Οι μεθοδολογίες του splitting βασίζονται στην παρατήρηση ότι τα ελαφρύτερα συστήματα υδρογονανθράκων όπως τα αέρια συμπυκνώματα συνήθως παρουσιάζουν εκθετική μοριακή κατανομή (κλάσμα mol/σχέση μοριακού βάρους), ενώ τα βαρύτερα συστήματα παρουσιάζουν μοριακή κατανομή αριστερής ασυμμετρίας. Κοινό χαρακτηριστικό των μεθοδολογιών splitting αποτελεί το γεγονός ότι δεν περιέχουν πολλές άγνωστες ή δύσκολα προσδιορίσιμες παραμέτρους ως δεδομένα εισόδου. Στις περισσότερες περιπτώσεις, χρησιμοποιούνται μόνο η σχετική πυκνότητα (SG) και το μοριακό βάρος (MW) του C₇₊ κλάσματος ως σύνολο. Στη συνέχεια, οι μέθοδοι splitting χρησιμοποιούν την παραπάνω βάση δεδομένων ώστε να ικανοποιήσουν τις παρακάτω εξισώσεις:

$$\sum_{n=7}^N z_n = z_{C7+} \quad [3.31]$$

$$\sum_{n=7}^N MW_n z_n = MW_{C7+} z_{C7+} \quad [3.32]$$

$$\sum_{n=7}^N \frac{MW_n}{SG_n} z_n = \frac{MW_{C7+}}{SG_{C7+}} \cdot z_{C7+} \quad [3.33]^{[13]}$$

3.4.3.1.1. Η μεθοδολογία των Ahmed et al. (1985)

Οι Ahmed et al. (1985) εισήγαγαν μία απλή μέθοδο για το χωρισμό (splitting) του C_{7+} κλάσματος σε έναν αριθμό ψευδό-συστατικών. Τα μόνα απαιτούμενα δεδομένα εισόδου είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του C_{7+} κλάσματος καθώς και το μοριακό του βάρος (MW). Οι συγγραφείς πρότειναν την ακόλουθη έκφραση για την εκτίμηση των γραμμομοριακών κλασμάτων των ψευδό-συστατικών.

$$z_n = z_{n+} \cdot \left(\frac{MW_{(n+)+} - MW_{n+}}{MW_{(n+)+} - MW_n} \right) \quad [3.34]$$

όπου $z_{n+} = z_{(n+)} - z_{(n-1)}$ και $MW_{n+} = MW_{C_{7+}} + S(n-7)$.^[13]

Οι τιμές του S προκύπτουν με βάση τον πίνακα 3.5:

Πίνακας 3.5: Πίνακας καταγραφής των τιμών της παραμέτρου S για τις διάφορες περιπτώσεις συστημάτων^[13]

	Gas Condensate System	Crude Oil System
$n \leq 8$	$S = 15.5$	$S = 16.5$
$n > 8$	$S = 17.0$	$S = 20.1$

3.4.3.1.2. Η μεθοδολογία του Katz (1983)

Ο Katz (1983)^[13] πρότεινε μία απλή γραφική συσχέτιση για το splitting του C_{7+} κλάσματος. Η συσχέτισή του απεικονίζεται μέσω της μαθηματικής σχέσης:

$$z_n = z_{C_{7+}} \cdot 1.38205e^{-0.25903n} \quad [13] \quad [3.35]$$

Ο Naji (2010)^[13] πρότεινε μία βελτίωση της μεθόδου του Katz, όπου αντικαθιστά τις σταθερές παραμέτρους 1.38205 και -0.25903 με A και B, έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι εξισώσεις

$$\sum_{n=7}^N MW_n z_n = MW_{C_{7+}} z_{C_{7+}} \quad [3.36]$$

$$\sum_{n=7}^N \frac{MW_n}{SG_n} z_n = \frac{MW_{C_{7+}}}{SG_{C_{7+}}} \cdot z_{C_{7+}} \quad [3.37]$$

Με αυτόν τον τρόπο, η σχέση του Katz τροποποιείται στην^[13]

$$z_n = z_{C_{7+}} \cdot Ae^{-B \cdot n} \quad [3.38]$$

Οπότε, με αντικατάσταση προκύπτει το παρακάτω σετ σχέσεων:^[13]

$$A \sum_{n=7}^N e^{-Bn} - 1 = 0 \quad [3.39]$$

$$A \sum_{n=7}^N \frac{MW_n}{SG_n} e^{-Bn} - \frac{MW_{C_{7+}}}{SG_{C_{7+}}} = 0 \quad [3.40]$$

Έπειτα από επίλυση της εξίσωσης 3.39 και με αντικατάσταση της τιμής της μεταβλητής A στην εξίσωση 3.40, προκύπτει η παρακάτω μη-γραμμική εξίσωση [3.41], η επίλυση της οποίας πραγματοποιείται μέσω της μεθόδου Newton-Raphson.^[12]

$$\frac{\sum_{n=7}^N \frac{MW_n}{SG_n} e^{-Bn}}{\sum_{n=7}^N e^{-Bn}} - \frac{MW_{C_{7+}}}{SG_{C_{7+}}} = 0 \quad [3.41]$$

3.4.3.1.3. Η μεθοδολογία του Whitson (1983)

Ο Whitson (1983)^[13] πρότεινε να χρησιμοποιηθεί η τριπαραμετρική συνάρτηση γάμμα για να μοντελοποιήσει τη μοριακή κατανομή (κλάσμα mol/σχέση μοριακού βάρους) του C₇₊ κλάσματος οπότε εξέφρασε το γραμμομοριακό κλάσμα του κάθε ψευδό-στατικού, όπως ακολουθεί:

$$z_n = \frac{z_{C_{7+}}}{\Gamma(a)} \cdot \sum_{j=0}^{\infty} \frac{y_{n+1}^{a+j} e^{-y_{n+1}} - y_n^{a+j} e^{-y_n}}{\Gamma(a+j+1)} \quad [3.42]$$

$$\text{όπου, } y_n = \frac{MW_n - n}{\beta}, \quad \eta = \begin{cases} 92 & , C_{7+} \\ 14n - 6 & , C_{n+} \end{cases} \quad \text{και } \beta = \frac{MW_{C_{7+}} - n}{a}.$$

Το τέλος των υπολογισμών μπορεί να επιτευχθεί όταν επαληθεύεται η παρακάτω ανισωτική σχέση: $\sum_{j+1} - \sum_j < 10^{-6}$.

Το α είναι μία προσαρμόσιμη παράμετρος η οποία μπορεί να υπολογιστεί ως εξής:

$$a = \frac{0.5000876 + 0.1648852Y - 0.0544174Y^2}{Y} \quad [3.43]$$

$$\text{όπου } Y = \ln \left[\frac{MW_{C_{7+}} - n}{m_G} \right] \quad \text{και } m_G = \left[\prod_{i=n}^N (MW_i - n)^{z_i} \right]^{\frac{1}{z_{C_{7+}}}}. \quad [13]$$

3.4.3.1.4. Η μεθοδολογία των Pedersen et al. (1989)

Οι Pedersen et al.(1989) παρουσίασαν μία εκθετική συσχέτιση η οποία περιγράφει την εκτεταμένη ανάλυση του C₇₊ κλάσματος το οποίο εμπεριέχεται στα πετρελαϊκά μίγματα. Η συσχέτιση αυτή περιγράφεται μέσω της σχέσης:

$$Z_n = \exp[A+BMW_n] \quad [3.44]$$

όπου n ο αριθμός άνθρακα στο αντίστοιχο υποκλάσμα, z_n το γραμμομοριακό κλάσμα του εκάστοτε υποκλάσματος n, MW_n το μοριακό βάρος του υποκλάσματος n και A και B παράμετροι οι οποίες πρέπει να ικανοποιούν τις εξισώσεις [3.31] και [3.33].^[13]

Επομένως, η εξίσωση [3.44] εισάγεται στις δύο παραπάνω εξισώσεις, από τη διαδοχική επίλυση των οποίων προκύπτουν οι τιμές των παραμέτρων A και B, όπως φαίνεται στη συνέχεια.

$$\sum_{n=7}^N e^{A+BMW_n} - z_{C_{7+}} = 0 \quad [3.45]$$

$$\sum_{n=7}^N \frac{MW_n}{SG_n} e^{A+BMW_n} - \frac{MW_{C_{7+}}}{SG_{C_{7+}}} z_{C_{7+}} = 0 \quad [3.46]$$

Έπειτα από τον υπολογισμό των τιμών των παραμέτρων A και B, οι τελευταίες χρησιμοποιούνται στην εξίσωση [3.44], από την οποία προκύπτουν τα ζητούμενα γραμμομοριακά κλάσματα των ψευδοστατικών.^[13]

3.4.3.2. Αντιμετώπιση του C₇₊ κλάσματος ως άθροισμα ψευδοστατικών

Μία συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική του χαρακτηρισμού είναι η αναπαράσταση του C₇₊ κλάσματος μέσω αρκετών κλασμάτων στενού εύρους σημείου βρασμού με γνωστή συγκέντρωση και γνωστές ιδιότητες χαρακτηρισμού, όπως είναι το σημείο βρασμού, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα, τα οποία ονομάζονται ψευδοκλάσματα. Σε αντίθεση με την περίπτωση της πρώτης κατηγορίας μεθόδων που συζητήθηκε προηγουμένως, σε αυτή την περίπτωση, τα προκύπτοντα ψευδοστατικά δεν έχουν συγκεκριμένη χημική και μοριακή δομή. Κατά συνέπεια, μία τέτοια μεθοδολογία δεν μπορεί να συνδυαστεί με ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού.

3.4.3.2.1. Χαρακτηρισμός του C₇₊ κλάσματος ως ένα ψευδοστατικό

Σε αυτή τη μεθοδολογία χαρακτηρισμού θεωρείται ότι το βαρύ C₇₊ κλάσμα αποτελείται εξ' ολοκλήρου από ένα μόνο ψευδοστατικό, το μοριακό βάρος (MW) και η πυκνότητα (ρ) του οποίου προσδιορίζονται μέσω των αναλυτικών χρωματογραφημάτων, όπως προκύπτει με εφαρμογή των σχέσεων 3.47 και 3.48.

$$MW = \frac{\sum x_i \cdot MW_i}{\sum x_i} \quad [3.47]$$

και

$$\rho = \frac{\sum x_i \cdot MW_i}{\sum \frac{x_i \cdot MW_i}{\rho_i}} \quad [3.48]$$

όπου x_i το γραμμομοριακό κλάσμα, MW_i το μοριακό βάρος και ρ_i η πυκνότητα του κάθε συστατικού i , βαρύτερου από το κανονικό εξάνιο και MW και ρ το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του ψευδοστατικού, αντίστοιχα. Στην παρούσα μελέτη, η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε στο τμήμα C₇ μέχρι C₉ του βαρέως C₇₊ κλάσματος, ενώ τα βαρύτερα του κανονικού εννιανίου συστατικά, χαρακτηρίζονται από το αντίστοιχο κανονικό αλκάνιο του υποκλάσματος στο οποίο εμπεριέχονται. Ενδεικτικά αποτελέσματα της πρόρρησης των σημείων δρόσου σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK ($k_{ij}=0$) παρατίθενται στο παράρτημα Ε.

Εφόσον έχει πραγματοποιηθεί ο προσδιορισμός των παραμέτρων χαρακτηρισμού του ψευδοστατικού, είναι πλέον δυνατός ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοστατικού μέσω γενικευμένων συσχετίσεων. Με αυτόν τον τρόπο, η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και η κρίσιμη πίεση (P_c) του ψευδοστατικού υπολογίζονται μέσω της συσχέτισης των Riazi and Daubert ενώ ο ακεντρικός παράγοντας (ω) προσδιορίζεται μέσω της συσχέτισης των Lee and Kesler, οι οποίες αναπτύχθηκαν στην παράγραφο 3.3.1.

3.4.3.2.2. Χαρακτηρισμός του C₇₊ κλάσματος ως τρία ψευδοσυστατικά

Αυτή η μεθοδολογία χαρακτηρισμού αποτελεί τροποποίηση της μεθόδου χαρακτηρισμού του C₇₊ κλάσματος ως ένα ψευδοσυστατικό, οπότε θεωρείται ότι το βαρύ C₇₊ κλάσμα αποτελείται από ένα άθροισμα τριών ψευδοσυστατικών, κάθε ένα από τα οποία αντιστοιχίζεται στα υποκλάσματα C₇, C₈ και C₉. Τα βαρύτερα του κανονικού εννιανίου συστατικά χαρακτηρίζονται και σε αυτή την περίπτωση από το κανονικό αλκάνιο του υποκλάσματος στο οποίο εμπεριέχονται, ενώ ενδεικτικά αποτελέσματα της πρόρρησης των σημείων δρόσου μέσω της SRK με μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης ($k_{ij}=0$) απεικονίζονται στο παράρτημα Ε.

Η απόδοση των παραμέτρων χαρακτηρισμού στο κάθε ψευδοσυστατικό πραγματοποιείται και σε αυτή την περίπτωση μέσω των δεδομένων των αναλυτικών χρωματογραφημάτων, χρησιμοποιώντας τις σχέσεις 3.47 και 3.48 για τα συστατικά του κάθε υποκλάσματος αντίστοιχα. Στη συνέχεια, για κάθε ένα από τα τρία ψευδοσυστατικά χρησιμοποιείται η συσχέτιση των Riazi and Daubert^[9] για τον υπολογισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας (T_c) και της κρίσιμης πίεσης (P_c) και η συσχέτιση των Lee and Kesler^[10] για τον υπολογισμό του ακεντρικού παράγοντα (ω).

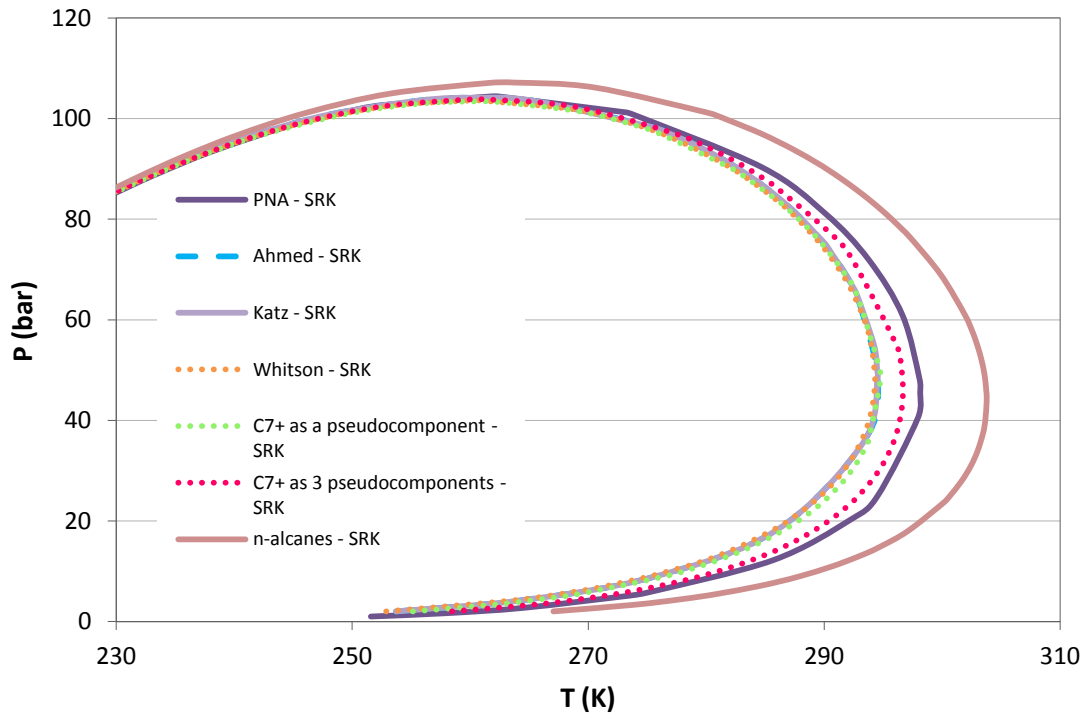
3.5. Επίδραση του Χαρακτηρισμού του Βαρέως (C₇₊) Κλάσματος Μιγμάτων Φυσικού Αερίου

Η ακριβής πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού είναι πολύ σημαντική τόσο κατά το σχεδιασμό όσο και κατά τη λειτουργία των διεργασιών στην πετρελαιοβιομηχανία. Ένα μικρό σφάλμα της τάξης του 1-3% στον υπολογισμό μίας κρίσιμης ιδιότητας μπορεί να οδηγήσει σε σφάλμα της τάξης του 100% στον υπολογισμό των θεωρητικών βαθμίδων της στήλης και σε ακόμη μεγαλύτερο κατά τον υπολογισμό των πραγματικών βαθμίδων.^[14] Κατά συνέπεια, αυξάνεται το κόστος επένδυσης ενώ ταυτόχρονα δύνανται να παρατηρηθούν και επιπρόσθετα λειτουργικά κόστη καθώς και υποβάθμιση του χρόνου ζωής της μονάδας καθότι παράγονται προϊόντα τα οποία δεν πληρούν τις αρχικές σχεδιαστικές προδιαγραφές. Αντίστοιχα, στις διεργασίες μεταφοράς και επεξεργασίας του φυσικού αερίου, ο στόχος είναι η παραγωγή προϊόντων εντός προδιαγραφών. Για την περίπτωση του αερίου πόλης, σημαντικότερη είναι η προδιαγραφή του σημείου cricondentherm με τυπική τιμή τους -2°C. Αντίθετα, για τους αγωγούς μεταφοράς μεγάλων αποστάσεων, όπου το φυσικό αέριο βρίσκεται σε πυκνή φάση, η πίεση κατά μήκος του αγωγού δεν πρέπει να είναι χαμηλότερη από την πίεση στο σημείο cricondenbar (τυπική τιμή τα 105 barg) καθώς αυτό θα επιφέρει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία συμπυκνωμάτων στους αγωγούς οπότε και προκύπτουν περιορισμοί στη χωρητικότητα και παραγωγή προϊόντων εκτός προδιαγραφών.^[1]

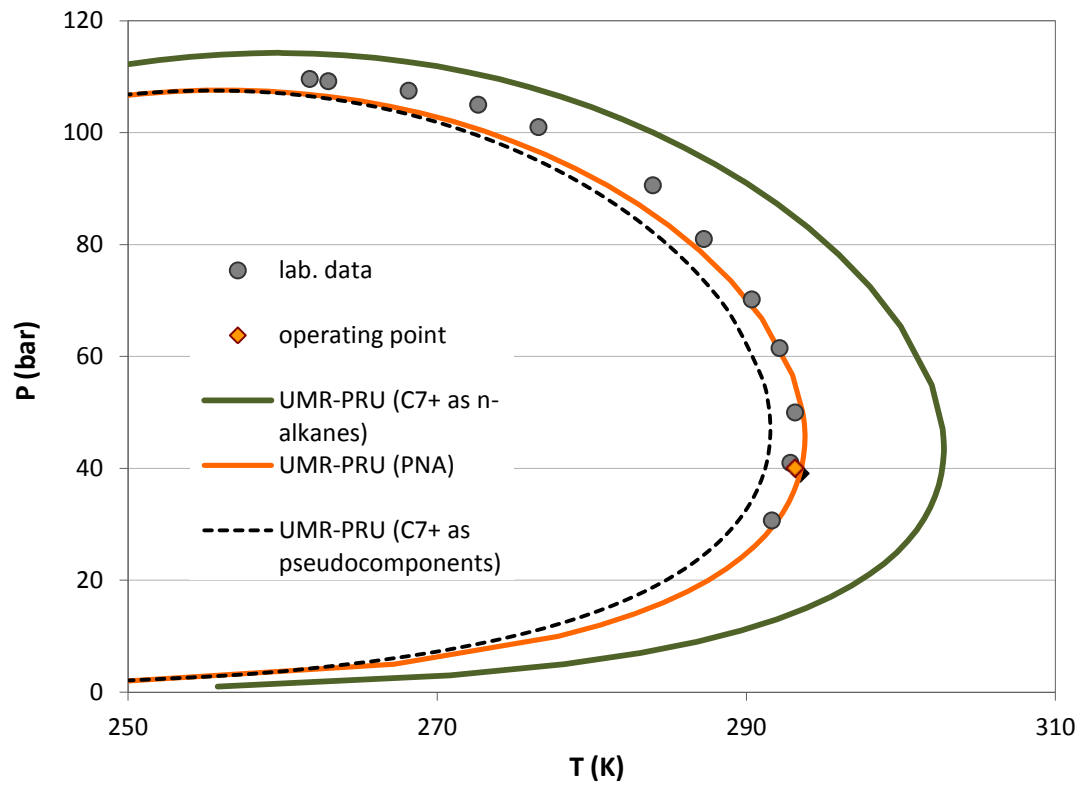
Τα σφάλματα κατά την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων σε πραγματικά συστήματα, μπορούν να οφείλονται είτε στην ακρίβεια του εκάστοτε μοντέλου πρόρρησης που χρησιμοποιήθηκε, είτε στην ακρίβεια της μεθόδου χαρακτηρισμού, όπως συζητήθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο. Τα σφάλματα τα οποία προέρχονται από την ακρίβεια των μοντέλων πρόρρησης έχουν υπολογιστεί σε συστήματα γνωστής σύστασης και κατά συνέπεια είναι γνωστή η συμπεριφορά τους. Επομένως, στα πραγματικά συστήματα, σημαντική επίδραση στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ασκεί η επιλογή της μεθόδου χαρακτηρισμού. Αυτό καθίσταται ιδιαίτερα σαφές στα συστήματα τα οποία περιέχουν βαρύτερα συστατικά, καθώς οι ιδιότητές τους επηρεάζουν σημαντικά την πρόρρηση της ισορροπίας ατμών - υγρού.^[14]

Στο σχήμα 3.6 σκιαγραφείται ποιοτικά η επίδραση ορισμένων από τις μεθόδους χαρακτηρισμού που συζητήθηκαν στην παράγραφο 3.4 κατά την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK, όπως φαίνεται από τη μετατόπιση της καμπύλης κορεσμού. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό σε πόσο διαφορετικά αποτελέσματα μπορούν να οδηγήσουν οι διάφορες μέθοδοι χαρακτηρισμού.

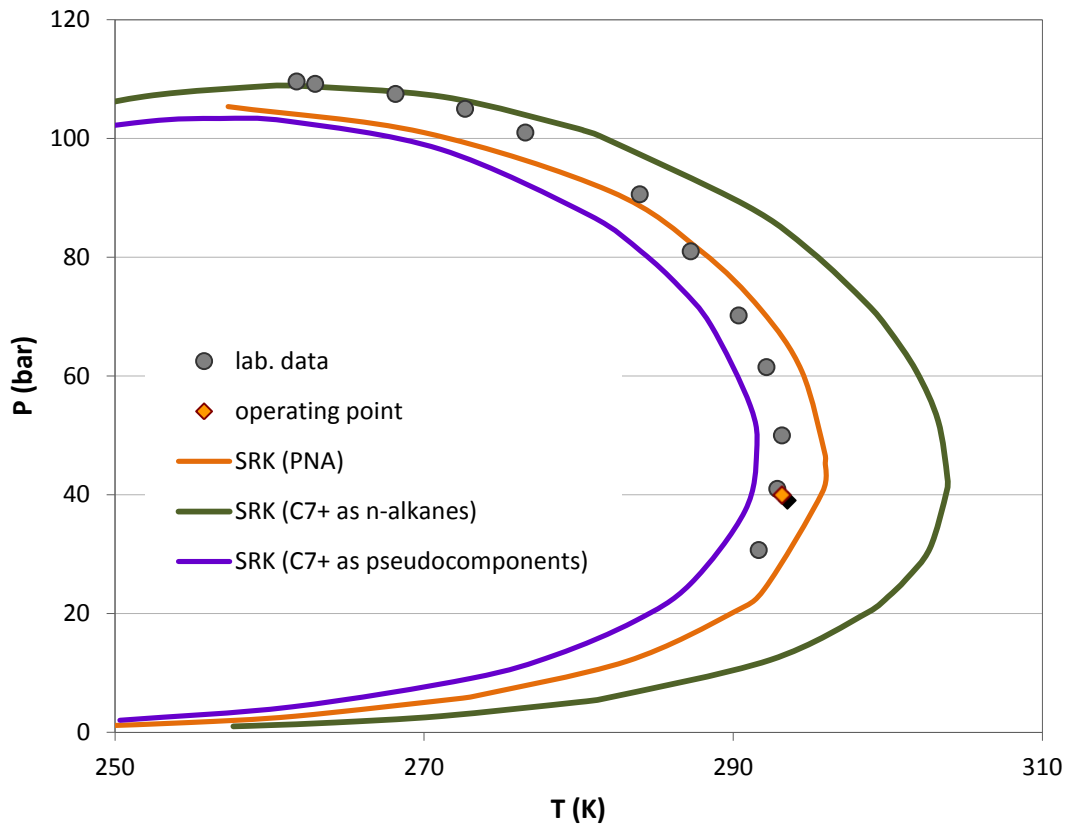
Στη συνέχεια, στα σχήματα 3.7 και 3.8 πραγματοποιείται σύγκριση των εναλλακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού όπως αυτές συνδυάζονται με δύο μεθόδους πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων, την καταστατική εξίσωση SRK και το μοντέλο UMR-PRU.



Σχήμα 3.6: Ποιοτική απεικόνιση της ισορροπίας φάσεων για τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού χρήσει της καταστατικής εξίσωσης SRK



Σχήμα 3.7: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων σε σύστημα φυσικού αερίου σταθερής σύστασης για διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού με το μοντέλο UMR-PRU



Σχήμα 3.8. Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων σε σύστημα φυσικού αερίου σταθερής σύστασης για διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού μέσω της καταστατικής εξίσωσης SRK

Από τη μελέτη των σχημάτων 3.7 και 3.8 προκύπτει ότι η PNA-Statoil είναι μία καλή μέθοδος χαρακτηρισμού η οποία δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την πρόρρηση των σημείων cricondentherm και cricondenbar. Επιπλέον, όταν η μέθοδος αυτή συνδυαστεί με το μοντέλο UMR-PRU, τα αποτελέσματα είναι πιο ακριβή καθώς η καμπύλη κορεσμού προσεγγίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια όχι μόνο τα σημεία cricondentherm και cricondenbar αλλά και το σημείο λειτουργίας. Κατά συνέπεια, αφού η PNA-Statoil είναι μία καλή μέθοδος χαρακτηρισμού και ο συνδυασμός της με το μοντέλο UMR-PRU οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με εκείνα της SRK σε συνδυασμό με την PNA-Statoil, προκύπτει ότι το μοντέλο UMR-PRU αποτελεί ένα αξιόπιστο μοντέλο πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων. Με βάση τα παραπάνω, στην παρούσα εργασία για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων θα χρησιμοποιηθεί κατά κύριο λόγο το μοντέλο UMR-PRU, έτσι ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μίας μεθόδου χαρακτηρισμού η οποία θα διέπεται από αλληλοαντίρρηση σφαλμάτων (cancelation of errors).

4. Ανάπτυξη Μεθόδου Χαρακτηρισμού Μιγμάτων Φυσικού Αερίου

Στην παρούσα εργασία θα επιχειρηθεί η ανάπτυξη μίας απλής και πρακτικής μεθόδου χαρακτηρισμού, η οποία θα δύναται να εφαρμοστεί σε μίγματα φυσικού αερίου και ειδικότερα σε μίγματα προερχόμενα από την περιοχή της Νορβηγικής και της Βορείου Θάλασσας. Η ανάπτυξη της μεθόδου θα βασιστεί στα αναλυτικά χρωματογραφικά δεδομένα που χορηγήθηκαν από την εταιρία Statoil για τριαντατέσσερα (34) πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου.

Στο πρώτο στάδιο, πραγματοποιείται μελέτη του συνόλου των χρωματογραφημάτων που είναι διαθέσιμα, έτσι ώστε να προσδιοριστεί η σύσταση του βαρέως (C_{7+}) κλάσματος τόσο ως προς την κατανομή των συστατικών του στα C_7 , C_8 και C_9 υποκλάσματα, όσο και ως προς την κατανομή τους σε παραφινικές (P), ναφθενικές (N) και αρωματικές (A) ενώσεις.

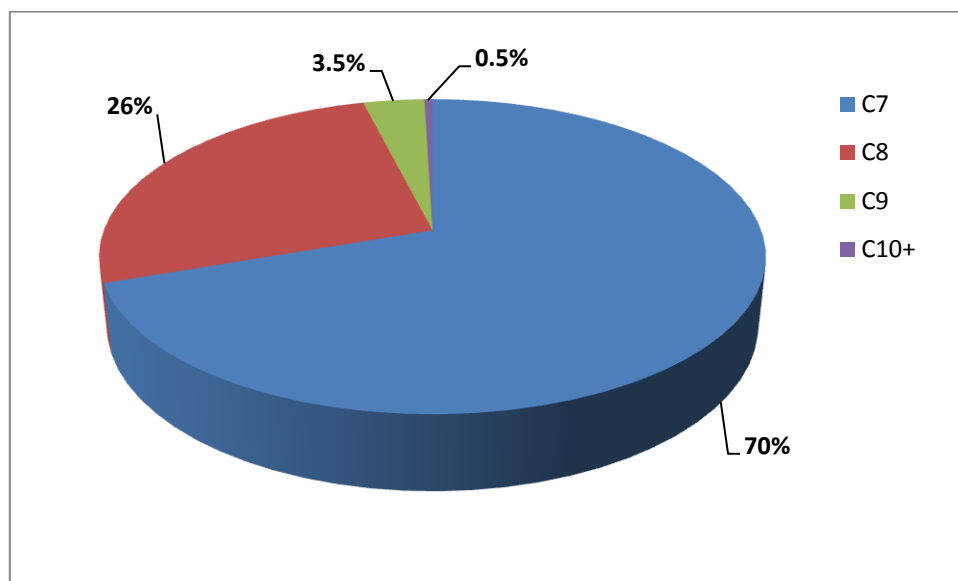
Στη συνέχεια, προσδιορίζονται τα σημαντικά συστατικά του βαρέως C_{7+} κλάσματος, δηλαδή τα συστατικά τα οποία εμφανίζουν συστηματικά υψηλότερη συχνότητα εμφάνισης καθώς και υψηλότερες συγκεντρώσεις συγκρινόμενα με τα υπόλοιπα συστατικά.

Με βάση τα αποτελέσματα της παραπάνω μελέτης, αναπτύσσονται εναλλακτικές μεθοδολογίες χαρακτηρισμού των υποκλασμάτων C_7 έως C_9 του βαρέως C_{7+} κλάσματος, οι οποίες αξιολογούνται με βάση την πρόρρηση της καμπύλης των σημείων δρόσου σε συνδυασμό με το UMR-PRU μοντέλο. Τα παραπάνω αποτελέσματα συγκρίνονται με τα πειραματικά σημεία καθώς και με τα αποτελέσματα πρόρρησης μέσω της PNA μεθόδου χαρακτηρισμού, όταν αυτή συνδυαστεί με το UMR-PRU μοντέλο. Τέλος, η συνεισφορά του C_{10+} κλάσματος θα μελετηθεί μόνο στη μεθοδολογία που οδήγησε στα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα σε αυτό το στάδιο.

Η τελική μεθοδολογία που αναπτύσσεται ελέγχεται ως προς την εφαρμοσιμότητά της σε συνδυασμό με άλλα θερμοδυναμικά μοντέλα και συγκεκριμένα, την καταστατική εξίσωση SRK με χρήση μηδενικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (k_{ij}).

4.1. Κατανομή Συστατικών του Βαρέως (C₇₊) Κλάσματος

Από τη μελέτη των χρωματογραφημάτων, προκύπτει ότι το υπό μελέτη βαρύ κλάσμα C₇₊ αποτελεί κατά μέσο όρο το **0.2%** του συνόλου του φυσικού αερίου, το μεγαλύτερο τμήμα του οποίου (**96%**) κατανέμεται στα C₇ και C₈ υποκλάσματα σε αναλογία 2.6:1 αντίστοιχα, ενώ το C₁₀₊ κλάσμα κατέχει ποσοστό μικρότερο του 0.5% του C₇₊ κλάσματος, δηλαδή μικρότερο του 2/10000 του συνόλου του αερίου. Η μέση κατανομή των συστατικών του C₇₊ υποκλάσματος στα επιμέρους υποκλάσματα απεικονίζεται στο σχήμα 4.1.



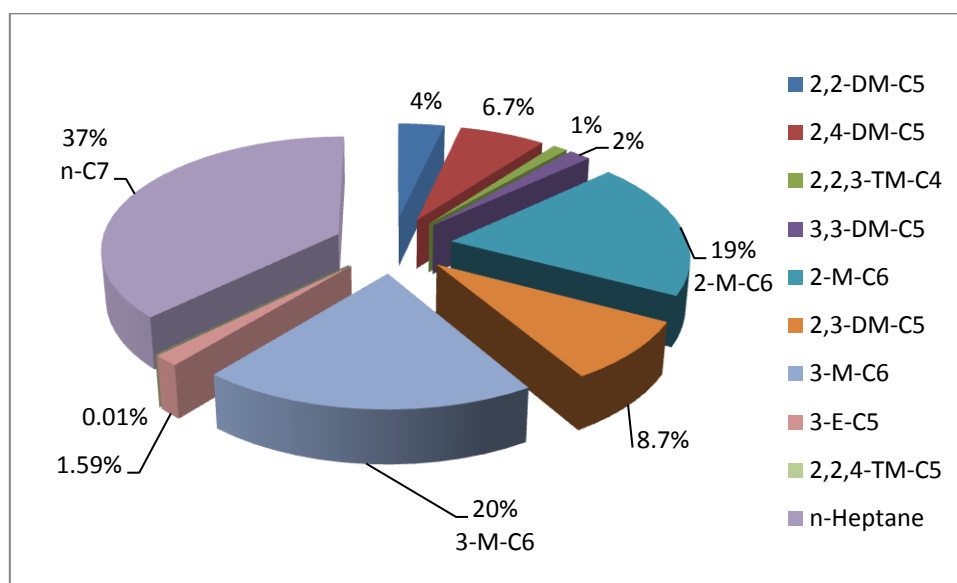
Σχήμα 4.1: Μέση κατανομή των συστατικών του C₇₊ κλάσματος στα επιμέρους υποκλάσματα

Η κατανομή των συστατικών του κάθε υποκλάσματος σε παραφινικό, ναφθενικό και αρωματικό τμήμα καταγράφεται στον πίνακα 4.1, οπότε παρατηρείται ότι στα C₇ και C₈ υποκλάσματα κυριαρχεί το ναφθενικό τμήμα, ενώ στο υποκλάσμα C₉ παρουσιάζεται ισοκατανομή των συστατικών στα PNA τμήματα.

Πίνακας 4.1: Κατανομή συγκεντρώσεων των παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών ενώσεων στα C₇, C₈ και C₉ υποκλάσματα του βαρέως C₇₊ κλάσματος.

Υποκλάσμα	Τμήμα	Σύσταση %
C ₇	Παραφινικό (P)	15-35
	Ναφθενικό (N)	50-85
	Αρωματικό (A)	1-18
C ₈	Παραφινικό (P)	15-20
	Ναφθενικό (N)	50-70
	Αρωματικό (A)	20-25
C ₉	Παραφινικό (P)	30-40
	Ναφθενικό (N)	20-55
	Αρωματικό (A)	20-45

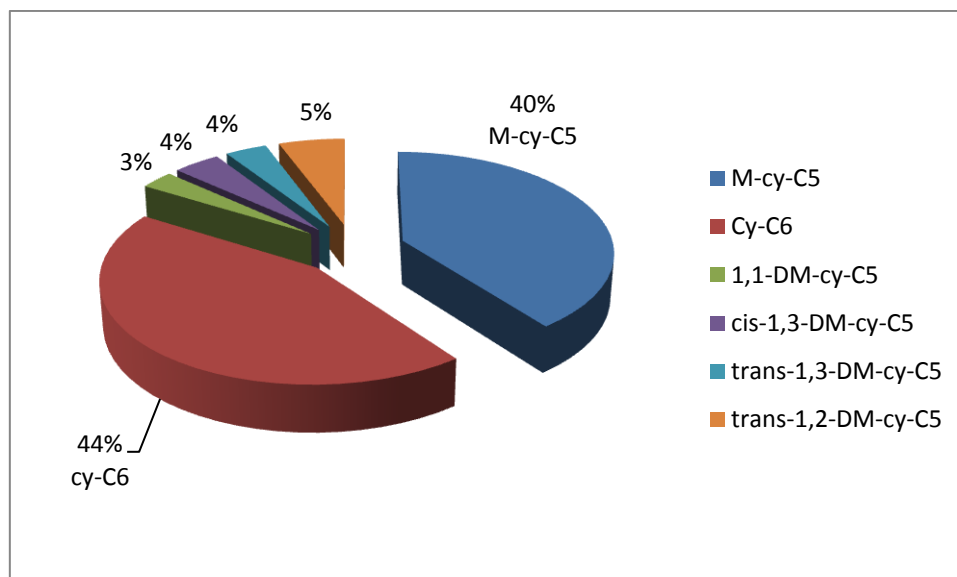
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η μέση PNA κατανομή των συστατικών ανά υποκλάσμα η οποία και θα αξιοποιηθεί για την επιλογή των σημαντικότερων συστατικών του C₇₊ κλάσματος.



Σχήμα 4.2: Κατανομή Συστατικών του Παραφινικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₇

Παρατηρούμε ότι το μεγαλύτερο μέρος του παραφινικού τμήματος του C₇ υποκλάσματος καταλαμβάνεται από τρία συστατικά, το **κανονικό επτάνιο** (37%), το **3-μέθυλο-εξάνιο** (20%) και το **2-μέθυλο-εξάνιο** (20%).

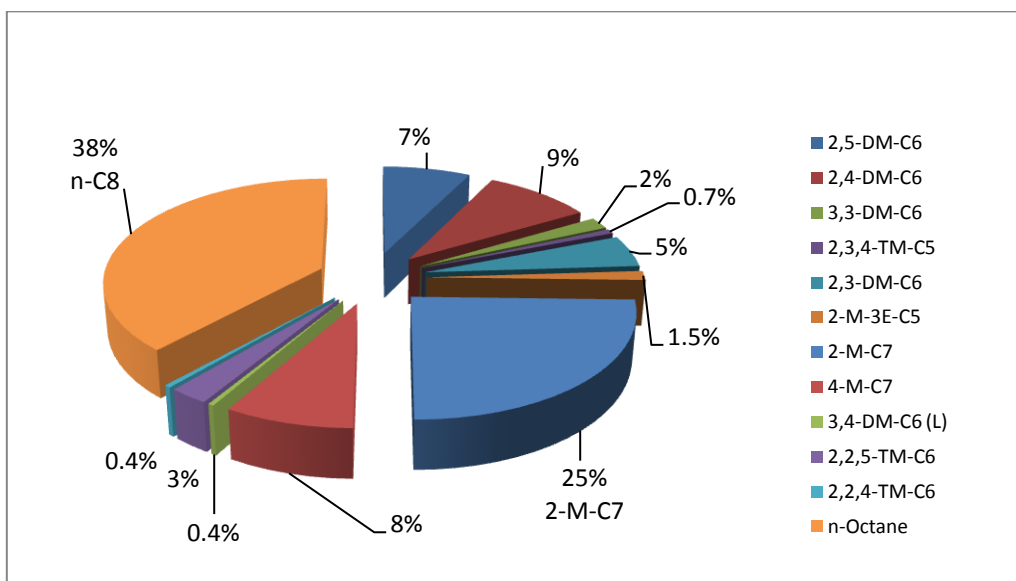
Ακολουθεί η κατανομή των συστατικών στο ναφθενικό τμήμα του C₇ υποκλάσματος, ενώ το αρωματικό τμήμα αποτελείται από ένα μόνο συστατικό, το **βενζόλιο**.



Σχήμα 4.3: Κατανομή Συστατικών του Ναφθενικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₇

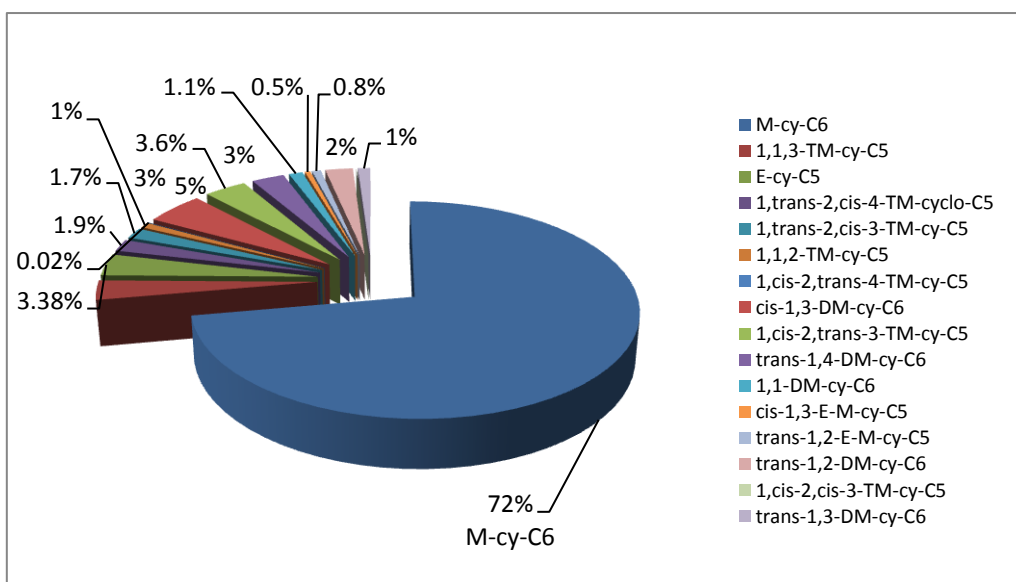
Το ναφθενικό τμήμα του υποκλάσματος C₇ αποτελείται κυρίως από δύο συστατικά, το **κύκλο-εξάνιο** (44%) και το **μεθυλο-κύκλο-πεντάνιο** (40%).

Η ίδια διερεύνηση ακολουθείται για τα υποκλάσματα C₈ και C₉, ενώ για τα υποκλάσματα του C₁₀₊ δε διατίθεται αναλυτική PNA κατανομή, αλλά το σύνολο του υποκλάσματος χαρακτηρίζεται ως το αντίστοιχο κανονικό αλκάνιο.



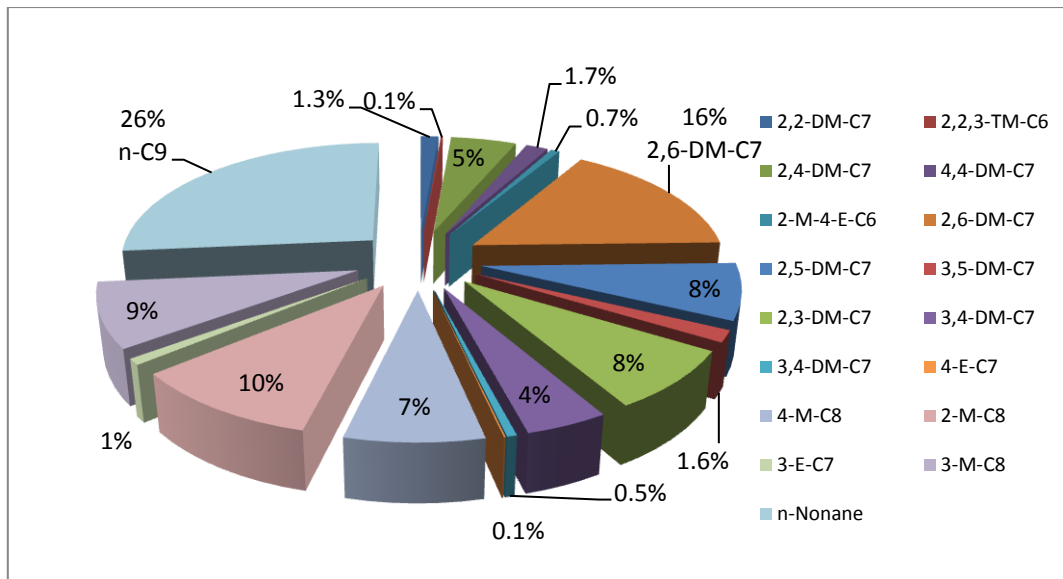
Σχήμα 4.4: Κατανομή Συστατικών του Παραφινικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₈

Το παραφινικό τμήμα του υποκλάσματος C₈ αποτελείται κατά βάση από δύο συστατικά, το κανονικό οκτάνιο (38%) και το 2-μέθυλο-επτάνιο (25%). Δεδομένου της μικρής συγκέντρωσης που κατέχει το παραφινικό τμήμα του υποκλάσματος C₈, 15-20% του υποκλάσματος C₈, ως βασικό συστατικό θα διατηρηθεί μόνο το **κανονικό οκτάνιο**.



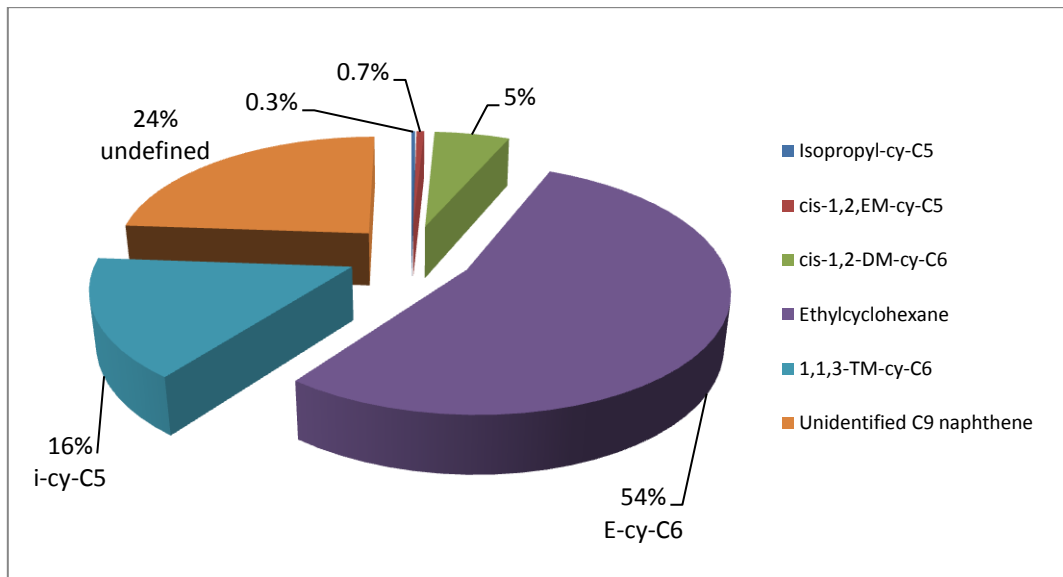
Σχήμα 4.5: Κατανομή Συστατικών του Ναφθενικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₈

Από τη μελέτη του σχήματος 4.5, καθίσταται σαφές ότι το ναφθενικό τμήμα του υποκλάσματος C₈ αποτελείται κυρίως από **μέθυλο-κύκλο-εξάνιο** (72%). Επιπλέον, το αρωματικό τμήμα του υποκλάσματος C₈ αποτελείται μόνο από **τολουόλιο**.



Σχήμα 4.6: Κατανομή Συστατικών του Παραφινικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₉

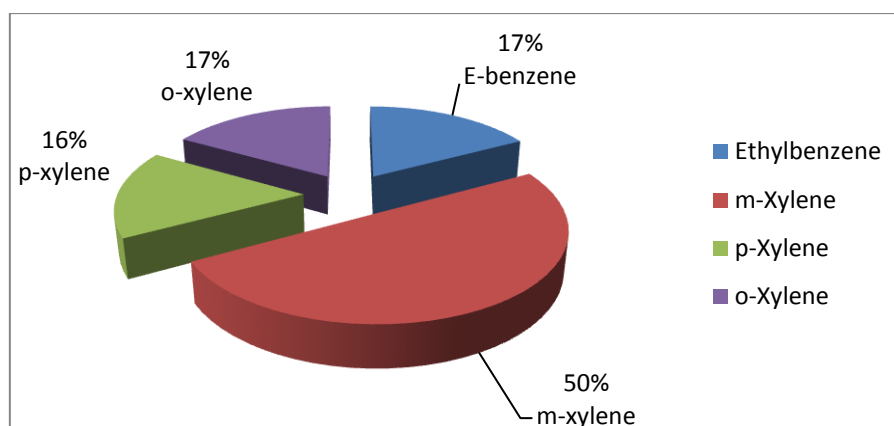
Σε αντίθεση με τα προηγούμενα τμήματα, το παραφινικό τμήμα του υποκλάσματος C₉ αποτελείται από μεγάλο αριθμό συστατικών, αρκετά από τα οποία καταλαμβάνουν το 7 έως 10% του τμήματος αυτού. Το μόνο συστατικό το οποίο εμφανίζει σημαντικά αυξημένο ποσοστό σε σχέση με τα υπόλοιπα είναι το κανονικό εννιάνιο (26%). Δεδομένου της πολύ μικρής συγκέντρωσης του υποκλάσματος C₉ και ειδικότερα του παραφινικού του τμήματος, μόνο το **κανονικό εννιάνιο** θεωρείται σημαντικό συστατικό του τμήματος αυτού.



Σχήμα 4.7: Κατανομή των Συστατικών του Ναφθενικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₉

Το μεγαλύτερο τμήμα του ναφθενικού τμήματος του υποκλάσματος C₉ καταλαμβάνεται από το **αίθυλο-κύκλο-εξάνιο** (54%). Επιπλέον, ένα σημαντικό ποσοστό του τμήματος αυτού (24%) αποτελείται από μη-ταυτοποιημένες ενώσεις.

Τέλος, στην περίπτωση του υποκλάσματος C₉ εμφανίζονται περισσότερα του ενός συστατικά στο αρωματικό τμήμα, η κατανομή των οποίων εικονίζεται στο σχήμα 4.8.



Σχήμα 4.8: Κατανομή Συστατικών του Αρωματικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₉

Το αρωματικό τμήμα του υποκλάσματος C₉ αποτελείται κατά 50% από **μέτα-ξυλόλιο**, ενώ τα υπόλοιπα τρία συστατικά καταλαμβάνουν ποσοστό της τάξης του 17% έκαστο.

Στη συνέχεια, στον πίνακα 4.2, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα βασικά συστατικά του C₇₊ κλάσματος, όπως προέκυψαν από την παραπάνω μελέτη.

Περισσότερα στοιχεία, με βάση τα διαθέσιμα χρωματογραφήματα, για τη σύσταση των πραγματικών συστημάτων φυσικού αερίου που εξετάστηκαν σε αυτή την εργασία δίνονται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 4.2: Κατανομή των συστατικών του βαρέως C₇₊ κλάσματος ανά υποκλάσμα και τμήμα

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση	Μέση Σύσταση (%)	Συνολική Σύσταση (%)
C ₇	Παραφινικό (P)	κ-επτάνιο	11	21
		2-μεθυλο-εξάνιο	5	
		3-μέθυλο-εξάνιο	5	
	Ναφθενικό (N)	κύκλο-εξάνιο μεθυλο-κύκλο- πεντάνιο	26 23	49
Αρωματικό (A)	βενζόλιο	14	14	
	Υπόλοιπο		16	16
C ₈	Παραφινικό (P)	κ-οκτάνιο	6	10
		2-μέθυλο-επτάνιο	4	
	Ναφθενικό	μεθυλο-κύκλο-εξάνιο	44	44
	Αρωματικό (A)	τολουόλιο	24	24
	Υπόλοιπο		23	23
C ₉	Παραφινικό (P)	κ-εννιάνιο	9	9
	Ναφθενικό (N)	αίθυλο-κύκλο-εξάνιο	13	13
	Αρωματικό (A)	μέτα-ξυλόλιο	20	40
		πάρα-ξυλόλιο	6	
		αίθυλο-βενζόλιο	6	
	ορθό-ξυλόλιο	8		
	Υπόλοιπο		38	38

4.2. Ανάπτυξη Εναλλακτικών Μεθόδων Χαρακτηρισμού για τα Υποκλάσματα C₇ έως C₉

Βάσει της προηγούμενης ανάλυσης, προέκυψε ότι τα μίγματα φυσικού αερίου, και ειδικότερα εκείνα που προέρχονται από την περιοχή της Νορβηγικής και της Βορείου θάλασσας, παρουσιάζουν ένα βαρύ C₇₊ κλάσμα το οποίο αποτελείται σε υψηλό ποσοστό από τα συστατικά του πίνακα 4.2. Στη συνέχεια, αναπτύσσονται τρεις μέθοδοι χαρακτηρισμού οι οποίες απαιτούν ως δεδομένο εισόδου τη συγκέντρωση αυτών των σημαντικών συστατικών. Σε όλες τις μεθοδολογίες που θα αναπτυχθούν στη συνέχεια απαιτείται η γνώση των αναλυτικών συγκεντρώσεων των συστατικών μέχρι και το υποκλάσμα C₆, δηλαδή των συστατικών που είναι ελαφρύτερα από το κανονικό εξάνιο. Σε μία πρώτη θεώρηση, θα επικεντρωθούμε στο χαρακτηρισμό των υποκλασμάτων C₇ έως C₉, μελετώντας συστήματα τα οποία δεν περιλαμβάνουν το C₁₀₊ κλάσμα. Η συμπεριφορά του C₁₀₊ κλάσματος θα μελετηθεί στη συνέχεια, για τη μεθοδολογία εκείνη η οποία θα οδηγήσει στα πλέον αξιόπιστα αποτελέσματα.

4.2.1. Μέθοδος 1

Η μέθοδος 1 απαιτεί ως δεδομένα εισόδου, όπως αυτά προκύπτουν από τα αναλυτικά χρωματογραφήματα, τα εξής:

- τις συγκεντρώσεις των βασικών συστατικών που καταγράφονται στον πίνακα 4.3
- το γραμμομοριακό κλάσμα που καταλαμβάνει το κάθε υποκλάσμα C₇, C₈ και C₉

Πίνακας 4.3: Βασικά συστατικά του C₇₊ κλάσματος, η συγκέντρωση των οποίων απαιτείται για την εφαρμογή των μεθόδων 1 και 2

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση
C ₇	Παραφινικό	κανονικό επτάνιο nC7
		2-μέθυλο εξάνιο 2-M-C6
		3-μέθυλο εξάνιο 3-M-C6
	Ναφθενικό	κύκλο-εξάνιο Cy-C6
		μέθυλο-κύκλο-πεντάνιο M-cy-C5
Αρωματικό	Βενζόλιο Benzene	
C ₈	Παραφινικό	κανονικό οκτάνιο nC8
	Ναφθενικό	μέθυλο-κύκλο-εξάνιο M-cy-C6
	Αρωματικό	Τολουόλιο Toluene
C ₉	Παραφινικό	κανονικό εννιάνιο nC9
	Ναφθενικό	αιθυλ-κύκλο εξάνιο E-cy-C6
	Αρωματικό	μέτα-ξυλόλιο m-xylene

Το υπόλοιπο του κάθε υποκλάσματος κατανέμεται ισομερώς στα τρία επιμέρους τμήματα, με το 1/3 του υπολείμματος να αποδίδεται στο παραφινικό τμήμα, το 1/3 στο ναφθενικό και το υπόλοιπο 1/3 στο αρωματικό τμήμα. Οι ενώσεις στις οποίες αποδίδονται οι συγκεντρώσεις αυτές καταγράφονται στον πίνακα 4.4. Η συνεισφορά της συγκέντρωσης του υπολοίπου προστίθεται στην αρχική συγκέντρωση των ενώσεων αυτών που είχε προκύψει από τη χρωματογραφική ανάλυση.

Πίνακας 4.4: PNA κατανομή του υπολοίπου σε κάθε υποκλάσμα

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση	
C ₇	Παραφινικό	κανονικό επτάνιο	nC7
	Ναφθενικό	κύκλο εξάνιο	Cy-C6
	Αρωματικό	βενζόλιο	Benzene
C ₈	Παραφινικό	κανονικό οκτάνιο	nC8
	Ναφθενικό	μέθυλο-κύκλο-εξάνιο	M-Cy-C6
	Αρωματικό	Τολουόλιο	Toluene
C ₉	Παραφινικό	κανονικό εννιάνιο	nC9
	Ναφθενικό	αιθυλ-κύκλο εξάνιο	E-cy-C6
	Αρωματικό	μέτα-ξυλόλιο	m-xylene

Όπως αναπτύχθηκε στην παράγραφο 4.1, το αρωματικό τμήμα των υποκλασμάτων C₇ και του C₈, αποτελείται εξ' ολοκλήρου από βενζόλιο και τολουόλιο αντίστοιχα. Παρά ταύτα, η ισοκατανομή του υπολοίπου κατά 1/3 στο κάθε τμήμα διατηρήθηκε για λόγους απλότητας. Η επίδραση αυτής της θεώρησης στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων θα διερευνηθεί στη συνέχεια.

4.2.2. Μέθοδος 2

Η μέθοδος 2 ακολουθεί την ίδια φιλοσοφία με τη μέθοδο 1, με τη διαφοροποίησή τους να έγκειται στη γνώση των γραμμομοριακών κλασμάτων των επιμέρους υποκλασμάτων. Πιο συγκεκριμένα, τα απαιτούμενα δεδομένα εισόδου για τη μέθοδο 2, είναι τα εξής:

- Οι συγκεντρώσεις των βασικών συστατικών που καταγράφονται στον πίνακα 4.3
- Το συνολικό γραμμομοριακό κλάσμα του βαρέως C₇₊ κλάσματος

Στη συνέχεια, υποθέτουμε ότι το σύνολο του C₇₊ κατανέμεται ισομερώς στα υποκλάσματα C₇, C₈ και C₉. Αφού πλέον είναι γνωστό το κλάσμα σε mol του κάθε υποκλάσματος, θεωρείται ομοιόμορφη PNA κατανομή σε κάθε υποκλάσμα, με τις συγκεντρώσεις αυτές να αποδίδονται στις ενώσεις του πίνακα 4.4, όπως ακριβώς συνέβη στην περίπτωση της μεθόδου 1. Η κατανομή αυτή καταγράφεται στον πίνακα 4.5.

Πίνακας 4.5: PNA Κατανομή του Υπολοίπου του C₇₊ Κλάσματος σε Υποκλάσματα

Υποκλάσμα	% Σύσταση ως προς το υπόλοιπο του C ₇₊	Τμήμα	%Σύσταση ως προς το υποκλάσμα
C ₇	33.33	Παραφινικό	33.33
		Ναφθενικό	33.33
		Αρωματικό	33.33
C ₈	33.33	Παραφινικό	33.33
		Ναφθενικό	33.33
		Αρωματικό	33.33
C ₉	33.33	Παραφινικό	33.33
		Ναφθενικό	33.33
		Αρωματικό	33.33

Όπως ακριβώς συνέβη στην περίπτωση της μεθόδου 1 και σε αυτή την περίπτωση θεωρείται ισοκατανομή του υπολοίπου στο παραφινικό, ναφθενικό και αρωματικό τμήμα, ενώ από τη μελέτη που προηγήθηκε στην παράγραφο 4.1 γνωρίζουμε ότι το υπόλοιπο του αρωματικού τμήματος είναι μηδενικό. Η επίδραση της θεώρησης αυτής θα συζητηθεί στη συνέχεια.

4.2.3. Μέθοδος 3

Η μέθοδος 3 απαιτεί τις παρακάτω πληροφορίες από τα αναλυτικά χρωματογραφήματα:

- Το γραμμομοριακό κλάσμα του C_{7+} κλάσματος
- Τις συγκεντρώσεις των βασικών συστατικών που καταγράφονται στον πίνακα 4.6

Πίνακας 4.6: Βασικά συστατικά που χρησιμοποιούνται για το χαρακτηρισμό του C_{7+} κλάσματος μέσω της μεθόδου 3

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση	
C_7	Παραφινικό	κανονικό επτάνιο	nC7
		2-μέθυλο εξάνιο	2-M-C6
		3-μέθυλο εξάνιο	3-M-C6
	Ναφθενικό	κύκλο-εξάνιο	Cy-C6
		μέθυλο-κύκλο-πεντάνιο	M-cy-C5
	Αρωματικό	Βενζόλιο	Benzene
C_8	Παραφινικό	κανονικό οκτάνιο	nC8
	Αρωματικό	Τολουόλιο	Toluene
C_9	Παραφινικό	κανονικό εννιάνιο	nC9
	Ναφθενικό	αιθυλ-κύκλο εξάνιο	E-cy-C6
	Αρωματικό	μέτα-ξυλόλιο	m-xylene

Η διαφοροποίηση της μεθόδου 3 ως προς τα βασικά συστατικά σε σχέση με τις μεθόδους 1 και 2 έγκειται στο γεγονός ότι σε αυτή τη μεθοδολογία δεν απαιτείται η μέτρηση της συγκέντρωσης του μέθυλο-κύκλο-εξανίου.

Στη συνέχεια, το υπόλοιπο του C_{7+} κλάσματος κατανέμεται στα υποκλάσματα C_7 , C_8 και C_9 με βάση τις μέσες συγκεντρώσεις που προέκυψαν από τη μελέτη των αναλυτικών χρωματογραφημάτων στην παράγραφο 4.1. Με αυτόν τον τρόπο, η κατανομή του υπολοίπου καταγράφεται στον πίνακα 4.7.

Πίνακας 4.7: Κατανομή του Υπολοίπου του C_{7+} στα Επιμέρους Υποκλάσματα

Υποκλάσμα	% του Υπολοίπου
C_7	36
C_8	61
C_9	3

Τέλος, η κατανομή του υπολοίπου στις ενώσεις δε γίνεται ομοιόμορφα, αλλά λαμβάνεται υπ' όψιν η μέση PNA κατανομή για το κάθε υποκλάσμα όπως προέκυψε στην παράγραφο 4.1. Επιπλέον, στην περίπτωση του ναφθενικού τμήματος του υποκλάσματος C₈, η συγκέντρωση του υπολοίπου αποδίδεται στο κύκλο-επτάνιο, το οποίο δεν αποτελεί πραγματικό συστατικό του συστήματος αλλά χρησιμοποιείται ευρέως στις μεθοδολογίες χαρακτηρισμού του βαρέως C₇₊ κλάσματος. Η αιτία για την οποία χρησιμοποιήθηκε το κύκλο-επτάνιο έναντι του μέθυλο-κύκλο-εξανίου θα συζητηθεί παρακάτω. Αναλυτικά η PNA κατανομή του υπολοίπου καταγράφεται στον πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8: Κατανομή του Υπολοίπου του C₇₊ Κλάσματος βάσει της Μεθόδου 3

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση	%Σύσταση ως προς το υποκλάσμα
C ₇	Παραφινικό	κ-επτάνιο	35
	Ναφθενικό	κύκλο-εξάνιο	65
C ₈	Παραφινικό	κ-οκτάνιο	8
	Ναφθενικό	κύκλο-επτάνιο	92
C ₉	Παραφινικό	κ-εννιάνιο	25
	Ναφθενικό	αιθυλ-κύκλο-εξάνιο	25
	Αρωματικό	μέτα-ξυλόλιο	50

4.3. Χαρακτηρισμός του C₁₀₊ κλάσματος

Η μέθοδος χαρακτηρισμού που εμφάνισε τα καλύτερα αποτελέσματα σε σχέση με τις υπόλοιπες που αναπτύχθηκαν στην παράγραφο 4.2, διερευνάται ως προς την επίδραση του χαρακτηρισμού του C₁₀₊ κλάσματος στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού.

Για το σκοπό αυτό αναπτύσσονται δύο μεθοδολογίες, στην πρώτη εκ των οποίων, το σύνολο του C₁₀₊ κλάσματος θεωρείται ότι αντιπροσωπεύεται από το **κανονικό εννιάνιο**, ενώ στη δεύτερη, το σύνολο του C₁₀₊ κλάσματος χαρακτηρίζεται ως **κανονικό δεκάνιο**. Τα αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων που προέκυψαν μέσω των δύο παραπάνω μεθοδολογιών συγκρίνονται με εκείνα που προκύπτουν όταν χρησιμοποιηθούν οι αναλυτικές συγκεντρώσεις των συστατικών του C₁₀₊ κλάσματος, δηλαδή των αντίστοιχων κανονικών αλκανίων.

5.Συζήτηση Αποτελεσμάτων

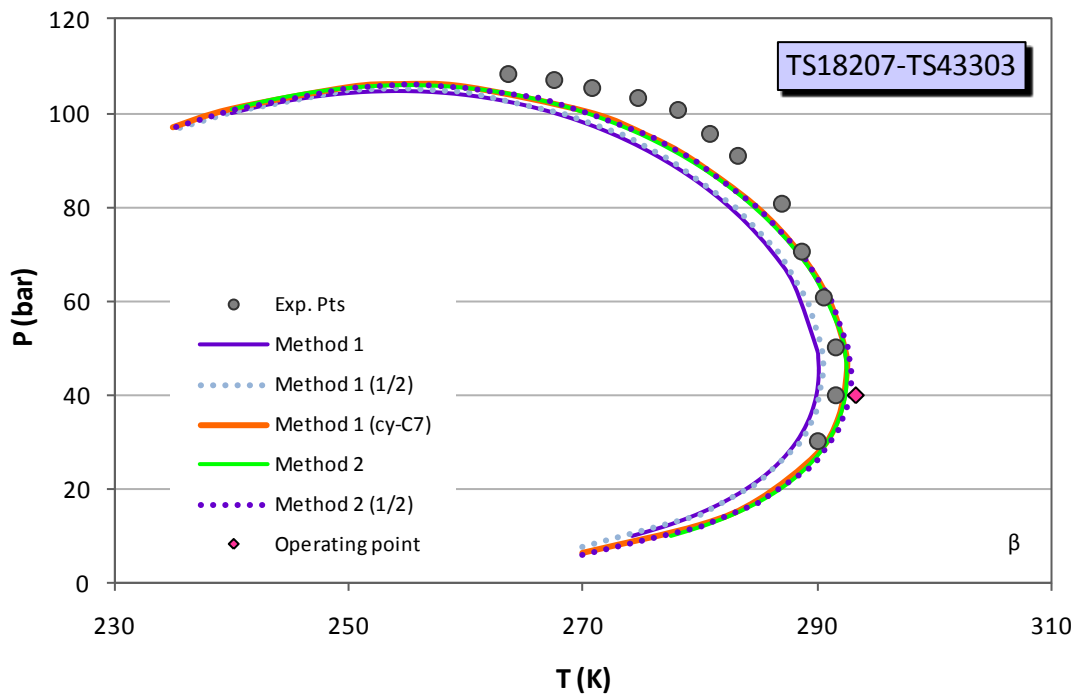
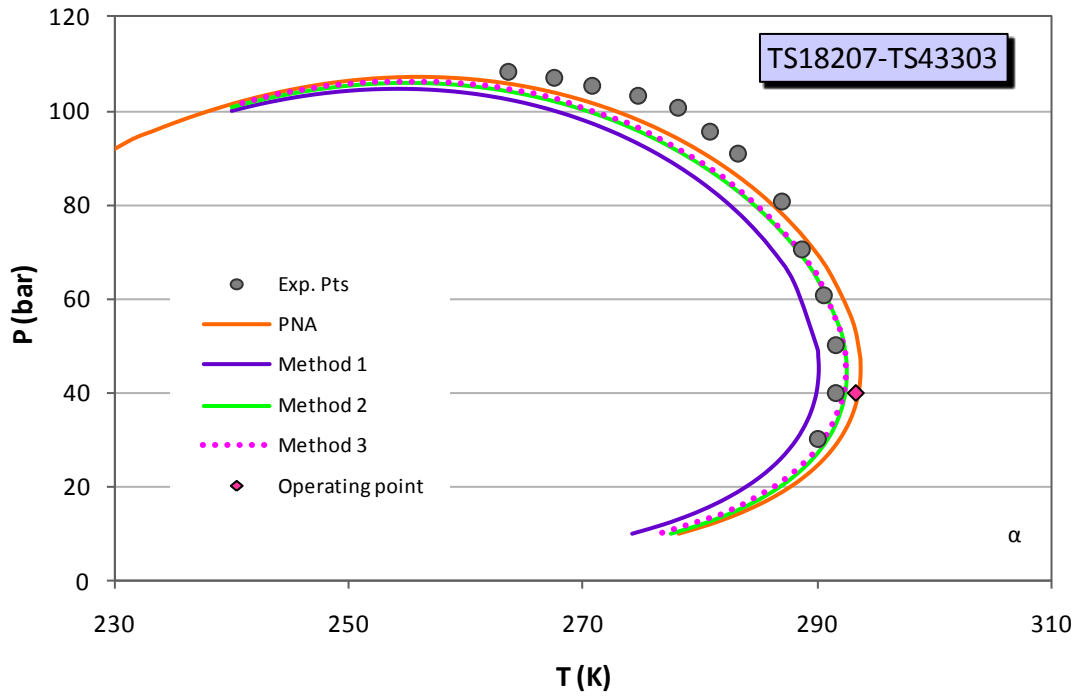
Για την αξιολόγηση των εναλλακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού που προτάθηκαν στην παράγραφο 4.2 πραγματοποιήθηκε πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων μέσω του μοντέλου UMR-PRU και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τα διαθέσιμα πειραματικά σημεία καθώς και με αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας με το ίδιο μοντέλο όταν το τελευταίο συνδυάζεται με τη μέθοδο χαρακτηρισμού PNA-Statoil.

5.1. Αποτελέσματα σε συστήματα που δεν περιέχουν C₁₀₊ κλάσμα

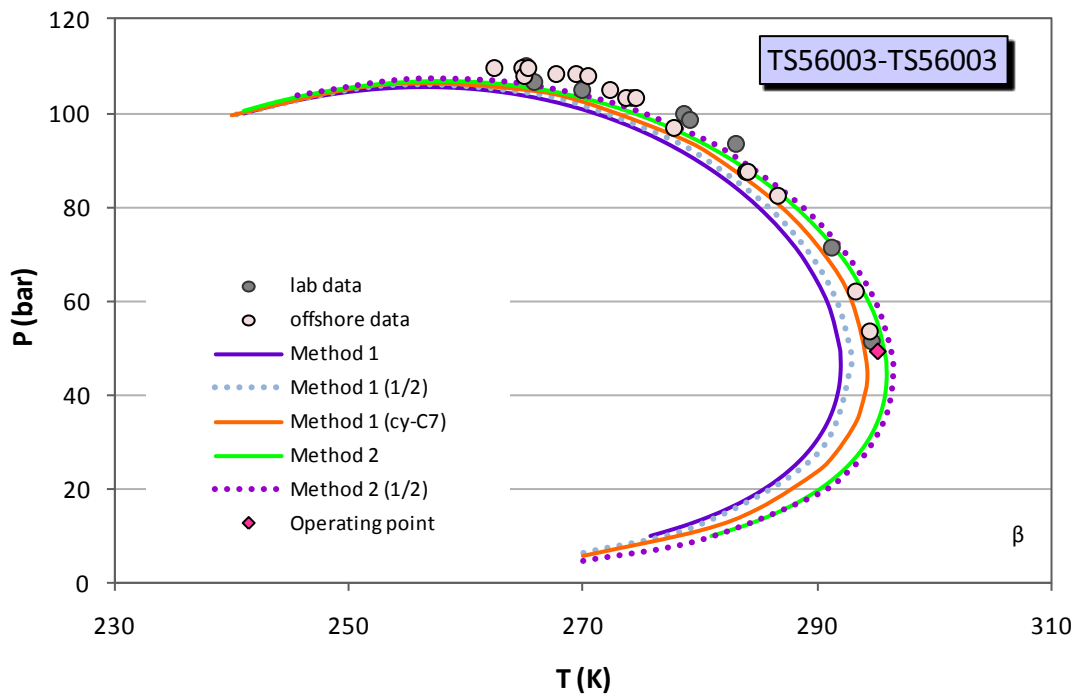
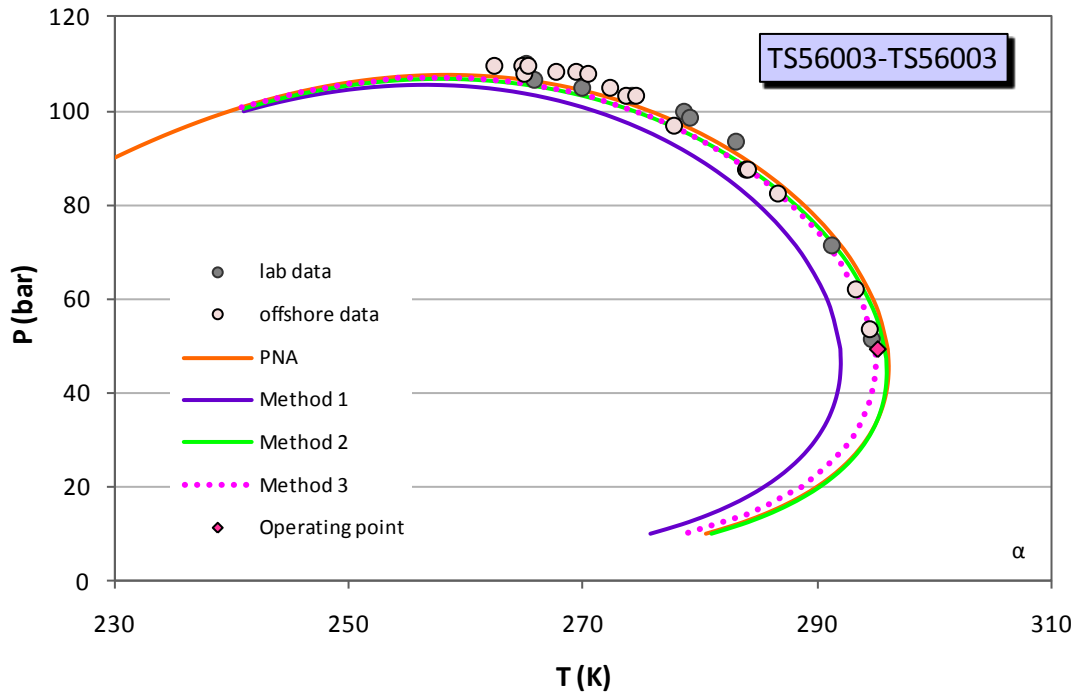
Τυπικά αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού-υγρού σε συστήματα που δεν περιέχουν C₁₀₊ κλάσμα απεικονίζονται στα σχήματα 5.1(α) και 5.2(α), ενώ στον πίνακα 5.1 παρατίθενται οι αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές για τα σημεία cricondentherm και cricondenbar όταν υπολογίζονται μέσω των εναλλακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Πιο αναλυτικά τα αποτελέσματα για το σύνολο των συστημάτων παρατίθενται στο παράρτημα Β (Πίνακας Συστάσεων) και Γ (Καμπύλες Ισορροπίας Φάσεων).

Επιπλέον, στα σχήματα 5.1(β) και 5.2(β) εξετάζονται οι τροποποιημένες μέθοδοι 1 και 2. Η πρώτη τροποποίηση η οποία εφαρμόζεται και στις δύο μεθόδους, λαμβάνει υπ' όψιν το μηδενικό υπόλοιπο στο αρωματικό τμήμα του C₇ και του C₈ υποκλάσματος, καθώς όπως παρουσιάστηκε στην παράγραφο 4.1 το αρωματικό τμήμα αυτών των υποκλασμάτων αποτελείται εξ' ολοκλήρου από βενζόλιο και τολουόλιο αντίστοιχα, τα οποία και αποτελούν βασικά συστατικά του C₇₊ κλάσματος. Συνεπώς, η κατανομή για τα C₇ και C₈ υποκλάσματα γίνεται: ½ (P) και ½ (N). Κατά τη δεύτερη τροποποίηση, η οποία εξετάζεται μόνο για τη μέθοδο 1, στο ναφθενικό τμήμα του C₈ υποκλάσματος, το μέθυλο-κύκλο-εξανίο αντικαθίσταται από το κύκλο-επτάνιο ως ένωση χαρακτηρισμού. Ειδικότερα, σε αυτή την περίπτωση δεν απαιτείται η μέτρηση της συγκέντρωσης του μέθυλο-κύκλο-εξανίου ενώ το υπόλοιπο του ναφθενικού τμήματος του υποκλάσματος C₈ κατανέμεται ως εξής:

- Το 1/3 του υπολοίπου χαρακτηρίζεται ως **κανονικό οκτάνιο** (παραφινικό τμήμα)
- Το 1/3 του υπολοίπου χαρακτηρίζεται ως **κύκλο επτάνιο** (ναφθενικό τμήμα)
- Το 1/3 του υπολοίπου χαρακτηρίζεται ως **τολουόλιο** (αρωματικό τμήμα)



Σχήμα 5.1(α, β): Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων του συστήματος TS18207-TS43303 (Report 6) για τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, μέσω του μοντέλου UMR-PRU



Σχήμα 5.2(α,β): Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS56003-TS56003 (Report 14) με το μοντέλο UMR-PRU, για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού

Πίνακας 5.1: Αποκλίσεις των σημείων cricondentherm και cricondenbar όπως υπολογίστηκαν μέσω των διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού με το μοντέλο UMR-PRU, από τα πειραματικά σημεία

A/A	Σύστημα	Αναφ. #	PNA		Μέθοδος 1		Μέθοδος 2		Μέθοδος 3	
			ΔT^a	ΔP^b	ΔT^a	ΔP^b	ΔT^a	ΔP^b	ΔT^a	ΔP^b
1	TS18206-TS10707	6	-1.1	2.7	2.3	4.7	0.2	4.0	0.4	3.5
2	TS18207-TS43303	6	-2.2	1.1	1.4	3.5	-1.0	2.5	-0.9	1.9
3	TS43402-TS28008	6	-1.5	2.4	1.8	4.2	-0.3	3.5	-0.1	3.1
4	TS8906-TS18113	11	-0.6	2.0	2.8	4.2	0.3	3.3	0.4	2.8
5	TS36301-TS56207	14	-2.8	0.3 ^c	3.4	3.3 ^c	-0.3	0.9 ^c	0.8	0.8 ^c
6	TS56003-TS56003	14	-1.4	2.2	2.6	4.5	-1.3	3.2	-0.3	2.8
7	TS18013	18	_d	_d	_d	_d	_d	_d	_d	_d
8	TS55802	18	_d	_d	_d	_d	_d	_d	_d	_d
9	TS6212-TS6212	30	-1.2	1.6 ^c	4.7	11.5 ^c	-2.1	2.4 ^c	-1.2	2.0 ^c
Απόλυτη Μέση Απόκλιση			1.5	1.8	2.7	5.1	0.8	2.8	0.6	2.4

Όπου ^a: $\Delta T = CricoT^{exp} - CricoT^{pred}$, ^b: $\Delta P = CricoP^{exp} - CricoP^{pred}$, ^c: η απόκλιση υπολογίζεται στη μέγιστη πειραματική θερμοκρασία ή πίεση, ^d: Δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα στην περιοχή των σημείων cricondentherm και cricondenbar

Παρατηρούμε ότι η μέθοδος 1, αν και διατηρεί το κλάσμα mol του εκάστοτε υποκλάσματος, δίνει τα χειρότερα αποτελέσματα πρόρρησης, υποεκτιμώντας τόσο το σημείο cricondentherm όσο και το σημείο cricondenbar. Στην περίπτωση της μεθόδου PNA παρατηρείται υπερεκτίμηση του σημείου cricondentherm. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στη μέθοδο 1, το παραφινικό τμήμα του C₇ κλάσματος κατανέμεται σε τρία συστατικά έναντι του κανονικού επτανίου που χρησιμοποιείται στην περίπτωση της PNA μεθόδου, το οποίο είναι και το βαρύτερο συστατικό του C₇ κλάσματος. Συνεπώς, βάσει της διερεύνησης που πραγματοποιήθηκε στην παράγραφο 3.2, η μείωση της συγκέντρωσης του βαρύτερου συστατικού οδηγεί σε μετατόπιση της καμπύλης προς τα αριστερά. Επιπλέον, το μέθυλο-κύκλο-εξάνιο που χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό του ναφθενικού τμήματος του C₈ κλάσματος στη μέθοδο 1, εμφανίζει πολύ μικρότερο κανονικό σημείο βρασμού (374.1 K), έναντι του κανονικού σημείου βρασμού του κύκλο-επτάνιου (392 K) που χρησιμοποιείται στη μέθοδο PNA, μετατοπίζοντας, επίσης, την καμπύλη προς τα αριστερά.

Η τροποποίηση της μεθόδου 1 όσον αφορά στην κατανομή του υπολοίπου στο αρωματικό μέρος των C₇ και C₈ υποκλασμάτων, βελτιώνει μόνο ελαφρώς τα αποτελέσματα της πρόρρησης. Το ίδιο ισχύει και για την αντίστοιχη τροποποίηση της μεθόδου 2. Επομένως, η ισοκατανομή των PNA τμημάτων δεν επηρεάζει ουσιαστικά τα αποτελέσματα τις πρόρρησης με τις δύο παραπάνω μεθόδους.

Μία σημαντική βελτίωση των αποτελεσμάτων της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων επιτυγχάνεται με την εισαγωγή του κύκλο-επτάνιου έναντι του μέθυλο-κύκλο-εξάνιου για το χαρακτηρισμό του ναφθενικού τμήματος του υποκλάσματος C₈, στη μέθοδο 1. Αυτό οφείλεται στη σημαντική διαφορά του κανονικού σημείου βρασμού των δύο συστατικών, 374.1 K για το μέθυλο-κύκλο-εξάνιο έναντι 392 K για το κύκλο-επτάνιο.

Η μέθοδος 2 οδηγεί σε παραπλήσια αποτελέσματα με τη μέθοδο 3 στην πλειονότητα των περιπτώσεων. Ειδικότερα, η πρόρρηση του σημείου cricondentherm με τη μέθοδο 2 δίδει τιμές οι οποίες βρίσκονται μεταξύ αυτών που προκύπτουν από τη μέθοδο 3 και την PNA-Statoil. Αντίθετα, η πρόρρηση του σημείου cricondenbar οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές από

αυτές που προκύπτουν όταν η πρόρρηση γίνει μέσω των μεθόδων 3 και PNA-Statoil. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν μέσω της μεθόδου 2, μπορούν να δικαιολογηθούν από το γεγονός ότι μειώνεται σημαντικά το ποσοστό του C₇ κλάσματος το οποίο χαρακτηρίζεται από ελαφρύτερα συστατικά, ενώ ταυτόχρονα σημειώνει σημαντική αύξηση το ποσοστό του C₉ κλάσματος. Αυτή η αύξηση του C₉ κλάσματος αντισταθμίζει το μικρό ποσοστό του C₇ κλάσματος καθώς και τη χρήση του πολύ ελαφρύτερου μέθυλο-κύκλο-εξανίου έναντι του κύκλο-επτανίου στο χαρακτηρισμό του ναφθενικού τμήματος του C₈ κλάσματος, οδηγώντας συνολικά σε αποτελέσματα παραπλήσια με αυτά της μεθόδου PNA-Statoil.

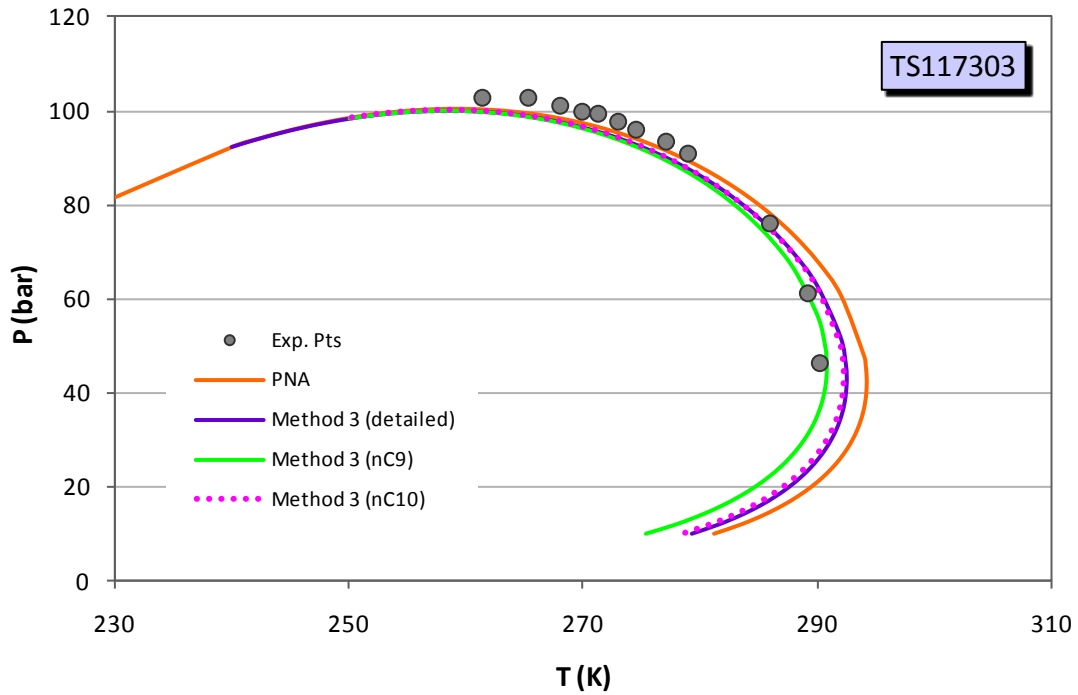
Τέλος, η μέθοδος 3, η οποία αξιοποιεί τα στατιστικά αποτελέσματα της χρωματογραφικής ανάλυσης, δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα ανάμεσα στις μεθόδους που αναπτύχθηκαν σε αυτή την εργασία. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν με τη μεθοδολογία αυτή είναι παραπλήσια με τα αποτελέσματα της μεθόδου PNA-Statoil. Πιο συγκεκριμένα, η πρόρρηση του σημείου cricondentherm βελτιώνεται σημαντικά σε σύγκριση με την PNA-Statoil, ενώ η πρόρρηση του σημείου cricondenbar παρουσιάζει ελαφρώς χειρότερα αποτελέσματα. Επομένως, η μέθοδος 3 επιλέγεται ως η καλύτερη ανάμεσα στις μεθόδους χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για τη μελέτη της επίδρασης της συνεισφοράς του βαρύτερου C₁₀₊ κλάσματος στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων.

5.2. Αποτελέσματα σε συστήματα που περιέχουν C₁₀₊ κλάσμα

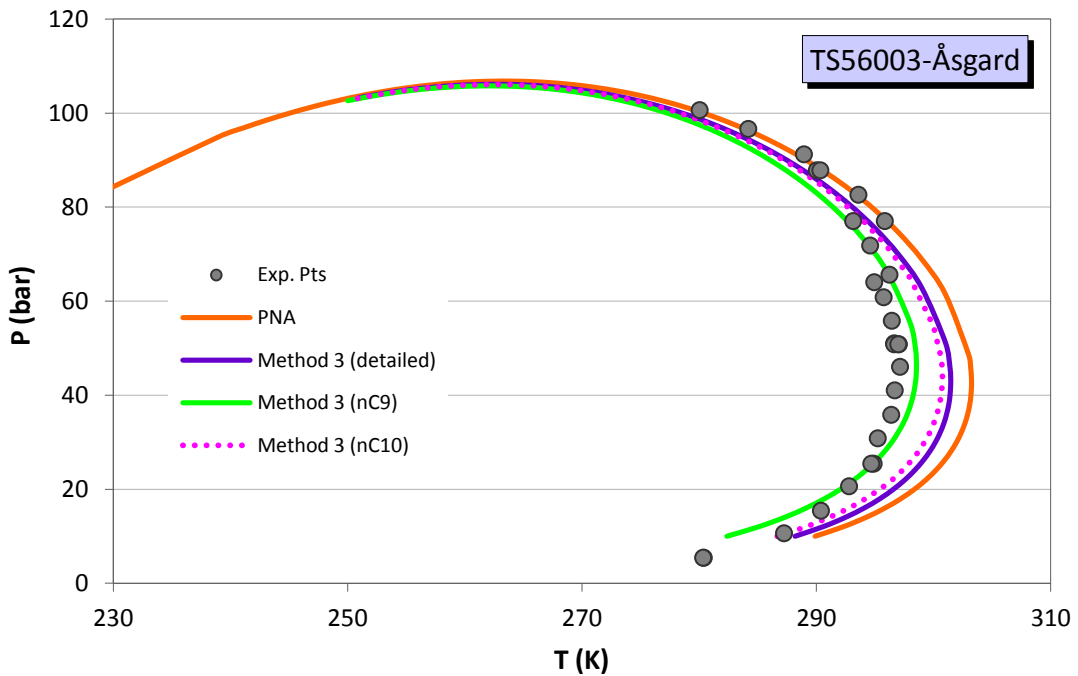
Η μέθοδος 3, ως η βέλτιστη μεταξύ αυτών που αναπτύχθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία, θα χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη των συστημάτων που περιέχουν C₁₀₊ κλάσμα. Πιο συγκεκριμένα, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη παράγραφο, για τα συστήματα αυτά το C₁₀₊ κλάσμα θα αντιμετωπιστεί με βάση τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις:

- Ως τα **αντίστοιχα κανονικά αλκάνια** για το κάθε υποκλάσμα, όπως προκύπτει από τη χρωματογραφική ανάλυση (method 3 - detailed)
- Ως **κανονικό εννιάνιο**, όπου η συγκέντρωση του C₁₀₊ κλάσματος προστίθεται σε αυτή του κανονικού εννιανίου (method 3 – nC9)
- Ως **κανονικό δεκάνιο**, (method 3 –nC10)

Στη συνέχεια, στα σχήματα 5.3 έως 5.5 παρατίθενται ενδεικτικά αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμών – υγρού για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού του C₁₀₊ κλάσματος, ενώ το σύνολο των αποτελεσμάτων παρατίθεται στο παράρτημα Β (Πίνακες Συστάσεων) και Γ (Καμπύλες Ισορροπίας Φάσεων). Επιπλέον, στον πίνακα 5.2 παρατίθενται οι αποκλίσεις των προρρημένων σημείων cricondentherm και cricondenbar από τις πειραματικές τιμές, όπως προκύπτουν μέσω του μοντέλου UMR-PRU σε συνδυασμό με τη μέθοδο 3 για τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού του C₁₀₊ κλάσματος.



Σχήμα 5.3: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS117303 (Report 3) με την PNA και τη μέθοδο 3 σε συνδυασμό με τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού του C₁₀₊ κλάσματος χρησιμοποιώντας το μοντέλο UMR-PRU



Σχήμα 5.4: Αποτελέσματα πρόρρησης του συστήματος TS56003 -Åsgard (Report 20) με την PNA και τη μέθοδο 3 σε συνδυασμό με τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού του C₁₀₊ κλάσματος χρησιμοποιώντας το μοντέλο UMR-PRU

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα πρόρρησης σε συστήματα που περιέχουν C₁₀₊ κλάσμα με το UMR-PRU μοντέλο μέσω των διαφορετικών μεθόδων χαρακτηρισμού

A/A	Σύστημα		Αναφορά #	Μέθοδος PNA		Method 3 (detailed)		Method 3 (nC9)		Method 3 (nC10)	
				ΔT ^a	ΔP ^b	ΔT ^a	ΔP ^b	ΔT ^a	ΔP ^b	ΔT ^a	ΔP ^b
1	Συστήματα με C10	TS55804 - TS9208	8	0.6	2.6	2.1	3.0	2.7	3.1	2.1	3.0
2		TS23009 - TS9001	14	-3.0	-1.6	-1.5	-0.7	-1.2	-0.7	-1.5	-0.7
3		TS18106 – TS1303	14	-3.6	0.7	-2.1	1.5	-1.7	1.6	-2.1	1.5
4		TS6213 - TS29504	14	-2.0	0.3	-0.7	1.0	-0.4	1.0	-0.7	1.0
5		TS8906 - TS29112	16	-3.2	-1.5	-2.0	-0.7	-1.5	-0.4	-2.0	-0.7
6		TS9102	16	-2.9	-2.2	-1.4	-1.2	-1.3	-1.1	-1.4	-1.2
7		TS29512	19	-7.4	-1.0	-6.0	-0.2	-5.5	-0.1	-6.0	-0.2
8		TS55802	22	0.1	1.7	1.4	2.4	1.8	2.4	1.4	2.4
9		TS55804	22	- ^d	2.8	- ^d	3.4	- ^d	3.5	- ^d	3.4
10		TS43303 - TS10709	24	-6.2	-3.1	-3.9	-2.3	-3.0	-2.2	-3.9	-2.3
11		TS56604 - TS29114	24	-4.1	-1.3	-2.6	-0.6	-2.4	-0.6	-2.6	-0.6
12		TS43203 - TS11208	25	-2.3	-3.5	-0.6	-2.4	-0.4	-2.3	-0.6	-2.4
13		TS38001 - TS10903	28	- ^d	0.8	- ^d	1.4	- ^d	1.5	- ^d	1.4
14		TS23402 - TS23701	28	- ^d	0.5	- ^d	1.0	- ^d	1.1	- ^d	1.0
15		TS18006 – TS18006	28	- ^d	0.8	- ^d	1.2	- ^d	1.3	- ^d	1.2
16		TS23411 - TS23614	28	- ^d	-0.2	- ^d	0.3	- ^d	0.4	- ^d	0.3
17	Συστήματα με C10, C11	TS9102 - TS115303	1	-5.5 ^c	-2.5	-3.5 ^c	-1.1	-2.0 ^c	-0.6	-3.4 ^c	-1.1
18		TS117303	3	-4.0	2.2	-2.4	2.6	-0.6	2.7	-2.2	2.6
19		TS55804 - TS10712	15	- ^d	1.3	- ^d	1.7	- ^d	1.7	- ^d	1.7
20		TS18006 – TS28101	15	- ^d	0.9	- ^d	1.9	- ^d	2.5	- ^d	2.0
21		TS29514 - TS43303	15	- ^d	2.1	- ^d	2.9	- ^d	3.4	- ^d	3.0
22		TS9608 - TS43506	28	- ^d	0.4	- ^d	1.1	- ^d	1.2	- ^d	1.1
23	Συστήματα με C10-C13	TS56003 - Åsgard	20	-6.1	0.4 ^c	-4.3	1.9 ^c	-1.4	3.1 ^c	-3.6	2.1 ^c
24		TS38001 - TS56006	28	- ^d	0.3	- ^d	0.8	- ^d	0.9	- ^d	0.8
25		TS24225 - TS56006	28	- ^d	0.2	- ^d	0.8	- ^d	0.9	- ^d	0.8
Απόλυτη Μέση Απόκλιση				3.6	1.4	2.5	1.5	1.9	1.6	2.4	1.5

όπου ^a: ΔT=CricοT^{exp}-CricοT^{pred}, ^b: ΔP=CricοP^{exp}-CricοP^{pred}, ^c: η απόκλιση δίνεται στη μέγιστη διαθέσιμη πειραματική θερμοκρασία ή πίεση, ^d: Δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά σημεία στην περιοχή των σημείων cricondenthern και cricondenbar

Από τη μελέτη των σχημάτων 5.1 και 5.2 καθώς και του συγκεντρωτικού πίνακα 5.1, προκύπτει ότι όπως και στην περίπτωση των συστημάτων που δεν περιείχαν C₁₀₊ κλάσμα, η μέθοδος 3 δίνει αρκετά καλύτερα αποτελέσματα στο σημείο cricondenthem και ελαφρώς χειρότερα αποτελέσματα στο σημείο cricondenbar συγκρινόμενη με την PNA.

Επιπλέον, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του C₁₀₊ κλάσματος είναι πολύ χαμηλή, της τάξης του 0.5% του C₇₊ κλάσματος, δηλαδή μικρότερη από το 2/10000 του συνόλου του αερίου, η πλειονότητα της οποίας καταλαμβάνεται από κανονικό δεκάνιο, δεν παρουσιάζονται σημαντικές διαφοροποιήσεις στις εναλλακτικές μεθοδολογίες χαρακτηρισμού. Ειδικότερα, μόνο η πρόρρηση του σημείου cricondenthem παρουσιάζει μεταβολή όταν το σύνολο του C₁₀₊ κλάσματος χαρακτηρίζεται ως κανονικό εννιάνιο.

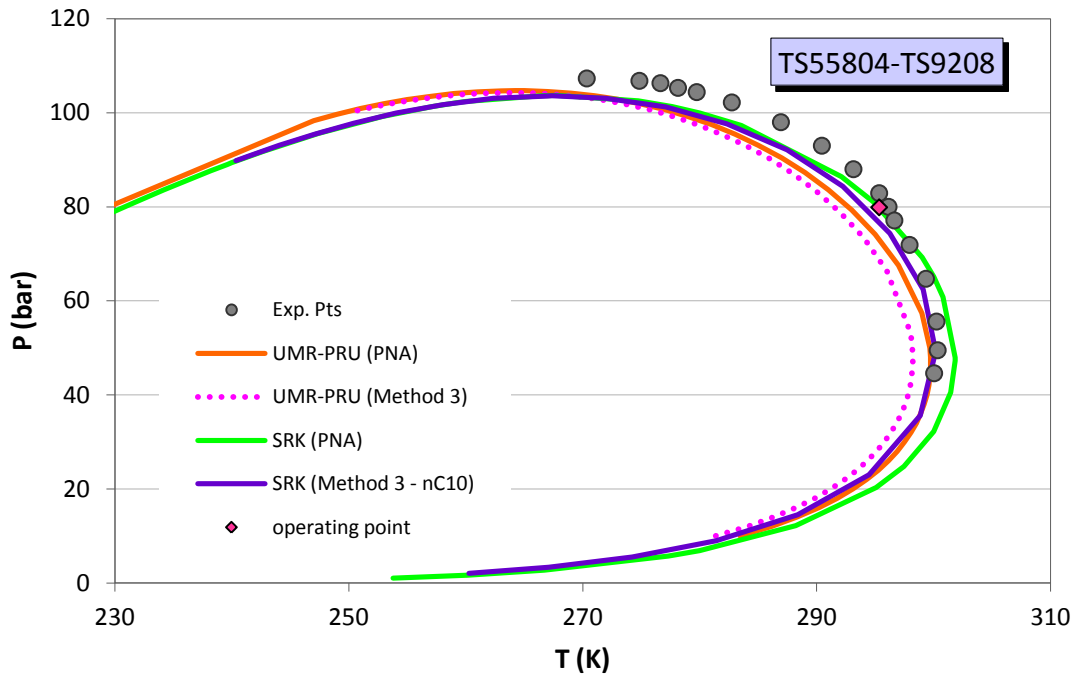
Η μέθοδος 3 – detailed και η μέθοδος 3 – nC10, δίνουν πολύ παρόμοια αποτελέσματα για την πρόρρηση του σημείου δρόσου, ενώ η μέθοδος 3 – nC9 δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα στην πρόρρηση του σημείου cricondenthem και ελαφρώς χειρότερα αποτελέσματα κατά την πρόρρηση του σημείου cricondenbar.

Επομένως, με βάση τα παραπάνω σχήματα και τις παρατηρήσεις, καταλήγουμε ότι η **μέθοδος 3 - nC10** φαίνεται να δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεθόδους που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας και στη συνέχεια θα ελεγχθεί η εφαρμοσιμότητά της σε συνδυασμό με ένα άλλο θερμοδυναμικό μοντέλο, την καταστατική εξίσωση SRK.

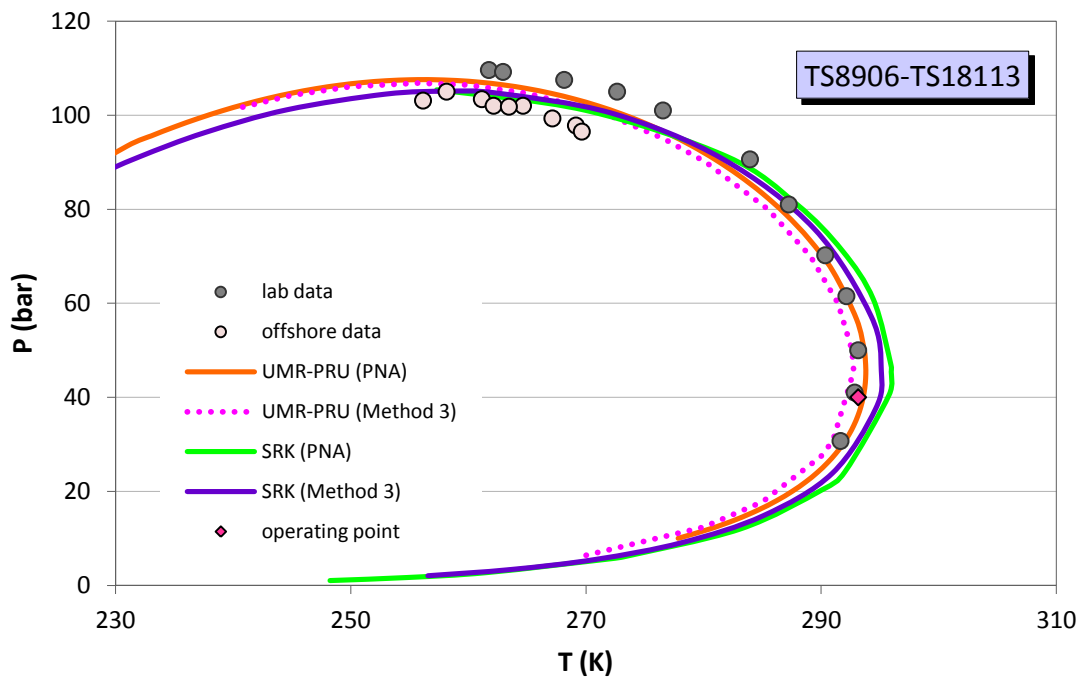
5.3. Αξιολόγηση της μεθόδου με χρήση άλλου θερμοδυναμικού μοντέλου, της καταστατικής εξίσωσης SRK

Η μέθοδος 3 – nC10 συνδυάζεται στη συνέχεια με την καταστατική εξίσωση SRK στην οποία έχουν θεωρηθεί μηδενικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης ($k_{ij}=0$) ώστε να αξιολογηθεί η συνέπειά της όταν συνδυάζεται με ένα θερμοδυναμικό μοντέλο διαφορετικό από το μοντέλο UMR-PRU. Επίσης, τα αποτελέσματα αυτά συγκρίθηκαν και με εκείνα που προέκυψαν από την καταστατική εξίσωση SRK ($k_{ij}=0$) σε συνδυασμό με τη μέθοδο χαρακτηρισμού PNA-Statoil.

Στη συνέχεια παρατίθενται ενδεικτικά αποτελέσματα της πρόρρησης των σημείων δρόσου μέσω της καταστατικής εξίσωσης SRK, ενώ το σύνολο των αποτελεσμάτων παρατίθεται στο παράρτημα Δ.



Σχήμα 5.5: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55804-TS9208 (Report 8) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA και μέθοδο 3 – nC10



Σχήμα 5.6: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου για το σύστημα TS8906-TS18113 (Report 11) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA και μέθοδο 3 – nC10

Πίνακας 5.3: Αποκλίσεις των προρρημένων σημείων cricondentherm και cricondenbar από τα πειραματικά σημεία όπως υπολογίστηκαν με τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού και θερμοδυναμικά μοντέλα πρόρρησης

No	Σύστημα		Αναφορά #	PNA				Μέθοδος 3			
				UMR-PRU		SRK		UMR-PRU		SRK	
				ΔT^a	ΔP^b	ΔT^a	ΔP^b	ΔT^a	ΔP^b	ΔT^a	ΔP^b
1	Συστήματα μέχρι C ₉	TS18206 – TS10707	6	-1.1	2.7	-3.5	4.3	0.4	3.5	-1.7	4.9
2		TS18207 – TS43303	6	-2.2	1.1	-4.4	3.2	-0.9	1.9	-2.8	3.7
3		TS43402 - TS28008	6	-1.5	2.4	-3.9	4.1	-0.1	3.1	-2.7	4.3
4		TS8906 - TS18113	11	-0.6	2.0	-2.8	4.2	0.4	2.8	-1.9	4.5
5		TS56003 - TS56003	14	-1.4	2.2	-2.5	5.4	-0.3	2.8	-1.1	5.6
6		TS36301 - TS56207	14	-2.8	-0.3 ^c	-1.6	1.5 ^c	0.8	0.8 ^c	0.2	2.6 ^c
7		TS55802	18	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
8		TS18013	18	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d	- ^d
9		TS6212 - TS6212	30	-1.2 ^c	1.6 ^c	-1.6	4.5 ^c	-1.2	2.0 ^c	-0.9	4.1 ^c
10	Συστήματα με C ₁₀	TS55804 - TS9208	8	0.6	2.6	-1.5	3.6	2.1	3.0	0.2	3.7
11		TS23009 - TS9001	14	-3.0	-1.6	-4.1	1.6	-1.5	-0.7	-2.1	2.2
12		TS18106 – TS1303	14	-3.6	0.7	-7.0	1.8	-2.1	1.5	-2.8	4.2
13		TS6213 - TS29504	14	-2.0	0.3	-3.1	3.3	-0.7	1.0	-1.4	3.5
14		TS8906 - TS29112	16	-3.2	-1.5	-5.5	0.2	-2.0	-0.7	-3.9	1.1
15		TS9102	16	-2.9	-2.2	-5.3	-0.4	-1.4	-1.2	-3.3	0.5
16		TS29512	19	-7.4	-1.0	-8.5	2.1	-6.0	-0.2	-6.7	2.5
17		TS55802	22	0.1	1.7	-1.1	4.6	1.4	2.4	0.6	4.8
18		TS55804	22	- ^d	2.8	- ^d	5.7	- ^d	3.4	- ^d	6.0
19		TS43303 - TS10709	24	-6.2	-3.1	-7.7	-0.9	-3.9	-2.3	-5.1	-0.3
20		TS56604 - TS29114	24	-4.1	-1.3	-5.9	1.2	-2.6	-0.6	-4.1	1.5
21		TS43203 - TS11208	25	-2.3	-3.5	-4.6	6.7	-0.6	-2.4	-2.4	-0.5
22		TS38001 - TS10903	28	- ^d	0.8	- ^d	1.7	- ^d	1.4	- ^d	2.0
23		TS23402 - TS23701	28	- ^d	0.5	- ^d	1.5	- ^d	1.0	- ^d	1.7
24		TS18006 – TS18006	28	- ^d	0.8	- ^d	1.7	- ^d	1.2	- ^d	1.8
25		TS23411 - TS23614	28	- ^d	-0.2	- ^d	0.8	- ^d	0.3	- ^d	1.0
26	Συστήματα με C ₁₀ , C ₁₁	TS9102 - TS115303	1	-5.5 ^c	-2.5	-0.0 ^c	1.6	-3.4 ^c	-1.1	-3.3 ^c	2.5
27		TS117303	3	-4.0	2.2	-5.6	3.7	-2.2	2.6	-3.8	3.8
28		TS55804 - TS10712	15	- ^d	1.3	- ^d	2.4	- ^d	1.7	- ^d	2.4
29		TS18006 – TS28101	15	- ^d	0.9	- ^d	2.2	- ^d	2.0	- ^d	3.1
30		TS29514 - TS43303	15	- ^d	2.1	- ^d	3.5	- ^d	3.0	- ^d	4.2
31		TS9608 - TS43506	28	- ^d	0.4	- ^d	1.4	- ^d	1.1	- ^d	1.8
32	Συστ. με C ₁₀ –C ₁₃	TS56003 - Åsgard	20	-6.1	0.4 ^c	-7.2	0.0 ^c	-3.6	2.1 ^c	-5.0	1.4 ^c
33		TS38001 - TS56006	28	- ^d	0.3	- ^d	1.4	- ^d	0.8	- ^d	1.5
34		TS24225 - TS56006	28	- ^d	0.2	- ^d	1.2	- ^d	0.8	- ^d	1.5
Απόλυτη Μέση Τιμή				2.9	1.5	4.2	2.6	1.8	1.7	2.7	2.8

όπου ^a: $\Delta T = \text{Cricot}^{\text{exp}} - \text{Cricot}^{\text{pred}}$, ^b: $\Delta P = \text{Cricop}^{\text{exp}} - \text{Cricop}^{\text{pred}}$, ^c: Η απόκλιση δίνεται στην υψηλότερη διαθέσιμη πειραματική θερμοκρασία ή πίεση, ^d: Δεν υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά σημεία στην περιοχή των σημείων cricondentherm ή cricondenbar

Από τη μελέτη των σχημάτων 5.5 και 5.6 καθώς και των δεδομένων του πίνακα 5.3, παρατηρούμε ότι η μέθοδος 3 – nC10, όταν συνδυαστεί με την καταστατική εξίσωση SRK ακολουθεί την ίδια συμπεριφορά που εμφάνιζε στην περίπτωση του μοντέλου UMR-PRU για την πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού. Ειδικότερα, η πρόρρηση του σημείου cricondentherm βελτιώνεται σημαντικά σε σχέση με την αντίστοιχη πρόρρηση μέσω της μεθόδου PNA-Statoil, ενώ οδηγεί σε ελαφρώς χειρότερα αποτελέσματα για την πίεση του σημείου cricondenbar από αυτά της μεθόδου PNA-Statoil. Η βελτίωση όσον αφορά στην πρόρρηση του σημείου cricondentherm είναι πιο έντονη στην περίπτωση της SRK σε σχέση με το UMR-PRU μοντέλο.

Επιπλέον, ο συνδυασμός της μεθόδου 3 – nC10 με το μοντέλο UMR-PRU οδηγεί σε μικρότερα σφάλματα κατά την πρόρρηση των σημείων cricondentherm και cricondenbar σε σύγκριση με αυτά που προκύπτουν όταν η ίδια μέθοδος συνδυαστεί με την καταστατική εξίσωση SRK με μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij} 's.

6. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη τριών εναλλακτικών απλών και πρακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού του βαρέως C_{7+} κλάσματος μιγμάτων φυσικού αερίου. Η ανάπτυξή τους βασίστηκε στη μελέτη των χρωματογραφημάτων που χορηγήθηκαν από την εταιρεία Statoil για 34 πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου και ακολουθήθηκε μία κατανομή των συστατικών στο κάθε υποκλάσμα, ως προς τις παραφινικές, ναφθενικές και αρωματικές ενώσεις.

Τα αποτελέσματα της πρόρρησης των σημείων δρόσου μέσω του μοντέλου UMR-PRU για τις τρεις αυτές μεθόδους χαρακτηρισμού συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα αποτελέσματα της μεθόδου PNA που αναπτύχθηκε από τη Statoil, οπότε παρατηρήθηκε ότι τόσο η κατανομή των συγκεντρώσεων σε κάθε υποκλάσμα του C_{7+} κλάσματος όσο και η επιλογή των συστατικών μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την πρόρρηση της καμπύλης κορεσμού.

Ανάμεσα στις τρεις μεθόδους που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία, η **μέθοδος 3** δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου, τα οποία συγκρινόμενα με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω της μεθόδου PNA παρουσιάζουν αρκετά βελτιωμένη πρόρρηση στο cricondentherm σημείο (1.8 K με τη μέθοδο 3 έναντι των 2.9 K με τη μέθοδο PNA-Statoil), ενώ εμφανίζουν ελαφρώς χειρότερα αποτελέσματα κατά την πρόρρηση του σημείου cricondenbar (1.7 bar με τη μέθοδο 3 έναντι 1.5 bar με τη μέθοδο PNA-Statoil). Στη συνέχεια, για τη συγκεκριμένη μέθοδο, διερευνήθηκε η επίδραση του βαρύτερου C_{10+} κλάσματος, οπότε παρατηρήθηκε ότι λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης που αυτό παρουσιάζει, μόνο η πρόρρηση του σημείου cricondentherm επηρεάζεται κατά την επιβολή των διαφορετικών μεθόδων χαρακτηρισμού. Επομένως, η τελική μεθοδολογία που προτείνεται για το χαρακτηρισμό του βαρέως C_{7+} κλάσματος μιγμάτων φυσικού αερίου είναι η μέθοδος 3, στην οποία το σύνολο του βαρύτερου C_{10+} κλάσματος θεωρείται ότι αντιπροσωπεύεται μόνο από κανονικό δεκάνιο (**μέθοδος 3-nC10**).

Τέλος, η επιλεγμένη μεθοδολογία χαρακτηρισμού αξιολογήθηκε ως προς τη συνέπειά της συνδυαζόμενη με ένα άλλο θερμοδυναμικό μοντέλο, την καταστατική εξίσωση SRK όπου οι συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij} θεωρήθηκαν μηδενικοί, οπότε και παρουσίασε παρόμοια συμπεριφορά με εκείνη που παρατηρήθηκε από το συνδυασμό της με το μοντέλο UMR-PRU.

Συμπερασματικά, η μέθοδος 3-nC10 αποδείχτηκε ότι είναι μία απλή και πρακτική μέθοδος χαρακτηρισμού, η οποία απαιτεί μικρό αριθμό δεδομένων εισόδου ενώ παράλληλα αποδίδει αξιόπιστα και συνεπή αποτελέσματα όσον αφορά στην πρόρρηση των σημείων δρόσου μιγμάτων φυσικού αερίου.

7. Πίνακας Συμβόλων

Ορισμοί

C₃-C₆: Υποκλάσμα των μεσαίου βάρους συστατικών ενός μίγματος ελαφρών υδρογονανθράκων που περιλαμβάνει τα συστατικά μεταξύ του προπανίου και του κ-εξανίου

C₇, C₈, C₉: Υποκλάσμα των πετρελαϊκών μιγμάτων που περιέχει τα συστατικά μεταξύ κ-εξανίου και κ-επτανίου, κ-επτανίου και κ-οκτανίου, κ-οκτανίου και κ-εννιανίου αντίστοιχα

C₇₊: Βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου που περιλαμβάνει τα βαρύτερα του κ-εξανίου συστατικά

C₁₀₊: Βαρύ κλάσμα του φυσικού αερίου που περιλαμβάνει τα βαρύτερα του κ-εννιανίου συστατικά

f: τάση διαφυγής του καθαρού συστατικού i

K_i: λόγος ισορροπίας ($K_i = y_i/x_i$)

y_i: γραμμομοριακή συγκέντρωση της αερίου φάσης

x_i: γραμμομοριακή συγκέντρωση της υγρής φάσης

P: απόλυτη πίεση

T: απόλυτη θερμοκρασία

V: όγκος του συστήματος

T_c: κρίσιμη θερμοκρασία

P_c: κρίσιμη πίεση

V_c: κρίσιμος όγκος

ω: ακεντρικός παράγοντας

T_b: κανονικό σημείο βρασμού

P_b: πίεση στο κανονικό σημείο βρασμού

T_{Br}: ανηγμένη θερμοκρασία ($T_{Br} = T_b/T_c$)

P_{Br}: ανηγμένη πίεση ($P_{Br} = P_b/P_c$)

α, b: ελκτικός και απωστικός όρος μίας κυβικής καταστατικής εξίσωσης

k_{ij}, l_{ij}: δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης

G^E: περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

MW: μοριακό βάρος

ρ: πυκνότητα

SG: σχετική πυκνότητα

K: παράγοντας χαρακτηρισμού του Watson

n: δείκτης διάθλασης

CH: λόγος άνθρακα προς υδρογόνο

ΔH_v : θερμότητα εξάτμισης

v_i : ιξώδες του συστατικού i

C₇₊: συγκέντρωση του C₇₊ κλάσματος

C₁/C₇₊: ο λόγος των ελαφρών προς τα βαριά συστατικά σε ένα μίγμα υδρογονανθράκων

I: παράγοντας χαρακτηρισμού του Huang ($I=(n^2-1)/(n^2+2)$)

CN(P,N,A): αριθμός άνθρακα

Ακρωνύμια

A: αρωματικό τμήμα του C₇₊ κλάσματος

cricoP: πίεση στο σημείο cricondenbar

cricoT: θερμοκρασία στο σημείο cricondentherm

EoS-G^E: καταστατική εξίσωση σε συνδυασμό με μοντέλο συντελεστή ενεργότητας μέσω του υπολογισμού της περίσσειας της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

N: ναφθενικό τμήμα του C₇₊ κλάσματος

P : παραφινικό τμήμα του C₇₊ κλάσματος

PR: η καταστατική εξίσωση Peng - Robinson

SRK: η καταστατική εξίσωση Soave – Redlich –Kwong

UMR-PRU: η καταστατική εξίσωση Peng - Robinson σε συνδυασμό με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC και τον Universal Mixing Rule

Εκθέτες

exp: πειραματικές τιμές

pred: υπολογισμένες τιμές

ref: σημείο αναφοράς

l: υγρή φάση

v: ατμώδης φάση

Δείκτες

i: συστατικό σε μίγμα

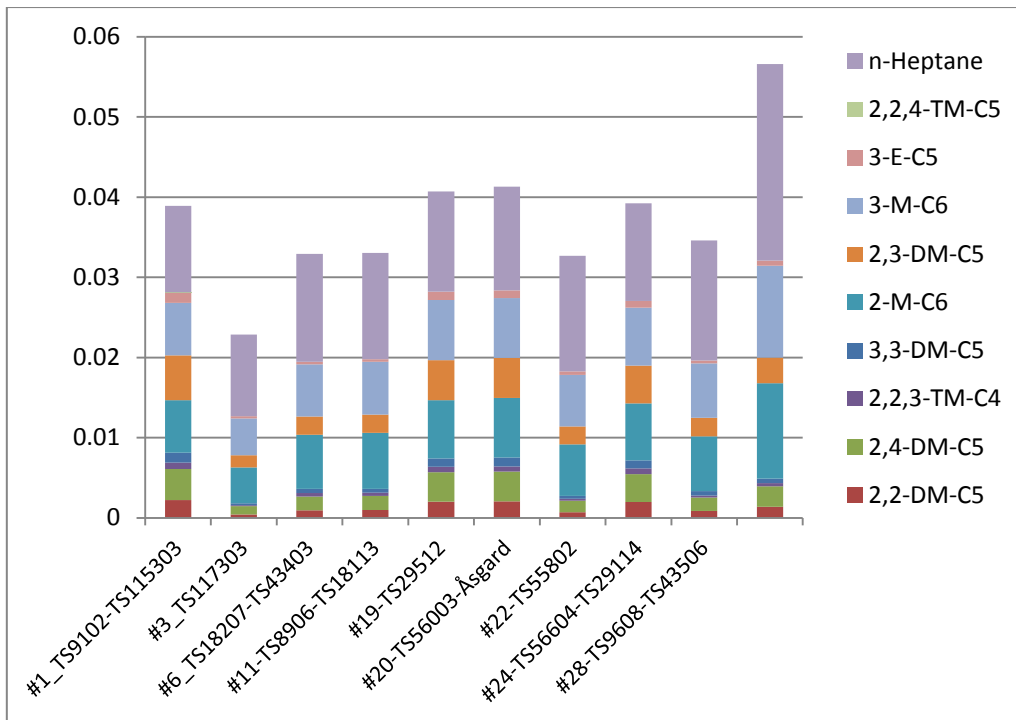
8. Βιβλιογραφία

1. Rusten B., Gjertsen L., Solbraa E., Kirkerød T., Haugum T., Puntervold S., Determination of the phase envelope – Crucial for process design and problem solving, Trondheim
2. Albahri T., Molecularly Explicit Characterization Model (MECM) for Light Petroleum Fractions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 9286-9298
3. Tassios D., *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2001
4. Βουτσάς Ε., Μαγουλάς Κ., *Ειδικά Κεφάλαια Θερμοδυναμικής*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2007
5. Voutsas E., Magoulas K., Tassios D., Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 6238-6246
6. Louli V., Boukouvalas C., Voutsas E., Magoulas K., Tassios D., Application of the UMR-PRU model to multicomponent systems: Prediction of the phase behavior of synthetic natural gas and oil systems, *Fluid Phase Equilibria* 261(2007) 351-358
7. Elsharkawy A., *Predicting the dew point pressure for gas condensate reservoirs: empirical models and equations of state*, *Fluid Phase Equilibria* 193 (2002) 147-165
8. Gray R.D., Heidman J.L., Springer R.D., Tsonopoulos C., *Characterization and property prediction for heavy petroleum and synthetic liquids*, *Fluid Phase Equilibria*, 53 (1989) 355-376
9. Pedersen K., Thomassen P., Fredenslund A., *Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 1. Phase Envelope Calculations by Use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1984, 23, 163-170
10. Riazi M., Daubert T., *Characterization Parameters for Petroleum Fractions*, American Chemical Society, 1987
11. Retzekas E., Voutsas E., Magoulas K., Tassios D., *Prediction of Physical Properties of Hydrocarbons, Petroleum and Coal Liquid Fractions*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 1695-1702
12. Shariati A., Peters C., Moshfeghian M., *A systematic approach to characterize gas condensates and light petroleum fractions*, *Fluid Phase Equilibria* 154 (1999) 165-179
13. Naji H.S., *Feasible C₇₊ Splitting Methods An Object Oriented Approach*, *International Journal of Engineering and Technology IJET-IJENS* Vol:10 No:01, 2010
14. Riazi M.R., Al-Adwani H.A., Bishara A., *The impact of characterization methods on properties of reservoir fluids and crude oils: options and restrictions*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 42 (2004) 195-207

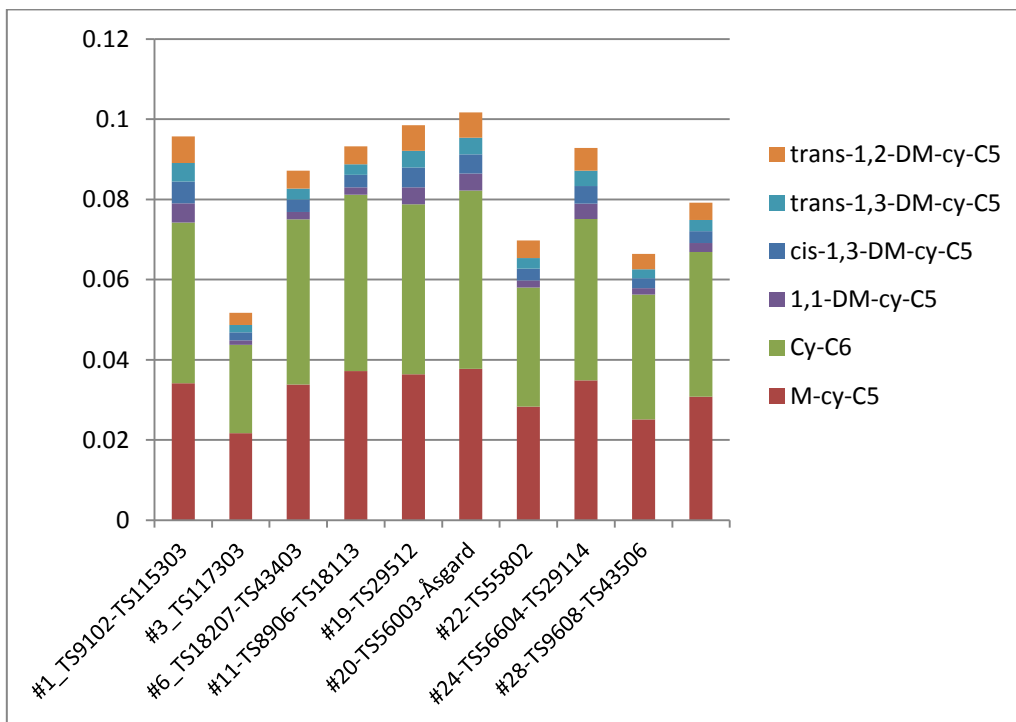
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Αναλυτική Σύσταση του C₇₊ Κλάσματος

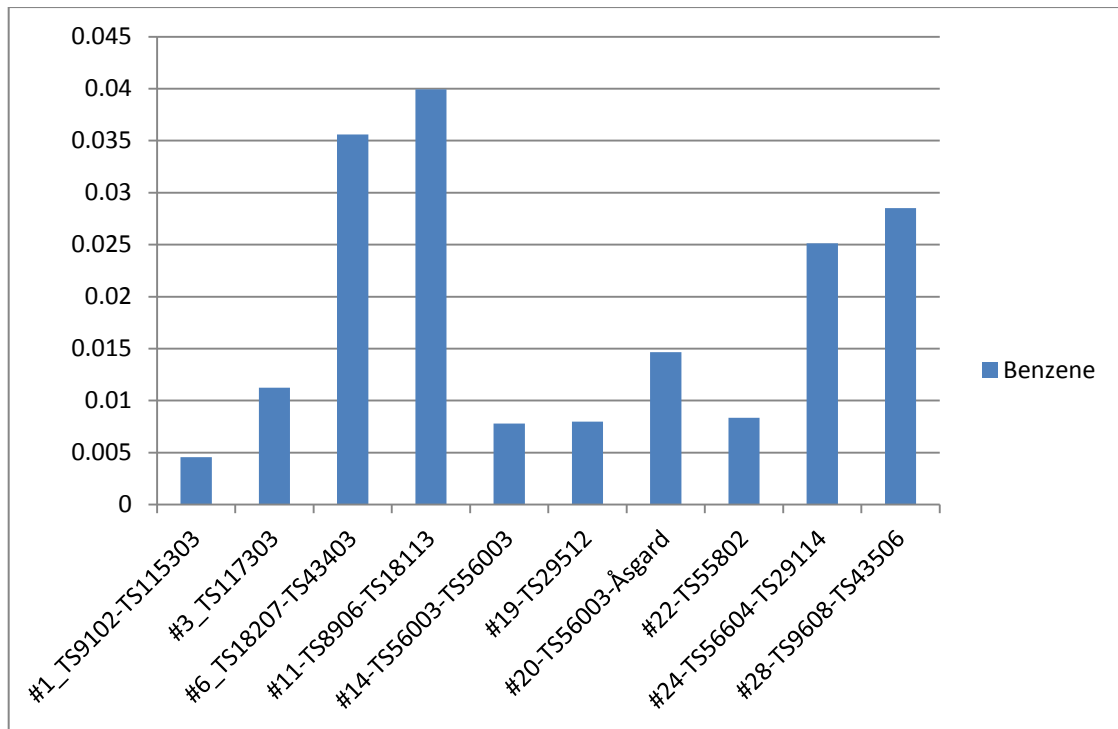
Στο **παράρτημα Α** καταγράφονται οι αναλυτικές συστάσεις του C_{7+} κλάσματος ανά υποκλάσμα και PNA τμήμα για επιλεγμένα συστήματα. Τέλος, απεικονίζονται οι ανηγμένες συστάσεις των βασικών συστατικών του C_{7+} κλάσματος ανά υποκλάσμα για επιλεγμένα συστήματα από τη βάση δεδομένων των τριαντατεσσάρων (34) συστημάτων πραγματικών φυσικών αερίων για τα οποία είναι διαθέσιμα αναλυτικά χρωματογραφήματα.



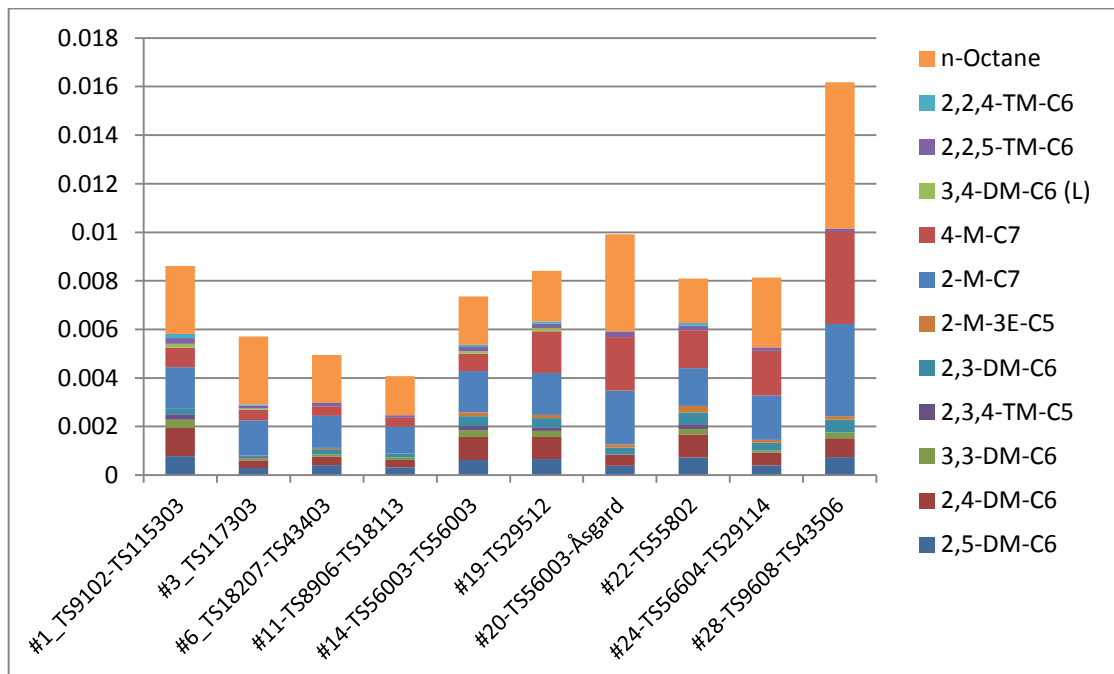
Σχήμα A-1: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Παραφινικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₇ για Επιλεγμένα Συστήματα



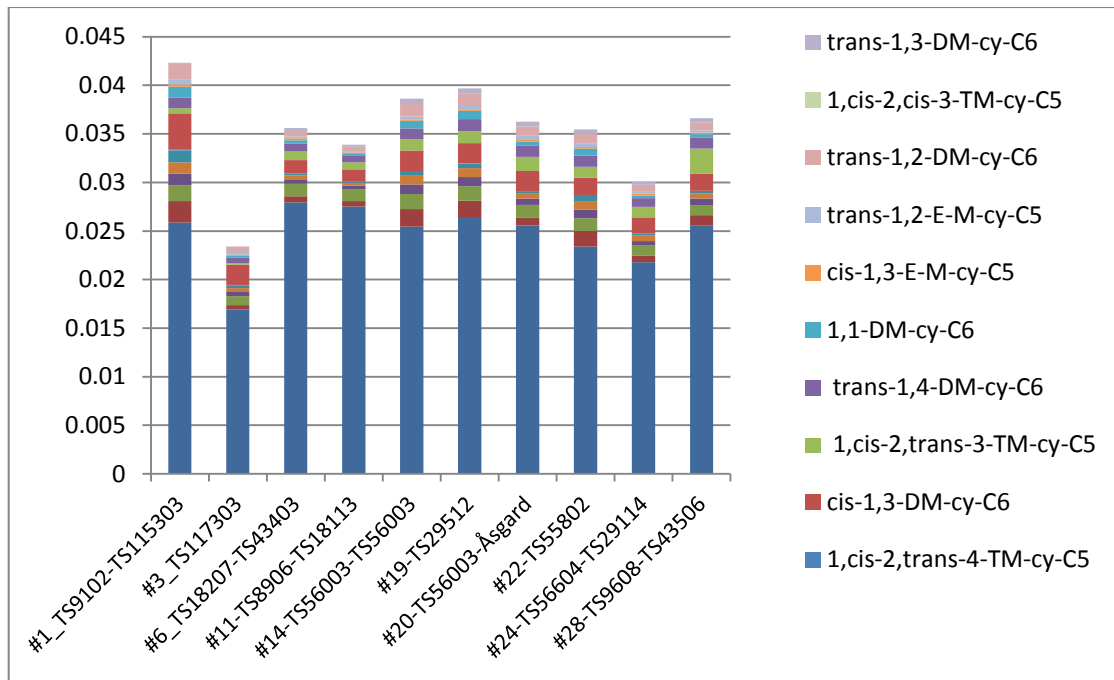
Σχήμα A-2: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Ναφθενικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₇ για Επιλεγμένα Συστήματα



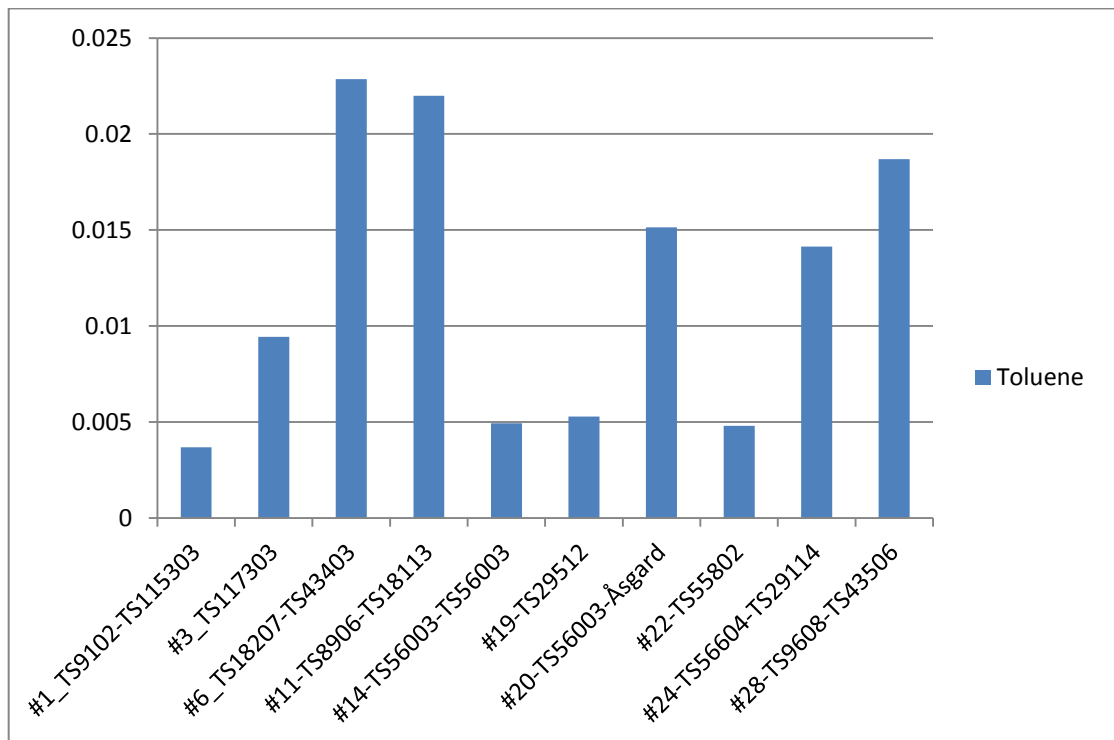
Σχήμα A-3: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Αρωματικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₇ για Επιλεγμένα Συστήματα



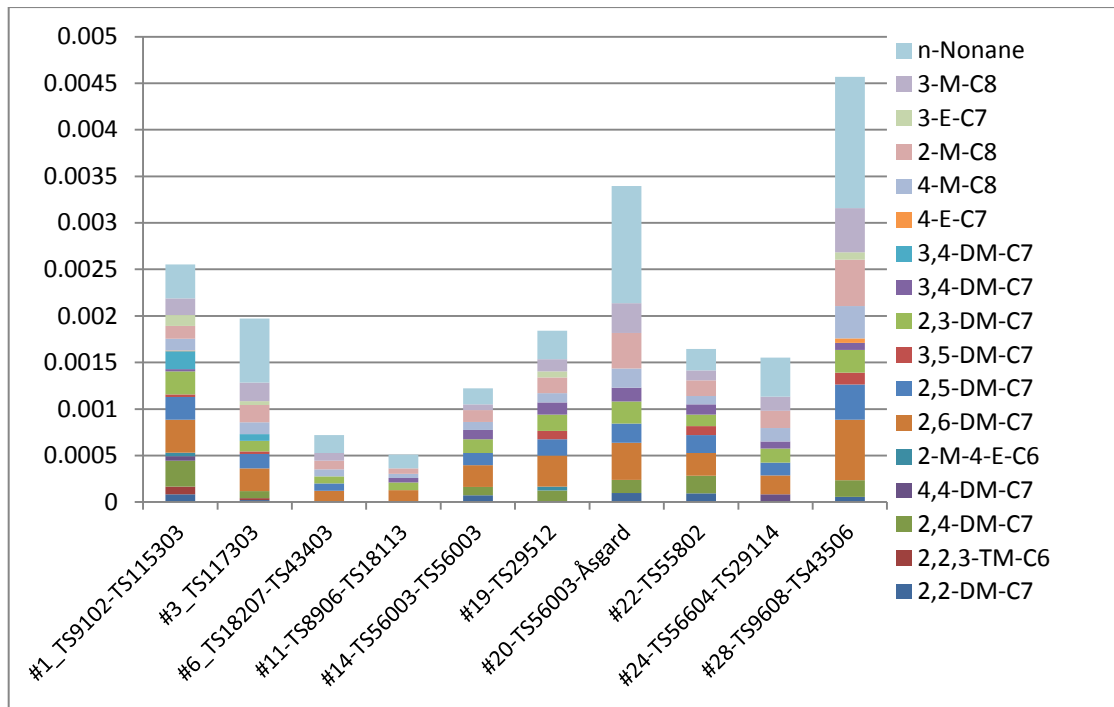
Σχήμα A-4: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Παραφινικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₈ σε Επιλεγμένα Συστήματα



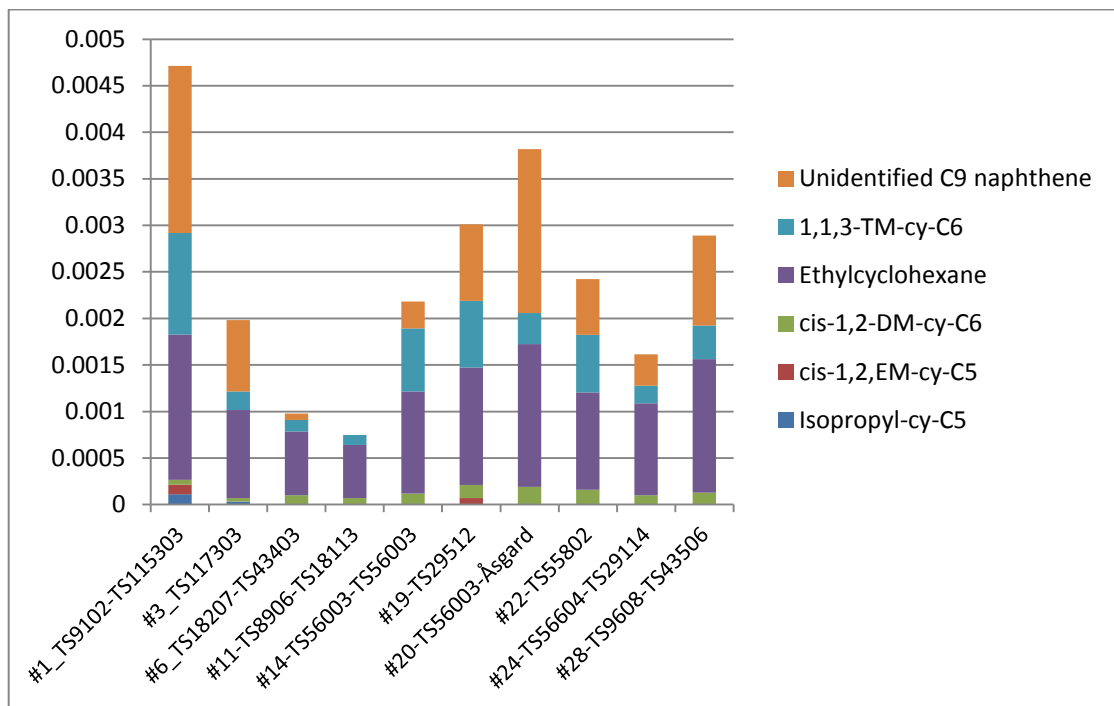
Σχήμα Α-5: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Ναφθενικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₈ για Επιλεγμένα Συστήματα



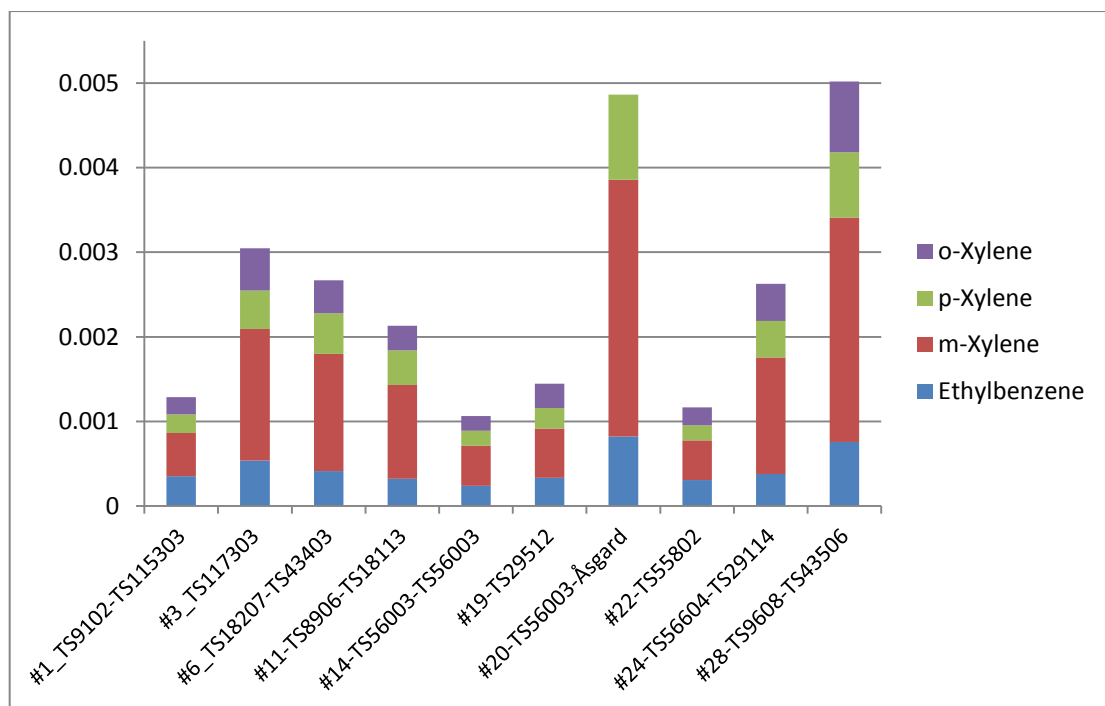
Σχήμα Α-6: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Αρωματικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₈ σε Επιλεγμένα Συστήματα



Σχήμα A-7: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Παραφινικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₉ για Επιλεγμένα Συστήματα



Σχήμα A-8: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Ναφθενικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₉ για Επιλεγμένα Συστήματα



Σχήμα A-9: Αναλυτική Κατανομή των Συστατικών του Αρωματικού Τμήματος του Υποκλάσματος C₉ για Επιλεγμένα Συστήματα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Αναλυτικές Συστάσεις του C₇₊ Κλάσματος των Συστημάτων
Πραγματικών Φυσικών Αερίων
όπως προκύπτουν από τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού

Στο **παράρτημα Β** καταγράφονται οι αναλυτικές συστάσεις του βαρέως C_{7+} κλάσματος όπως προκύπτουν μέσω των διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού. Ειδικότερα, στον **πίνακα Β-1** παρουσιάζονται οι αναλυτικές συστάσεις του C_{7+} κλάσματος των πραγματικών αερίων για τα συστήματα αυτά που περιέχουν συστατικά μέχρι το κανονικό εννιάνιο, όπως προέκυψαν μέσω της μεθοδολογίας PNA-Statoil και των τριών εναλλακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία. Στον **πίνακα Β-2** απεικονίζονται οι αναλυτικές συστάσεις των πραγματικών αερίων που περιέχουν συστατικά μέχρι και το C_{10} υποκλάσμα, όπως προέκυψαν μέσω της μεθόδου PNA-Statoil και της τρίτης μεθόδου που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία για τις εναλλακτικές μεθόδους χαρακτηρισμού του C_{10+} κλάσματος. Στον **πίνακα Β-3** παρουσιάζονται οι αναλυτικές συστάσεις των συστημάτων που περιέχουν συστατικά μέχρι και το υποκλάσμα C_{11} , όπως προέκυψαν με τη μέθοδο PNA-Statoil και τις εναλλακτικές μεθοδολογίες χαρακτηρισμού του C_{10+} κλάσματος που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία. Τέλος, στον **πίνακα Β-4** καταγράφονται οι αναλυτικές συστάσεις του βαρέως C_{7+} κλάσματος των πραγματικών αερίων που περιέχουν συστατικά μέχρι και το C_{13} υποκλάσμα, όπως προέκυψαν μέσω της μεθόδου PNA-Statoil και των εναλλακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού του C_{10+} κλάσματος για την τρίτη μεθοδολογία χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία.

Πίνακας Β-1: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, για τα συστήματα τα οποία δεν περιλαμβάνουν συστατικά στο βαρύ C₁₀₊ κλάσμα

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	Μέθοδος 3	
TS18206-TS10707 (Rep. 6)						
C ₇	P	n-C7	0.000292	0.000176	0.000154	0.000191
		2-m-C6	-	0.000059	0.000059	0.000059
		3-m-C6	-	0.000057	0.000057	0.000057
	N	cy-C6	0.000803	0.000435	0.000412	0.000511
		m-cy-C5	-	0.000311	0.000311	0.000311
	A	Benzene	0.000336	0.000392	0.000370	0.000336
Σύνολο C ₇		0.001430	0.001430	0.001363	0.001466	
C ₈	P	n-C8	0.000052	0.000058	0.000056	0.000050
	N	cy-C7	0.000341	-	-	0.000320
		M-cy-C6	-	0.000299	0.000297	-
A	Toluene	0.000232	0.000267	0.000266	0.000231	
Σύνολο C ₈		0.000625	0.000624	0.000619	0.000601	
C ₉	P	n-C9	0.000011	0.000012	0.000037	0.000007
	N	Cy-C8	0.000013	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000018	0.000042	0.000012
A	m-Xylene	0.000035	0.000028	0.000053	0.000027	
Σύνολο C ₉		0.000058	0.000058	0.000131	0.000046	
Σύνολο C ₇₊		0.002113	0.002113	0.002113	0.002113	
TS18207-TS43303 (Rep. 6)						
C ₇	P	n-C7	0.000329	0.000196	0.000169	0.000209
		2-m-C6	-	0.000068	0.000068	0.000068
		3-m-C6	-	0.000065	0.000065	0.000065
	N	cy-C6	0.000871	0.000473	0.000447	0.000550
		m-cy-C5	-	0.000338	0.000338	0.000338
	A	Benzene	0.000356	0.000417	0.000390	0.000356
Σύνολο C ₇		0.001556	0.001556	0.001477	0.001586	
C ₈	P	n-C8	0.000050	0.000055	0.000054	0.000048
	N	cy-C7	0.000356	-	-	0.000331
		M-cy-C6	-	0.000315	0.000314	-
A	Toluene	0.000229	0.000264	0.000263	0.000229	
Σύνολο C ₈		0.000634	0.000634	0.000631	0.000608	
C ₉	P	n-C9	0.000007	0.000009	0.000036	0.000006
	N	Cy-C8	0.000010	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000014	0.000041	0.000011
A	m-Xylene	0.000027	0.000021	0.000048	0.000023	
Σύνολο C ₉		0.000044	0.000044	0.000126	0.000040	
Σύνολο C ₇₊		0.002234	0.002234	0.002234	0.002234	

Πίνακας Β-1: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, για τα συστήματα τα οποία δεν περιλαμβάνουν συστατικά στο βαρύ C₁₀₊ κλάσμα (συνέχεια)

Υποκλάσμα		Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα			
			PNA	Method 1	Method 2	Method 3
TS43402-TS28008 (Rep. 6)						
C ₇	P	n-C7	0.000290	0.000174	0.000151	0.000188
		2-m-C6	-	0.000059	0.000059	0.000059
		3-m-C6	-	0.000057	0.000057	0.000057
	N	cy-C6	0.000816	0.000440	0.000417	0.000514
		m-cy-C5	-	0.000320	0.000320	0.000320
	A	Benzene	0.000346	0.000402	0.000379	0.000346
Σύνολο C ₇			0.001452	0.001452	0.001383	0.001484
C ₈	P	n-C8	0.000048	0.000054	0.000053	0.000047
	N	cy-C7	0.000332	-	-	0.000310
		M-cy-C6	-	0.000292	0.000291	-
	A	Toluene	0.000222	0.000256	0.000254	0.000222
Σύνολο C ₈			0.000602	0.000602	0.000598	0.000578
C ₉	P	n-C9	0.000010	0.000011	0.000035	0.000007
	N	Cy-C8	0.000010	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000016	0.000040	0.000012
	A	m-Xylene	0.000032	0.000025	0.000049	0.000025
Σύνολο C ₉			0.000052	0.000051	0.000125	0.000043
Σύνολο C ₇₊			0.002106	0.002106	0.002106	0.002106
TS8906-TS18113 (Rep. 11)						
C ₇	P	n-C7	0.000330	0.000194	0.000165	0.000203
		2-m-C6	-	0.000070	0.000070	0.000070
		3-m-C6	-	0.000066	0.000066	0.000066
	N	cy-C6	0.000932	0.000501	0.000472	0.000572
		m-cy-C5	-	0.000371	0.000371	0.000371
	A	Benzene	0.000399	0.000460	0.000431	0.000399
Σύνολο C ₇			0.001662	0.001662	0.001575	0.001681
C ₈	P	n-C8	0.000041	0.000045	0.000048	0.000043
	N	cy-C7	0.000339	-	-	0.000315
		M-cy-C6	-	0.000305	0.000307	-
	A	Toluene	0.000220	0.000249	0.000252	0.000220
Σύνολο C ₈			0.000600	0.000599	0.000607	0.000579
C ₉	P	n-C9	0.000005	0.000007	0.000033	0.000006
	N	Cy-C8	0.000008	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000011	0.000038	0.000010
	A	m-Xylene	0.000021	0.000016	0.000043	0.000019
Σύνολο C ₉			0.000034	0.000034	0.000114	0.000035
Σύνολο C ₇₊			0.002295	0.002295	0.002295	0.002295

Πίνακας Β-1: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, για τα συστήματα τα οποία δεν περιλαμβάνουν συστατικά στο βαρύ C₁₀₊ κλάσμα (συνέχεια)

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	Μέθοδος 3	
TS36301-TS56207 (Rep. 14)						
C ₇	P	n-C7	0.000387	0.000224	0.000177	0.000216
		2-m-C6	-	0.000068	0.000068	0.000068
		3-m-C6	-	0.000069	0.000069	0.000069
	N	cy-C6	0.000932	0.000505	0.000458	0.000581
		m-cy-C5	-	0.000345	0.000345	0.000345
	A	Benzene	0.000072	0.000178	0.000132	0.000072
Σύνολο C ₇		0.001391	0.001391	0.001251	0.001351	
C ₈	P	n-C8	0.000069	0.000078	0.000079	0.000057
	N	cy-C7	0.000366	-	-	0.000437
		M-cy-C6	-	0.000298	0.000299	-
A	Toluene	0.000045	0.000104	0.000105	0.000045	
Σύνολο C ₈		0.000479	0.000479	0.000483	0.000539	
C ₉	P	n-C9	0.000012	0.000015	0.000060	0.000006
	N	Cy-C8	0.000022	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000015	0.000060	0.000006
A	m-Xylene	0.000011	0.000016	0.000061	0.000013	
Σύνολο C ₉		0.000045	0.000045	0.000181	0.000025	
Σύνολο C ₇₊		0.001915	0.001915	0.001915	0.001915	
TS56003-TS56003 (Rep. 14)						
C ₇	P	n-C7	0.000407	0.000236	0.000186	0.000226
		2-m-C6	-	0.000073	0.000073	0.000073
		3-m-C6	-	0.000075	0.000075	0.000075
	N	cy-C6	0.000985	0.000534	0.000484	0.000611
		m-cy-C5	-	0.000364	0.000364	0.000364
	A	Benzene	0.000078	0.000189	0.000138	0.000078
Σύνολο C ₇		0.001470	0.001470	0.001320	0.001426	
C ₈	P	n-C8	0.000074	0.000082	0.000080	0.000059
	N	cy-C7	0.000386	-	-	0.000449
		M-cy-C6	-	0.000316	0.000315	-
A	Toluene	0.000049	0.000111	0.000110	0.000049	
Σύνολο C ₈		0.000509	0.000509	0.000505	0.000557	
C ₉	P	n-C9	0.000012	0.000011	0.000062	0.000008
	N	Cy-C8	0.000022	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000020	0.000072	0.000017
A	m-Xylene	0.000011	0.000014	0.000065	0.000017	
Σύνολο C ₉		0.000045	0.000045	0.000199	0.000041	
Σύνολο C ₇₊		0.002024	0.002024	0.002024	0.002024	

Πίνακας Β-1: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, για τα συστήματα τα οποία δεν περιλαμβάνουν συστατικά στο βαρύ C₁₀₊ κλάσμα (συνέχεια)

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	Μέθοδος 3	
TS55802 (Rep. 18)						
C ₇	P	n-C7	0.000051	0.000027	0.000018	0.000022
		2-m-C6	-	0.000012	0.000012	0.000012
		3-m-C6	-	0.000011	0.000011	0.000011
	N	cy-C6	0.000263	0.000113	0.000104	0.000115
		m-cy-C5	-	0.000138	0.000138	0.000138
	A	Benzene	0.000005	0.000018	0.000009	0.000005
Σύνολο C ₇		0.000319	0.000319	0.000293	0.000303	
C ₈	P	n-C8	0.000000	0.000001	0.000005	0.000003
	N	cy-C7	0.000027	-	-	0.000038
		M-cy-C6	-	0.000026	0.000030	-
A	Toluene	0.000003	0.000003	0.000007	0.000003	
Σύνολο C ₈		0.000030	0.000030	0.000042	0.000044	
C ₉	P	n-C9	0.000000	0.000000	0.000005	0.000001
	N	Cy-C8	0.000000	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000000	0.000005	0.000001
A	m-Xylene	0.000000	0.000000	0.000005	0.000001	
Σύνολο C ₉		0.000000	0.000000	0.000014	0.000002	
Σύνολο C ₇₊		0.000349	0.000349	0.000349	0.000349	
TS18013 (Rep. 18)						
C ₇	P	n-C7	0.000053	0.000029	0.000020	0.000024
		2-m-C6	-	0.000013	0.000013	0.000013
		3-m-C6	-	0.000013	0.000013	0.000013
	N	cy-C6	0.000284	0.000122	0.000112	0.000124
		m-cy-C5	-	0.000147	0.000147	0.000147
	A	Benzene	0.000005	0.000019	0.000009	0.000005
Σύνολο C ₇		0.000342	0.000342	0.000314	0.000325	
C ₈	P	n-C8	0.000000	0.000000	0.000005	0.000003
	N	cy-C7	0.000029	-	-	0.000040
		M-cy-C6	-	0.000029	0.000034	-
A	Toluene	0.000003	0.000003	0.000008	0.000003	
Σύνολο C ₈		0.000032	0.000033	0.000047	0.000047	
C ₉	P	n-C9	0.000000	0.000000	0.000005	0.000001
	N	Cy-C8	0.000000	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000000	0.000005	0.000001
A	m-Xylene	0.000000	0.000000	0.000005	0.000001	
Σύνολο C ₉		0.000000	0.000000	0.000014	0.000002	
Σύνολο C ₇₊		0.000374	0.000374	0.000374	0.000374	

Πίνακας Β-1: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθόδους χαρακτηρισμού, για τα συστήματα τα οποία δεν περιλαμβάνουν συστατικά στο βαρύ C₁₀₊ κλάσμα (συνέχεια)

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 1	Μέθοδος 2	Μέθοδος 3	
TS6212-TS6212 (Rep. 30)						
C ₇	P	n-C7	0.000067	0.000039	0.000019	0.000034
		2-m-C6	-	0.000004	0.000004	0.000004
		3-m-C6	-	0.000015	0.000015	0.000015
	N	cy-C6	0.000408	0.000206	0.000185	0.000228
		m-cy-C5	-	0.000173	0.000173	0.000173
	A	Benzene	0.000002	0.000039	0.000019	0.000002
Σύνολο C ₇		0.000477	0.000477	0.000415	0.000456	
C ₈	P	n-C8	0.000007	0.000014	0.000017	0.000013
	N	cy-C7	0.000136	-	-	0.000144
		M-cy-C6	-	0.000115	0.000118	-
A	Toluene	0.000004	0.000018	0.000021	0.000004	
Σύνολο C ₈		0.000147	0.000147	0.000157	0.000161	
C ₉	P	n-C9	0.000000	0.0000004	0.000017	0.000002
	N	Cy-C8	0.000004	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.0000030	0.000020	0.000005
A	m-Xylene	0.000000	0.0000004	0.000017	0.000004	
Σύνολο C ₉		0.000004	0.000004	0.000055	0.000010	
Σύνολο C ₇₊		0.000627	0.000627	0.000627	0.000627	

Πίνακας Β-2: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₀ υποκλάσμα.

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS55804-TS9208 (Rep. 8)						
C ₇	P	n-C7	0.000416	0.000238	0.000238	0.000238
		2-m-C6	-	0.000088	0.000088	0.000088
		3-m-C6	-	0.000086	0.000086	0.000086
	N	cy-C6	0.000614	0.000390	0.000390	0.000390
		m-cy-C5	-	0.000246	0.000246	0.000246
	A	Benzene	0.000219	0.000219	0.000219	0.000219
Σύνολο C ₇		0.001249	0.001268	0.001268	0.001268	
C ₈	P	n-C8	0.000089	0.000063	0.000063	0.000063
	N	cy-C7	0.000246	0.000279	0.000279	0.000279
	A	Toluene	0.000126	0.000126	0.000126	0.000126
Σύνολο C ₈		0.000461	0.000468	0.000468	0.000468	
C ₉	P	n-C9	0.000027	0.000013	0.000021	0.000013
	N	Cy-C8	0.000017	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000014	0.000014	0.000014
A	m-Xylene	0.000034	0.000025	0.000025	0.000025	
Σύνολο C ₉		0.000078	0.000052	0.000060	0.000052	
nC10		0.000009	0.000009	-	0.000009	
Σύνολο C ₇₊		0.001796	0.001796	0.001796	0.001796	
TS23009-TS9001 (Rep. 14)						
C ₇	P	n-C7	0.000445	0.000256	0.000256	0.000256
		2-m-C6	-	0.000079	0.000079	0.000079
		3-m-C6	-	0.000082	0.000082	0.000082
	N	cy-C6	0.001024	0.000653	0.000653	0.000653
		m-cy-C5	-	0.000372	0.000372	0.000372
	A	Benzene	0.000079	0.000078	0.000078	0.000078
Σύνολο C ₇		0.001548	0.001519	0.001519	0.001519	
C ₈	P	n-C8	0.000091	0.000070	0.000070	0.000070
	N	cy-C7	0.000447	0.000508	0.000508	0.000508
	A	Toluene	0.000057	0.000057	0.000057	0.000057
Σύνολο C ₈		0.000595	0.000635	0.000635	0.000635	
C ₉	P	n-C9	0.000018	0.000010	0.000014	0.000010
	N	Cy-C8	0.000032	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000023	0.000023	0.000023
A	m-Xylene	0.000014	0.000020	0.000020	0.000020	
Σύνολο C ₉		0.000064	0.000053	0.000056	0.000053	
nC10		0.000003	0.000003	-	0.000003	
Σύνολο C ₇₊		0.002211	0.002211	0.002211	0.002211	

Πίνακας Β-2: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₀ υποκλάσμα (συνέχεια).

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS18106-TS1303 (Rep. 14)						
C ₇	P	n-C7	0.000384	0.000214	0.000214	0.000214
		2-m-C6	-	0.000067	0.000067	0.000067
		3-m-C6	-	0.000068	0.000068	0.000068
	N	cy-C6	0.000937	0.000585	0.000585	0.000585
		m-cy-C5	-	0.000348	0.000348	0.000348
	A	Benzene	0.000067	0.000067	0.000067	0.000067
Σύνολο C ₇		0.001388	0.001349	0.001349	0.001349	
C ₈	P	n-C8	0.000070	0.000057	0.000057	0.000057
	N	cy-C7	0.000373	0.000442	0.000442	0.000442
	A	Toluene	0.000046	0.000046	0.000046	0.000046
Σύνολο C ₈		0.000489	0.000545	0.000545	0.000545	
C ₉	P	n-C9	0.000018	0.000008	0.000013	0.000008
	N	Cy-C8	0.000030	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000018	0.000018	0.000018
A	m-Xylene	0.000012	0.000016	0.000016	0.000016	
Σύνολο C ₉		0.000059	0.000042	0.000047	0.000042	
nC10		0.000005	0.000005	-	0.000005	
Σύνολο C ₇₊		0.001941	0.001941	0.001941	0.001941	
TS6213-TS29504 (Rep. 14)						
C ₇	P	n-C7	0.000365	0.000201	0.000201	0.000201
		2-m-C6	-	0.000064	0.000064	0.000064
		3-m-C6	-	0.000065	0.000065	0.000065
	N	cy-C6	0.000916	0.000567	0.000567	0.000567
		m-cy-C5	-	0.000341	0.000341	0.000341
	A	Benzene	0.000065	0.000065	0.000065	0.000065
Σύνολο C ₇		0.001346	0.001304	0.001304	0.001304	
C ₈	P	n-C8	0.000065	0.000054	0.000054	0.000054
	N	cy-C7	0.000353	0.000416	0.000416	0.000416
	A	Toluene	0.000044	0.000044	0.000044	0.000044
Σύνολο C ₈		0.000461	0.000513	0.000513	0.000513	
C ₉	P	n-C9	0.000015	0.000008	0.000011	0.000008
	N	Cy-C8	0.000025	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000017	0.000017	0.000017
A	m-Xylene	0.000012	0.000016	0.000016	0.000016	
Σύνολο C ₉		0.000052	0.000041	0.000044	0.000041	
nC10		0.000003	0.000003	-	0.000003	
Σύνολο C ₇₊		0.001861	0.001861	0.001861	0.001861	

Πίνακας Β-2: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₀ υποκλάσμα (συνέχεια).

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS8906-TS29112 (Rep. 16)						
C ₇	P	n-C7	0.000414	0.000215	0.000215	0.000215
		2-m-C6	-	0.000069	0.000069	0.000069
		3-m-C6	-	0.000066	0.000066	0.000066
	N	cy-C6	0.000862	0.000559	0.000559	0.000559
		m-cy-C5	-	0.000342	0.000342	0.000342
	A	Benzene	0.000307	0.000373	0.000373	0.000373
Σύνολο C ₇		0.001584	0.001624	0.001624	0.001624	
C ₈	P	n-C8	0.000150	0.000055	0.000055	0.000055
	N	cy-C7	0.000198	0.000347	0.000347	0.000347
	A	Toluene	0.000340	0.000257	0.000257	0.000257
Σύνολο C ₈		0.000689	0.000660	0.000660	0.000660	
C ₉	P	n-C9	0.000008	0.000009	0.000012	0.000009
	N	Cy-C8	0.000026	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000015	0.000015	0.000015
A	m-Xylene	0.000033	0.000032	0.000032	0.000032	
Σύνολο C ₉		0.000067	0.000056	0.000059	0.000056	
nC10		0.000003	0.000003	-	0.000003	
Σύνολο C ₇₊		0.002342	0.002342	0.002342	0.002342	
TS9102 (Rep. 16)						
C ₇	P	n-C7	0.000361	0.000237	0.000237	0.000237
		2-m-C6	-	0.000073	0.000073	0.000073
		3-m-C6	-	0.000070	0.000070	0.000070
	N	cy-C6	0.000906	0.000584	0.000584	0.000584
		m-cy-C5	-	0.000348	0.000348	0.000348
	A	Benzene	0.000374	0.000374	0.000374	0.000374
Σύνολο C ₇		0.001640	0.001686	0.001686	0.001686	
C ₈	P	n-C8	0.000064	0.000061	0.000061	0.000061
	N	cy-C7	0.000408	0.000377	0.000377	0.000377
	A	Toluene	0.000281	0.000281	0.000281	0.000281
Σύνολο C ₈		0.000753	0.000719	0.000719	0.000719	
C ₉	P	n-C9	0.000012	0.000009	0.000010	0.000009
	N	Cy-C8	0.000014	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000015	0.000015	0.000015
A	m-Xylene	0.000044	0.000034	0.000034	0.000034	
Σύνολο C ₉		0.000069	0.000058	0.000059	0.000058	
nC10		0.000002	0.000002	-	0.000002	
Σύνολο C ₇₊		0.002464	0.002464	0.002464	0.002464	

Πίνακας Β-2: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₀ υποκλάσμα (συνέχεια).

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS29512 (Rep. 19)						
C ₇	P	n-C7	0.000413	0.000233	0.000233	0.000233
		2-m-C6	-	0.000074	0.000074	0.000074
		3-m-C6	-	0.000075	0.000075	0.000075
	N	cy-C6	0.001017	0.000637	0.000637	0.000637
		m-cy-C5	-	0.000377	0.000377	0.000377
	A	Benzene	0.000080	0.000080	0.000080	0.000080
Σύνολο C ₇		0.001509	0.001476	0.001476	0.001476	
C ₈	P	n-C8	0.000074	0.000061	0.000061	0.000061
	N	cy-C7	0.000397	0.000461	0.000461	0.000461
	A	Toluene	0.000053	0.000053	0.000053	0.000053
Σύνολο C ₈		0.000524	0.000574	0.000574	0.000574	
C ₉	P	n-C9	0.000018	0.000009	0.000016	0.000009
	N	Cy-C8	0.000030	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000019	0.000019	0.000019
A	m-Xylene	0.000015	0.000018	0.000018	0.000018	
Σύνολο C ₉		0.000063	0.000046	0.000053	0.000046	
nC10		0.000006	0.000006	-	0.000006	
Σύνολο C ₇₊		0.002103	0.002102	0.002102	0.002102	
TS55802 (Rep. 22)						
C ₇	P	n-C7	0.000392	0.000216	0.000216	0.000216
		2-m-C6	-	0.000071	0.000071	0.000071
		3-m-C6	-	0.000072	0.000072	0.000072
	N	cy-C6	0.000929	0.000578	0.000578	0.000578
		m-cy-C5	-	0.000348	0.000348	0.000348
	A	Benzene	0.000083	0.000083	0.000083	0.000083
Σύνολο C ₇		0.001404	0.001369	0.001369	0.001369	
C ₈	P	n-C8	0.000072	0.000055	0.000055	0.000055
	N	cy-C7	0.000355	0.000420	0.000420	0.000420
	A	Toluene	0.000048	0.000048	0.000048	0.000048
Σύνολο C ₈		0.000475	0.000523	0.000523	0.000523	
C ₉	P	n-C9	0.000016	0.000008	0.000013	0.000008
	N	Cy-C8	0.000024	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000016	0.000016	0.000016
A	m-Xylene	0.000012	0.000016	0.000016	0.000016	
Σύνολο C ₉		0.000052	0.000040	0.000045	0.000040	
nC10		0.000005	0.000005	-	0.000005	
Σύνολο C ₇₊		0.001936	0.001936	0.001936	0.001936	

Πίνακας Β-2: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₀ υποκλάσμα (συνέχεια).

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS55804 (Rep. 22)						
C ₇	P	n-C7	0.000439	0.000247	0.000247	0.000247
		2-m-C6	-	0.000081	0.000081	0.000081
		3-m-C6	-	0.000081	0.000081	0.000081
	N	cy-C6	0.001022	0.000640	0.000640	0.000640
		m-cy-C5	-	0.000381	0.000381	0.000381
	A	Benzene	0.000093	0.000093	0.000093	0.000093
Σύνολο C ₇		0.001554	0.001523	0.001523	0.001523	
C ₈	P	n-C8	0.000081	0.000064	0.000064	0.000064
	N	cy-C7	0.000407	0.000472	0.000472	0.000472
	A	Toluene	0.000059	0.000059	0.000059	0.000059
Σύνολο C ₈		0.000546	0.000595	0.000595	0.000595	
C ₉	P	n-C9	0.000020	0.000010	0.000015	0.000010
	N	Cy-C8	0.000030	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000020	0.000020	0.000020
A	m-Xylene	0.000015	0.000019	0.000019	0.000019	
Σύνολο C ₉		0.000065	0.000048	0.000054	0.000048	
nC10		0.000006	0.000006	-	0.000006	
Σύνολο C ₇₊		0.002171	0.002171	0.002171	0.002171	
TS43303-TS10709 (Rep. 24)						
C ₇	P	n-C7	0.000478	0.000299	0.000299	0.000299
		2-m-C6	-	0.000095	0.000095	0.000095
		3-m-C6	-	0.000095	0.000095	0.000095
	N	cy-C6	0.000815	0.000538	0.000538	0.000538
		m-cy-C5	-	0.000315	0.000315	0.000315
	A	Benzene	0.000100	0.000100	0.000100	0.000100
Σύνολο C ₇		0.001394	0.001443	0.001443	0.001443	
C ₈	P	n-C8	0.000125	0.000094	0.000094	0.000094
	N	cy-C7	0.000444	0.000470	0.000470	0.000470
	A	Toluene	0.000113	0.000113	0.000113	0.000113
Σύνολο C ₈		0.000681	0.000677	0.000677	0.000677	
C ₉	P	n-C9	0.000044	0.000020	0.000037	0.000020
	N	Cy-C8	0.000042	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000030	0.000030	0.000030
A	m-Xylene	0.000042	0.000033	0.000033	0.000033	
Σύνολο C ₉		0.000128	0.000083	0.000100	0.000083	
nC10		0.000017	0.000017	-	0.000017	
Σύνολο C ₇₊		0.002220	0.002220	0.002220	0.002220	

Πίνακας Β-2: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₀ υποκλάσμα (συνέχεια).

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS56604-TS29114 (Rep. 24)						
C ₇	P	n-C7	0.000346	0.000217	0.000217	0.000217
		2-m-C6	-	0.000068	0.000068	0.000068
		3-m-C6	-	0.000068	0.000068	0.000068
	N	cy-C6	0.000664	0.000436	0.000436	0.000436
		m-cy-C5	-	0.000251	0.000251	0.000251
	A	Benzene	0.000251	0.000251	0.000251	0.000251
Σύνολο C ₇		0.001262	0.001292	0.001292	0.001292	
C ₈	P	n-C8	0.000070	0.000055	0.000055	0.000055
	N	cy-C7	0.000301	0.000299	0.000299	0.000299
	A	Toluene	0.000141	0.000141	0.000141	0.000141
Σύνολο C ₈		0.000511	0.000495	0.000495	0.000495	
C ₉	P	n-C9	0.000016	0.000008	0.000010	0.000008
	N	Cy-C8	0.000016	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000014	0.000014	0.000014
A	m-Xylene	0.000026	0.000022	0.000022	0.000022	
Σύνολο C ₉		0.000058	0.000044	0.000046	0.000044	
nC10		0.000002	0.000002	-	0.000002	
Σύνολο C ₇₊		0.001833	0.001833	0.001833	0.001833	
TS43203-TS11208 (Rep. 25)						
C ₇	P	n-C7	0.000395	0.000261	0.000261	0.000261
		2-m-C6	-	0.000080	0.000080	0.000080
		3-m-C6	-	0.000077	0.000077	0.000077
	N	cy-C6	0.000995	0.000648	0.000648	0.000648
		m-cy-C5	-	0.000384	0.000384	0.000384
	A	Benzene	0.000409	0.000409	0.000409	0.000409
Σύνολο C ₇		0.001798	0.001859	0.001859	0.001859	
C ₈	P	n-C8	0.000073	0.000068	0.000068	0.000068
	N	cy-C7	0.000461	0.000423	0.000423	0.000423
	A	Toluene	0.000306	0.000306	0.000306	0.000306
Σύνολο C ₈		0.000840	0.000797	0.000797	0.000797	
C ₉	P	n-C9	0.000014	0.000010	0.000013	0.000010
	N	Cy-C8	0.000019	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000017	0.000017	0.000017
A	m-Xylene	0.000050	0.000038	0.000038	0.000038	
Σύνολο C ₉		0.000084	0.000066	0.000069	0.000066	
nC10		0.000003	0.000003	-	0.000003	
Σύνολο C ₇₊		0.002724	0.002724	0.002724	0.002724	

Πίνακας Β-2: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₀ υποκλάσμα (συνέχεια).

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS38001-TS10903 (Rep. 28)						
C ₇	P	n-C7	0.000505	0.000295	0.000295	0.000295
		2-m-C6	-	0.000106	0.000106	0.000106
		3-m-C6	-	0.000103	0.000103	0.000103
	N	cy-C6	0.000727	0.000476	0.000476	0.000476
		m-cy-C5	-	0.000285	0.000285	0.000285
	A	Benzene	0.000269	0.000269	0.000269	0.000269
Σύνολο C ₇		0.001501	0.001534	0.001534	0.001534	
C ₈	P	n-C8	0.000112	0.000080	0.000080	0.000080
	N	cy-C7	0.000317	0.000352	0.000352	0.000352
	A	Toluene	0.000169	0.000169	0.000169	0.000169
Σύνολο C ₈		0.000598	0.000601	0.000601	0.000601	
C ₉	P	n-C9	0.000035	0.000015	0.000028	0.000015
	N	Cy-C8	0.000023	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000017	0.000017	0.000017
A	m-Xylene	0.000044	0.000033	0.000033	0.000033	
Σύνολο C ₉		0.000101	0.000065	0.000078	0.000065	
nC10		0.000013	0.000013	-	0.000013	
Σύνολο C ₇₊		0.002213	0.002213	0.002213	0.002213	
TS23402-TS23701 (Rep. 28)						
C ₇	P	n-C7	0.000498	0.000288	0.000288	0.000288
		2-m-C6	-	0.000106	0.000106	0.000106
		3-m-C6	-	0.000102	0.000102	0.000102
	N	cy-C6	0.000731	0.000472	0.000472	0.000472
		m-cy-C5	-	0.000289	0.000289	0.000289
	A	Benzene	0.000269	0.000269	0.000269	0.000269
Σύνολο C ₇		0.001498	0.001526	0.001526	0.001526	
C ₈	P	n-C8	0.000104	0.000075	0.000075	0.000075
	N	cy-C7	0.000308	0.000339	0.000339	0.000339
	A	Toluene	0.000160	0.000160	0.000160	0.000160
Σύνολο C ₈		0.000573	0.000574	0.000574	0.000574	
C ₉	P	n-C9	0.000030	0.000014	0.000023	0.000014
	N	Cy-C8	0.000020	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000016	0.000016	0.000016
A	m-Xylene	0.000038	0.000029	0.000029	0.000029	
Σύνολο C ₉		0.000088	0.000059	0.000068	0.000059	
nC10		0.000009	0.000009	-	0.000009	
Σύνολο C ₇₊		0.002168	0.002167	0.002167	0.002167	

Πίνακας Β-2: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₀ υποκλάσμα (συνέχεια).

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS18006-TS18006 (Rep. 28)						
C ₇	P	n-C7	0.000434	0.000249	0.000249	0.000249
		2-m-C6	-	0.000092	0.000092	0.000092
		3-m-C6	-	0.000089	0.000089	0.000089
	N	cy-C6	0.000643	0.000412	0.000412	0.000412
		m-cy-C5	-	0.000256	0.000256	0.000256
	A	Benzene	0.000234	0.000234	0.000234	0.000234
Σύνολο C ₇		0.001311	0.001331	0.001331	0.001331	
C ₈	P	n-C8	0.000088	0.000064	0.000064	0.000064
	N	cy-C7	0.000262	0.000292	0.000292	0.000292
	A	Toluene	0.000133	0.000133	0.000133	0.000133
Σύνολο C ₈		0.000483	0.000488	0.000488	0.000488	
C ₉	P	n-C9	0.000025	0.000011	0.000018	0.000011
	N	Cy-C8	0.000018	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000014	0.000014	0.000014
A	m-Xylene	0.000031	0.000024	0.000024	0.000024	
Σύνολο C ₉		0.000073	0.000049	0.000056	0.000049	
nC10		0.000007	0.000007	-	0.000007	
Σύνολο C ₇₊		0.001875	0.001875	0.001875	0.001875	
TS23411-TS23614 (Rep. 28)						
C ₇	P	n-C7	0.000488	0.000282	0.000282	0.000282
		2-m-C6	-	0.000104	0.000104	0.000104
		3-m-C6	-	0.000099	0.000099	0.000099
	N	cy-C6	0.000709	0.000458	0.000458	0.000458
		m-cy-C5	-	0.000280	0.000280	0.000280
	A	Benzene	0.000255	0.000255	0.000255	0.000255
Σύνολο C ₇		0.001452	0.001478	0.001478	0.001478	
C ₈	P	n-C8	0.000102	0.000073	0.000073	0.000073
	N	cy-C7	0.000297	0.000331	0.000331	0.000331
	A	Toluene	0.000148	0.000148	0.000148	0.000148
Σύνολο C ₈		0.000548	0.000552	0.000552	0.000552	
C ₉	P	n-C9	0.000031	0.000013	0.000022	0.000013
	N	Cy-C8	0.000021	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000016	0.000016	0.000016
A	m-Xylene	0.000035	0.000028	0.000028	0.000028	
Σύνολο C ₉		0.000087	0.000056	0.000065	0.000056	
nC10		0.000009	0.000009	-	0.000009	
Σύνολο C ₇₊		0.002095	0.002095	0.002095	0.002095	

Πίνακας Β-3: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₁ υποκλάσμα

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS9102-TS115303 (Rep. 1)						
C ₇	P	n-C7	0.000389	0.000222	0.000222	0.000222
		2-m-C6	-	0.000066	0.000066	0.000066
		3-m-C6	-	0.000066	0.000066	0.000066
	N	cy-C6	0.000957	0.000613	0.000613	0.000613
		m-cy-C5	-	0.000341	0.000341	0.000341
	A	Benzene	0.000046	0.000046	0.000046	0.000046
Σύνολο C ₇		0.001392	0.001354	0.001354	0.001354	
C ₈	P	n-C8	0.000086	0.000072	0.000072	0.000072
	N	cy-C7	0.000423	0.000509	0.000509	0.000509
	A	Toluene	0.000037	0.000037	0.000037	0.000037
Σύνολο C ₈		0.000546	0.000618	0.000618	0.000618	
C ₉	P	n-C9	0.000026	0.000010	0.000029	0.000010
	N	Cy-C8	0.000047	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000022	0.000022	0.000022
A	m-Xylene	0.000013	0.000019	0.000019	0.000019	
Σύνολο C ₉		0.000086	0.000052	0.000070	0.000052	
nC10		0.000018	0.000018	-	0.000018	
nC11		0.000001	0.000001	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.002042	0.002042	0.002042	0.002042	
TS117303 (Rep. 3)						
C ₇	P	n-C7	0.000228	0.000154	0.000154	0.000154
		2-m-C6	-	0.000045	0.000045	0.000045
		3-m-C6	-	0.000046	0.000046	0.000046
	N	cy-C6	0.000517	0.000318	0.000318	0.000318
		m-cy-C5	-	0.000217	0.000217	0.000217
	A	Benzene	0.000112	0.000112	0.000112	0.000112
Σύνολο C ₇		0.000858	0.000892	0.000892	0.000892	
C ₈	P	n-C8	0.000057	0.000048	0.000048	0.000048
	N	cy-C7	0.000234	0.000234	0.000234	0.000234
	A	Toluene	0.000094	0.000094	0.000094	0.000094
Σύνολο C ₈		0.000386	0.000377	0.000377	0.000377	
C ₉	P	n-C9	0.000020	0.000010	0.000027	0.000010
	N	Cy-C8	0.000020	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000013	0.000013	0.000013
A	m-Xylene	0.000031	0.000022	0.000022	0.000022	
Σύνολο C ₉		0.000070	0.000044	0.000061	0.000044	
nC10		0.000016	0.000016	-	0.000017	
nC11		0.000001	0.000001	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.001330	0.001330	0.001330	0.001330	

Πίνακας Β-3: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₁ υποκλάσμα (συνέχεια)

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS55804-TS10712 (Rep. 15)						
C ₇	P	n-C7	0.000363	0.000233	0.000233	0.000233
		2-m-C6	-	0.000071	0.000071	0.000071
		3-m-C6	-	0.000073	0.000073	0.000073
	N	cy-C6	0.000687	0.000433	0.000433	0.000433
		m-cy-C5	-	0.000278	0.000278	0.000278
	A	Benzene	0.000194	0.000194	0.000194	0.000194
Σύνολο C ₇		0.001244	0.001282	0.001282	0.001282	
C ₈	P	n-C8	0.000086	0.000068	0.000068	0.000068
	N	cy-C7	0.000300	0.000318	0.000318	0.000318
	A	Toluene	0.000141	0.000141	0.000141	0.000141
Σύνολο C ₈		0.000526	0.000527	0.000527	0.000527	
C ₉	P	n-C9	0.000031	0.000015	0.000031	0.000015
	N	Cy-C8	0.000025	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000017	0.000017	0.000017
A	m-Xylene	0.000046	0.000031	0.000031	0.000031	
Σύνολο C ₉		0.000102	0.000063	0.000079	0.000063	
nC10		0.000015	0.000015	-	0.000016	
nC11		0.000001	0.000001	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.001888	0.001888	0.001888	0.001888	
TS18006-TS28101 (Rep. 15)						
C ₇	P	n-C7	0.000239	0.000174	0.000174	0.000174
		2-m-C6	-	0.000047	0.000047	0.000047
		3-m-C6	-	0.000047	0.000047	0.000047
	N	cy-C6	0.000541	0.000347	0.000347	0.000347
		m-cy-C5	-	0.000223	0.000223	0.000223
	A	Benzene	0.000091	0.000091	0.000091	0.000091
Σύνολο C ₇		0.000871	0.000929	0.000929	0.000929	
C ₈	P	n-C8	0.000067	0.000060	0.000060	0.000060
	N	cy-C7	0.000310	0.000294	0.000294	0.000294
	A	Toluene	0.000122	0.000122	0.000122	0.000122
Σύνολο C ₈		0.000498	0.000476	0.000476	0.000476	
C ₉	P	n-C9	0.000026	0.000015	0.000041	0.000015
	N	Cy-C8	0.000026	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000018	0.000018	0.000018
A	m-Xylene	0.000052	0.000036	0.000036	0.000036	
Σύνολο C ₉		0.000104	0.000068	0.000095	0.000068	
nC10		0.000023	0.000023	-	0.000026	
nC11		0.000003	0.000003	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.001500	0.001500	0.001500	0.001500	

Πίνακας Β-3: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₁ υποκλάσμα (συνέχεια)

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS29514-TS43303 (Rep. 15)						
C ₇	P	n-C7	0.000319	0.000230	0.000230	0.000230
		2-m-C6	-	0.000061	0.000061	0.000061
		3-m-C6	-	0.000063	0.000063	0.000063
	N	cy-C6	0.000700	0.000448	0.000448	0.000448
		m-cy-C5	-	0.000288	0.000288	0.000288
	A	Benzene	0.000104	0.000104	0.000104	0.000104
Σύνολο C ₇		0.001123	0.001194	0.001194	0.001194	
C ₈	P	n-C8	0.000090	0.000077	0.000077	0.000077
	N	cy-C7	0.000381	0.000370	0.000370	0.000370
	A	Toluene	0.000121	0.000121	0.000121	0.000121
Σύνολο C ₈		0.000592	0.000567	0.000567	0.000567	
C ₉	P	n-C9	0.000038	0.000020	0.000057	0.000020
	N	Cy-C8	0.000035	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000025	0.000025	0.000025
A	m-Xylene	0.000056	0.000038	0.000038	0.000038	
Σύνολο C ₉		0.000130	0.000083	0.000120	0.000083	
nC10		0.000032	0.000032	-	0.000037	
nC11		0.000004	0.000004	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.001881	0.001881	0.001881	0.001881	
TS9608-TS43506 (Rep. 28)						
C ₇	P	n-C7	0.000566	0.000336	0.000336	0.000336
		2-m-C6	-	0.000119	0.000119	0.000119
		3-m-C6	-	0.000115	0.000115	0.000115
	N	cy-C6	0.000792	0.000530	0.000530	0.000530
		m-cy-C5	-	0.000308	0.000308	0.000308
	A	Benzene	0.000285	0.000285	0.000285	0.000285
Σύνολο C ₇		0.001643	0.001692	0.001692	0.001692	
C ₈	P	n-C8	0.000135	0.000096	0.000096	0.000096
	N	cy-C7	0.000366	0.000405	0.000405	0.000405
	A	Toluene	0.000187	0.000187	0.000187	0.000187
Σύνολο C ₈		0.000689	0.000688	0.000688	0.000688	
C ₉	P	n-C9	0.000046	0.000020	0.000039	0.000020
	N	Cy-C8	0.000029	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000020	0.000020	0.000020
A	m-Xylene	0.000050	0.000037	0.000037	0.000037	
Σύνολο C ₉		0.000125	0.000077	0.000096	0.000077	
nC10		0.000018	0.000018	-	0.000019	
nC11		0.000001	0.000001	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.002475	0.002475	0.002475	0.002475	

Πίνακας Β-4: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₃ υποκλάσμα

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS56003-Åsgard (Rep. 20)						
C ₇	P	n-C7	0.000327	0.000225	0.000225	0.000225
		2-m-C6	-	0.000064	0.000064	0.000064
		3-m-C6	-	0.000064	0.000064	0.000064
	N	cy-C6	0.000698	0.000447	0.000447	0.000447
		m-cy-C5	-	0.000283	0.000283	0.000283
	A	Benzene	0.000147	0.000146	0.000146	0.000146
Σύνολο C ₇		0.001171	0.001230	0.001230	0.001230	
C ₈	P	n-C8	0.000084	0.000071	0.000071	0.000071
	N	cy-C7	0.000363	0.000359	0.000359	0.000359
	A	Toluene	0.000151	0.000151	0.000151	0.000151
Σύνολο C ₈		0.000598	0.000582	0.000582	0.000582	
C ₉	P	n-C9	0.000034	0.000017	0.000054	0.000017
	N	Cy-C8	0.000029	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000020	0.000020	0.000020
A	m-Xylene	0.000058	0.000040	0.000040	0.000040	
Σύνολο C ₉		0.000121	0.000077	0.000114	0.000077	
nC10		0.000032	0.000032	-	0.000036	
nC11		0.000004	0.000004	-	-	
nC12		0.000001	0.000001	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.001926	0.001926	0.001926	0.001926	
TS38001-TS56006 (Rep. 28)						
C ₇	P	n-C7	0.000499	0.000289	0.000289	0.000289
		2-m-C6	-	0.000105	0.000105	0.000105
		3-m-C6	-	0.000102	0.000102	0.000102
	N	cy-C6	0.000721	0.000467	0.000467	0.000467
		m-cy-C5	-	0.000284	0.000284	0.000284
	A	Benzene	0.000260	0.000260	0.000260	0.000260
Σύνολο C ₇		0.001480	0.001507	0.001507	0.001507	
C ₈	P	n-C8	0.000106	0.000076	0.000076	0.000076
	N	cy-C7	0.000303	0.000339	0.000339	0.000339
	A	Toluene	0.000152	0.000152	0.000152	0.000152
Σύνολο C ₈		0.000561	0.000567	0.000567	0.000567	
C ₉	P	n-C9	0.000032	0.000014	0.000025	0.000014
	N	Cy-C8	0.000021	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000016	0.000016	0.000016
A	m-Xylene	0.000037	0.000029	0.000029	0.000029	
Σύνολο C ₉		0.000091	0.000058	0.000070	0.000058	
nC10		0.000010	0.000010	-	0.000011	
nC11		0.000001	0.000001	-	-	
nC12		0.0000004	0.0000004	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.002143	0.002143	0.002143	0.002143	

Πίνακας Β-4: Αναλυτική σύσταση του C₇₊ κλάσματος για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού για τα συστήματα τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₃ υποκλάσμα (συνέχεια)

Υποκλάσμα	Ενώσεις	Συγκέντρωση (x _i) στο μίγμα				
		PNA	Μέθοδος 3 (detailed)	Μέθοδος 3 (nC9)	Μέθοδος 3 (nC10)	
TS24225-TS56006 (Rep. 28)						
C ₇	P	n-C7	0.000534	0.000312	0.000312	0.000312
		2-m-C6	-	0.000112	0.000112	0.000112
		3-m-C6	-	0.000108	0.000108	0.000108
	N	cy-C6	0.000745	0.000489	0.000489	0.000489
		m-cy-C5	-	0.000293	0.000293	0.000293
	A	Benzene	0.000264	0.000264	0.000264	0.000264
Σύνολο C ₇		0.001543	0.001579	0.001579	0.001579	
C ₈	P	n-C8	0.000122	0.000085	0.000085	0.000085
	N	cy-C7	0.000330	0.000368	0.000368	0.000368
	A	Toluene	0.000161	0.000161	0.000161	0.000161
Σύνολο C ₈		0.000613	0.000615	0.000615	0.000615	
C ₉	P	n-C9	0.000039	0.000017	0.000035	0.000017
	N	Cy-C8	0.000024	-	-	-
		E-cy-C6	-	0.000018	0.000018	0.000018
A	m-Xylene	0.000042	0.000032	0.000032	0.000032	
Σύνολο C ₉		0.000105	0.000067	0.000085	0.000067	
nC10		0.000015	0.000015	-	0.000018	
nC11		0.000002	0.000002	-	-	
nC12		0.000001	0.000001	-	-	
nC13		0.0000004	0.0000004	-	-	
Σύνολο C ₇₊		0.002279	0.002279	0.002279	0.002279	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

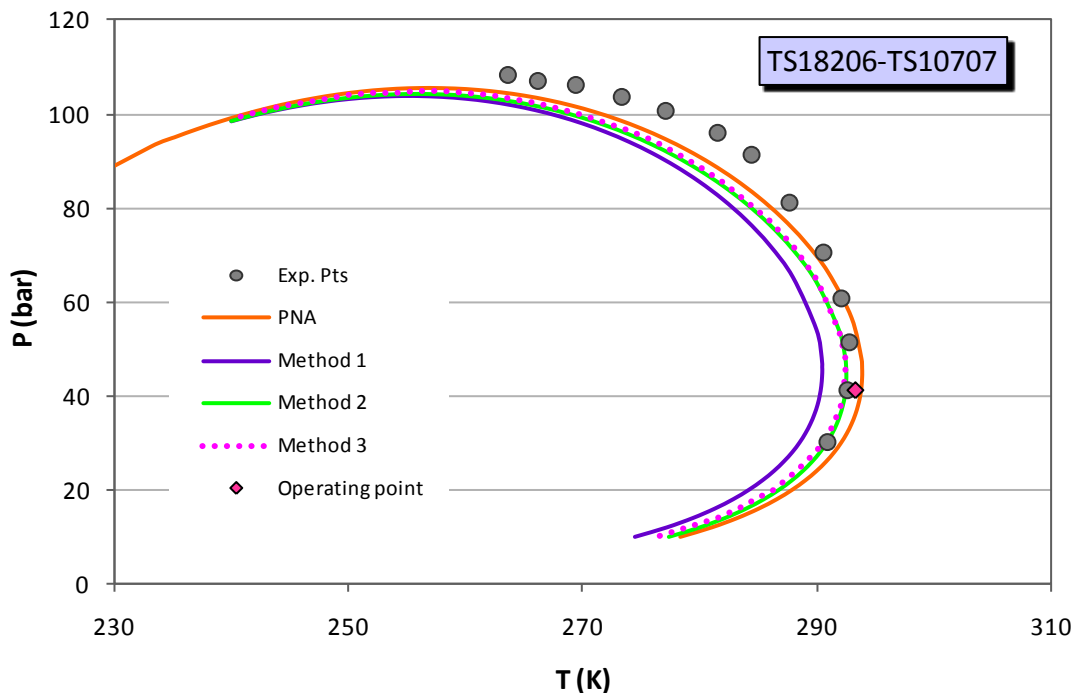
Αποτελέσματα Πρόρρησης της Ισορροπίας Φάσεων Ατμού-Υγρού με το
μοντέλο UMR-PRU

Στο **παράρτημα Γ** παρατίθενται τα αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού –υγρού με τις μεθόδους χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία, όταν αυτές συνδυαστούν με το μοντέλο UMR-PRU. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα που προκύπτουν από το συνδυασμό της μεθόδου PNA-Statoil με το μοντέλο UMR-PRU.

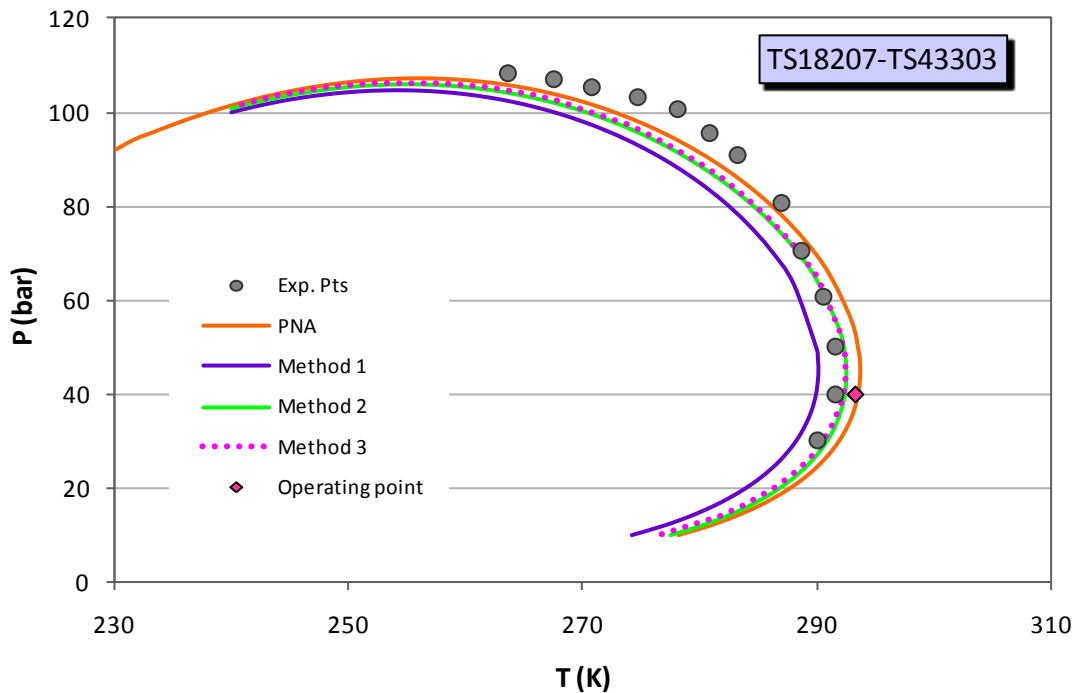
Στα σχήματα **Γ-1 έως Γ-9** παρατίθενται τα αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού σε συστήματα πραγματικών αερίων τα οποία περιέχουν συστατικά μέχρι και το κανονικό εννιάνιο.

Στα σχήματα **Γ-10 έως Γ34** παρατίθενται τα αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού σε συστήματα πραγματικών αερίων τα οποία περιέχουν συστατικά στο βαρύ C₁₀₊ κλάσμα.

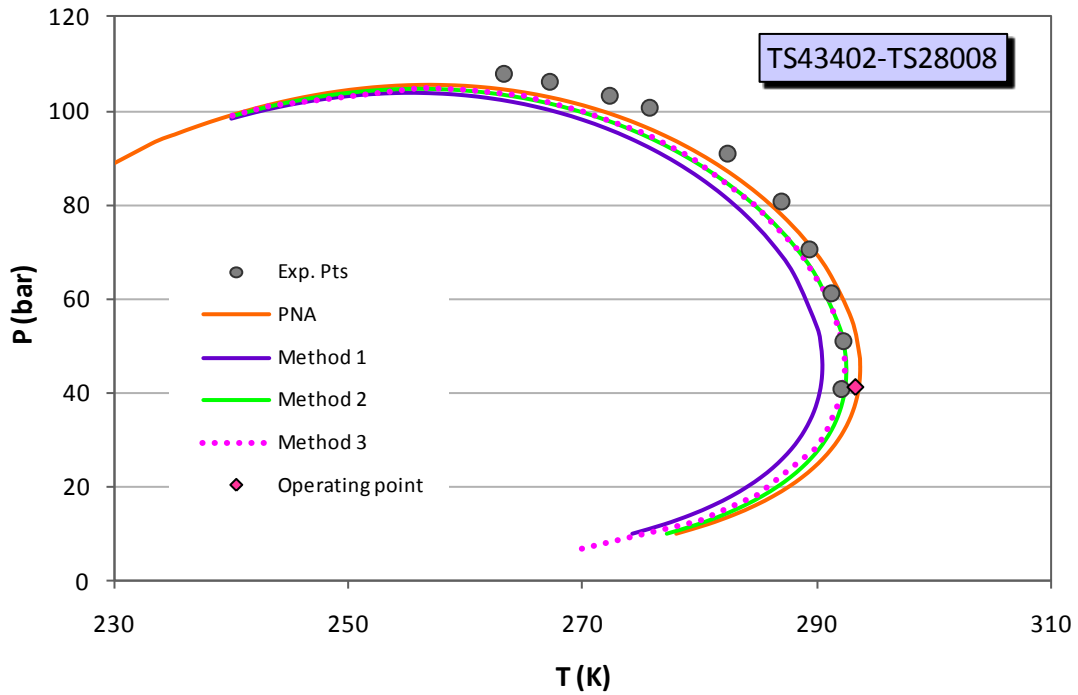
Συστήματα που δεν περιέχουν C₁₀₊ κλάσμα



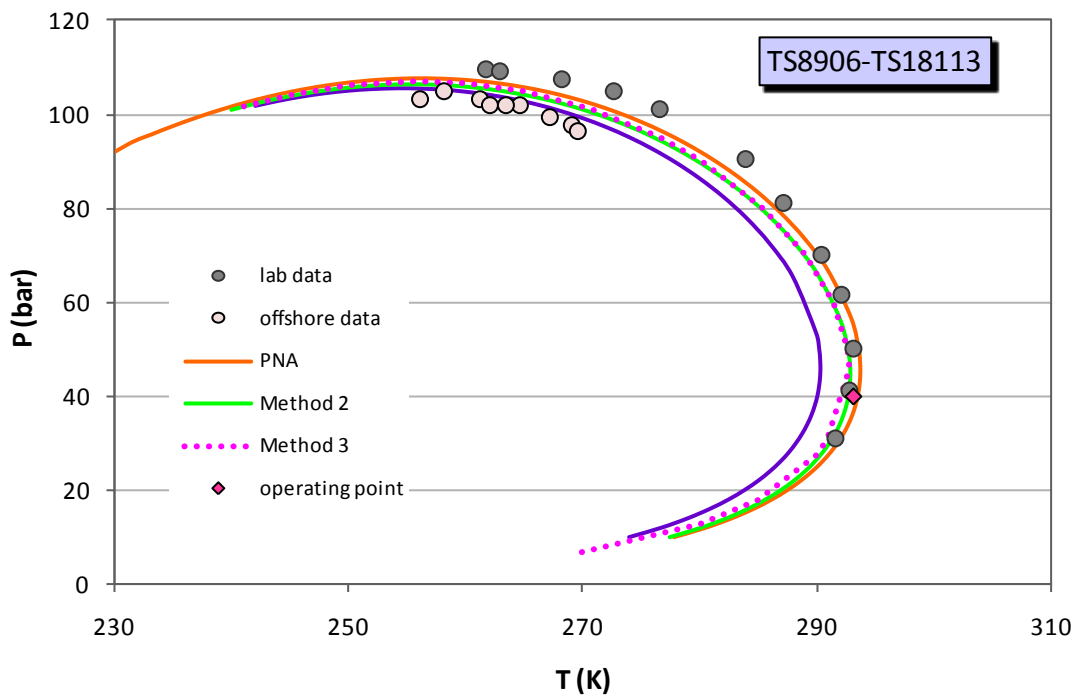
Σχήμα Γ-1: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18206-TS10707 (Report 6) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU



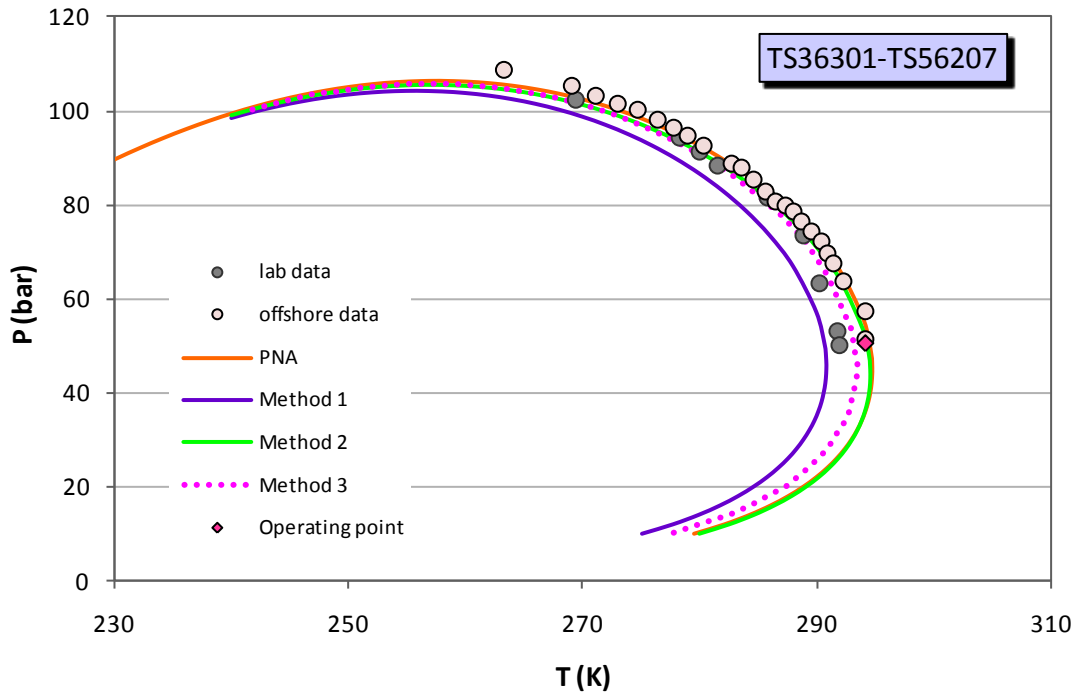
Σχήμα Γ-2: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18207-TS43303 (Report 6) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU



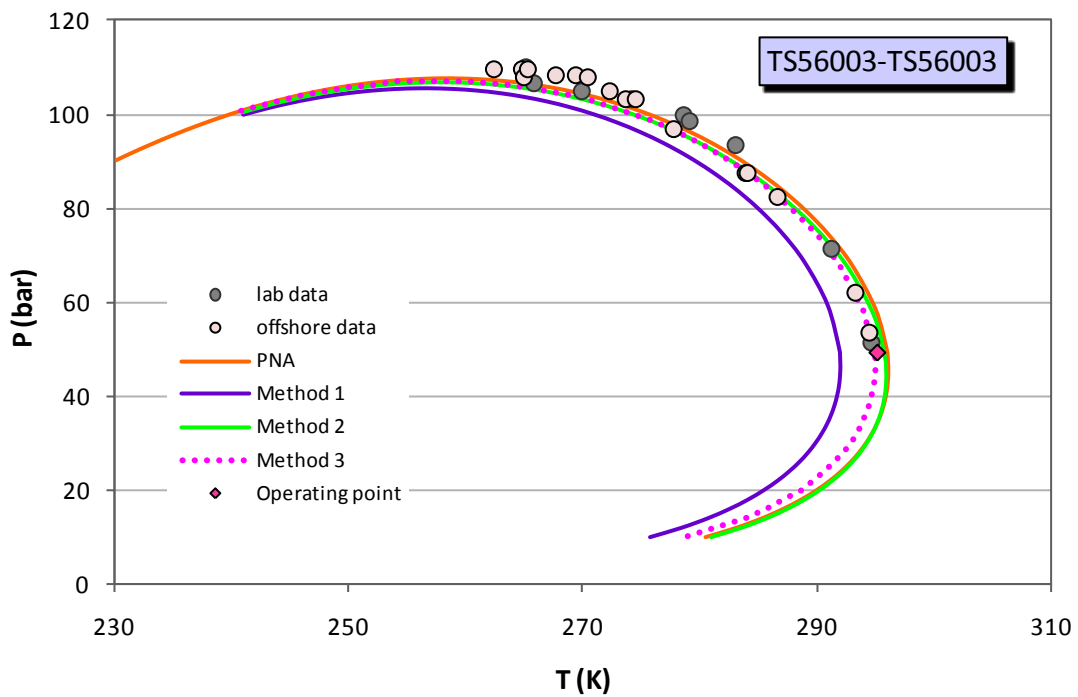
Σχήμα Γ-3: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS43402-TS28008 (Report 6) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU



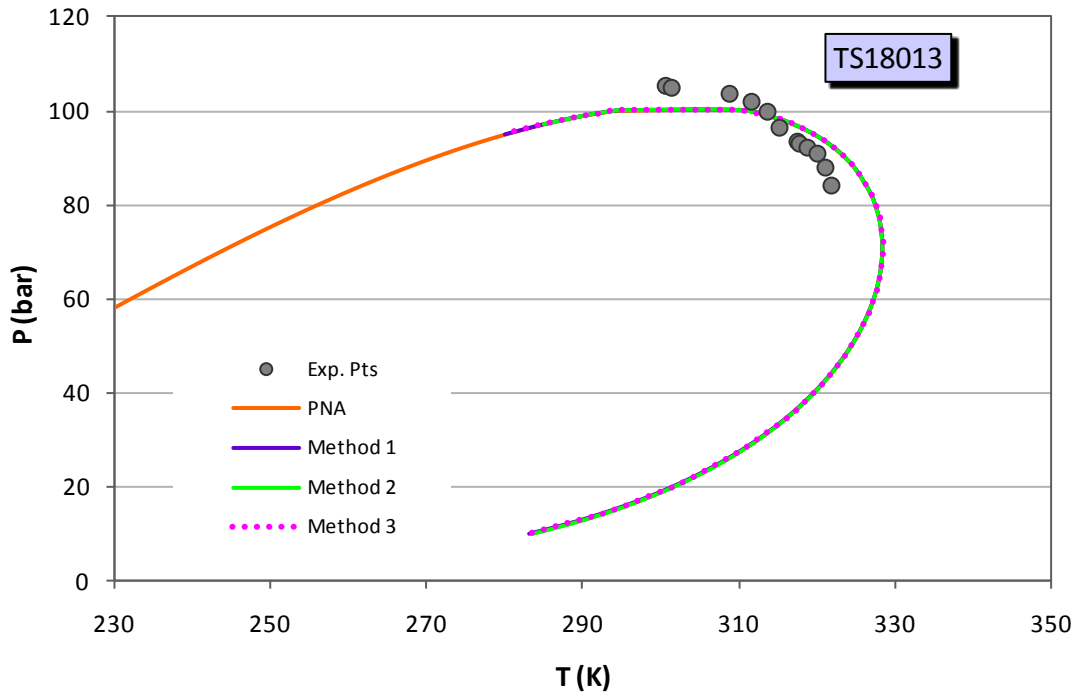
Σχήμα Γ-4: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS8906-TS18113 (Report 11) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU



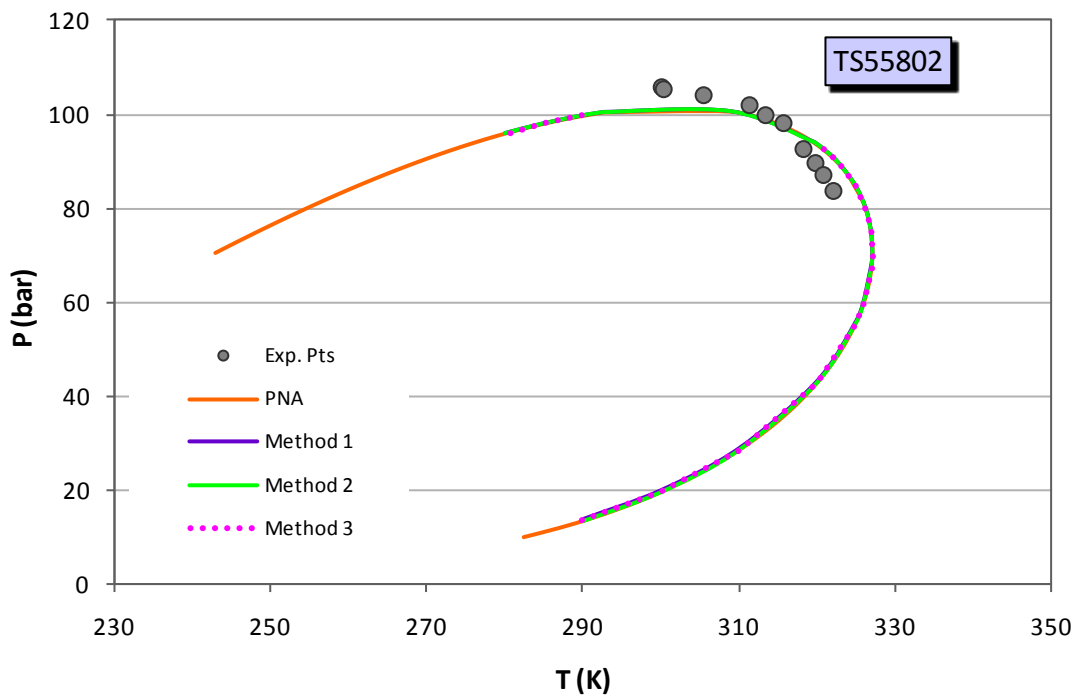
Σχήμα Γ-5: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS36301-TS56207 (Report 14) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU



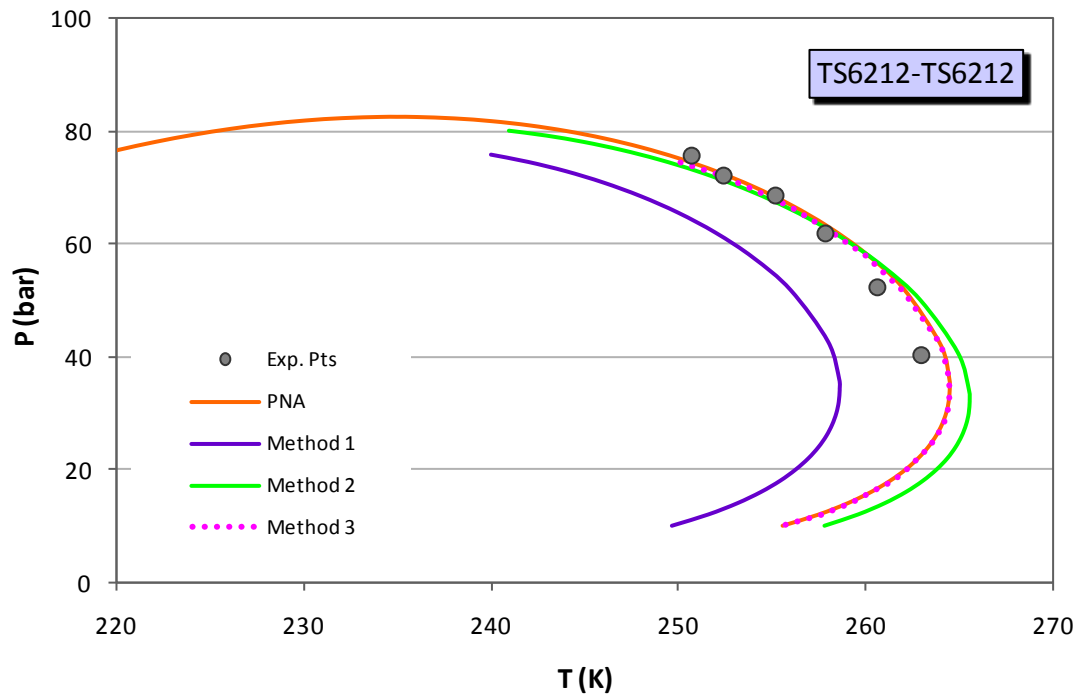
Σχήμα Γ-6: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS56003-TS56003 (Report 14) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU



Σχήμα Γ-7: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18013 (Report 18) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU

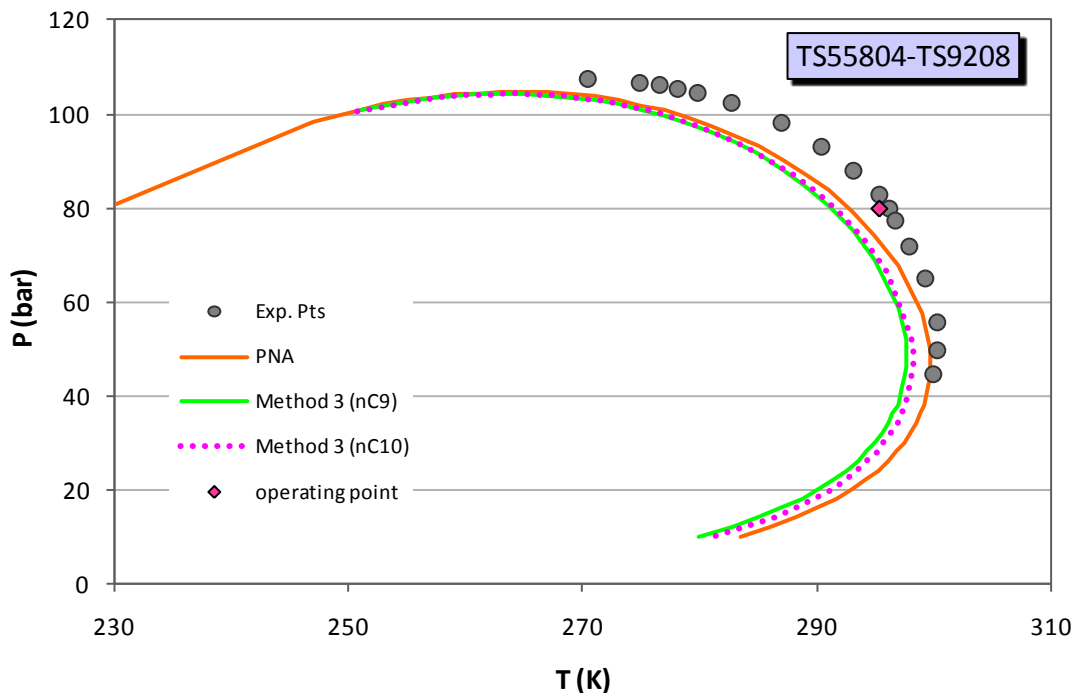


Σχήμα Γ-8: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55802 (Report 18) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU

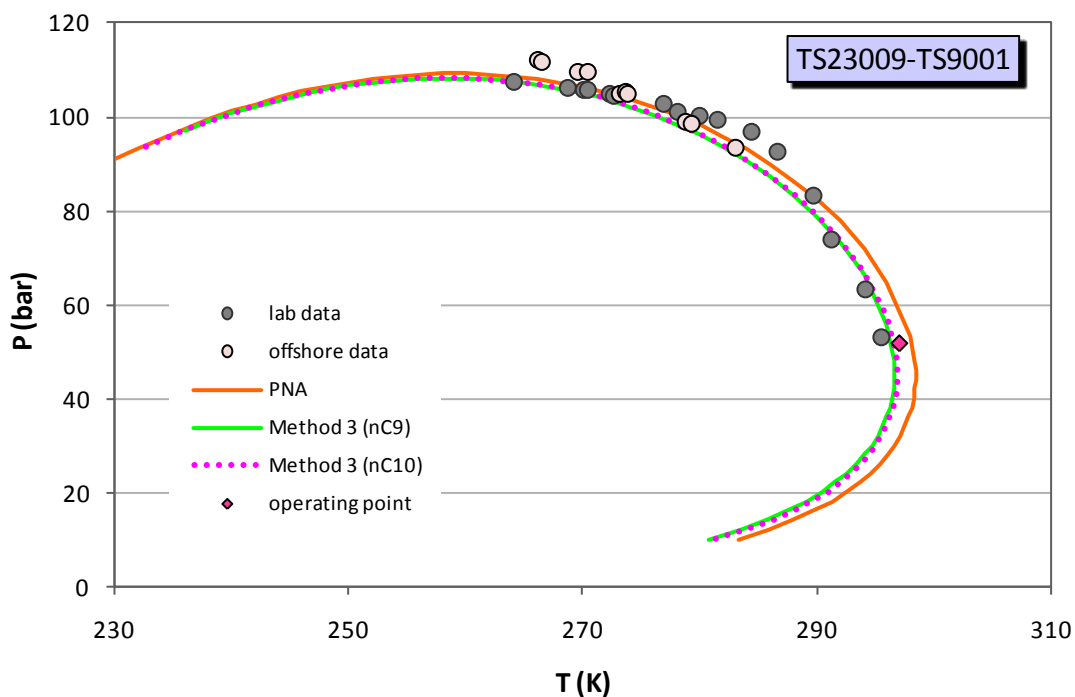


Σχήμα Γ-9: Αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS6212-TS6212 (Report 30) για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού μέσω του μοντέλου UMR-PRU

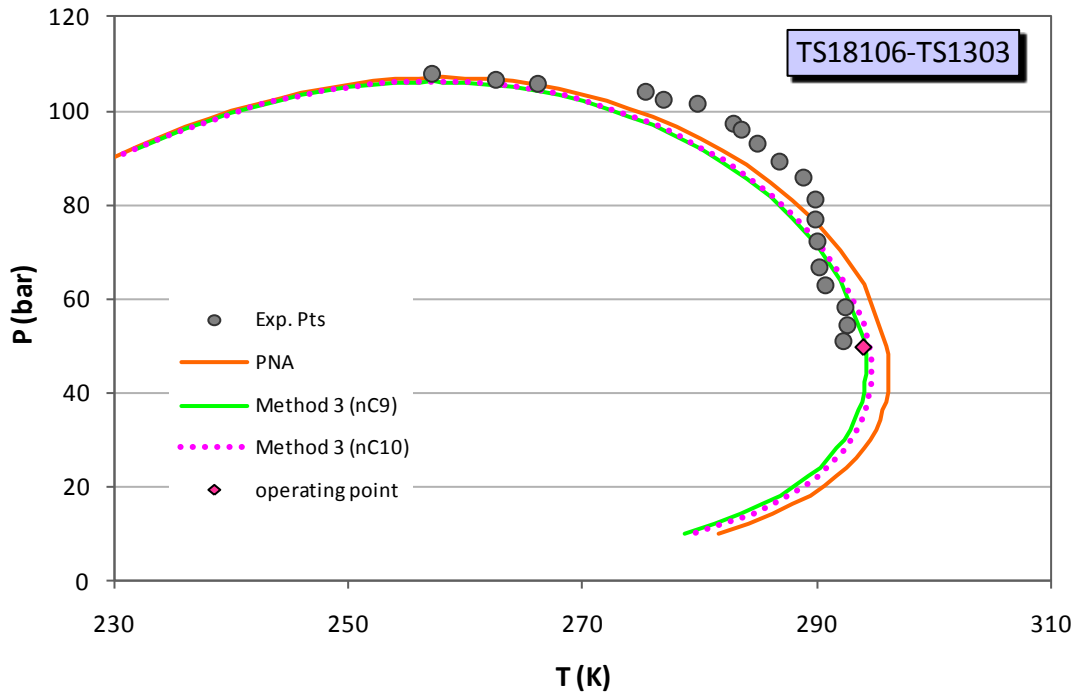
Συστήματα που περιέχουν συστατικά μέχρι το C₁₀ υποκλάσμα



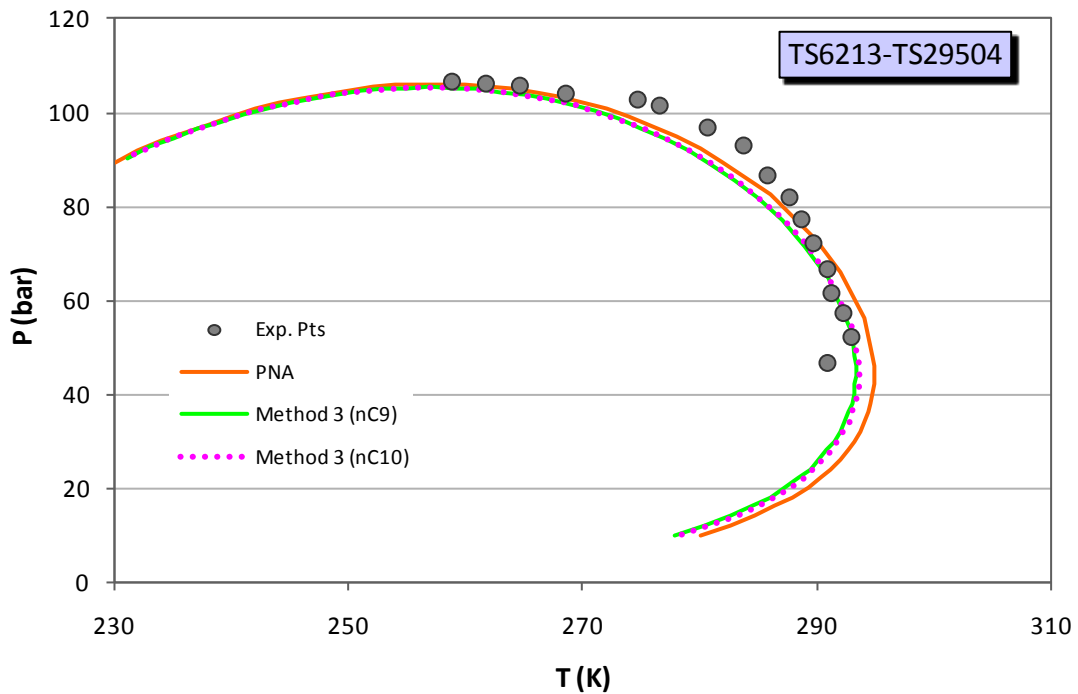
Σχήμα Γ-10: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS55804-TS9208 (Report 8) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



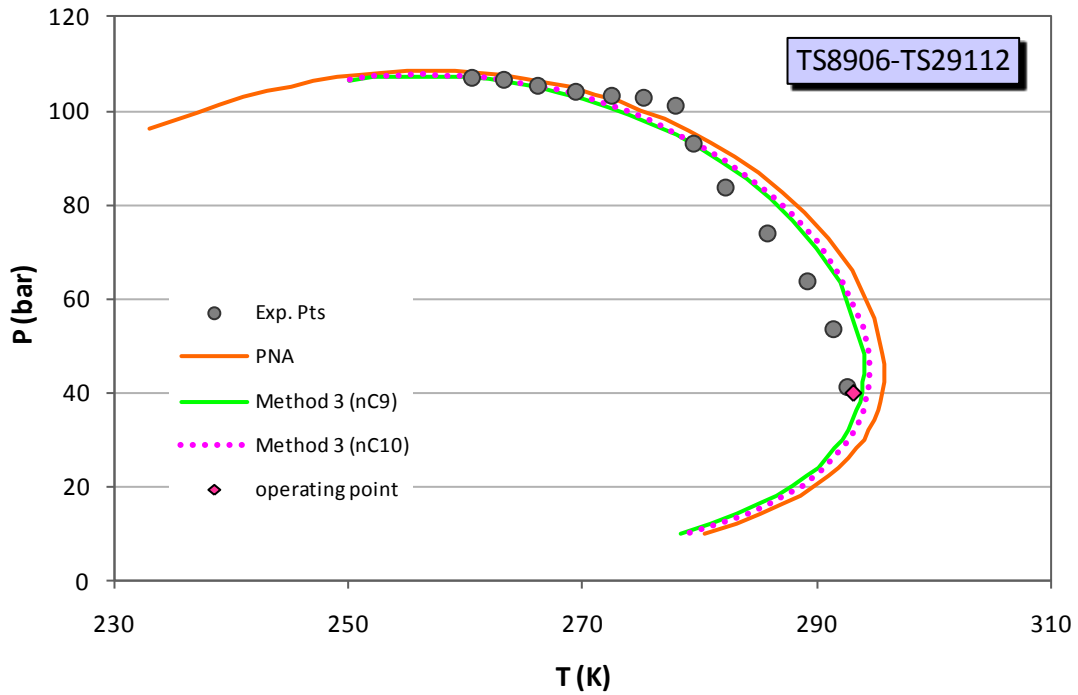
Σχήμα Γ-11: Αποτελέσματα πρόρρησης του σημείου δρόσου του συστήματος TS23009-TS9001 (Report 14) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



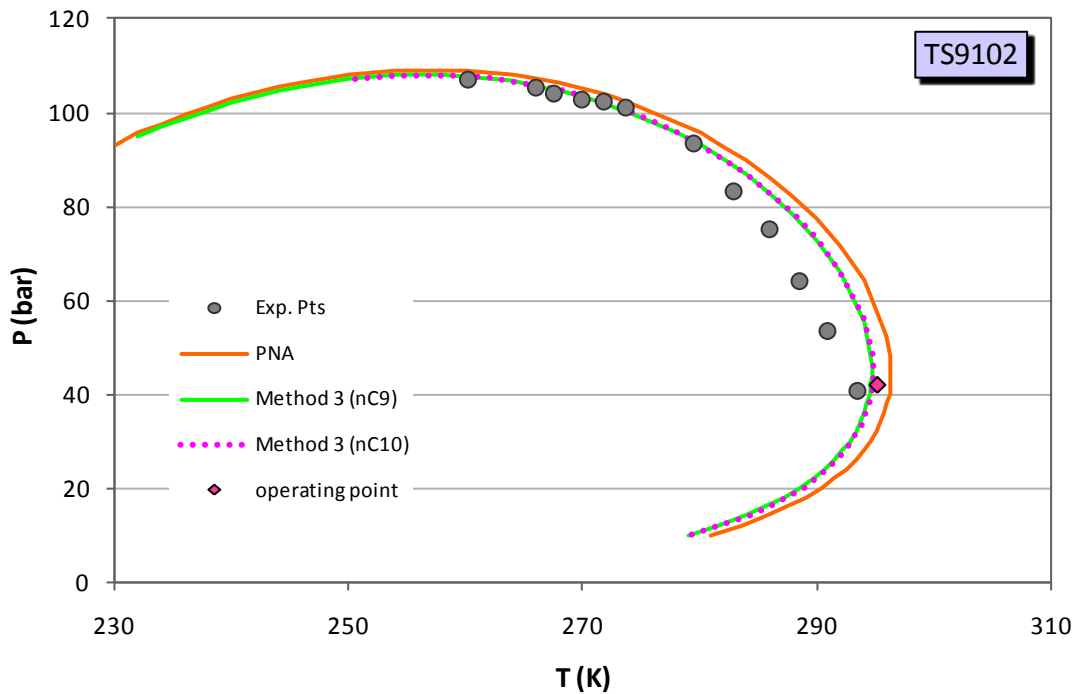
Σχήμα Γ-12: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS18106-TS1303 (Report 14) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



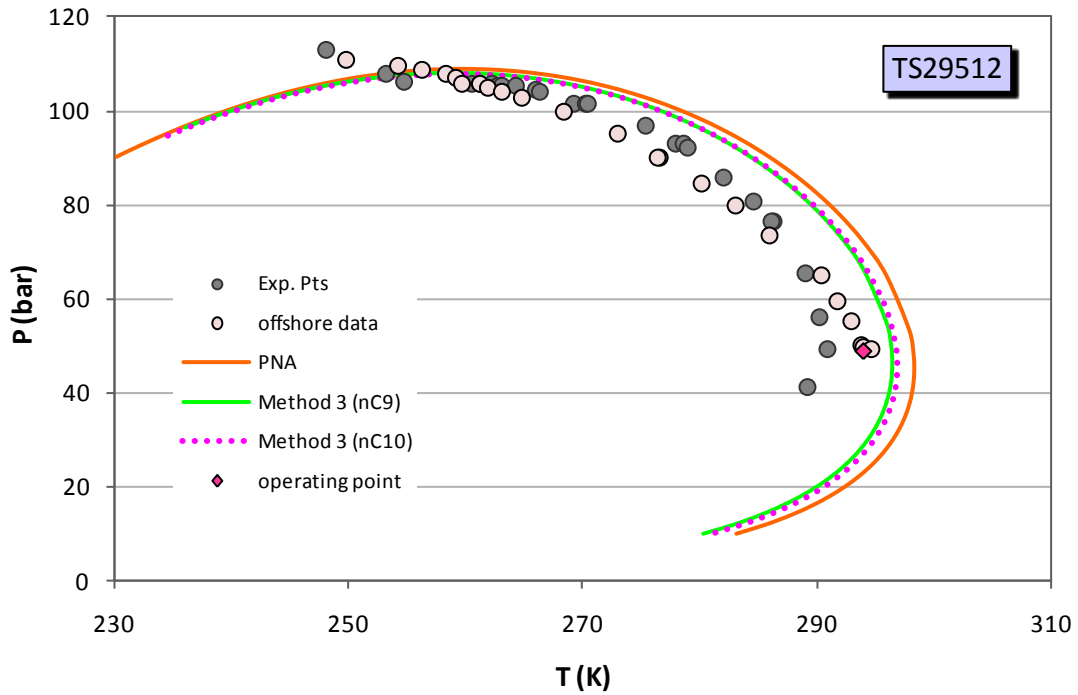
Σχήμα Γ-13: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS6213-TS29504 (Report 14) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



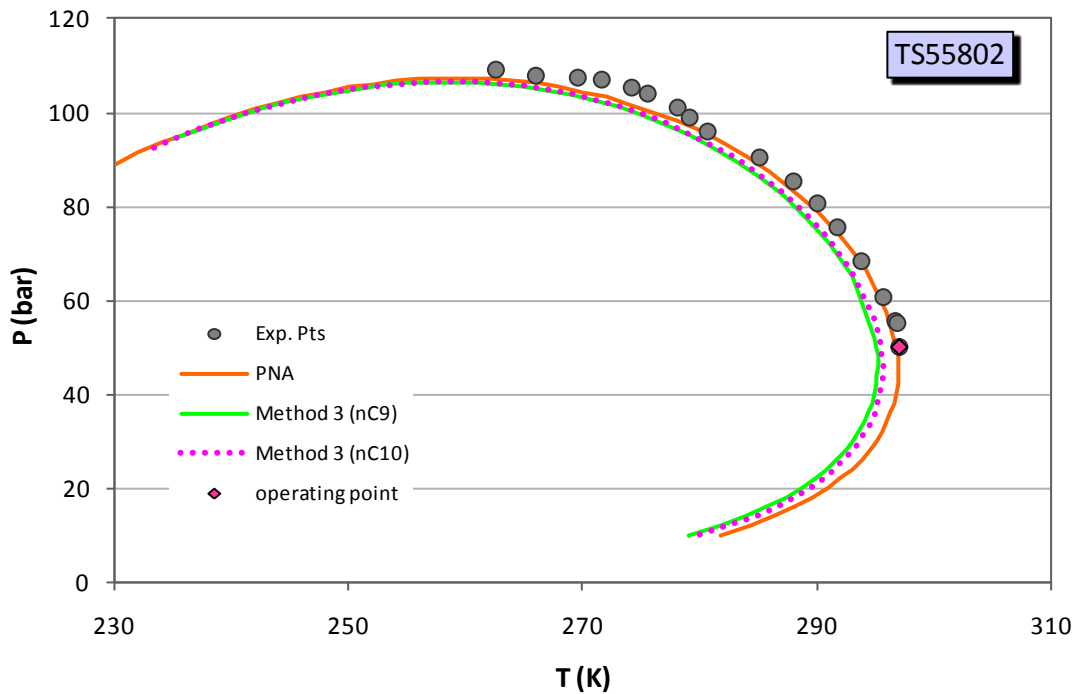
Σχήμα Γ-14: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS8906-TS29112 (Report 16) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



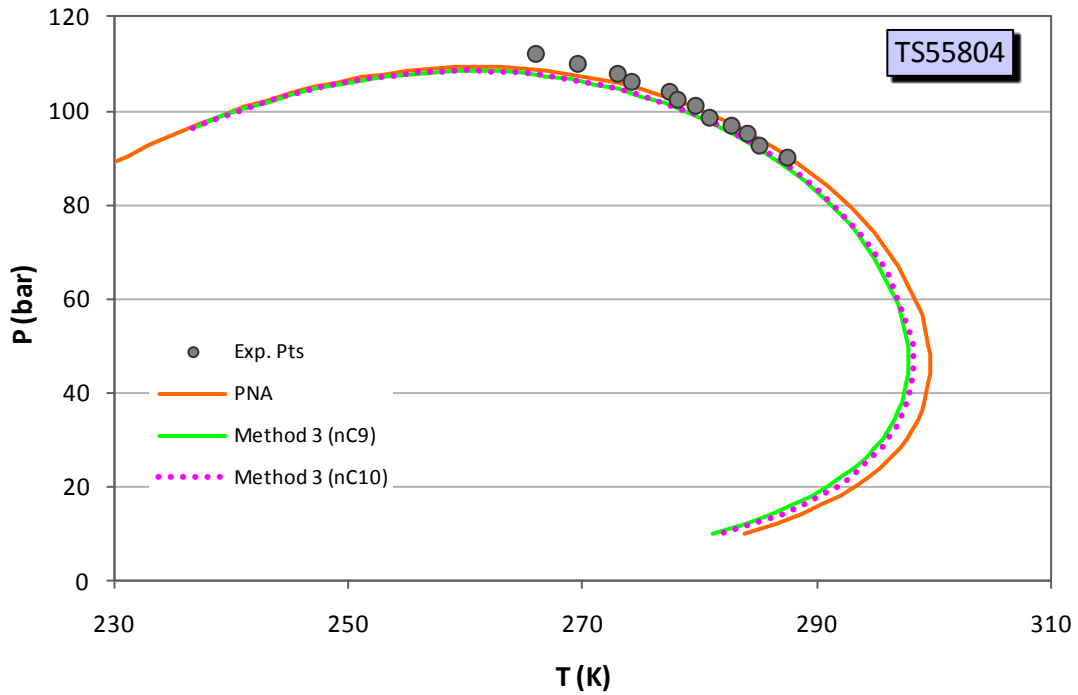
Σχήμα Γ-15: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS9102 (Report 16) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



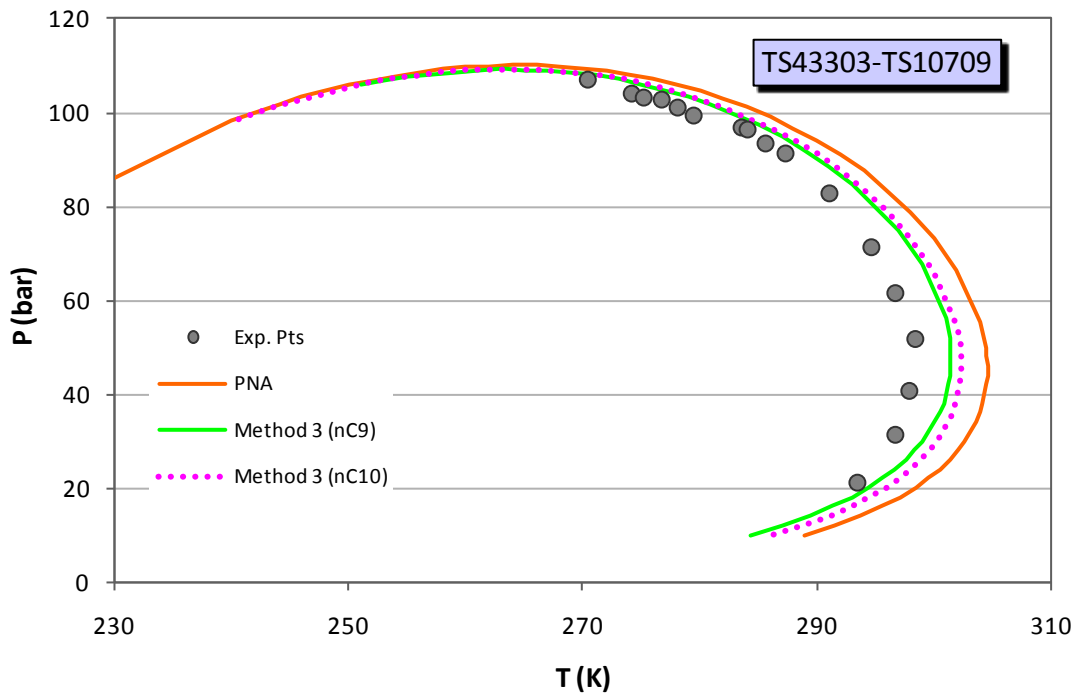
Σχήμα Γ-16: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS29512 (Report 19) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



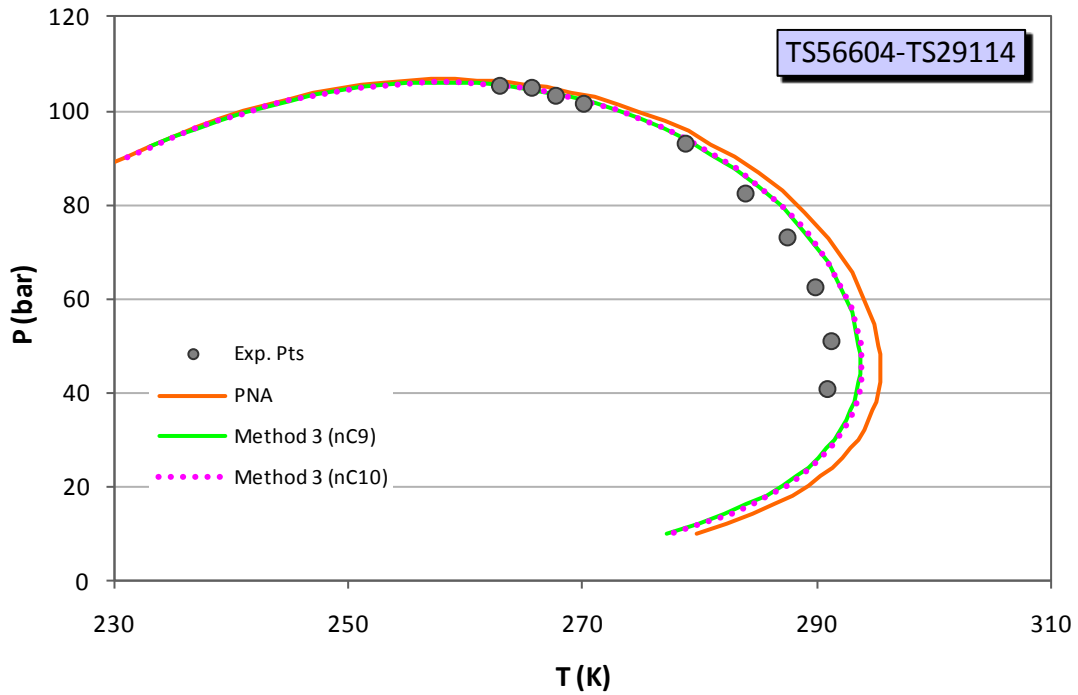
Σχήμα Γ-17: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS55802 (Report 22) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



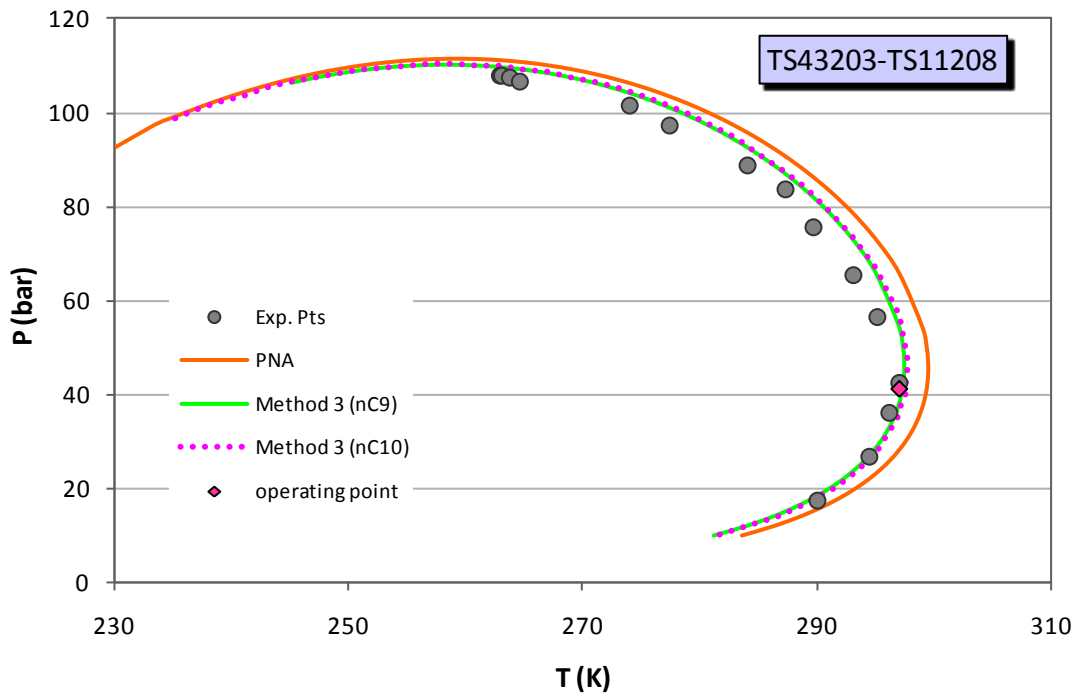
Σχήμα Γ-18: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS55804 (Report 22) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



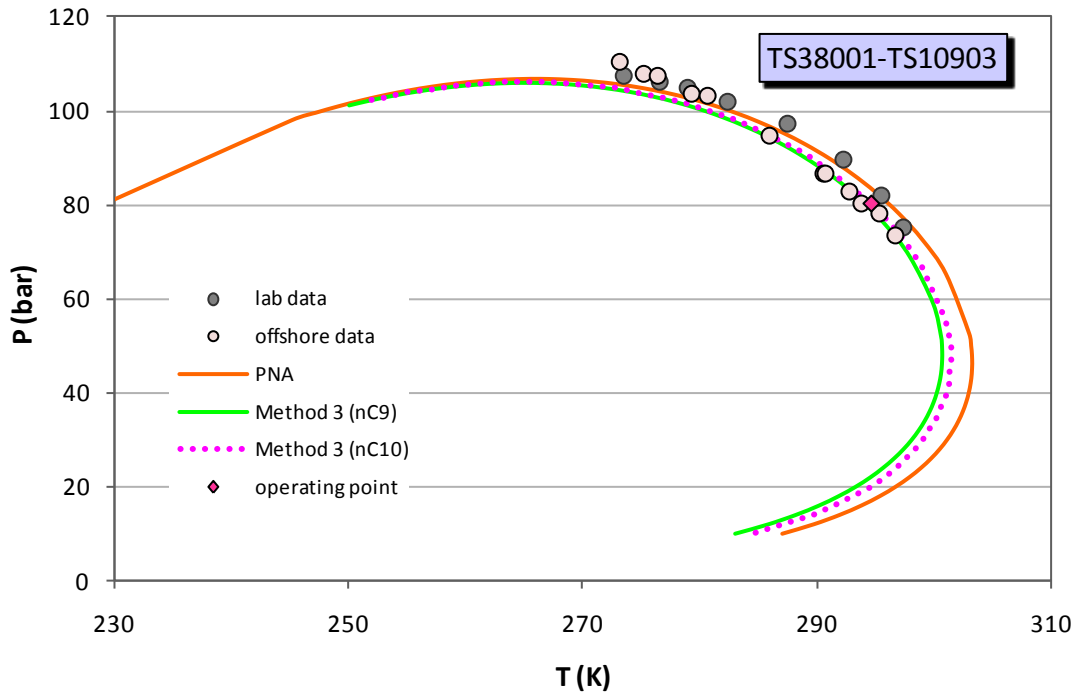
Σχήμα Γ-19: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS43303-TS10709 (Report 24) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



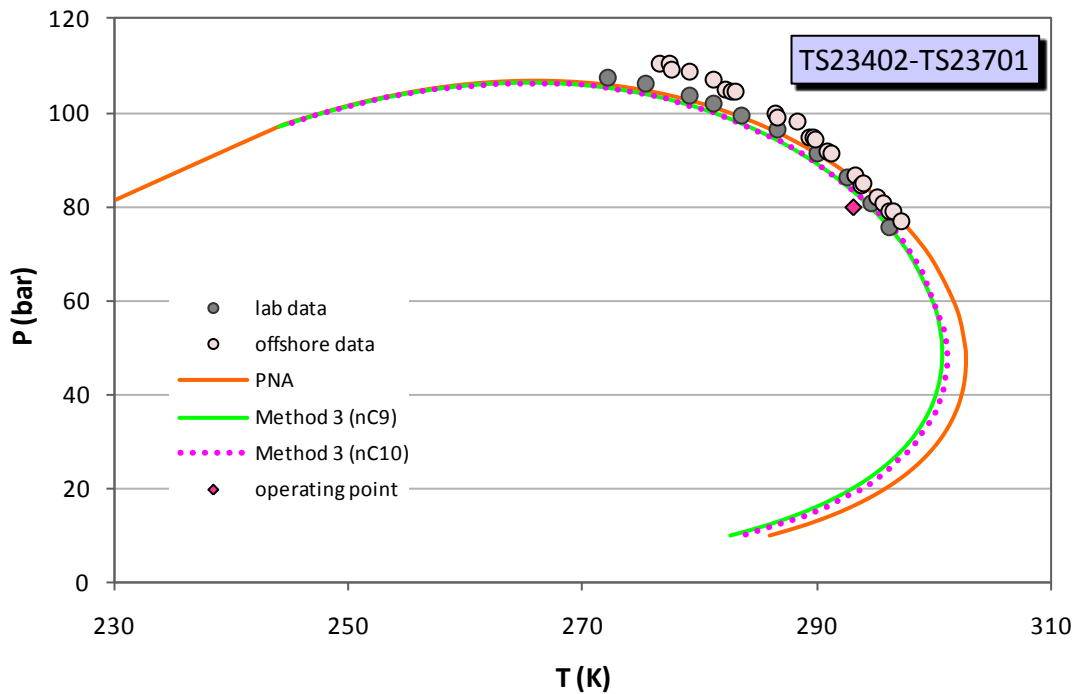
Σχήμα Γ-20: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS56604-TS29114 (Report 24) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C_{10+} κλάσματος



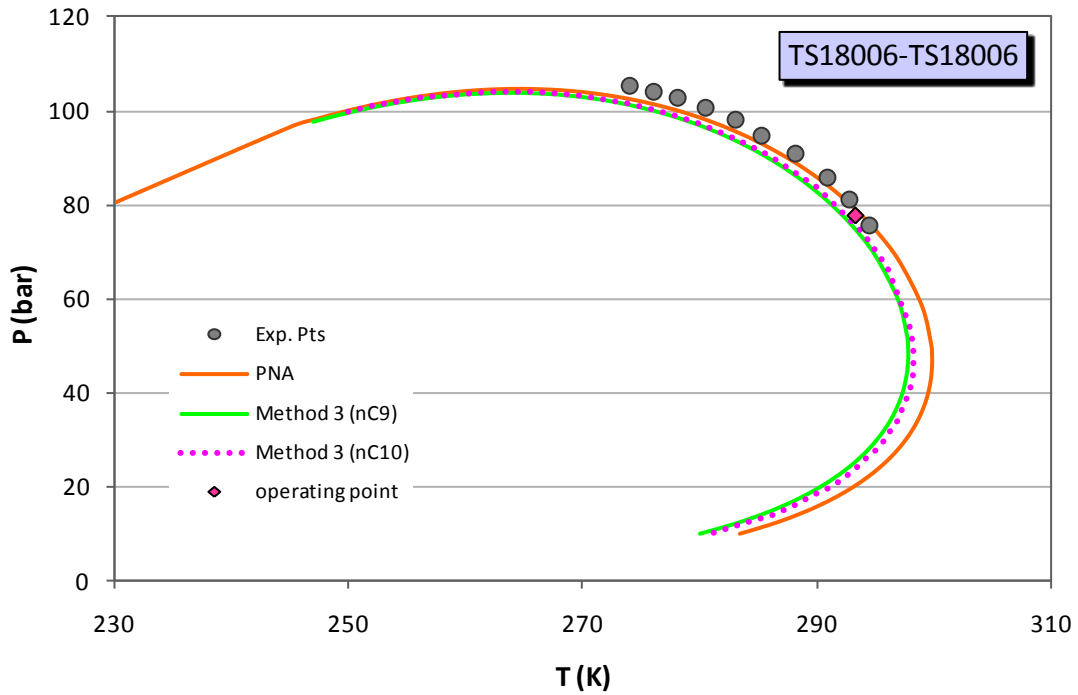
Σχήμα Γ-21: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS43203-TS11208 (Report 25) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C_{10+} κλάσματος



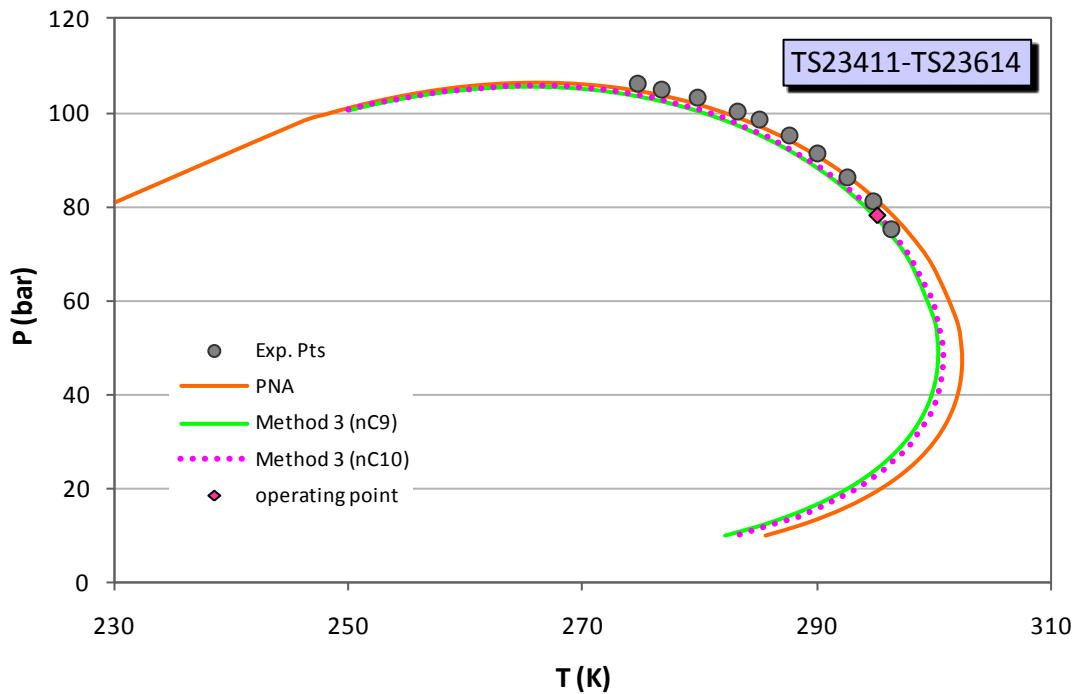
Σχήμα Γ-22: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS38001-TS10903 (Report 28) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



Σχήμα Γ-23: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS23402-TS23701 (Report 28) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος

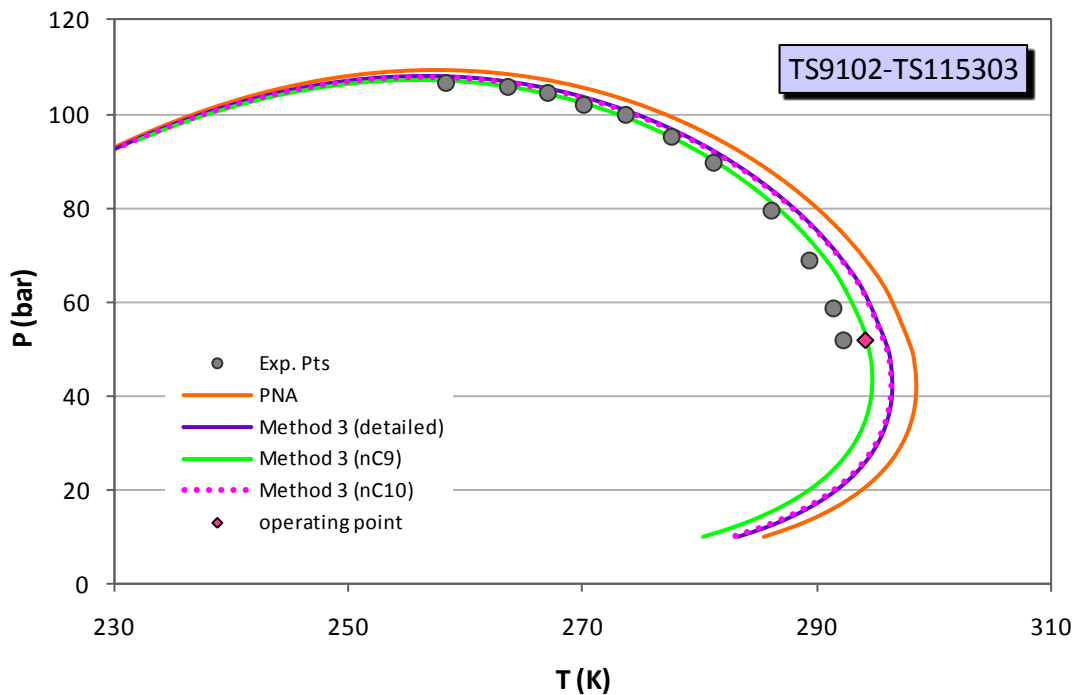


Σχήμα Γ-24: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS18006-TS18006 (Report 28) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος

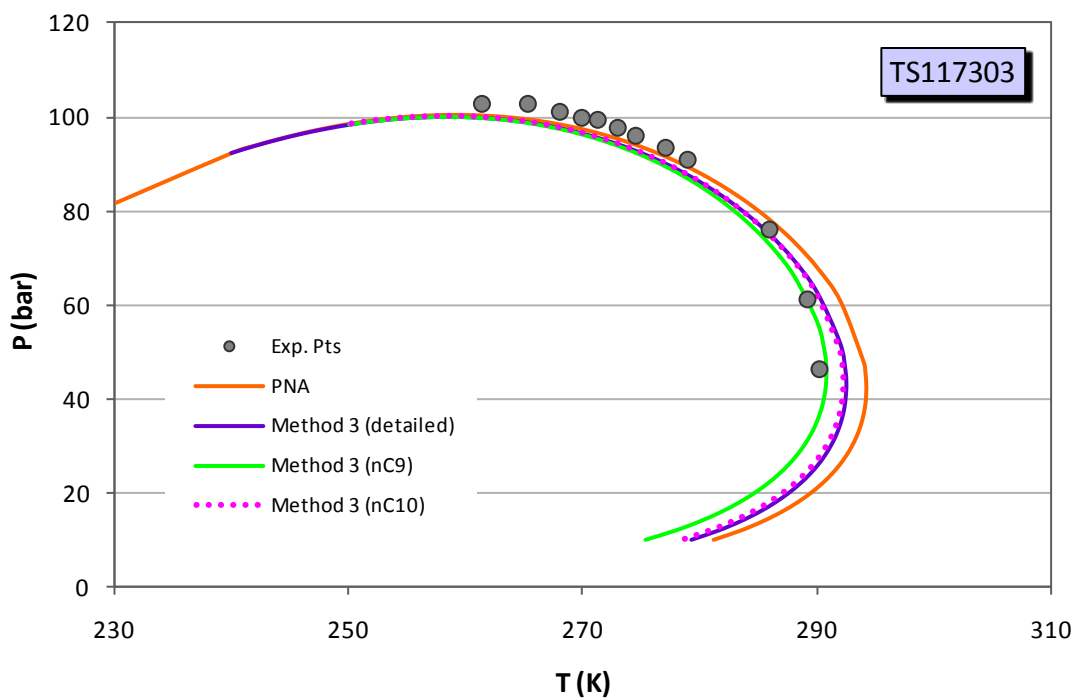


Σχήμα Γ-25: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS23411-TS23614 (Report 28) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος

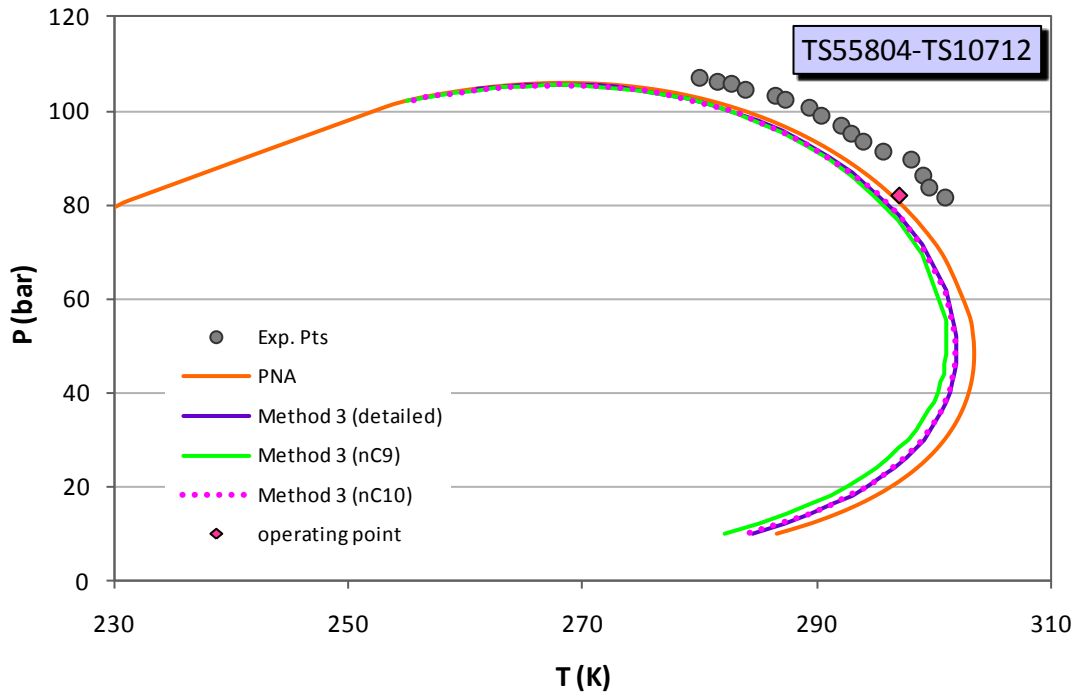
Συστήματα που περιέχουν συστατικά μέχρι το C₁₁ υποκλάσμα



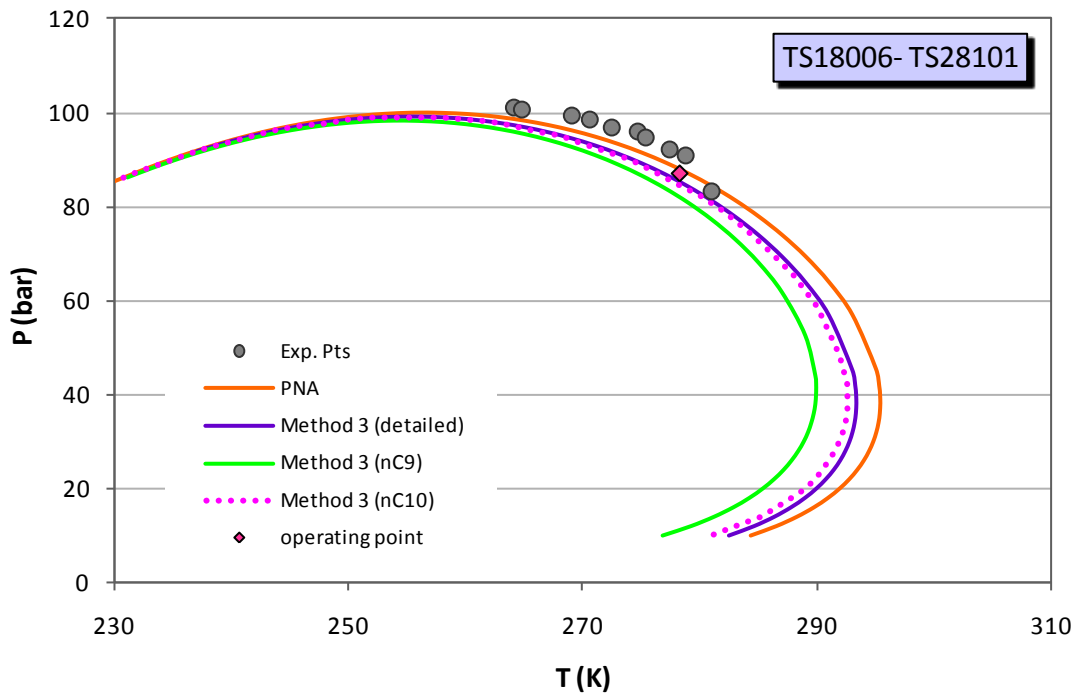
Σχήμα Γ-26: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS9102-TS115303 (Report 1) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



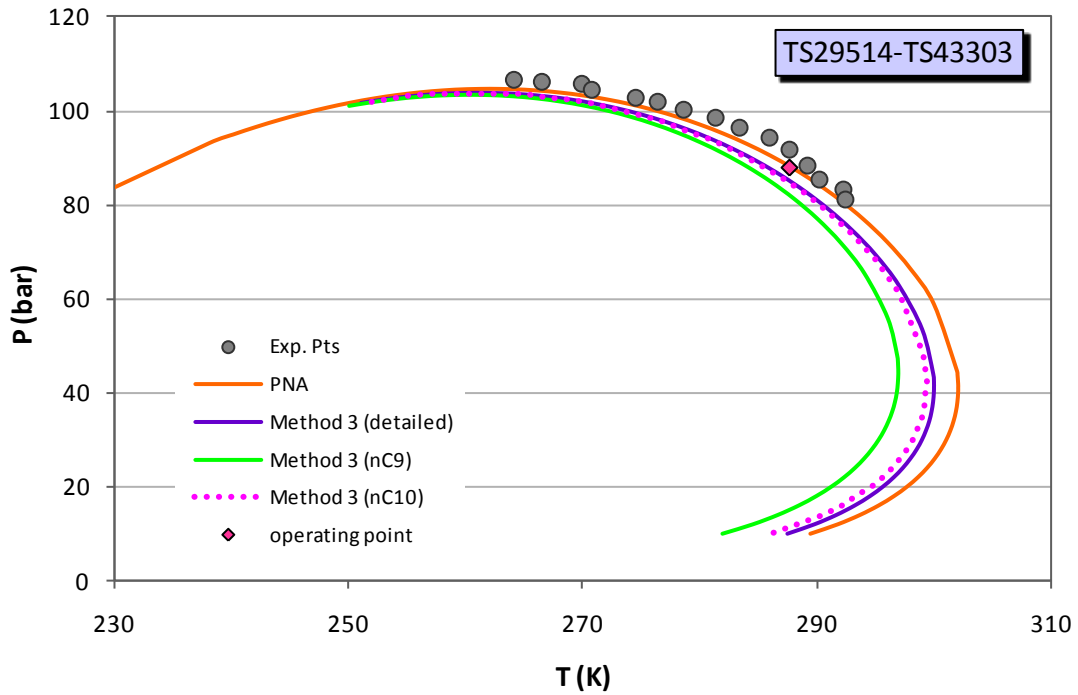
Σχήμα Γ-27: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS117303 (Report 3) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



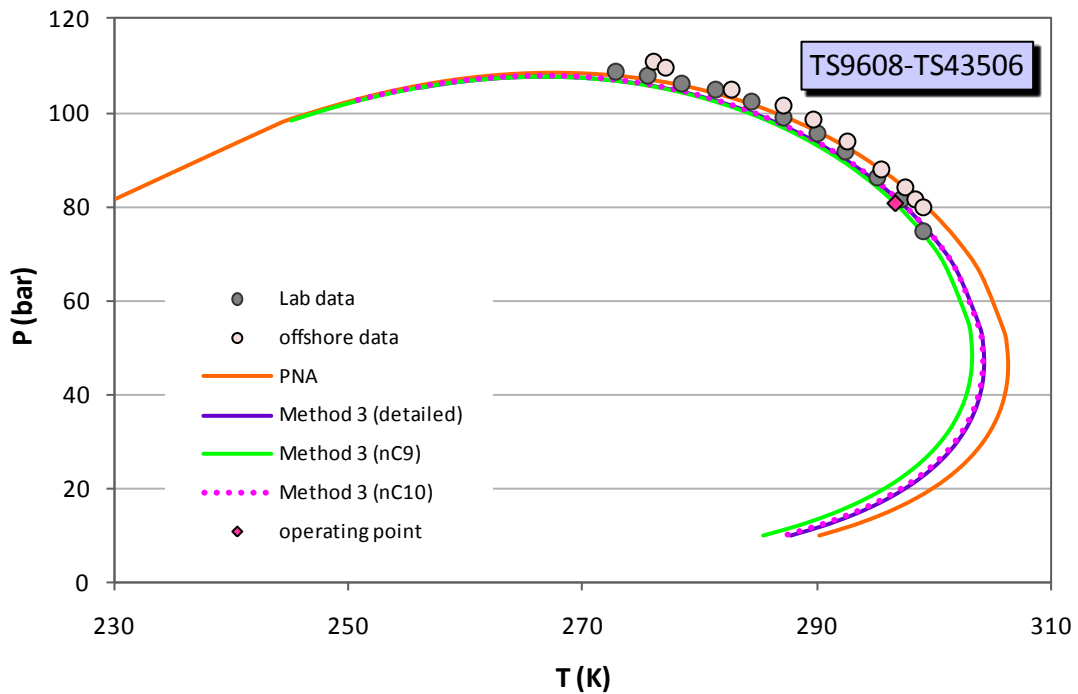
Σχήμα Γ-28: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS55804-TS10712 (Report 15) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C_{10+} κλάσματος



Σχήμα Γ-29: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS18006-TS28101 (Report 15) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C_{10+} κλάσματος

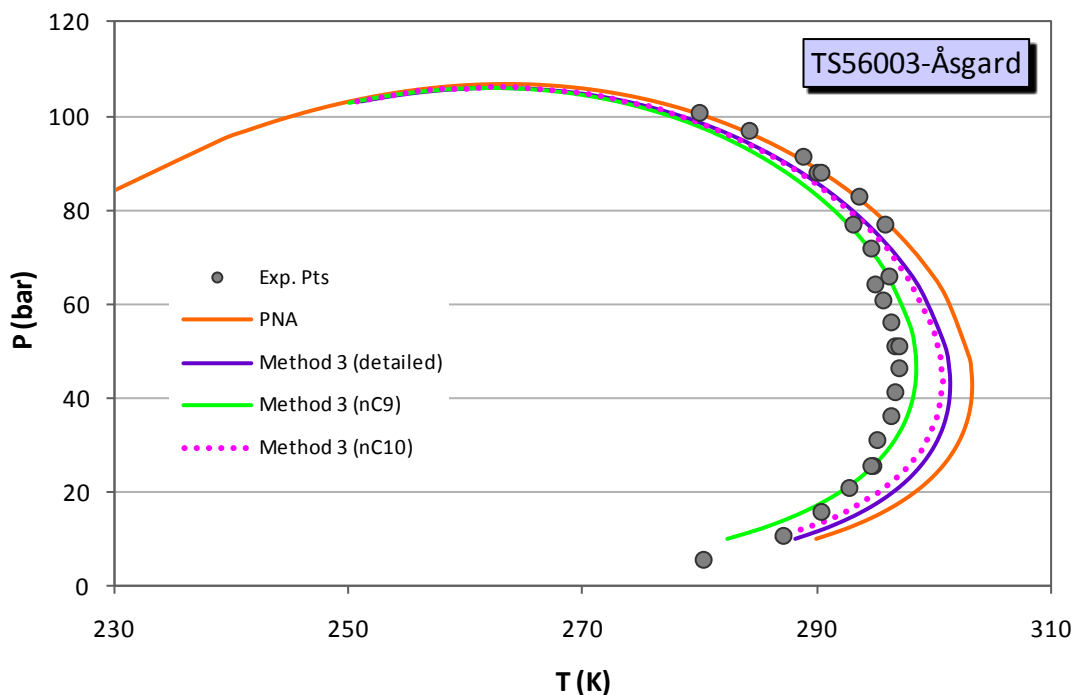


Σχήμα Γ-30: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS29514-TS43303 (Report 15) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος

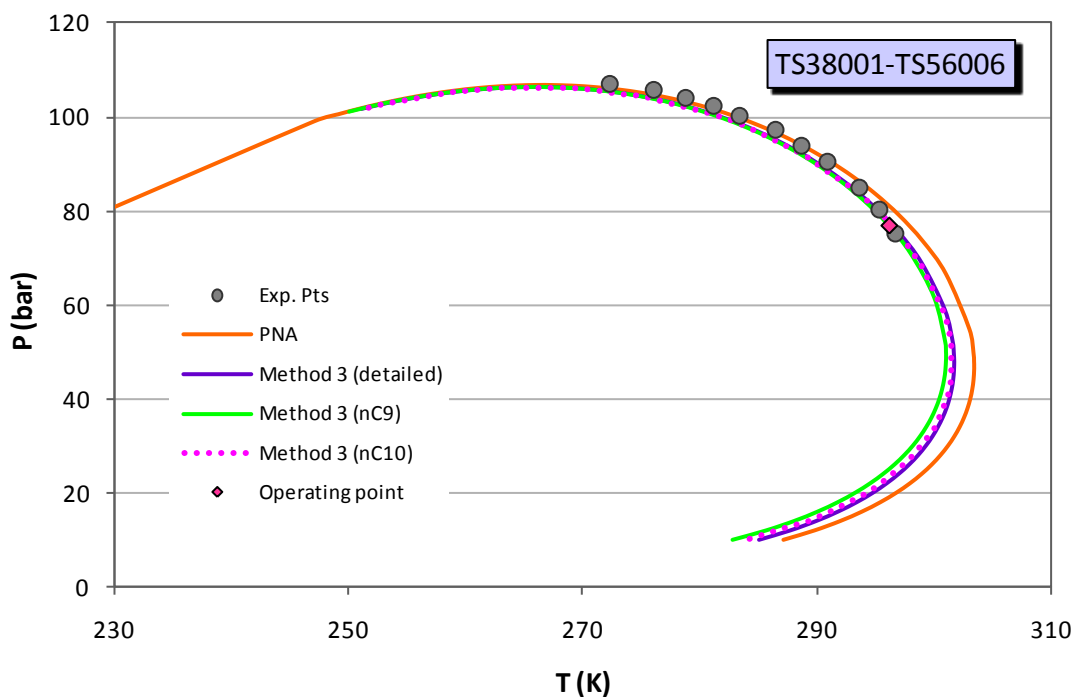


Σχήμα Γ-31: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS9608-TS43506 (Report 28) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος

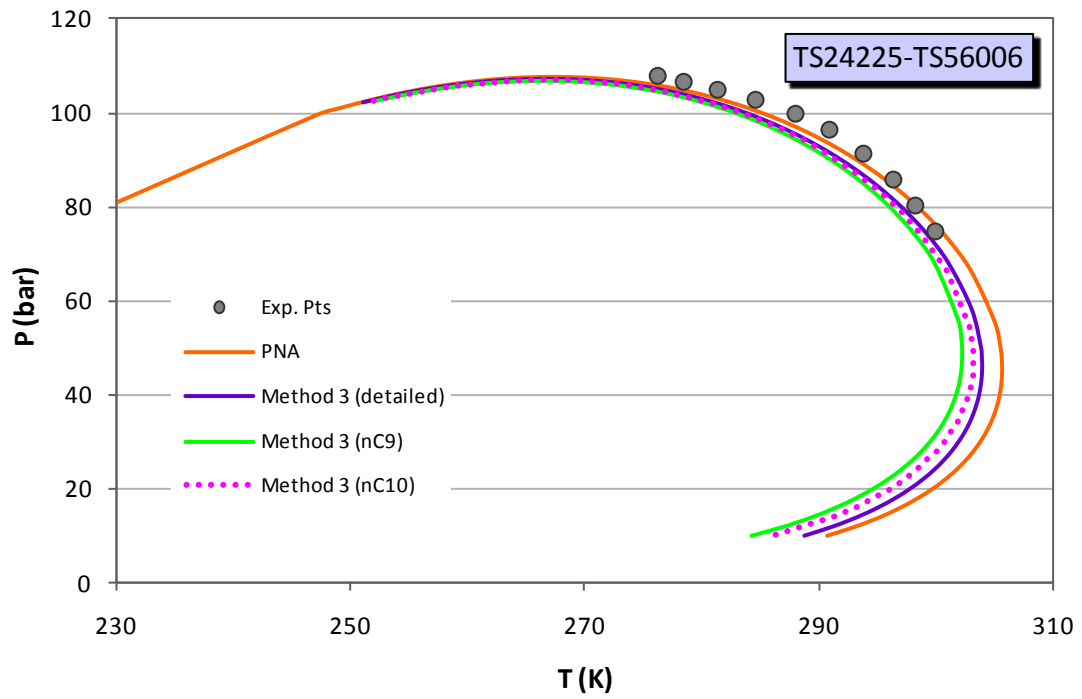
Συστήματα που περιέχουν μέχρι και C₁₃ υποκλάσμα



Σχήμα Γ-32: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS56003-Åsgard (Report 20) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



Σχήμα Γ-33: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS38001-TS56006 (Report 28) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος



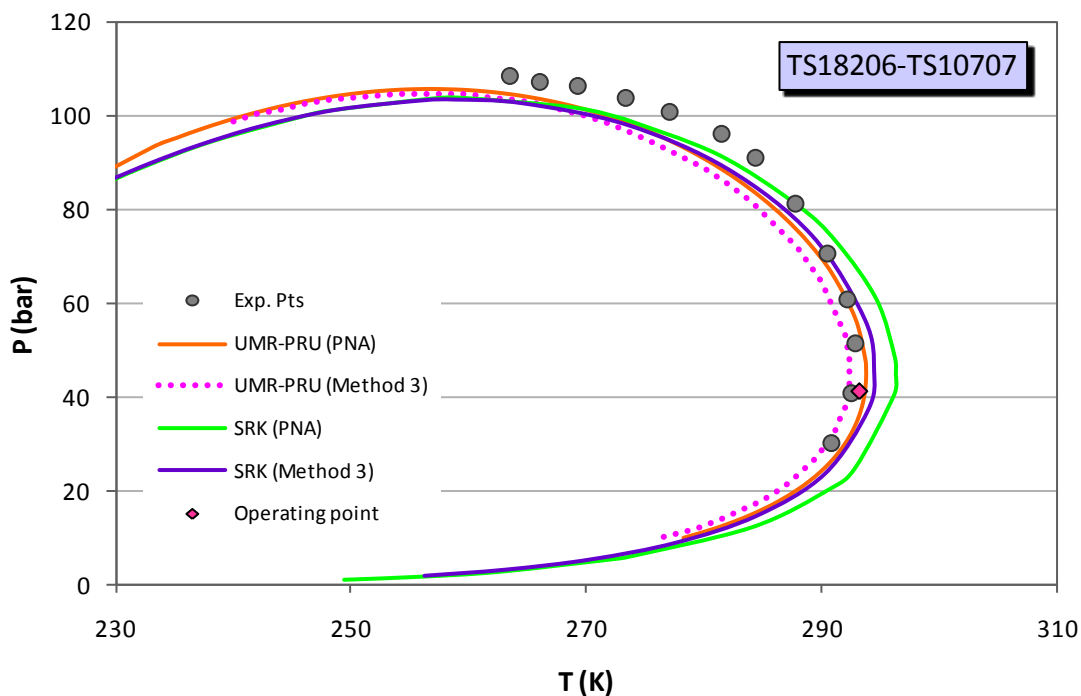
Σχήμα Γ-34: Αποτελέσματα πρόρρησης των σημείων δρόσου του συστήματος TS24225-TS56006 (Report 28) με το μοντέλο UMR-PRU για τις διάφορες μεθοδολογίες πρόρρησης, με ιδιαίτερη έμφαση στο χαρακτηρισμό του C₁₀₊ κλάσματος

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ

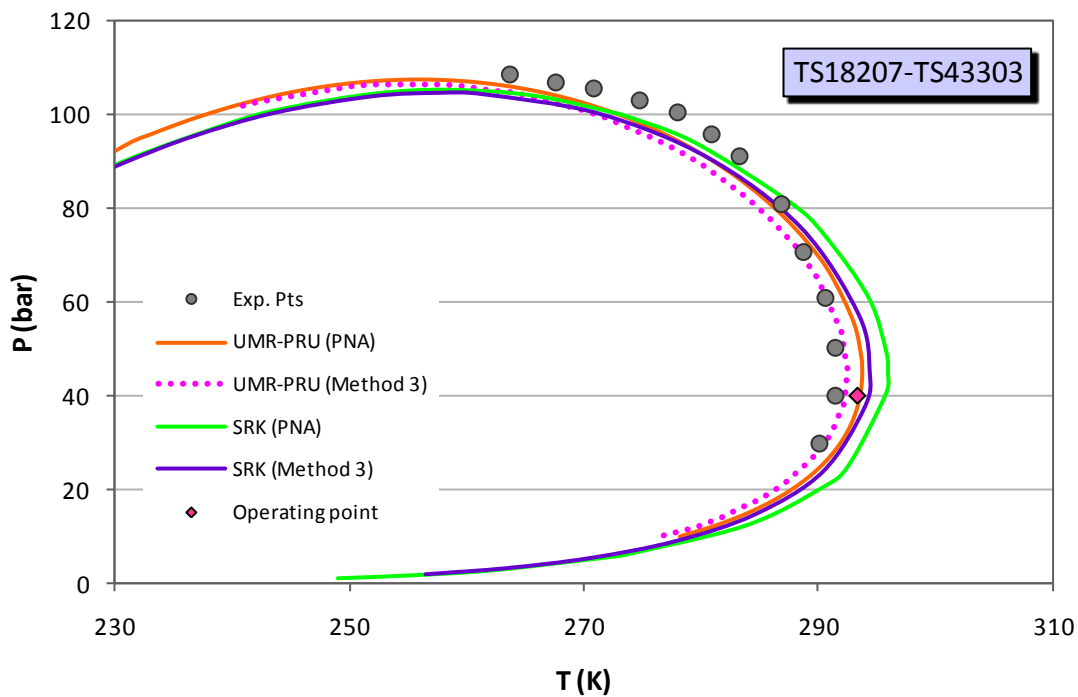
Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού - υγρού σε πραγματικά συστήματα με τη μέθοδο 3 - nC10 σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK ($k_{ij}'s=0$)

Στο **παράρτημα Δ** απεικονίζονται τα αποτελέσματα της πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού με τη **μέθοδο 3 (nC10)** σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση **SRK** με μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα της μεθόδου PNA-Statoil σε συνδυασμό με το ίδιο θερμοδυναμικό μοντέλο. Επιπλέον, στα ίδια γραφήματα παρατίθενται οι καμπύλες κορεσμού όπως προέκυψαν για τις παραπάνω μεθοδολογίες χαρακτηρισμού σε συνδυασμό με το μοντέλο UMR-PRU.

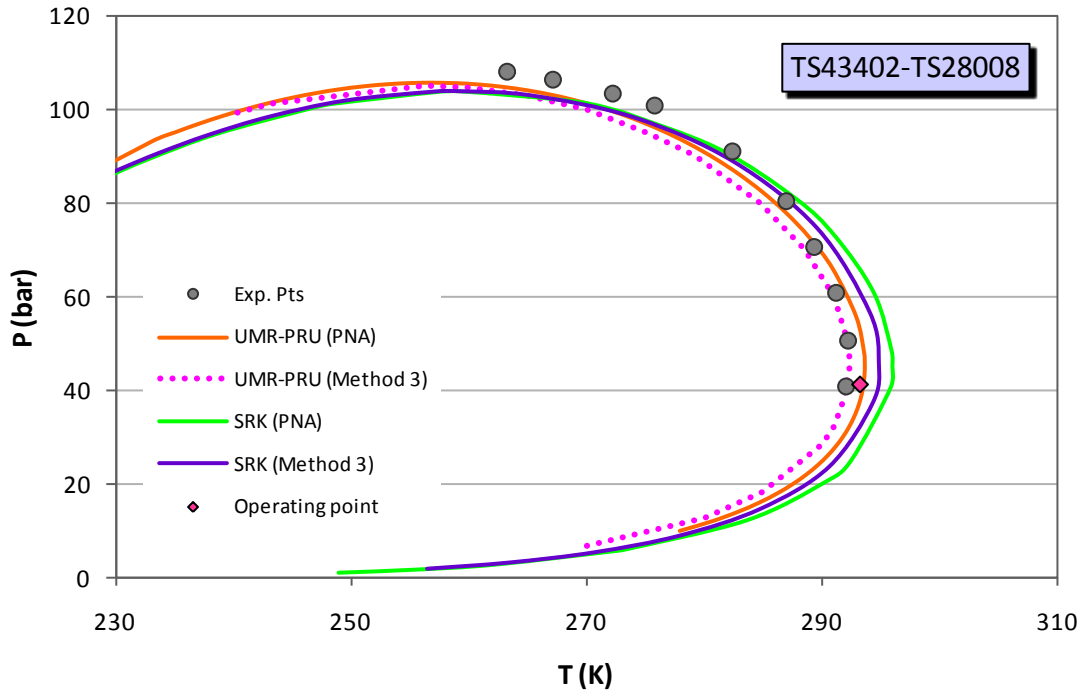
Συστήματα που δεν περιέχουν C₁₀₊ κλάσμα



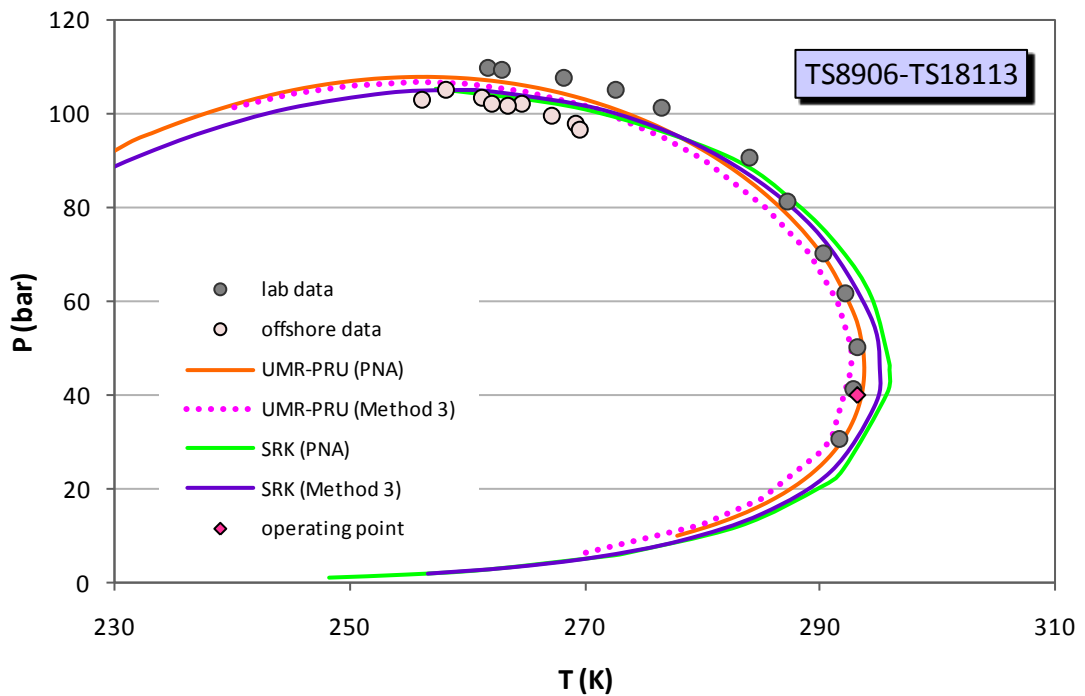
Σχήμα Δ-1: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18206-TS10707 (Report 6) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC₁₀



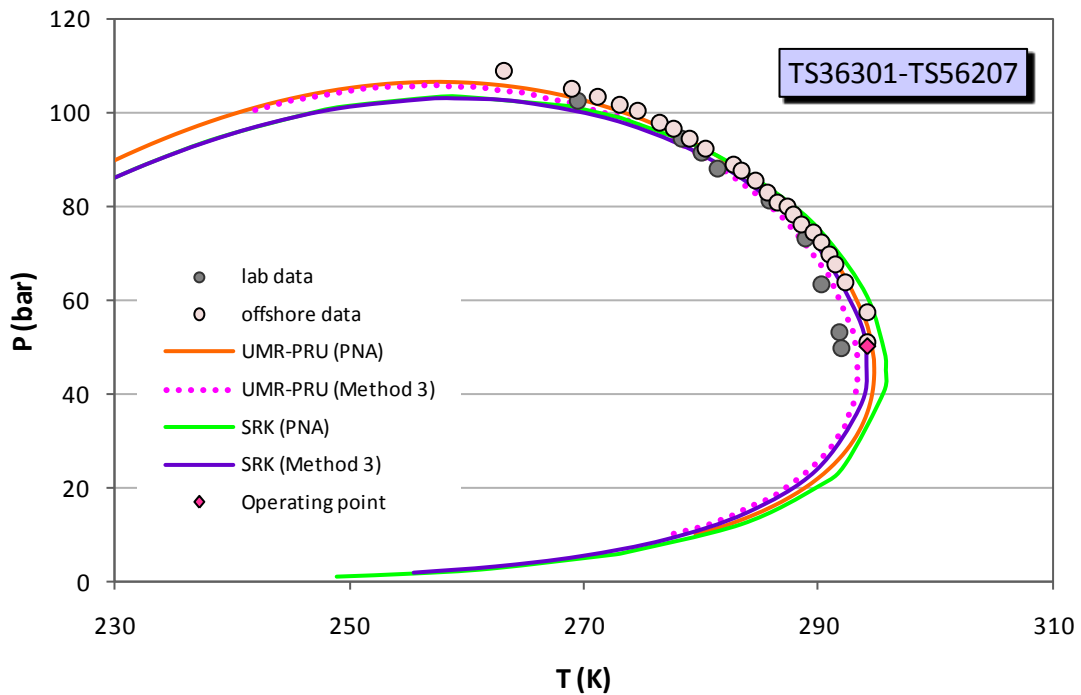
Σχήμα Δ-2: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18207-TS43303 (Report 6) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC₁₀



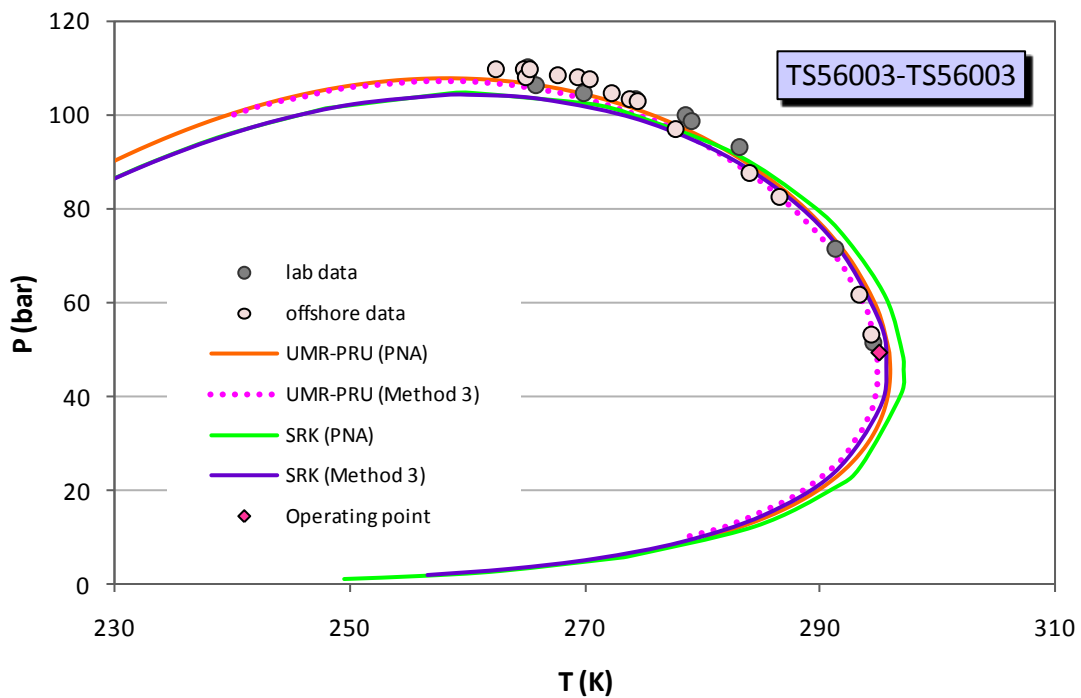
Σχήμα Δ-3: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS43402-TS28008 (Report 6) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



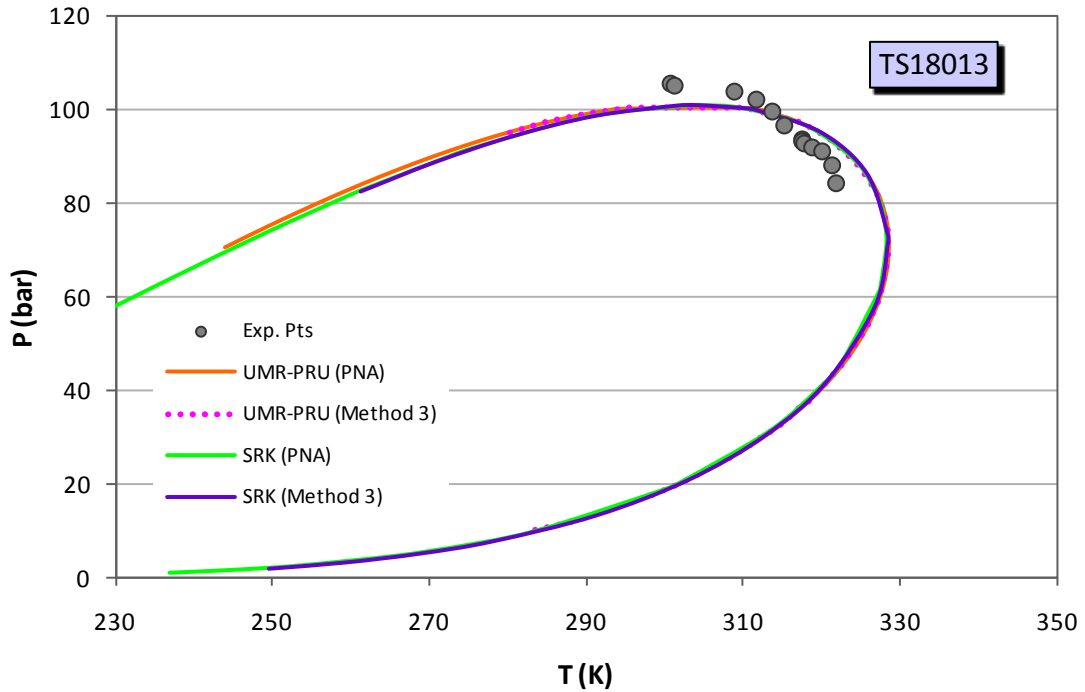
Σχήμα Δ-4: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS8906-TS18113 (Report 11) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



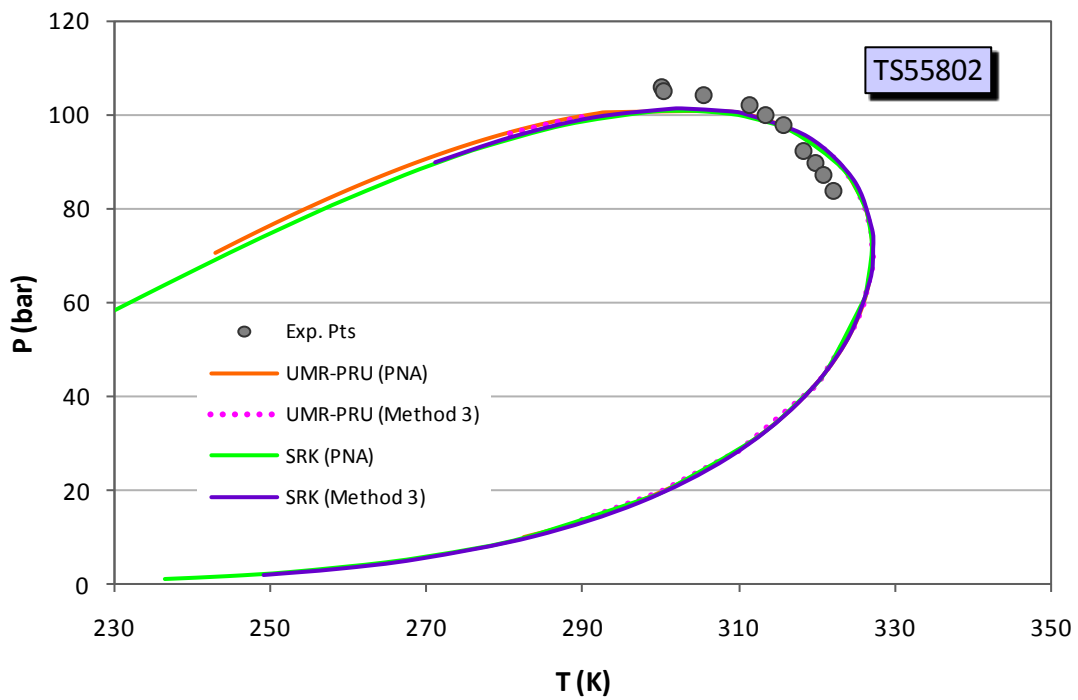
Σχήμα Δ-5: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS36301-TS56207 (Report 14) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



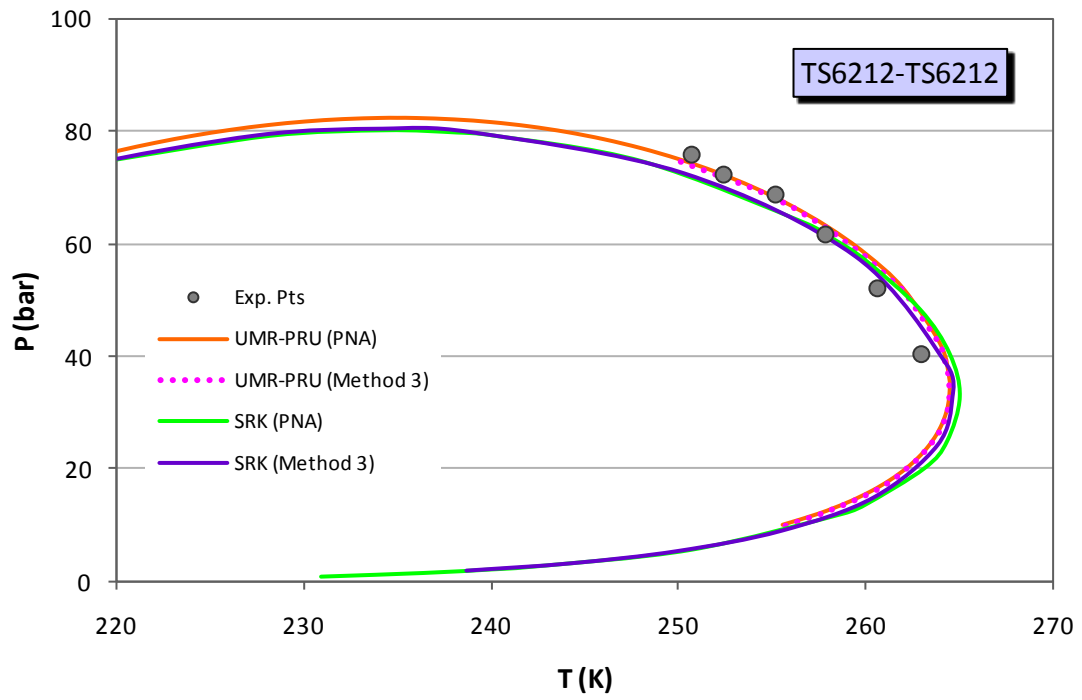
Σχήμα Δ-6: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS56003-TS56003 (Report 14) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



Σχήμα Δ-7: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18013 (Report 18) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

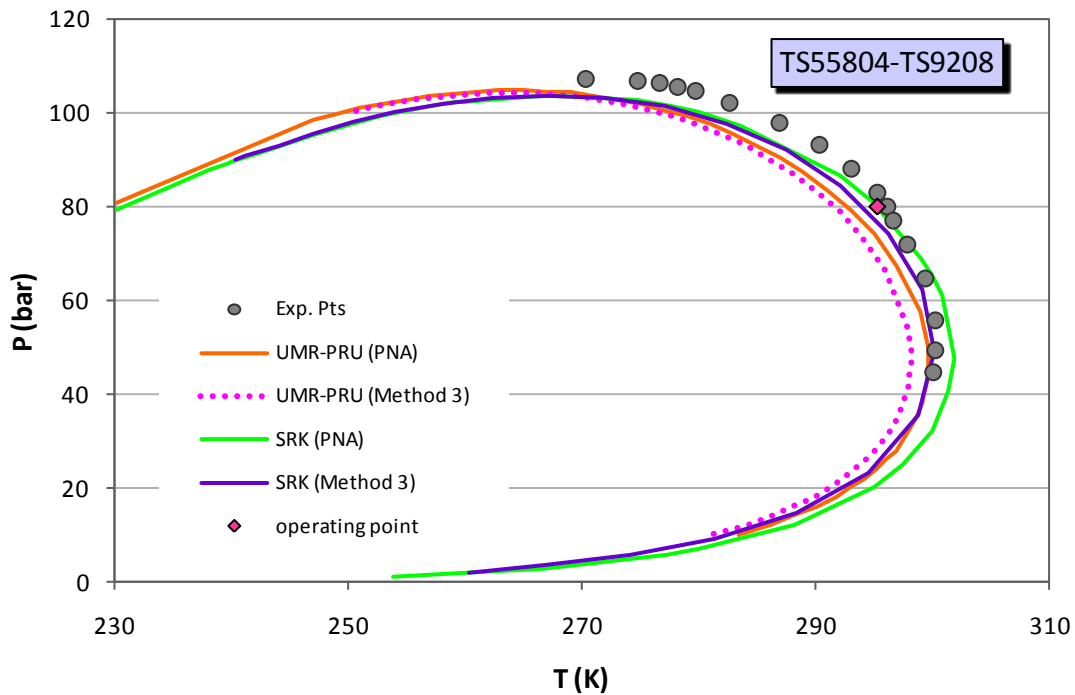


Σχήμα Δ-8: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55802 (Report 18) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

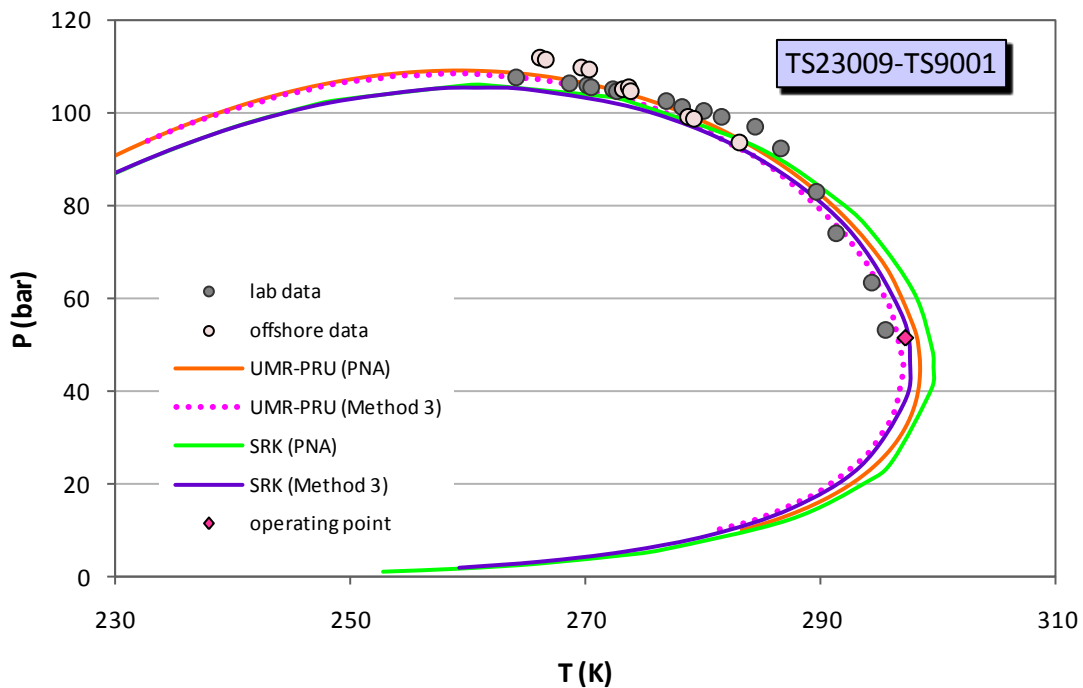


Σχήμα Δ-9: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS6212-TS6212 (Report 30 για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10)

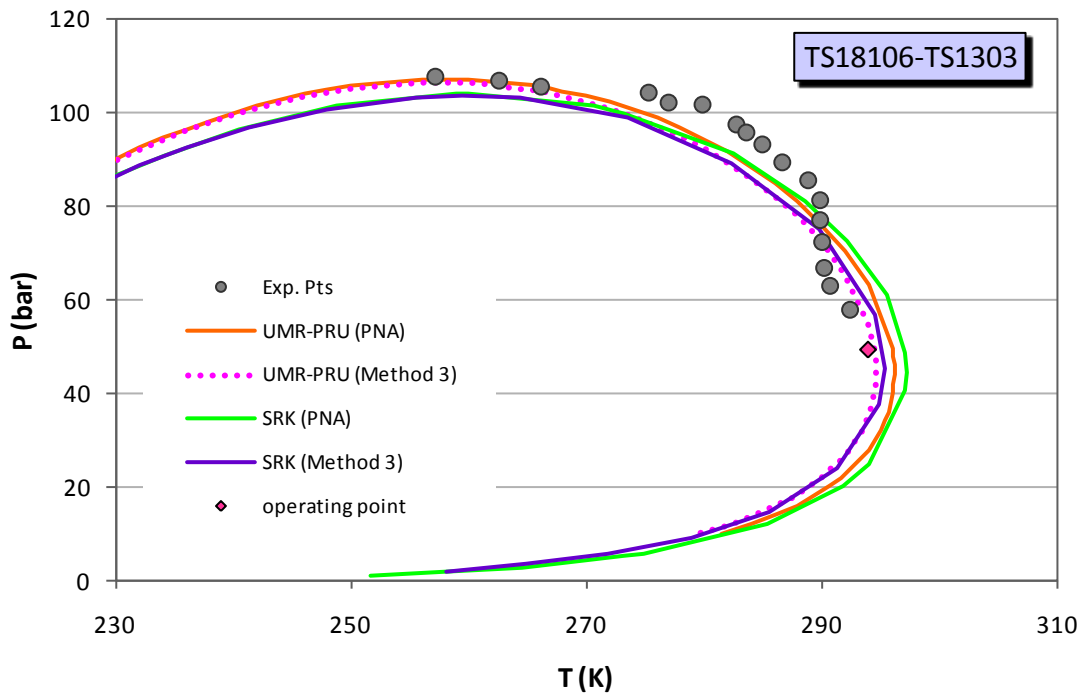
Συστήματα που περιέχουν συστατικά μέχρι το C₁₀ υποκλάσμα



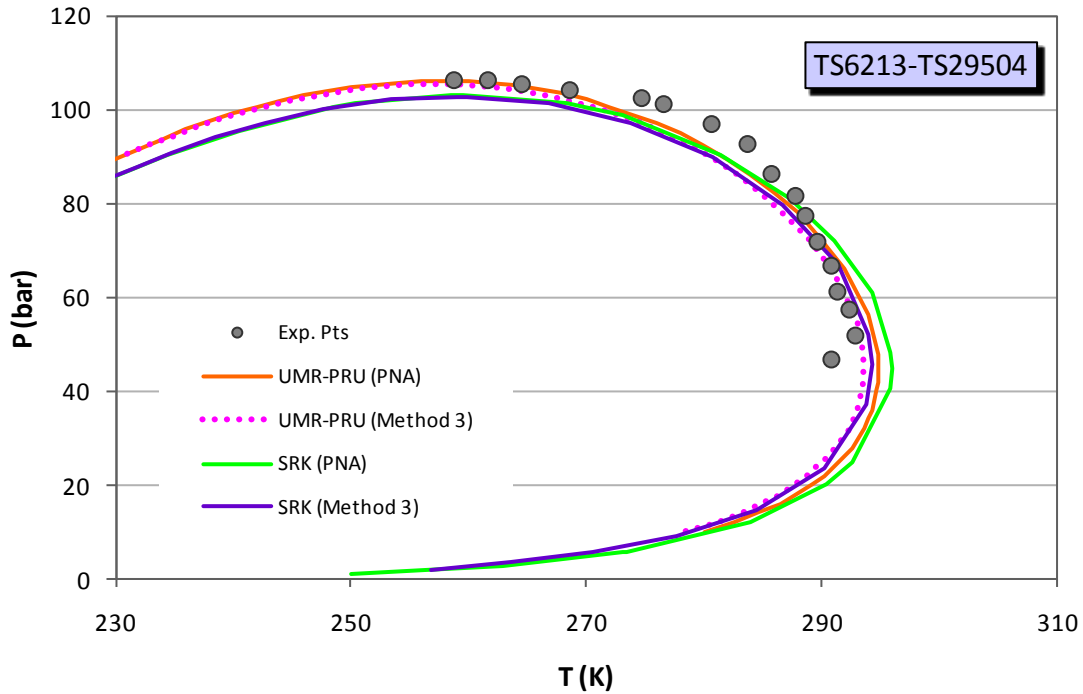
Σχήμα Δ-10: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55804-TS9208 (Report 8) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC₁₀



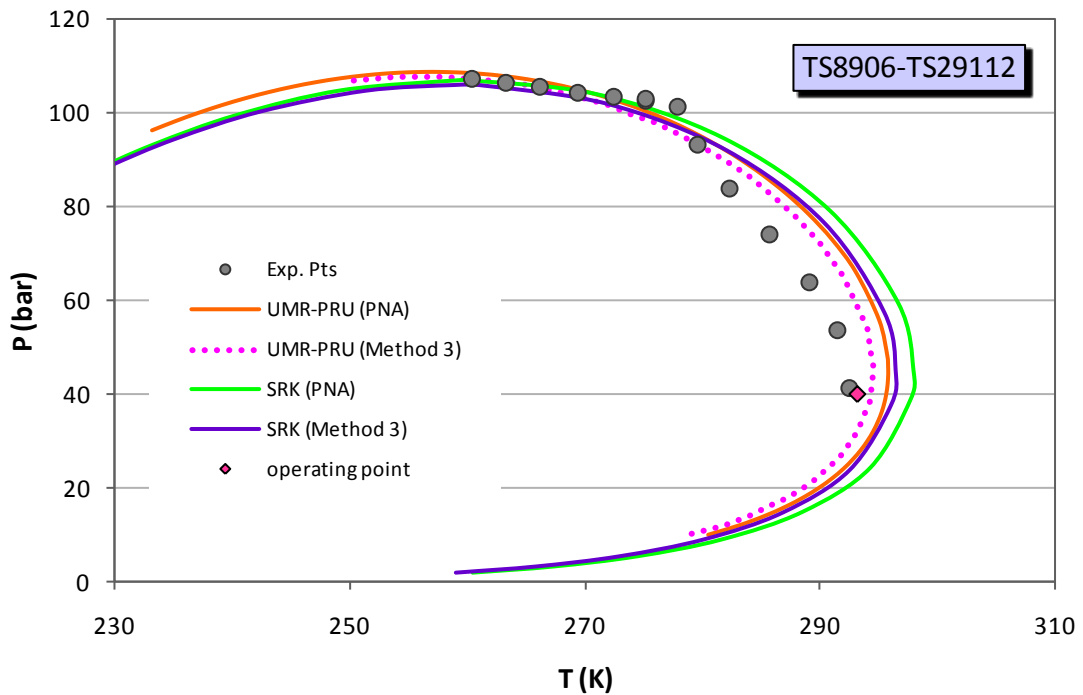
Σχήμα Δ-11: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS23009-TS9001 (Report 14) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC₁₀



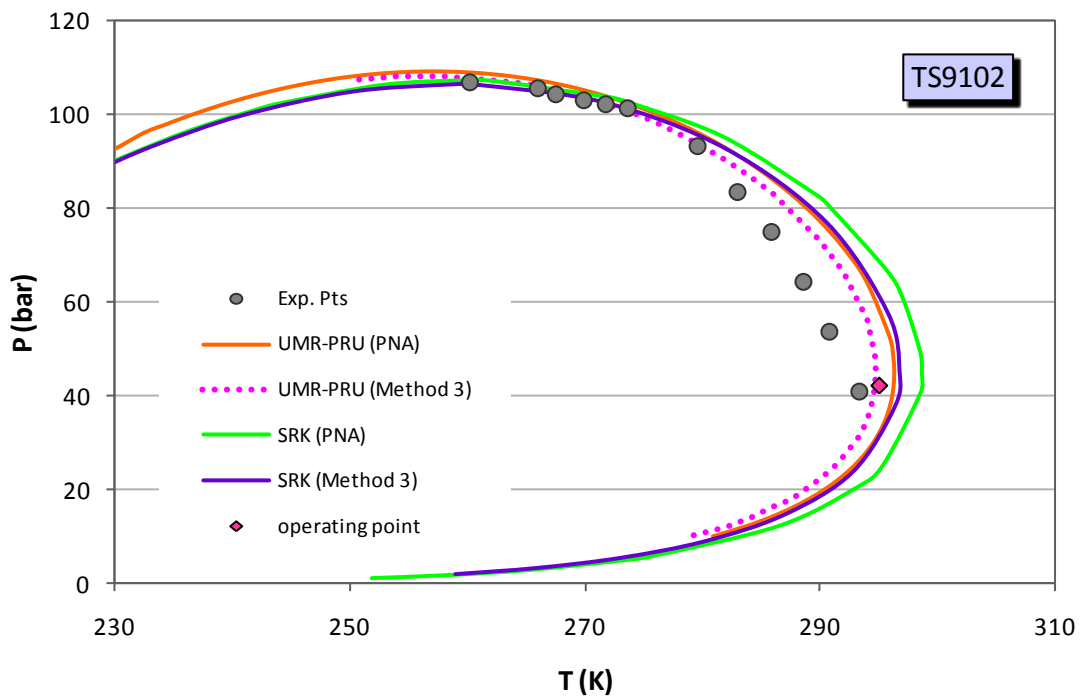
Σχήμα Δ-12: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18106-TS1303 (Report 14) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



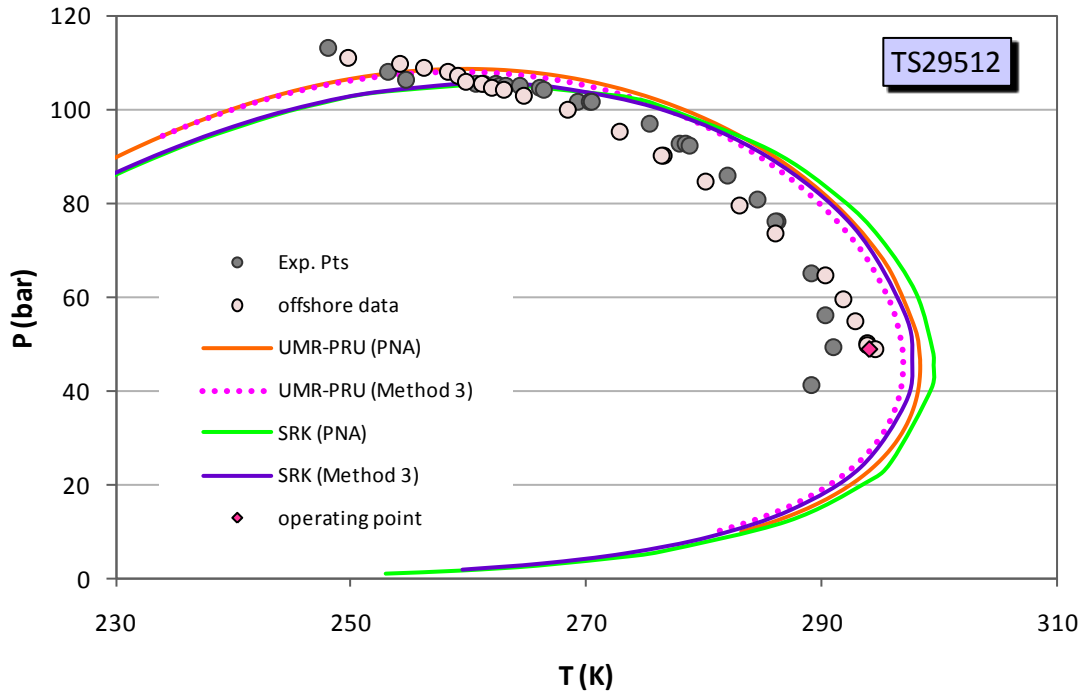
Σχήμα Δ-13: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS6213-TS29504 (Report 14) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



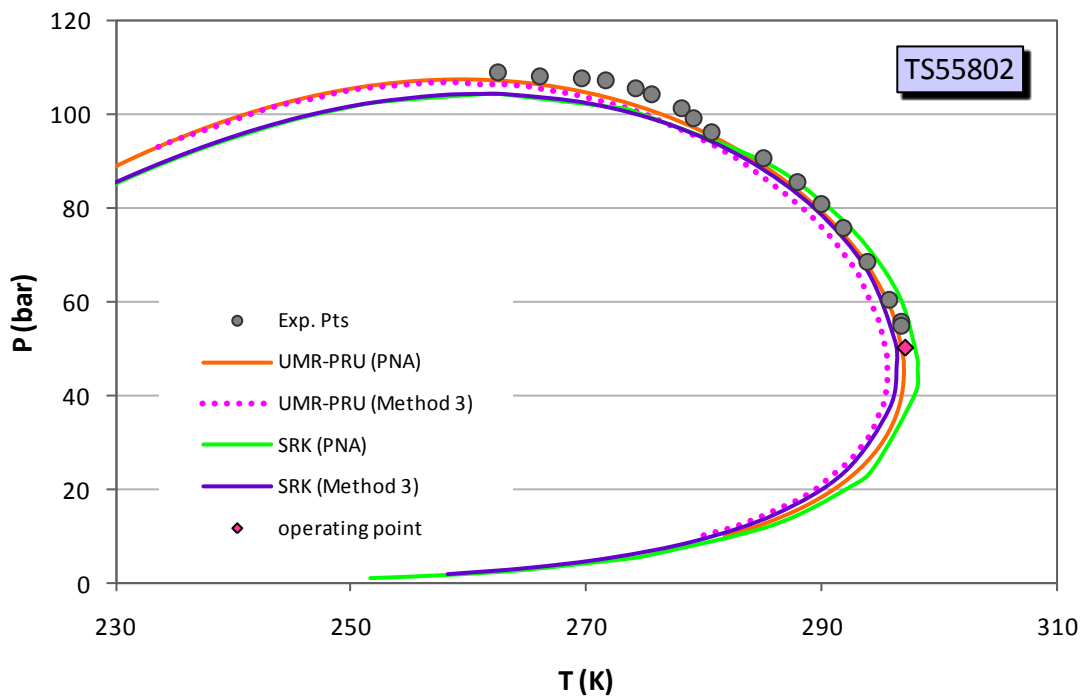
Σχήμα Δ-14: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS8906-TS29112 (Report 16) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



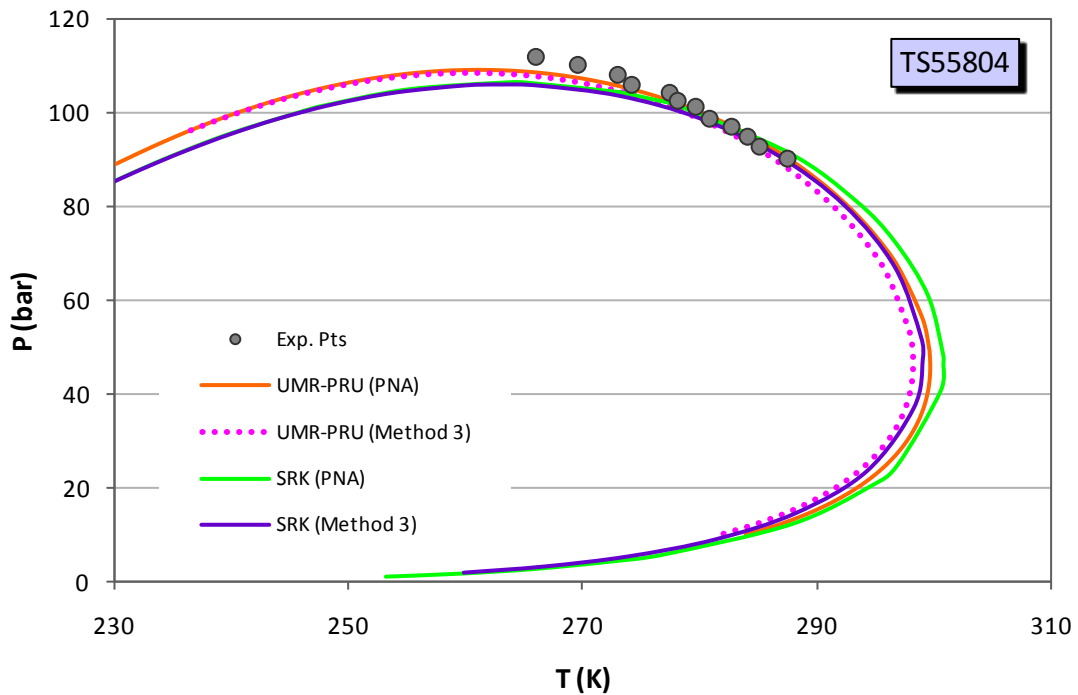
Σχήμα Δ-15: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS9102 (Report 16) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



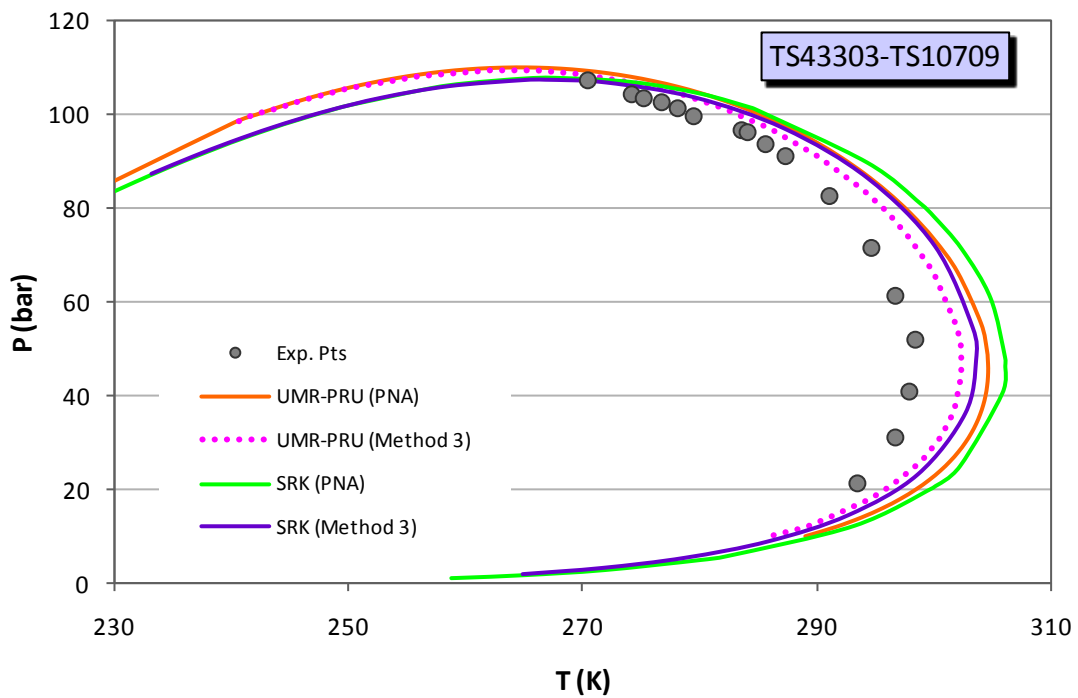
Σχήμα Δ-16: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS29512 (Report 19) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



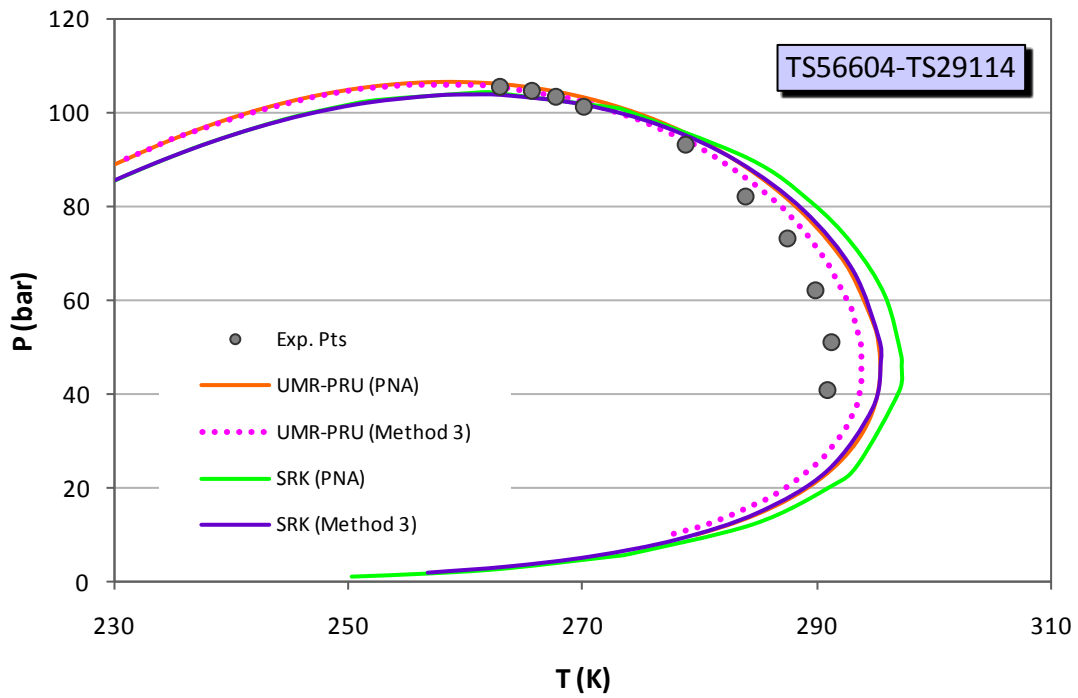
Σχήμα Δ-17: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55802 (Report 22) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



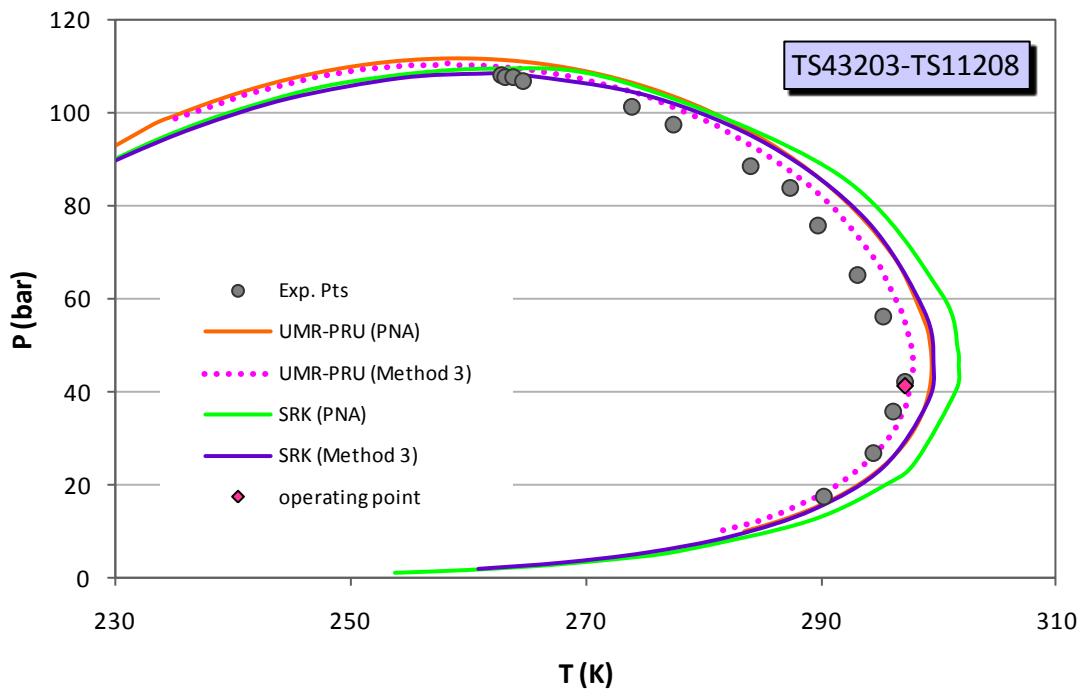
Σχήμα Δ-18: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55804 (Report 22) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



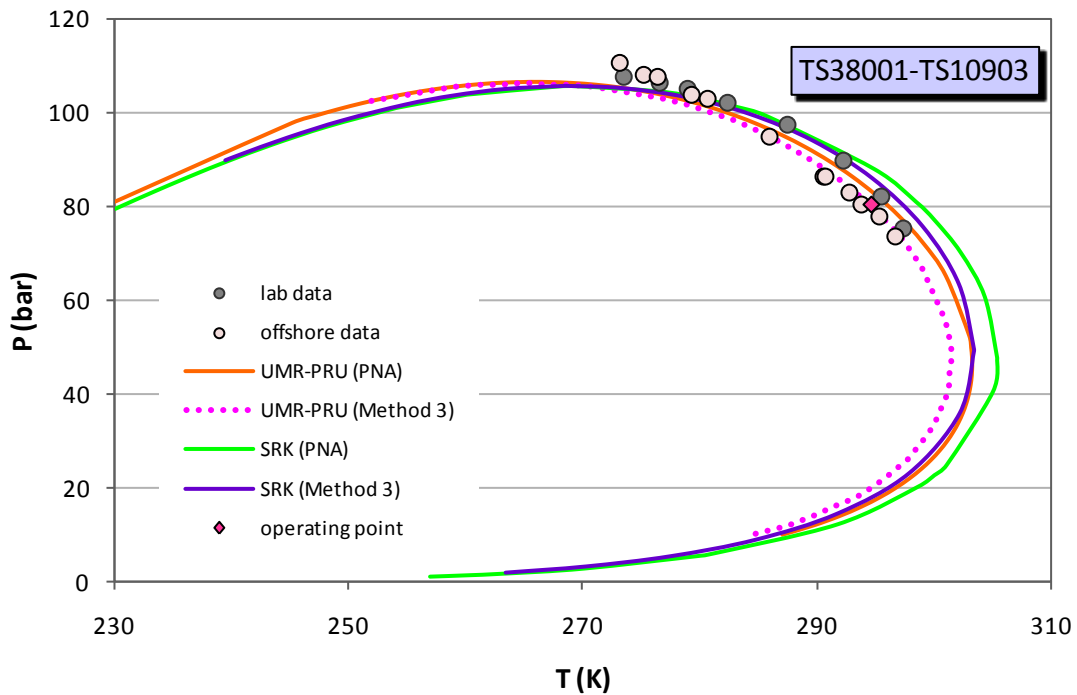
Σχήμα Δ-19: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS43303-TS10709 (Report 24) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



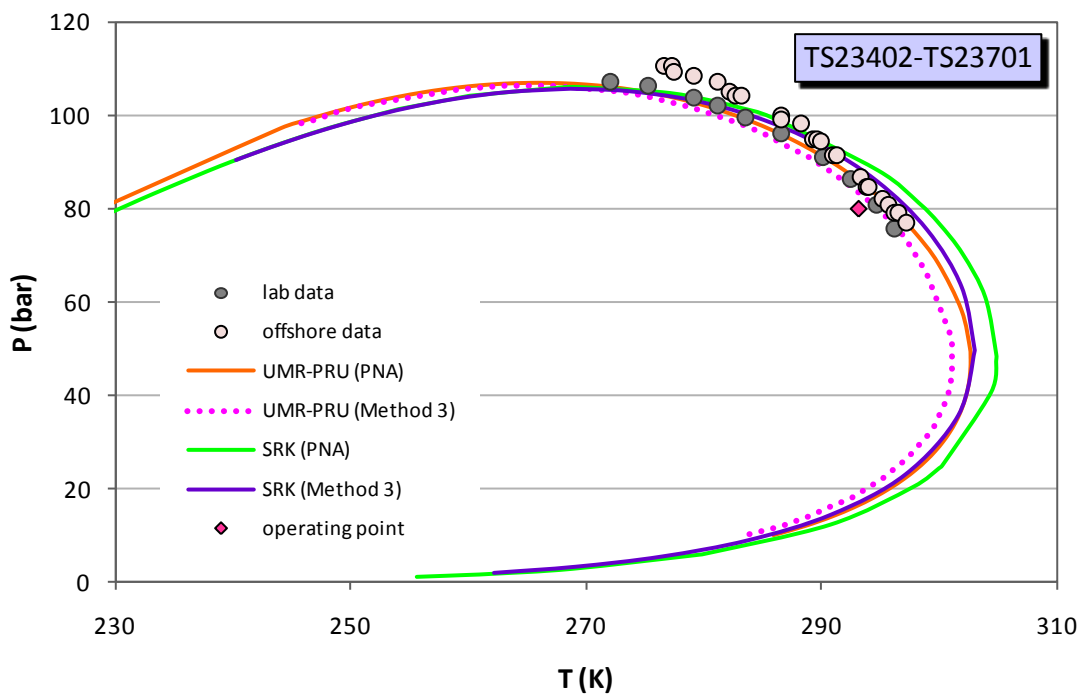
Σχήμα Δ-20: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS56604-TS29114 (Report 24) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



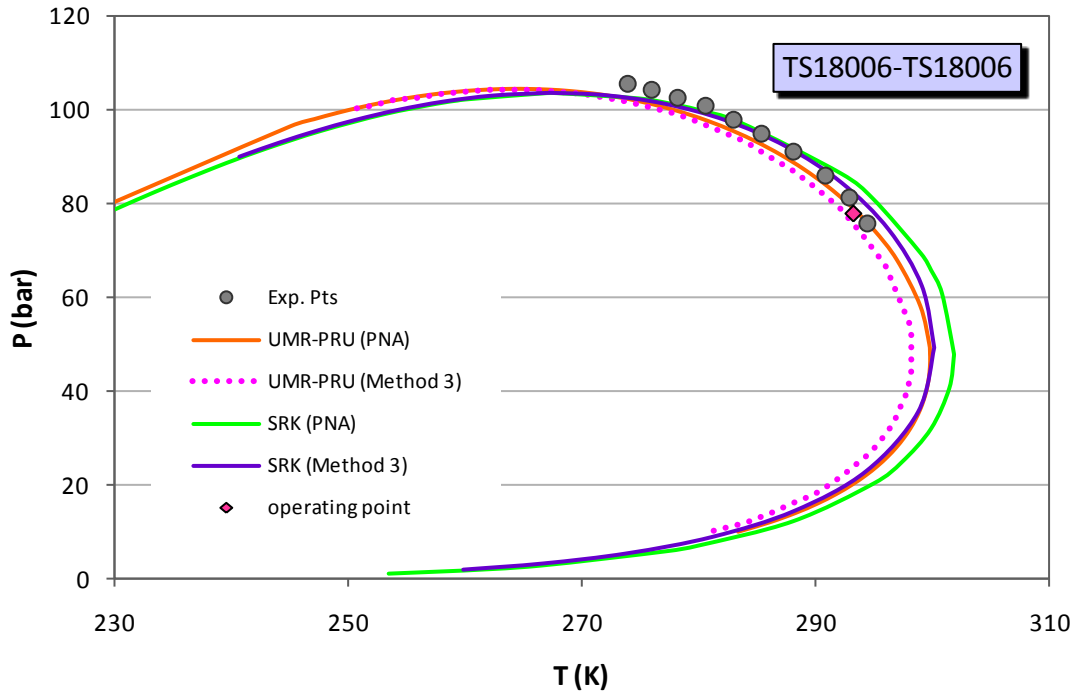
Σχήμα Δ-21: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS43203-TS11208 (Report 25) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



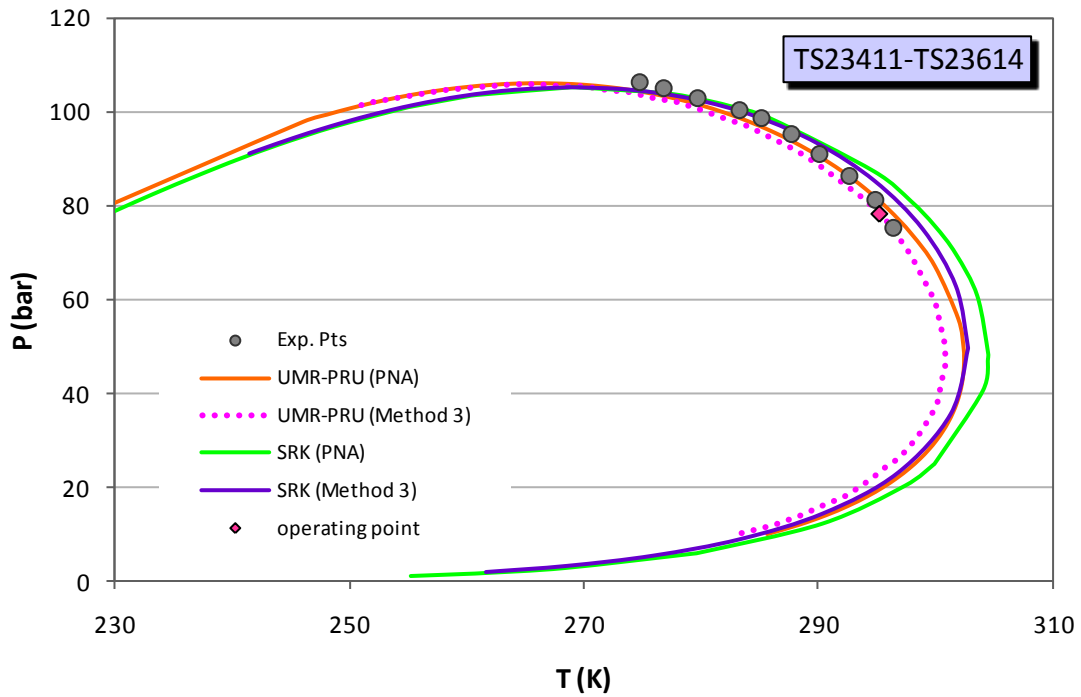
Σχήμα Δ-22: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS38001-TS10903 (Report 28) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



Σχήμα Δ-23: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS23402-TS23701 (Report 28) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

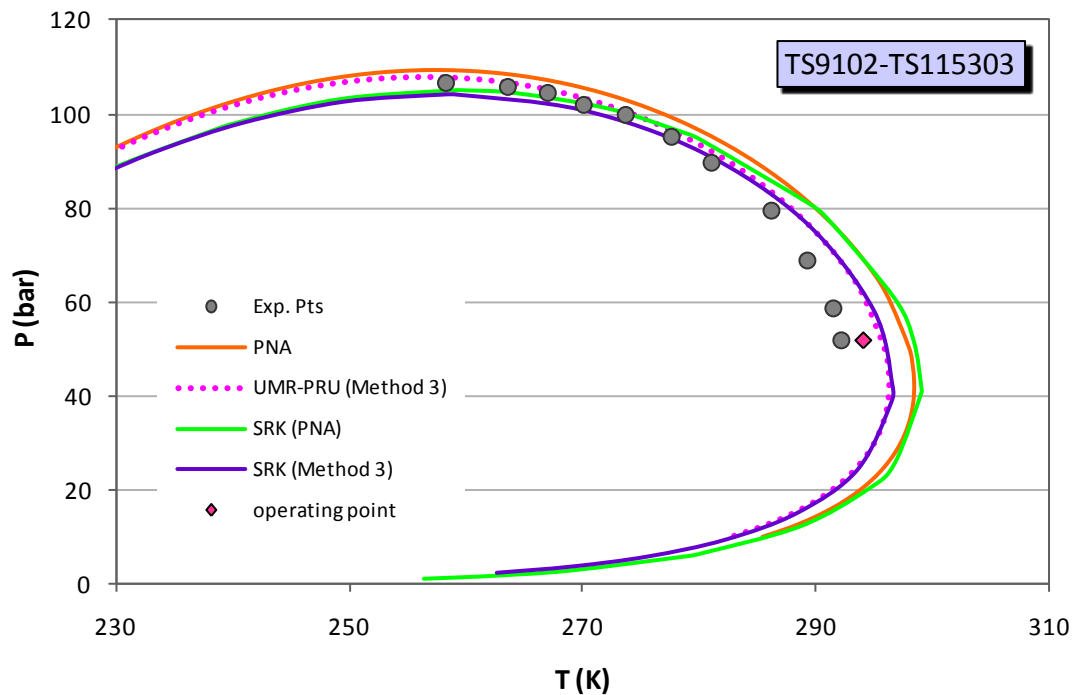


Σχήμα Δ-24: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18006-TS18006 (Report 28) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

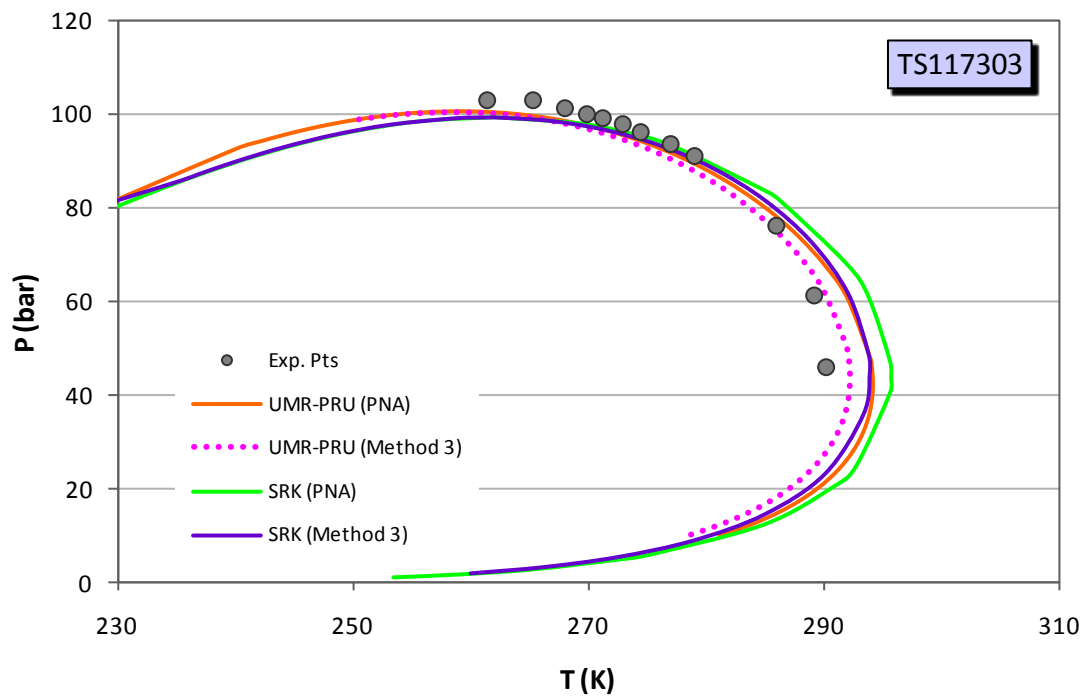


Σχήμα Δ-25: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS23401-TS23614 (Report 28) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

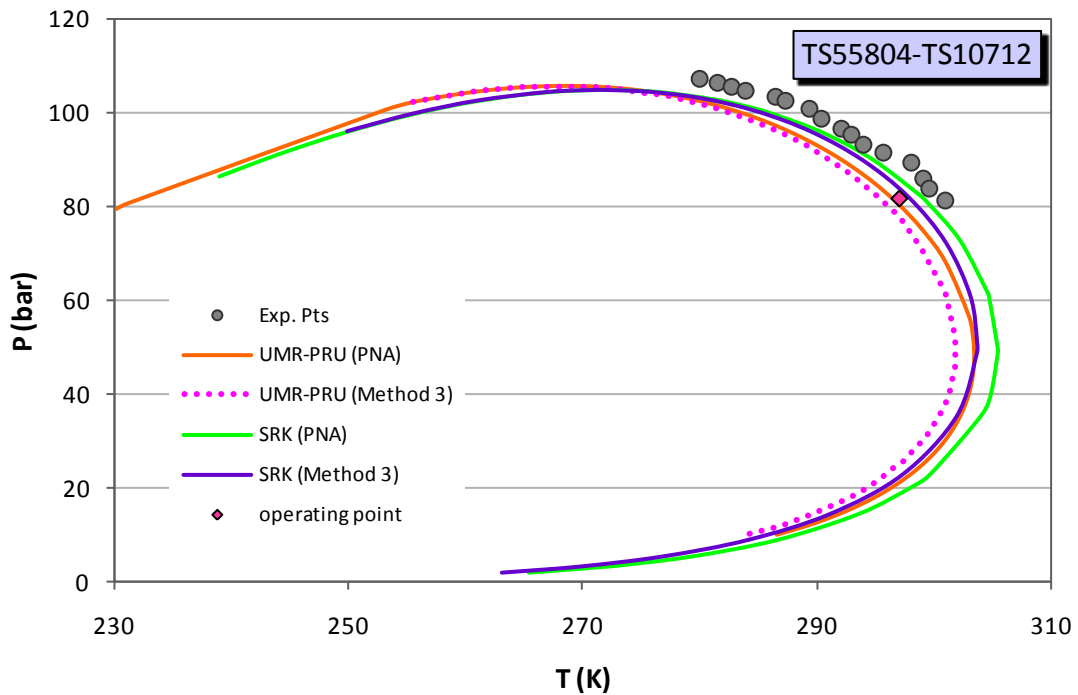
Συστήματα που περιέχουν συστατικά μέχρι και το C₁₁ υποκλάσμα



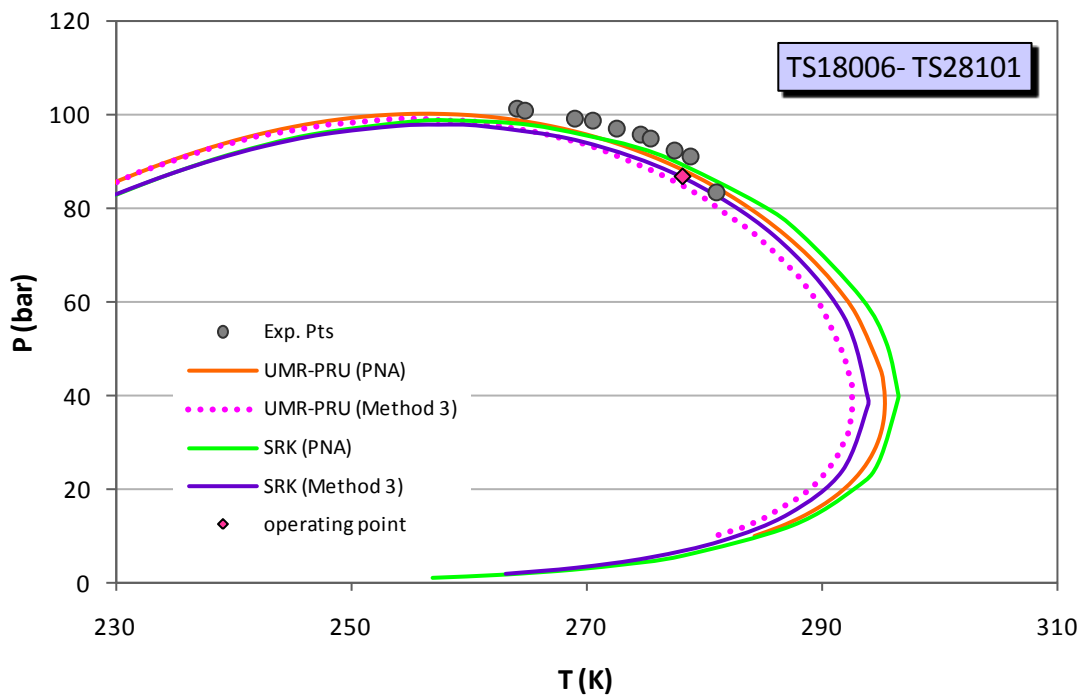
Σχήμα Δ-26: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS9102-TS115303 (Report 1) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC₁₀



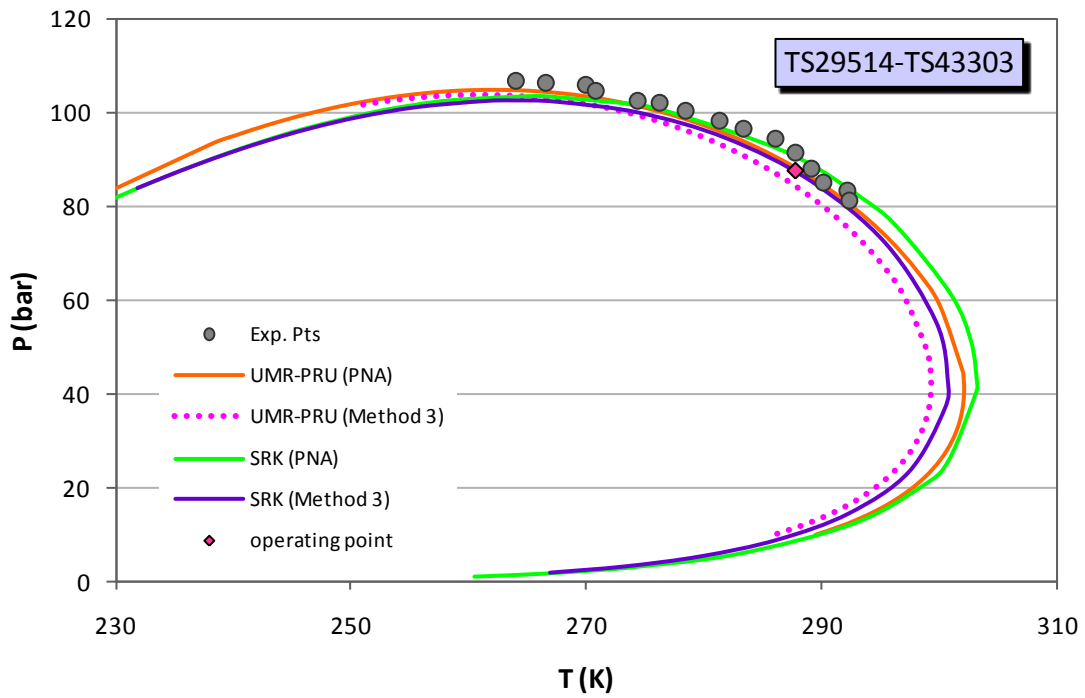
Σχήμα Δ-27: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS117303 (Report 3) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC₁₀



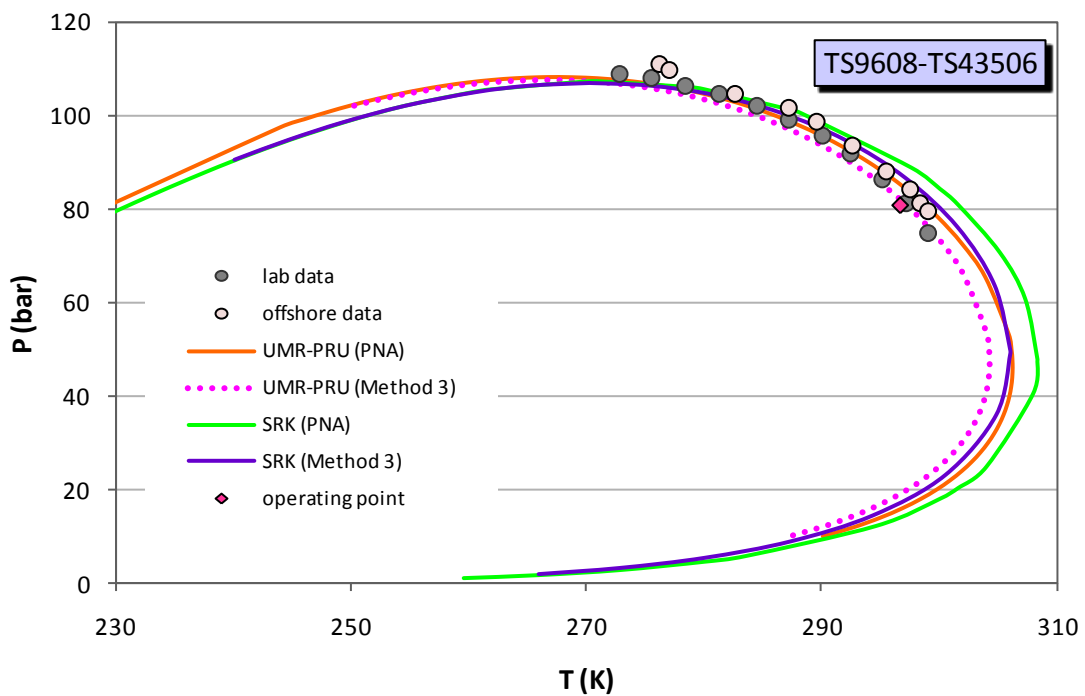
Σχήμα Δ-28: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55804-TS10712 (Report 15) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10



Σχήμα Δ-29: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS18006-TS28101 (Report 15) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

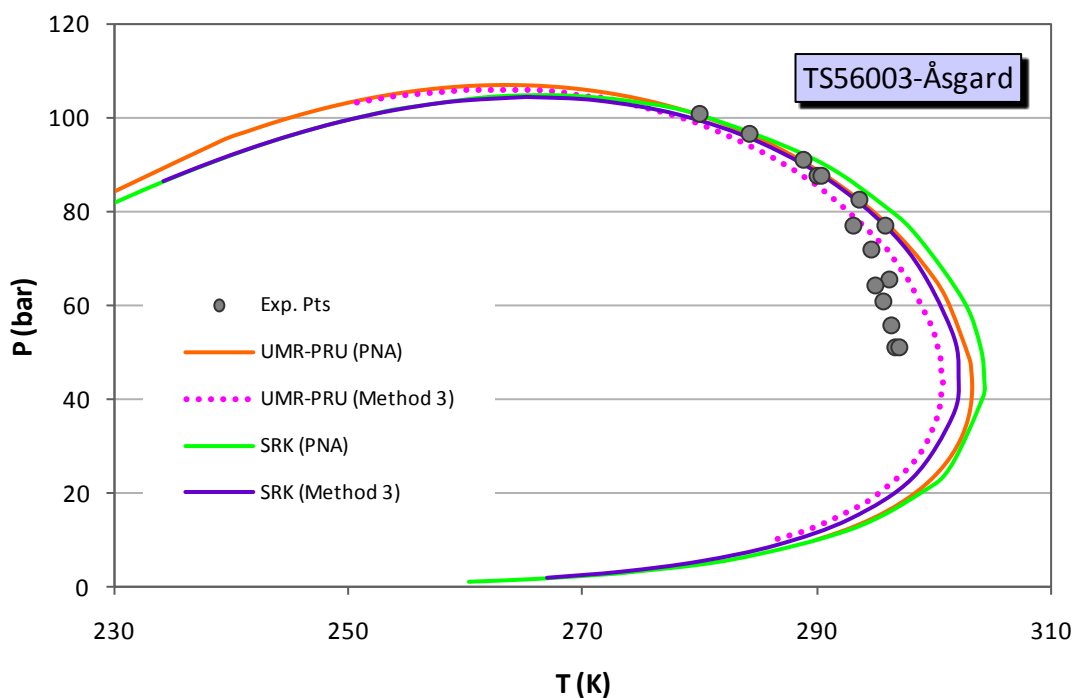


Σχήμα Δ-30: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS29514-TS43303 (Report 15) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

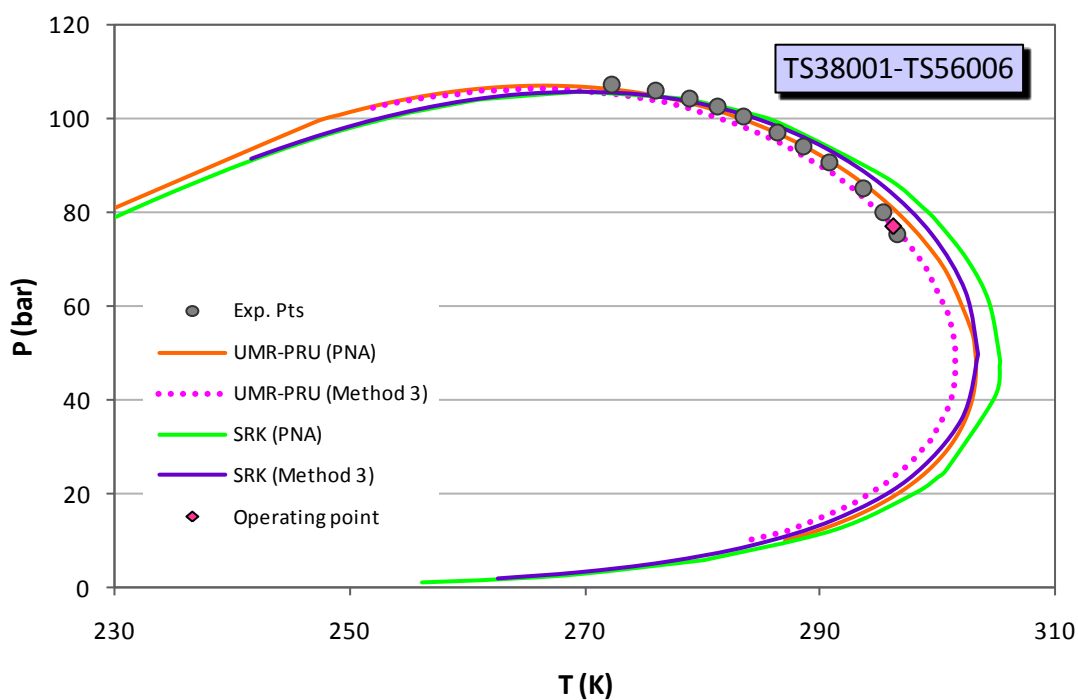


Σχήμα Δ-31: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS9608-TS43506 (Report 28) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

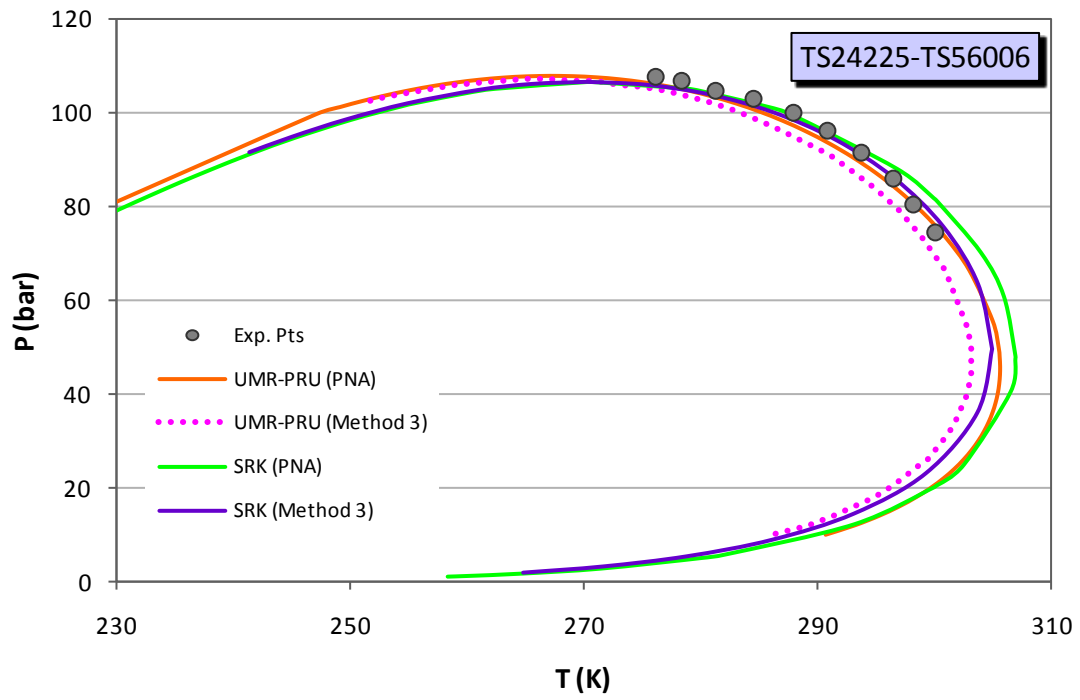
Συστήματα που περιέχουν συστατικά μέχρι το C₁₃ υποκλάσμα



Σχήμα Δ-32: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS56003-Åsgard (Report 20) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC₁₀



Σχήμα Δ-33: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS38001-TS56006 (Report 28) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC₁₀



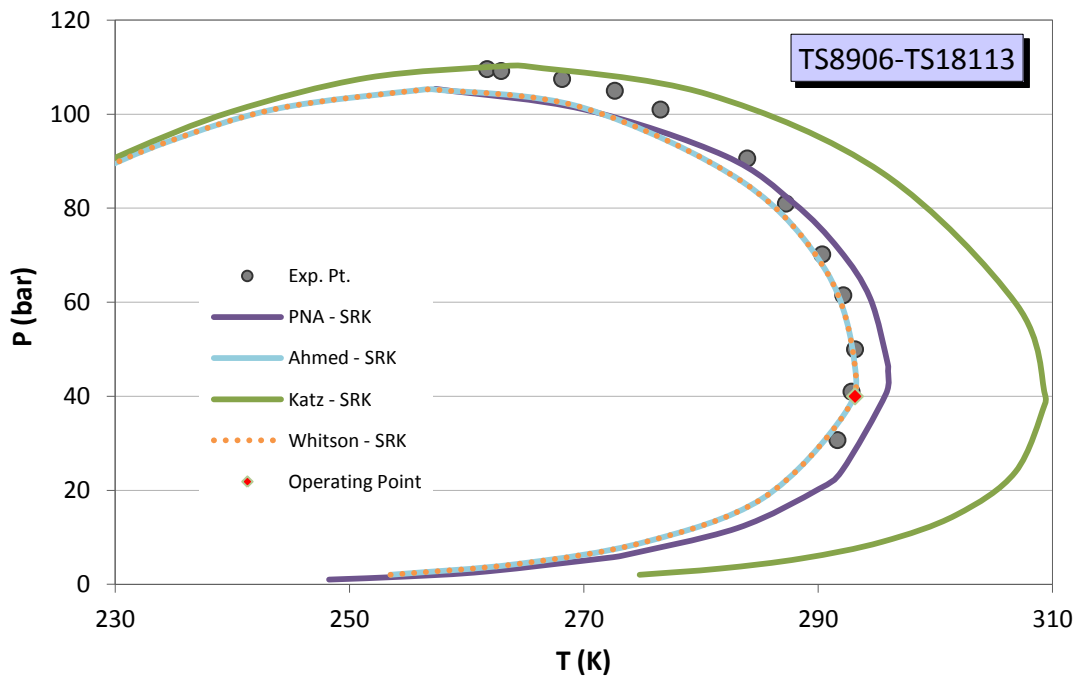
Σχήμα Δ-34: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS24225-TS56006 (Report 28) για τα μοντέλα SRK και UMR-PRU και τις μεθόδους χαρακτηρισμού PNA-Statoil και τη μέθοδο 3 – nC10

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε

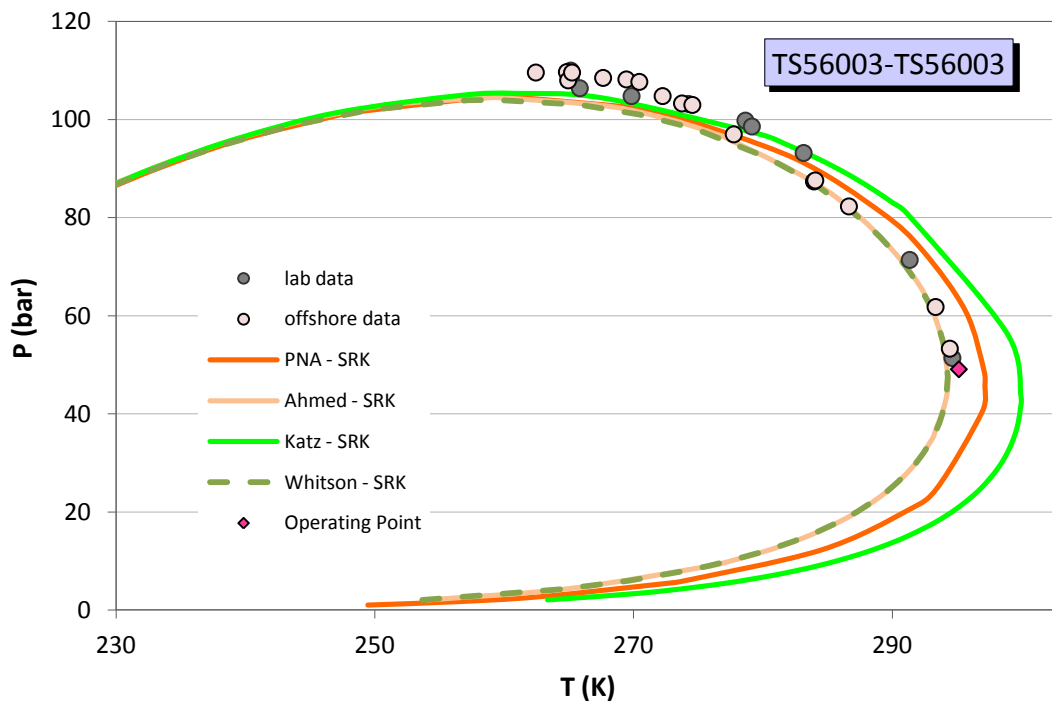
Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων σε πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου με μεθοδολογίες στις οποίες δεν καθορίζεται η μοριακή δομή των συστατικών

Στο **παράρτημα E** καταγράφονται τα αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων ατμού – υγρού σε επιλεγμένα συστήματα πραγματικών φυσικών αερίων βάσει μεθόδων στις οποίες δεν προσδιορίζεται η μοριακή δομή των συστατικών σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK με μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης. Ειδικότερα, στα **σχήματα E-1 έως E-4** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της πρόρρησης μέσω των διάφορων μεθοδολογιών splitting που συζητήθηκαν στην παράγραφο 3.4.3, ενώ στα **σχήματα E-5 έως E-8** απεικονίζονται τα αποτελέσματα της πρόρρησης μέσω της θεώρησης των ψευδοσυστατικών η οποία συζητήθηκε στην ίδια παράγραφο. Τα παραπάνω αποτελέσματα συγκρίνονται με τα αντίστοιχα της μεθόδου PNA-Statoil σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK για μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης καθώς και με τη θεώρηση του C_{7+} κλάσματος ως κανονικά αλκάνια.

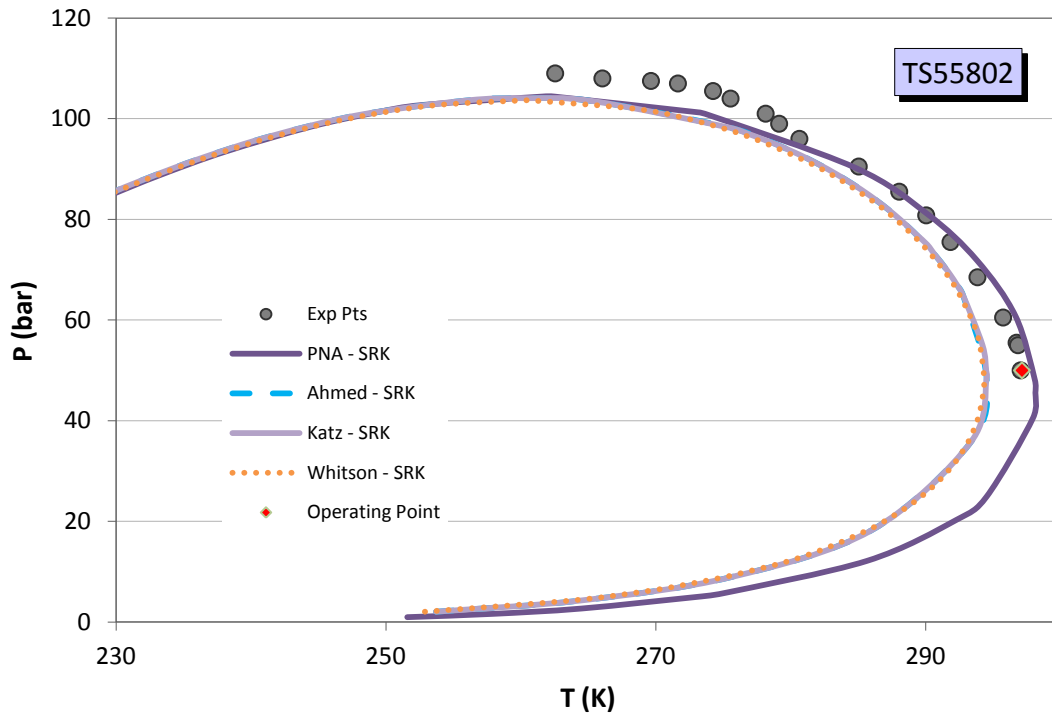
Αποτελέσματα πρόρρησης για τις μεθοδολογίες splitting



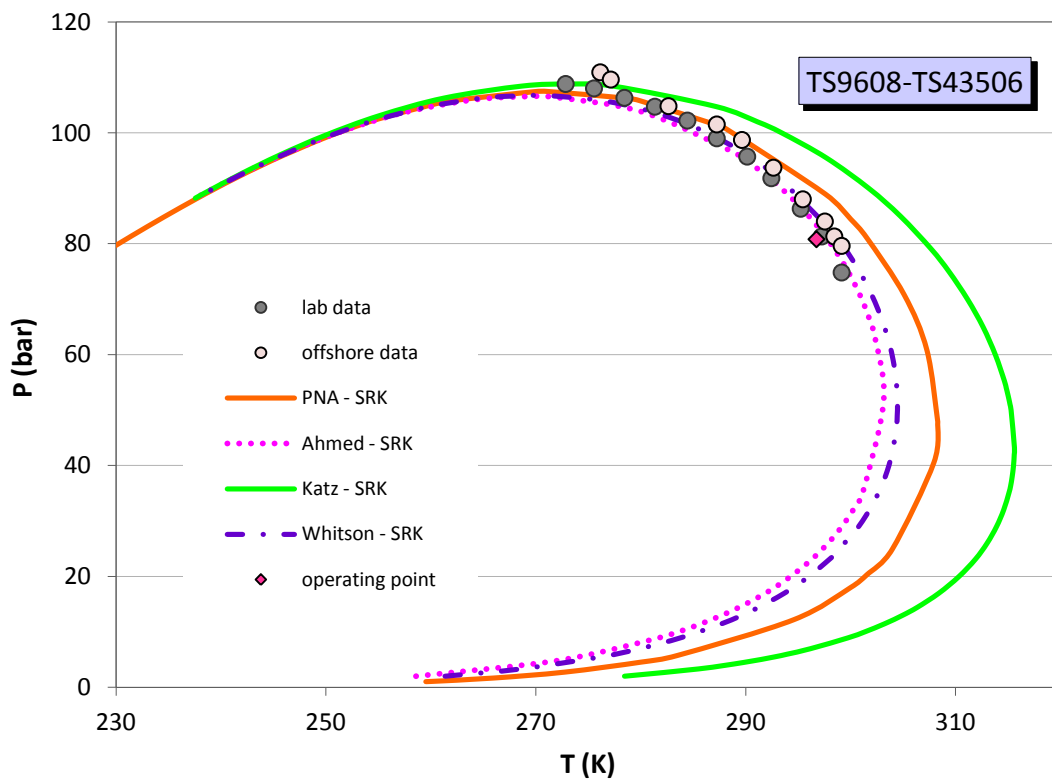
Σχήμα E-1: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS8906-TS18113 (Report 11) με τη μέθοδο PNA-Statoil και τις μεθοδολογίες splitting σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK.



Σχήμα E-2: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS56003-TS56003 (Report 14) με τη μέθοδο PNA-Statoil και τις μεθοδολογίες splitting σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK.

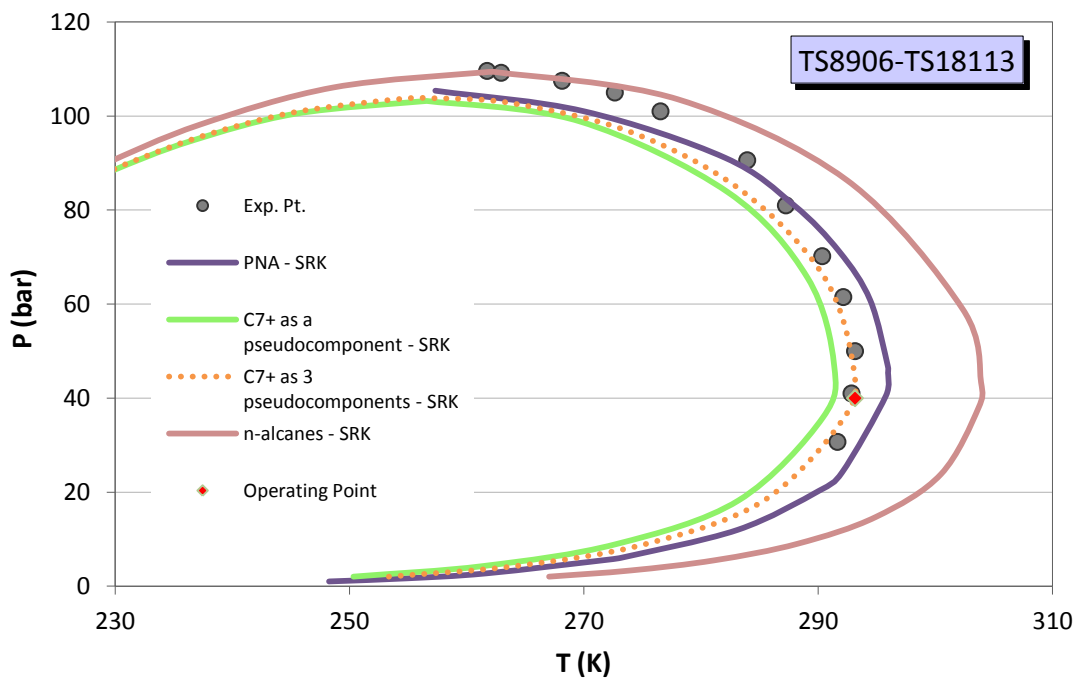


Σχήμα Ε-3: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55802 (Report 22) με τη μέθοδο PNA-StatOil και τις μεθοδολογίες splitting σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK.

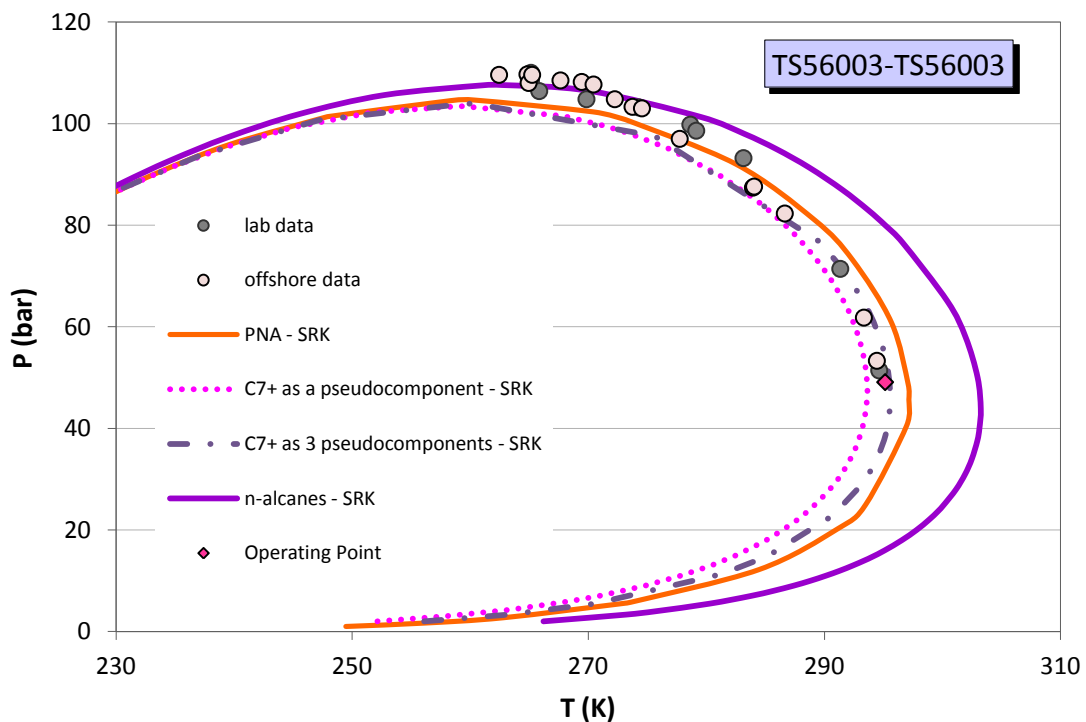


Σχήμα Ε-4: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS9608-TS43506 (Report 28) με τη μέθοδο PNA-StatOil και τις μεθοδολογίες splitting σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση SRK.

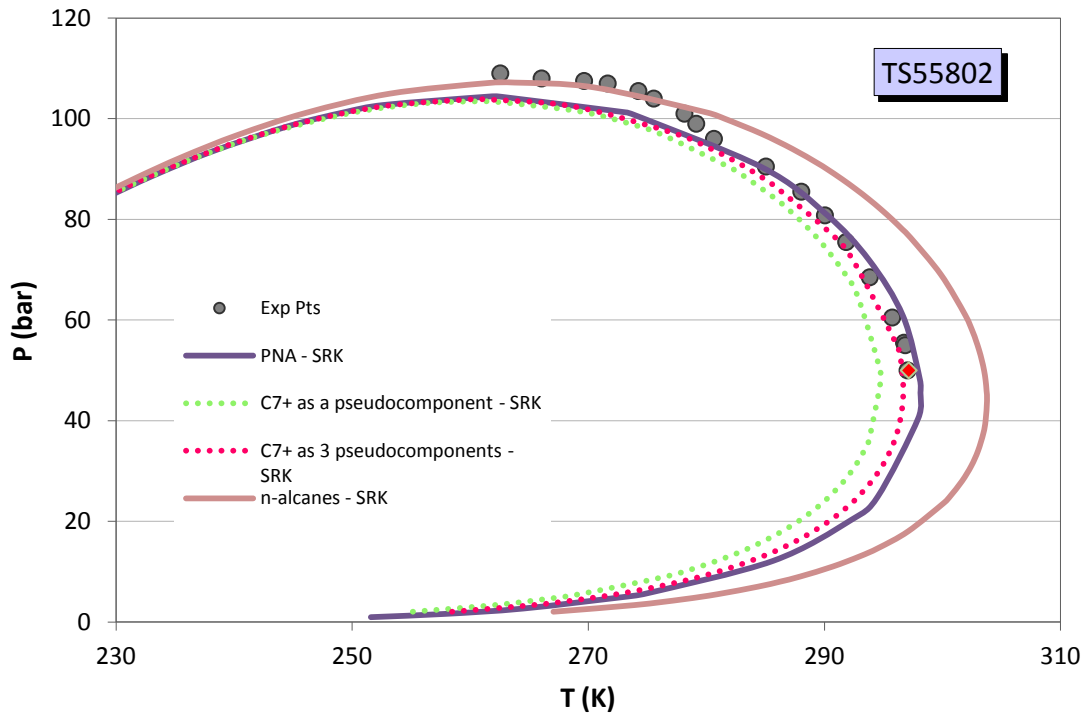
Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων μέσω της θεώρησης των ψευδοσυστατικών



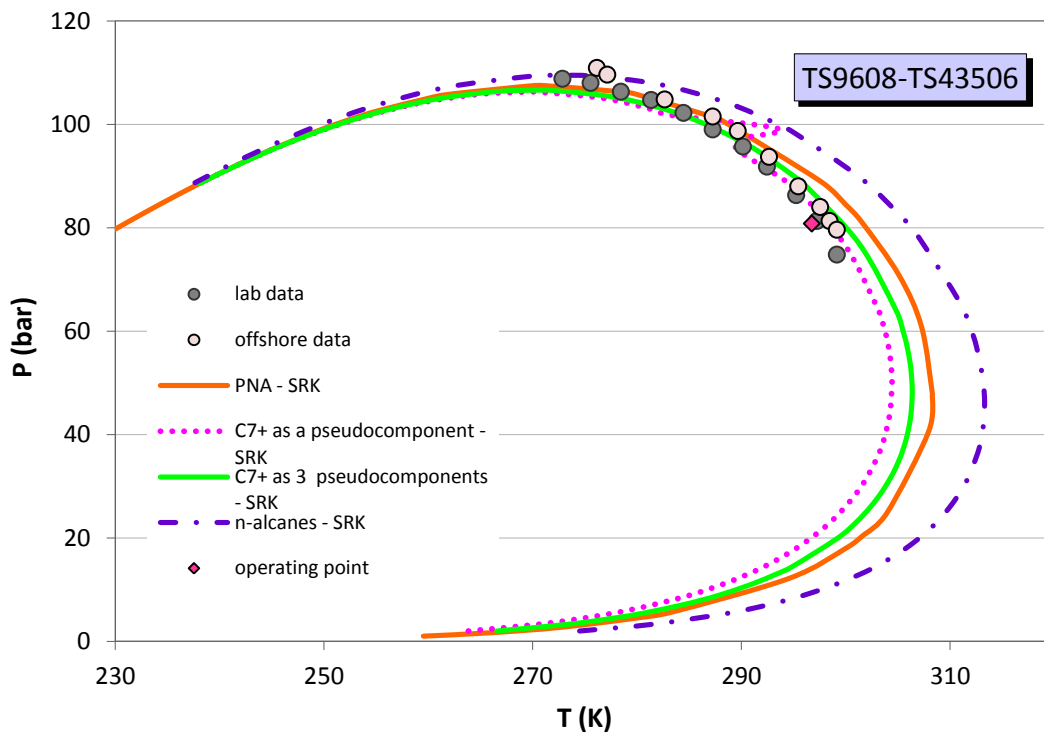
Σχήμα Ε-5: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS8906-TS18113 (Report 11) με την καταστατική εξίσωση SRK για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού



Σχήμα Ε-6: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS56003-TS56003 (Report 14) με την καταστατική εξίσωση SRK για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού



Σχήμα Ε-7: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS55802 (Report 22) με την καταστατική εξίσωση SRK για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού



Σχήμα Ε-8: Αποτελέσματα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα TS9608-TS43506 (Report 28) με την καταστατική εξίσωση SRK για τις διάφορες μεθοδολογίες χαρακτηρισμού