



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

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

Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και
Φαινομένων Μεταφοράς

Χαρακτηρισμός βαρέων κλασμάτων φυσικού αερίου και πετρελαίου με την μέθοδο Whitson

Διπλωματική Εργασία

του

Χριστόδουλου Δημητρέλη

Επιβλέπων Καθηγητής

Επαμεινώνδας Βουτσάς

Αθήνα

Φεβρουάριος 2021

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Ήμουν τυχερός να ασχοληθώ με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα και να συνεργαστώ με ανθρώπους που κατείχαν γνώσεις και εμπειρία, με αποτέλεσμα να αποκτήσω και εγώ ένα μέρος αυτών.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για την ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε τις γνώσεις και τον τρόπο σκέψης που μου μετέδωσε. Ευχαριστώ επίσης θερμά την διδάκτορα Νεφέλη Νοβακ για την ανεκτίμητη βοήθεια της και την υπομονή της στις αμέτρητες ερωτήσεις μου, καθώς και για την ψυχολογική υποστήριξη στα διάφορα αδιέξοδα του κώδικα.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το εργαστήριο θερμοδυναμικής και φαινομένων μεταφοράς, για το ευχάριστο κλίμα και την αλληλεγγύη που υπήρχε μεταξύ όλων των ατόμων. Οφείλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου και συμφοιτητές μου που έκαναν αυτό το «ταξίδι» ακόμη πιο όμορφο.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, για την στήριξη σε αυτό το εγχείρημα και την ενθάρρυνση που δείχνουν σε κάθε νέο βήμα μου.

Περιεχόμενα

Περίληψη.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	
1.1 Σύσταση και είδη Πετρελαϊκών Ρευστών	8
1.2 Το βαρύ κλάσμα C ₇₊	11
1.2.1 Πειραματικός προσδιορισμός κατανομής σύστασης	12
1.2.2 Χαρακτηρισμός κλάσματος C ₇₊	13
1.2.3 Μέθοδοι υπολογισμού κατανομής σύστασης (splitting) C ₇₊	13
1.3 Υπολογισμός κρίσιμων ιδιοτήτων SCN.....	18
1.4 Ομαδοποίηση (Lumping).....	19
1.5 Καταστατικές εξισώσεις	20
1.6 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU	22
1.7 Υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	
2.1 Αξιολόγηση μεθόδου χαρακτηρισμού στην περιγραφή κατανομής σύστασης	25
2.2 Προσαρμογή παραμέτρων Whitson και υπολογισμός κατανομής σύστασης (Generalized Whitson).....	34
2.2.1 Προσαρμογή «Α,η» στα πειραματικά σημεία ανάλυσης σύστασης	35
2.2.2 Εύρεση Γενικευμένης εξίσωσης και ανάλυση σύστασης.....	37
2.3 Αξιολόγηση μεθόδων χαρακτηρισμού στην ισορροπία φάσεων	39
2.3.2 Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων των μεθόδων χαρακτηρισμού Whitson και Generalized Whitson	50
2.4 Αξιολόγηση μεθόδων ομαδοποίησης	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	
Συμπεράσματα	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	
Προτάσεις για μελλοντική εργασία	69
Βιβλιογραφική Αναφορά.....	70
Παράρτημα Α.....	72
Παράρτημα Β.....	147

Περίληψη

Το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο καλύπτουν σήμερα το μεγαλύτερο ποσοστό των ενεργειακών αναγκών σε παγκόσμιο επίπεδο. Τα πετρελαϊκά ρευστά είναι μίγματα διαφόρων ειδών υδρογονανθράκων (ναφθένια, παραφίνες, αρωματικές ενώσεις), μη υδρογονανθρακικών συστατικών καθώς και άλλων προσμίξεων (διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο, νερό, άλατα, κλπ.). Τα πετρελαϊκά μίγματα ανάλογα με τις συνθήκες, υπάρχουν σε υγρή ή αέρια φάση και η πρόβλεψη των θερμοδυναμικών τους ιδιοτήτων καθώς και των διαγραμμάτων φάσεων είναι σημαντική για την βιομηχανία καθώς αυτά επηρεάζουν την μεταφορά, επεξεργασία και αποθήκευση τους. Συνεπώς υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον από την μεριά της βιομηχανίας αλλά και της ακαδημίας για την διαθεσιμότητα κατάλληλων θερμοδυναμικών εργαλείων που να προβλέπουν την συμπεριφορά αυτών των μιγμάτων.

Στα πετρελαϊκά μίγματα, οι υδρογονάνθρακες με μοριακά βάρη μεγαλύτερα του κανονικού εξανίου, δηλαδή με επτά ή παραπάνω άτομα άνθρακα στο μόριο τους ορίζονται ως το βαρύ υπολειμματικό μέρος, κλάσμα C_{7+} . Τα δεδομένα που είναι διαθέσιμα για αυτό το κλάσμα είναι η σύσταση του στο μίγμα, το μοριακό του βάρος καθώς και η πυκνότητά του. Οι ιδιότητες του υπολειμματικού κλάσματος καθώς και των συστατικών που το απαρτίζουν επηρεάζουν την θερμοδυναμική συμπεριφορά του μίγματος. Ο κατάλληλος χαρακτηρισμός του κλάσματος C_{7+} είναι απαραίτητος για την σωστή μοντελοποίηση του.

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού του υπολειμματικού κλάσματος C_{7+} διακρίνονται: (α) στον διαχωρισμό (splitting), όπου το υπολειμματικό κλάσμα χωρίζεται σε επιμέρους ψευδοσυστατικά μοναδικού αριθμού άνθρακα (Single Carbon Number, SCN) και στην συνέχεια γίνεται ο υπολογισμός των θερμοφυσικών ιδιοτήτων (T_c, P_c, ω, T_b) του κάθε ψευδοσυστατικού, και (β) η ομαδοποίηση (lumping) των SCN σε ενιαία ψευδοσυστατικά (Multiple Carbon Number, MCN) πολλαπλών ατόμων άνθρακα, των οποίων οι ιδιότητες υπολογίζονται από τα αντίστοιχα SCN που τα απαρτίζουν. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας του μεγάλου αριθμού SCN, έτσι ώστε η διαδικασία υπολογισμού των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων να γίνει πιο εύκολη και να απαιτεί μικρότερο υπολογιστικό χρόνο.

Σκοπός της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας είναι η ανάπτυξη και τροποποίηση της μεθόδου χαρακτηρισμού Whitson, έτσι ώστε με την κατάλληλη καταστατική εξίσωση να οδηγεί σε καλή περιγραφή της θερμοδυναμικής ισορροπίας αερίων συμπυκνωμάτων της βιβλιογραφίας.

Η εργασία ξεκινάει με μία βιβλιογραφική ανασκόπηση μεθόδων χαρακτηρισμού, εκ των οποίων παρουσιάζονται αυτές του Katz, Modified Katz, Ahmed, Pedersen και Whitson. Λεπτομερώς αναπτύσσονται οι μέθοδοι Whitson και Pedersen. Ακόμα αναπτύσσονται δύο νέοι μέθοδοι, μία τροποποιημένη (Modified) και μία γενικευμένη (Generalized) βασισμένες στην αρχική μέθοδο του Whitson.

Η Modified Whitson επαναπροσδιορίζει τις βασικές παραμέτρους της μεθόδου με μία επαναληπτική διαδικασία με σκοπό τα μοριακά βάρη των ψευδοσυστατικών που προκύπτουν να ισούνται με αυτά που προτείνει ο Katz. Στη συνέχεια υπολογίζεται η κατανομή σύστασης για τις μεθόδους Whitson, Modified Whitson και Pedersen καθώς και τα σφάλματά τους από τα πειραματικά. Τα πετρελαϊκά ρευστά της βιβλιογραφίας καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων, από μαύρα πετρέλαια με μεγάλες συστάσεις υπολειμματικού

κλάσματος C_{7+} έως και αέρια συμπυκνώματα με πολύ μικρότερες συστάσεις. Τα αποτελέσματα έδειξαν τις μεθόδους Pedersen και Modified Whitson να έχουν πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους και να περιγράφουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζοντας τα μικρότερα σφάλματα στο σύνολο των ρευστών.

Για την ανάπτυξη της Generalized Whitson οι βασικοί παράμετροι «Α,η» του μοντέλου επαναπροσδιορίζονται είτε με ελαχιστοποίηση του απόλυτου επί τις εκατό σφάλματος μεταξύ των αποτελεσμάτων και των πειραματικών για την ανάλυση σύστασης, είτε με ελαχιστοποίηση του αντίστοιχου σφάλματος ρίζας. Κατάλληλη κρίθηκε η επιλογή των παραμέτρων που προκύπτουν με ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων ρίζας και στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα σφάλματα των αποτελεσμάτων τους στην ανάλυση σύστασης.

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού Modified Whitson και Pedersen συγκρίνονται και αναλύονται ως προς τα αποτελέσματα τους στην ισορροπία φάσεων. Τα θερμοδυναμικά μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της Peng Robinson, Soave Redlich Kwong όπου υπολογίζουν τις θερμοφυσικές του ιδιότητες από το μοντέλο πρόβλεψης θερμοφυσικών ιδιοτήτων της Pedersen και το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU όπου οι θερμοφυσικές του ιδιότητες υπολογίζονται από το μοντέλο των Retzeka et al. Στην ισορροπία φάσεων αναλύθηκαν 25 δείγματα αερίων συμπυκνωμάτων της βιβλιογραφίας για 80 ψευδοσυστατικά. Από τα σφάλματα που υπολογίστηκαν, φάνηκε τα καλύτερα πακέτα μεθόδου χαρακτηρισμού – θερμοδυναμικού μοντέλου, να είναι αυτό της Modified Whitson/Pedersen με το μοντέλο της Peng Robinson που παρουσίασαν μέσο ποσοστιαίο σφάλμα 7,6%. Ακολουθούν τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK με 14,5% και τέλος το UMR-PRU με 21,5%.

Έπειτα υπολογίστηκε η ισορροπία φάσεων με τις μεθόδους Whitson και Generalized Whitson με τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR, SRK και UMR-PRU και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα της Modified Whitson. Τα σφάλματα έδειξαν ότι η μέθοδος Generalized Whitson είναι μια αξιόπιστη μέθοδος χαρακτηρισμού.

Στο τελικό στάδιο εξετάστηκαν τα αποτελέσματα της μεθόδου Modified Whitson στην ισορροπία φάσεων για 12, 16, 18, 20 και 30 ομαδοποιημένα ψευδοσυστατικά (lumps), για τα θερμοδυναμικά μοντέλα Peng Robinson, Soave Redlich Kwong και UMR-PRU, όπου για το τελευταίο μοντέλο η πρόβλεψη των θερμοφυσικών ιδιοτήτων έγινε από το μοντέλο του Twu. Ως γενικός κανόνας διαπιστώθηκε ότι η επιλογή 20 lumps για το σύνολο των ρευστών δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων.

Συνολικά φαίνεται οι μέθοδοι Modified Whitson και Generalized Whitson που αναπτύχθηκαν δίνουν καλύτερα αποτελέσματα στον χαρακτηρισμό των αερίων συμπυκνωμάτων από την αρχική μέθοδο Whitson. Τέλος η προτεινόμενη μείωση των ψευδοσυστατικών, για ευκολία των υπολογισμών και μείωση του υπολογιστικού χρόνου, κρίνεται στα 20 ψευδοσυστατικά για το σύνολο των αερίων συμπυκνωμάτων.

Abstract

Nowadays oil and natural gas cover a big amount of global energy needs. Petroleum fluids are multicomponent mixtures consisting primarily of hydrocarbons (Paraffins, Naphthenes, Aromatics) and non-hydrocarbon impurities (carbon dioxide, hydrogen sulfide, water, salt etc.). Petroleum mixtures can be found as liquids and gases, regarding the conditions. Prediction of their thermodynamical properties and equilibrium is crucial as it affects, process, transportation and storage. Therefore, there is a great academical interest for developing thermodynamical tools that can predict the equilibrium of this mixtures.

Hydrocarbons with seven or more carbon atoms are called C_{7+} components and the entity of all C_{7+} components is called C_{7+} fraction. The data that is available for this fraction are its composition in the mixture, molecular weight and density. The properties of C_{7+} fraction and its components affect the equilibrium of the mixture. The right characterization of C_{7+} fraction is necessary for an accurate prediction.

Characterization of the plus fraction involves: (a) estimation of molar distribution (splitting), where the plus fraction is divided into Single Carbon Numbers (SCN) pseudocomponents and T_c , P_c and ω of the resulting carbon number fractions are being estimated, (b) lumping of the carbon number fraction into a reasonable number of pseudocomponents. Lumping is used to decrease computational time and make the procedure easier.

The purpose of this diploma thesis is to develop and modify Whitson characterization method and with the use of the right equation of state, to lead in an accurate prediction of phase envelopes of the fluids examined.

Initially characterization methods of Katz, Modified Katz, Ahmed, Pedersen and Whitson are being quoted. Whitson and Pedersen are being presented in detail. Also, two new methods were composed, a modification of the original Whitson (modified Whitson) and one fitted in molar distribution experimental data called Generalized Whitson.

Modified Whitson redefines the basic parameters of Whitson model with a repetitive procedure, so as the molecular weight of the SCN equals the molecular weight Katz suggests. Also, molar distribution for methods Whitson, Modified Whitson and Pedersen is being calculated and so their errors. Experimental data used covers a vast range of petroleum fluids from black oil samples with great composition of C_{7+} , to gas condensates with very little compositions. Pedersen and Modified Whitson results were close to each other and both of them had the smallest errors.

To develop Generalized Whitson, the basic parameters " A , η " were calculated so as to minimize either the absolute error percentage between experimental and calculated molar distribution data or square root error. The best results were given from minimizing square roots error.

Results of phase equilibrium from characterization methods Pedersen and modified Whitson are calculated and being compared. The equation of state used were Peng Robinson, Soave Redlich Kwong, which calculate thermophysical properties from Pedersen model and UMR-PRU which calculate thermophysical properties throw Retzekas et al model. 25 gas

condensates samples were studied in phase equilibrium for 80 SCN where the best characterization method- equation of state package was Pedersen/ Modified Whitson- Peng Robinson with average error 7,6%. SRK equation of state gives errors close to 14,5% and UMR-PRU 21,5%.

Phase equilibrium was also conducted for Whitson and Generalized Whitson methods for the equations of state PR, SRK and UMR-PRU and their results were compared to those of Modified Whitson. Errors showed that Generalized Whitson is a trustworthy characterization method.

Last but not least, the results of modified Whitson phase equilibrium were examined for 12,16,18,20 and 30 lumps in cooperation with PR, SRK and UMR-PRU equation of state. This time UMR-PRU calculate thermodynamical properties throw Twu et al model. The number of lumps suggested were 20 as their results in phase equilibrium for the most fluids were close to those of 80 SCN.

In summary the results of Modified and Generalized Whitson methods, were way better than the original Whitson and the suggested number of lumps is 20, so as to reduce computational time.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Σύσταση και είδη Πετρελαϊκών Ρευστών

Τα πετρελαϊκά ρευστά είναι μίγματα υδρογονανθράκων που εντοπίζονται σε κοιτάσματα του υπεδάφους και περιέχουν υδρογονάνθρακες από μεθάνιο (CH_4), το οποίο συχνά αναφέρεται και ως C_1 , έως και πολύ βαρύτερους. Το φυσικό αέριο είναι ένα παράδειγμα ενός ελαφριού πετρελαϊκού ρευστού εφόσον αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, ενώ αντίθετα το μαύρο πετρέλαιο είναι ενός βαριού πετρελαϊκού ρευστού.^[1] Το φυσικό αέριο αποτελείται κατά κύριο λόγο από μεθάνιο (CH_4) ή C_1 . Για τους υδρογονάνθρακες με επτά και παραπάνω άτομα αναφερόμαστε σαν C_{7+} και το σύνολο αυτών ονομάζεται κλάσμα C_{7+} . Ένα πετρελαϊκό ρευστό μπορεί να περιέχει υδρογονάνθρακες με 200 άτομα άνθρακα C_{200} .^[2]

Οι υδρογονάνθρακες περιέχουν αποκλειστικά άτομα άνθρακα και υδρογόνου, έχουν γενικό τύπο C_xH_y και χωρίζονται σε 4 κατηγορίες:^[2]

1. **Παραφίνες (P):** Ονομάζονται επίσης και αλκάνια και έχουν γενικό μοριακό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ χωρίζονται στις κανονικές παραφίνες ($n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$) που είναι γραμμικές, και στα ισομερή τους που είναι διακλαδισμένες. Οι κανονικές παραφίνες ξεκινάνε με το μεθάνιο (C_1), ενώ στο φυσικό αέριο απαντώνται και σημαντικές ποσότητες αιθανίου (C_2), προπανίου (C_3) και κανονικού βουτανίου ($n\text{-C}_4$). Σε κανονικές συνθήκες τα τέσσερα πρώτα βρίσκονται σε αέρια κατάσταση, ενώ από το πεντάνιο (C_5) έως και το δεκαεξάνιο (C_{16}) σε υγρή μορφή, και τα υπόλοιπα σαν στερεή κύριοι. Οι παραφίνες καθώς έχουν κορεσμένους δεσμούς μεταξύ των ατόμων τους παρουσιάζουν μοναδική σταθερότητα και μπορούν να μείνουν αμετάβλητες για μεγάλες γεωλογικές περιόδους.^{[2],[3]}
2. **Ναφθένια (N):** Ονομάζονται επίσης και κυκλοαλκάνια και έχουν γενικό μοριακό τύπο C_nH_{2n} , αποτελούνται από δακτυλίους ή κυκλικές αλυσίδες κορεσμένων υδρογονανθράκων. Οι περισσότερες κυκλικές δομές αποτελούνται από έξι άτομα άνθρακα, ωστόσο παρατηρούνται και ναφθένια με πέντε ή επτά άτομα άνθρακα συνδεδεμένα στην κυκλική δομή. Ναφθενικές δομές με ένα μόνο δακτύλιο στο μόριο τους ονομάζονται μονοκυκλοπαραφίνες ή μονοναφθένια και στα βαρύτερα πετρέλαια όπου παρατηρούνται δομές με περισσότερους δακτυλίους ονομάζονται πολυκυκλοπαραφίνες ή πολυναφθένια.^{[2],[3]}
3. **Αρωματικές (A):** Ακόρεστοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες με βάση τους το βενζόλιο (C_6H_6) και διπλούς αρωματικούς δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα^[2]. Το όνομα τους προέρχεται από το γεγονός ότι αυτοί οι υδρογονάνθρακες έχουν έντονη μυρωδιά. Τα μόρια των αρωματικών υδρογονανθράκων μπορεί να περιέχουν ένα δακτύλιο βενζολίου όπου καλούνται αλκυλοβενζόλια ή μονοαρωματικά (MA) και έχουν μοριακό τύπο $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ (με $n \geq 6$). Ωστόσο σε βαριά πετρελαϊκά κλάσματα περιέχονται πολλαπλοί ακόρεστοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες συνδεδεμένοι μεταξύ τους οι οποίοι ονομάζονται πολυαρωματικοί (PA) ενώ επίσης παρατηρείται στις παραπάνω δομές να είναι συνδεδεμένοι ναφθενικοί δακτύλιοι στα λεγόμενα ναφθenoαρωματικά ($\text{C}_n\text{H}_{2n-8}$). Τέλος ορισμένες υψηλού μοριακού βάρους αρωματικές ενώσεις είναι πιθανόν να φέρουν ορισμένα ετεροάτομα όπως το θείο (S), άζωτο (N) και οξυγόνο (O), με

ορισμένα παραδείγματα το διβενζοθειοφθαίνιο , την βενζοκαρβαζόλη αλλά και σε βαριά ασφαλτένια.^[3]

4. **Ολεφίνες** : Ακόρεστοι μη κυκλικοί υδρογονάνθρακες με τουλάχιστον ένα διπλό δεσμό στο μόριο τους. Οι ακόρεστες ενώσεις είναι πολύ πιο δραστικές από τις κορεσμένες, συνεπώς τέτοιες ενώσεις δεν μπορούν να βρεθούν σε φυσικά κοιτάσματα, αλλά μπορούν να παραχθούν μέσω διεργασιών πυρόλυσης. Τέτοιες ενώσεις χρησιμοποιούνται για την παραγωγή πολυμερών όπως το πολυαιθυλένιο και δεν απασχολούν την παρούσα εργασία.^[3]

Οι ιδιότητες των υδρογονανθράκων με τα ίδια άτομα άνθρακα είναι πιθανό να διαφέρουν. Για παράδειγμα το κανονικό εξάνιο (n-C₆), το μέθυλο-κυκλοπεντάνιο (m-C₅) και το βενζόλιο, ενώ περιέχουν 6 άτομα άνθρακα στο μόριο τους οι ιδιότητες τους είναι πολύ διαφορετικές. Σε ατμοσφαιρικές συνθήκες η πυκνότητα του κανονικού εξανίου είναι μικρότερη απ' αυτή του μέθυλο-κυκλοπεντανίου ή οποία με την σειρά της είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του βενζολίου. Συνεπώς η πυκνότητα των συστατικών που αποτελούνται από τα ίδια άτομα άνθρακα αυξάνεται με την σειρά P-N-A. Είναι σπάνιο να βρεθεί σε πειραματικά δεδομένα η κατανομή PNA, ωστόσο με την προαναφερθείσα συνθήκη η πυκνότητα του κλάσματος μπορεί να μας δώσει μία ιδέα για την κατανομή παραφινών (P) , ναφθινών (N) και αρωματικών (A) υδρογονανθράκων.^[2] Τα ελαφρά πετρελαιικά ρευστά είναι πλούσια σε παραφίνες, ενώ τα βαριά κλάσματα πετρελαίου πλούσια σε αρωματικούς υδρογονάνθρακες.^[1]

Σε ένα πετρελαϊκό κοιτάσμα εντοπίζεται πλήθος ενώσεων που συνυπάρχουν με τους υδρογονάνθρακες όπως το νερό (H₂O), το θείο (S) και τα παράγωγα του καθώς και το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂), το ήλιο (He), το άζωτο (N₂) και ορισμένα ίχνη μετάλλων όπως ο υδράργυρος (Hg), το νικέλιο (Ni) και ο χαλκός (Cu).^[4] Το θείο (S) είναι το πιο σημαντικό ετεροάτομο στα πετρελαιικά ρευστά αφού μπορεί να βρεθεί σε ποσότητες έως και 6% κατά βάρος. Βρίσκεται σε ανοικτές όπως και σε κυκλικές οργανικές δομές, όπως οι μερκαπτάνες (R-S-H) και τα σουλφίδια (R-S-R'), όπου με R και R' συμβολίζονται οι διάφορες αλκυλομάδες. Στο φυσικό αέριο το θείο εντοπίζεται υπό την μορφή υδρόθειου (H₂S) όπου μπορεί να φτάσει και σε περιεκτικότητες έως και 30% κατ' όγκο.^[3]

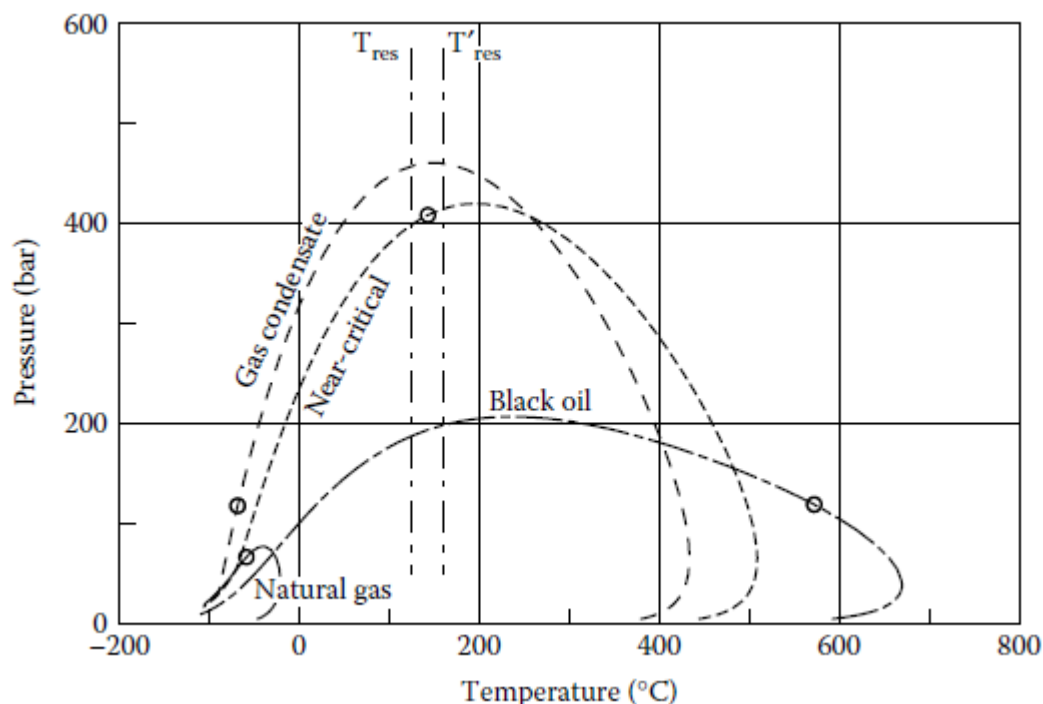
Με τον όρο πετρελαϊκά ρευστά αναφερόμαστε στον μίγμα των υδρογονανθράκων του πετρελαϊκού ταμειυτήρα ή στο ανερχόμενο ρεύμα από ένα παραγωγικό κοιτάσμα. Τρεις παράγοντες καθορίζουν αν το ρευστό βρίσκεται σε κατάσταση υγρού, αερίου ή μίγμα αυτών των δύο, η σύσταση, η θερμοκρασία και η πίεση.

Το σημαντικότερο χαρακτηριστικό ενός πετρελαϊκού ρευστού σε συνδυασμό με την ειδική βαρύτητα του είναι ο δείκτης GOR (gas to oil ratio), ο οποίος εκπροσωπεί τον λόγο του αερίου προς τον όγκο υγρού (πετρελαίου/υδρογονανθράκων) που σχηματίζεται κατά τον διαχωρισμό του σε συνθήκες 289K και 1atm. Η παράμετρος αυτή καθορίζει τον τύπο του πετρελαϊκού ρευστού καθώς και τις συνθήκες υπό τις οποίες θα γίνει ο διαχωρισμός του στην κεντρική μονάδα επεξεργασίας. Τα είδη των ρευστών σε αύξουσα κατά δείκτη GOR σειρά είναι τα μαύρα πετρέλαια , πτητικά πετρέλαια , αέρια συμπυκνώματα και τα φυσικά αέρια που χωρίζονται αντίστοιχα σε υγρό (wet) και ξηρό (dry) αέριο. Ωστόσο οι τιμές του δείκτη GOR για τα διάφορα είδη των ρευστών διαφέρουν από την μία πηγή στην άλλη. Συνεπώς χρησιμοποιείται μία πιο αξιόπιστη μέθοδος για την διάκριση μεταξύ των πετρελαϊκών ρευστών, βασισμένη στην διαφορά μεταξύ της κρίσιμης θερμοκρασίας του μίγματος σε σχέση με την θερμοκρασία του κοιτάσματος^{[2],[3]}. Με βάση αυτή την κατηγοριοποίηση, τα είδη των πετρελαϊκών ρευστών είναι τα εξής:

- Φυσικό αέριο (Natural Gas)
- Αέριο συμπύκνωμα (Gas Condensate)
- Πτητικά πετρέλαια (Volatile Oils). Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και τα πετρελαϊκά ρευστά κοντά στο κρίσιμο σημείο (Near Critical Oils)
- Μαύρο Πετρέλαιο (Black Oil)

Οι διάφοροι τύποι των ρευστών διακρίνονται σχετικά με την κρίσιμη θερμοκρασία του μίγματος σε σχέση με την θερμοκρασία του πετρελαϊκού ταμιευτήρα. Κατά την διάρκεια της άντλησης από έναν ταμιευτήρα η θερμοκρασία κατά προσέγγιση παραμένει σταθερή και ίση με αρχική του ταμιευτήρα T_{res} , ενώ παράλληλα η πίεση μειώνεται καθώς αφαιρείται ρευστό. Για μίγμα φυσικού αερίου η πτώση πίεσης δεν επηρεάζει τον αριθμό των φάσεων, η αέρια φάση θα παραμείνει μοναδική ανεξαρτήτου πτώσης της πίεσης. Αυτό συμβαίνει διότι η κρίσιμη θερμοκρασία ενός μίγματος φυσικού αερίου είναι αρκετά χαμηλή, με συνέπεια η πτώση της πίεσης να μην οδηγεί στην διφασική περιοχή του διαγράμματος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα1.

Για τα αέρια συμπυκνώματα (Gas Condensates) η πτώση της πίεσης θα οδηγήσει στον σχηματισμό μίας δεύτερης υγρής φάσης μεγαλύτερης πυκνότητας, καθώς η κρίσιμη θερμοκρασία του μίγματος είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του ταμιευτήρα με συνέπεια να τέμνει την καμπύλη των σημείων δρόσου. Σε περίπτωση που η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι παραπλήσια με την κρίσιμη θερμοκρασία του μίγματος τότε ονομάζεται κοντά στο κρίσιμο ρευστό (near critical fluid). Εάν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του κρίσιμου σημείου του μίγματος, τότε η δεύτερη φάση θα είναι αέρια μικρότερης πυκνότητας, καθώς το σημείο τομής βρίσκεται πάνω στην καμπύλη των σημείων φουσαλίδας. Ένα τέτοιο μίγμα χαρακτηρίζεται ως πτητικό πετρέλαιο. Στα μαύρα πετρέλαια, αφού η κρίσιμη θερμοκρασία είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του ταμιευτήρα, η πτώση της πίεσης πάντα θα δημιουργεί μια νέα ελαφριά αέρια φάση, καθώς η τομή γίνεται στο σημείο φουσαλίδας.^[2]



Εικόνα1. Διαγράμματα φάσεων για τα διάφορα είδη πετρελαϊκών ρευστών. T_{res} ονομάζεται η θερμοκρασία του κοιτάσματος.^[4]

Παρακάτω παρουσιάζονται και οι τυπικές συστάσεις για τα διάφορα είδη πετρελαϊκών ρευστών :

Πίνακας1. Τυπικές συστάσεις πετρελαϊκών ρευστών από πέντε διαφορετικές πηγές.^[3]

Component	Natural Gas		Gas		
	Sales Gas	Rich Gas	Condensate	Volatile Oil	Black Oil
N_2	0.54	0.58	0.13	0.51	2.09
CO_2	1.89	3.71	0.18	1.19	0.09
H_2S	0.00	0.00	0.00	0.00	1.89
C_1	91.37	79.55	61.92	45.21	29.18
C_2	5.52	9.43	14.08	7.09	13.60
C_3	0.6	4.49	8.35	4.61	9.20
$i-C_4$	0.03	0.59	0.97	1.69	0.95
$n-C_4$	0.04	1.07	3.41	2.81	4.30
$i-C_5$	0.01	0.23	0.84	1.55	1.38
$n-C_5$	0.00	0.22	1.48	2.01	2.60
C_6	0.00	0.13	1.79	4.42	4.32
C_{7+}	0.00	0.00	6.85	28.91	30.40

1.2 Το βαρύ κλάσμα C_{7+}

Τα συμπυκνώματα πετρελαίου και φυσικού αερίου περιέχουν χιλιάδες διαφορετικά συστατικά κάνοντας αδύνατο τον ποσοτικό και ποιοτικό προσδιορισμό τους.^[2] Τα συστατικά των πετρελαϊκών ρευστών μπορούν να διαχωριστούν στις εξής κατηγορίες:

- 1) Καθορισμένα συστατικά των οποίων οι κρίσιμες θερμοκρασίες, πιέσεις και ακεντρικοί παράγοντες (T_c, P_c, ω) είναι γνωστοί. Ορισμένα εξ αυτών είναι οι προσμίξεις που αναφέρθηκαν παραπάνω (N_2, CO_2, H_2S) καθώς και όλοι οι υδρογονάνθρακες με λιγότερο από επτά άνθρακες στο μόριο τους συμπεριλαμβανομένων των διάφορων ισομερών τους όπως το κανονικό βουτάνιο ($n-C_4$), το ισοβουτάνιο ($i-C_4$) και το κανονικό πεντάνιο και το ισοπεντάνιο ($n-C_5, i-C_5$). Καθώς και για το C_6 και τα διάφορα ισομερή του.^{[2],[5]}
- 2) Υπολειμματικό κλάσμα (C_{n+}) του οποίου οι ουσίες είναι τόσο βαριές σε σημείο που δεν είναι εφικτός ο διαχωρισμός και προσδιορισμός τους με συνέπεια να λαμβάνονται ως ένα ενιαίο ψευδοσυστατικό με συγκεκριμένες ιδιότητες.^[2]

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα συστατικά τα οποία είναι βαρύτερα από το κανονικό πεντάνιο ($n-C_5$) ομαδοποιούνται σε κλάσματα σημείων βρασμού, τα οποία αναφέρονται και ως κλάσματα κοινού αριθμού ατόμων άνθρακα (single carbon number ή SCN groups). Ο διαχωρισμός των ομάδων γίνεται με βάση το σημείο βρασμού της κανονικής παραφίνης που περιέχει, συνεπώς ένα κλάσμα απαρτίζεται από υδρογονάνθρακες που έχουν θερμοκρασία βρασμού μικρότερη ή ίση από την αντίστοιχη παραφίνη που χαρακτηρίζει το ίδιο το κλάσμα ($n-C_n$). Για παράδειγμα το κλάσμα C_7 περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες με σημείο βρασμού μεγαλύτερο του $n-C_6$ έως αυτό του $n-C_7$, αντίστοιχα το C_8 από υδρογονάνθρακες μεταξύ του $n-C_7$ και $n-C_8$ και ούτω κάθε εξής έως το υπολειμματικό

κλάσμα C_{n+} το οποίο μπορεί να φτάνει έως C_{45} και παραπάνω ανάλογα το ρευστό.^[2] Σ αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθεί η εξής παρατήρηση. Το βενζόλιο, το οποίο αποτελείται από έξι άτομα άνθρακα έχει θερμοκρασία βρασμού μεγαλύτερη από του κανονικού εξανίου, το οποίο αποτελεί την κανονική παραφίνη του κλάσματος C_6 , και μικρότερη από την αντίστοιχη του κανονικού επτανίου για το κλάσμα C_7 με αποτέλεσμα να συγκαταλέγεται στην ομάδα C_7 . Συνεπώς είναι δυνατόν μία SCN ομάδα να περιέχει υδρογονάνθρακες με διαφορετικό αριθμό ατόμων άνθρακα από αυτόν της ομάδας.^[2]

1.2.1 Πειραματικός προσδιορισμός κατανομής σύστασης

Η διαδικασία ανάλυσης της σύστασης ενός ρευστού διαφέρει αναλόγως με τον τρόπο λήψης του δείγματος του ταμιευτήρα. Δείγματα μπορούν να ληφθούν από τον πυθμένα, τα οποία είναι συνήθως μονοφασικά και αντιπροσωπευτικά των υγρών του ταμιευτήρα, είτε από τον διαχωριστή (separator). Από το δεύτερο τα δείγματα αποτελούνται από δύο φάσεις, την αέρια (φυσικό αέριο) και την υγρή (συμπύκνωμα) του ρευστού. Μια σωστή ανάλυση δείγματος διαχωριστή βασίζεται στην ακρίβεια της μέτρησης των ογκομετρικών παροχών του υγρού και του αερίου, στην επίτευξη θερμοδυναμικής ισορροπίας στο εσωτερικό του διαχωριστή και στην σταθερή ροή της τροφοδοσίας.^[2]

Στο εργαστήριο τα υγρά δείγματα εκτονώνονται τύπου flash σε συνθήκες (1 atm, 15°C) με τις φάσεις που προκύπτουν να αναλύονται ξεχωριστά. Το μέσο μοριακό βάρος του υγρού υπολογίζεται από την ταπείνωση του σημείου τήξης καθαρού διαλύματος τολουολίου που έχει διαλυθεί σ αυτό γνωστή ποσότητα του δείγματος. Τα σφάλματα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι της τάξης του 20%.^[2]

Δύο συνηθέστερες μέθοδοι ανάλυσης είναι οι εξής:

- Αέρια Χρωματογραφία (Gas Chromatography)
- Απόσταξη εύρεσης πραγματικού σημείου βρασμού (TBP Analysis)

Η αέρια χρωματογραφία (GC) χρησιμοποιείται κυρίως για αέρια δείγματα, όπου μικρή ποσότητα δείγματος εισάγεται στην στήλη, με τα διάφορα συστατικά του δείγματος να την διασχίζουν σε διαφορετικό ειδικό χρόνο αφήνοντας διακριτές κορυφές στο χρωματογράφημα. Λόγω των περιορισμένων συστατικών στα αέρια δείγματα γίνεται και ποσοτική ανάλυση μέσω του εμβαδού των κορυφών που σχηματίζονται. Η διαδικασία αυτή δεν συνηθίζεται για υγρά δείγματα, εξαιτίας του μεγάλου αριθμού συστατικών, που καθιστά την αναγνώριση τους αδύνατη.^[2]

Πέραν της κλασικής μεθόδου της χρωματογραφικής ανάλυσης συχνά χρησιμοποιείται και η μέθοδος της απόσταξης TBP (True Boiling Point). Η συγκεκριμένη μέθοδος διαχωρίζει τα συστατικά του πετρελαϊκού δείγματος σε κλάσματα σημείων βρασμού, ξεκινάει σε ατμοσφαιρική πίεση και καθώς τα ελαφριά συστατικά εξατμίζονται, αυξάνεται η σύσταση των βαρειών κλασμάτων στο υγρό.^[6] Για να αποφευχθούν οι υψηλές θερμοκρασίες που μπορεί να οδηγήσουν σε θερμική αποσύνθεση των βαρύτερων υδρογονανθράκων (thermal cracking), μειώνεται η πίεση για να εξατμιστούν και τα πιο βαριά κλάσματα. Συνήθως η πίεση παραμένει ατμοσφαιρική έως και την κανονική παραφίνη της ομάδας C_9 και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά. Τέλος οι θερμοκρασίες βρασμού ανάγονται σε ατμοσφαιρική πίεση με τις κατάλληλες συσχετίσεις.^[6] Κάθε κλάσμα έχει διαφορετικό

εύρος θερμοκρασίας απόσταξης και αυτό επιτρέπει τον ακριβή υπολογισμό του εκάστοτε μοριακού βάρους (MW_i) και πυκνότητας (d_i), με σφάλμα της τάξης του 2% για το κάθε κλάσμα και 5% για το υπολειμματικό μέρος.^[2]

1.2.2 Χαρακτηρισμός κλάσματος C₇₊

Αξιόπιστα δεδομένα των παραπάνω πειραματικών μεθόδων είναι σπάνια για ρευστά σε βιομηχανικές εφαρμογές. Σε αυτή την περίπτωση, είναι συνήθως διαθέσιμες οι ιδιότητες και η σύσταση του κλάσματος C₇₊ καθώς και τα γραμμομοριακά κλάσματα των ταυτοποιημένων υδρογονανθράκων. Ωστόσο οι πληροφορίες αυτές δεν επαρκούν για θερμοδυναμικούς υπολογισμούς με χρήση καταστατικών εξισώσεων. Για το σκοπό αυτό έχουν προταθεί υπολογιστικές μέθοδοι που υπολογίζουν τις ιδιότητες του ρευστού και επιτρέπουν την μοντελοποίηση του. Η διαδικασία αυτή καλείται χαρακτηρισμός και πραγματοποιείται σε τρία στάδια:

1. Υπολογισμός κατανομής σύστασης ή διαχωρισμός (splitting), το κλάσμα C₇₊ διαχωρίζεται σε επιμέρους ψευδοστατικά μοναδικού αριθμού άνθρακα (SCN από 7 έως και 80). Υπολογίζονται παράλληλα τα γραμμομοριακά κλάσματα του κάθε SCN (z_i) καθώς και τις ιδιότητες τους όπως το μοριακό βάρος (MW_i) και η πυκνότητα (d_i).^[7]
2. Υπολογισμός των κρίσιμων παραμέτρων του κάθε ψευδοστατικού. Μέσω των μοριακών βαρών υπολογίζεται η θερμοκρασία βρασμού (T_{bi}) και στη συνέχεια η κρίσιμη θερμοκρασία (T_{ci}), η κρίσιμη πίεση (P_{ci}) και ο ακεντρικός παράγοντας (ω_i). Αυτές οι ιδιότητες είναι απαραίτητες για τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς.^[7]
3. Ομαδοποίηση (lumping). Για μεγαλύτερη ταχύτητα των υπολογισμών με χρήση των καταστατικών εξισώσεων θα πρέπει στην συνέχεια να ομαδοποιήσουμε τα SCN groups σε πολλαπλές ομάδες άνθρακα (MCN). Στην συνέχεια υπολογίζονται οι ιδιότητες του κάθε ομαδοποιημένου ψευδοστατικού με απλά ισοζύγια μάζας.^[7]

1.2.3 Μέθοδοι υπολογισμού κατανομής σύστασης (splitting) C₇₊

Στις περισσότερες μελέτες αναφέρεται μόνο η ειδική βαρύτητα (γ_i) και το μοριακό βάρος (MW_i) του κλάσματος C₇₊. Κάθε μέθοδος χρησιμοποιεί τις παραπάνω ιδιότητες και πρέπει να ικανοποιεί τις παρακάτω εξισώσεις που προκύπτουν από απλά βασικά ισοζύγια.^[8]

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

$$\sum_{n=7}^n z_i * MW_i = z_{C_{7+}} * MW_{C_{7+}} \quad (2)$$

$$\sum_{n=7}^n \frac{z_i * MW_i}{\gamma_i} = \frac{z_{C_{7+}} * MW_{C_{7+}}}{\gamma_{C_{7+}}} \quad (3)$$

Όπου MW είναι το εκάστοτε μοριακό βάρος, Z το γραμμομοριακό κλάσμα και γ η ειδική βαρύτητα.

Μέθοδος Katz και βελτιωμένη Katz

Ο Katz το 1983 πρότεινε την παρακάτω απλή γραφική συσχέτιση για τον διαχωρισμό του βαρύ κλάσματος C_{7+} .^[8]

$$z_n = z_{C_{7+}} * 1,38205e^{-0.25903n} \quad (4)$$

Η άμεση εφαρμογή του τύπου του Katz ωστόσο δεν δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα και υστερεί σε σχέση με τις άλλες μεθόδους διαχωρισμού. Έτσι προτάθηκε μια βελτιωμένη μορφή που αντικατέστησε τις σταθερές του Katz με μεταβαλλόμενες παραμέτρους.

$$Zn = z_{C_{7+}} Ae^{-Bn} \quad (5)$$

όπου οι παράμετροι A και B ορίζονται έτσι ώστε να ικανοποιούνται οι εξισώσεις (1),(2),(3).

Μέθοδος Ahmed et al.

Η μέθοδος επινοήθηκε το 1985 από τον Ahmed για τον διαχωρισμό του κλάσματος C_{7+} σε έναν αριθμό ψευδοστατικών. Τα μόνα δεδομένα που χρειάζονται είναι αυτά της σύστασης και του μοριακού βάρους του C_{7+} . Έτσι πρότεινε την παρακάτω σχέση για την εύρεση της σύστασης των ψευδοστατικών.^[8]

$$z_n = z_{n+} * \left(\frac{MW_{(n+)+} - MW_{n+}}{MW_{(n+)+} - MW_n} \right) \quad (6)$$

όπου $z_{n+} = z_{(n-1)+} - z_{(n-1)}$ και $MW_{n+} = MW_{C_{7+}} + S(n - 7)$

Η τιμή του S δίνεται στον παρακάτω πίνακα.

	Gas condensate system	Crude oil system
n≤8	S=15.5	S=16.5
n>8	S=17.0	S=20.1

Μέθοδος Pedersen

Η μέθοδος αυτή αναγνωρίζει ως βαρύ υπολειμματικό κλάσμα τα συστατικά που είναι βαρύτερα του n-C₆, καθώς πρακτικά δεν μπορεί να διαχωριστεί σε μία απόσταση σημείων βρασμού. Το τελευταίο σπάει σε κλάσματα C₆, C₇, C₈ και ούτω κάθε εξής. Μία υγρό-υγρό χρωματογραφική μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τρία δείγματα από κοιτάσματα της βόρειας θάλασσας, ένα συμπύκνωμα φυσικού αερίου, ένα βαρύ κλάσμα πετρελαίου και ένα βαρύ συμπύκνωμα αερίου στα οποία τα κλάσματα C₉-C₂₀₊ χωρίστηκαν σε ένα παραφινικό και ναφθενικό κομμάτι (P+N) και ένα αρωματικό (A).^[9]

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα συστατικά ενός κοιτάσματος χωρίζονται σε αυτά που είναι γνωστές οι κρίσιμες ιδιότητες τους (T_c,P_c,ω) και σε αυτά που χωρίζονται σε κλάσματα σημείων βρασμού μέσω της απόσταξης TBP από το C₇ έως και το C₃₀.

Η κατανομή της σύστασης για το υπολειμματικό μέρος της ανάλυσης TBP υπολογίζεται θεωρώντας μία λογαριθμική σχέση που έχει προταθεί από την Pedersen.^[9]

$$C_N = A + B * \ln z_n \quad (7)$$

με C_N να συμβολίζει τον αντίστοιχο αριθμό άνθρακα και με τον περιορισμό ότι $c_n \geq 7$, A και B είναι σταθερές, οι οποίες προσδιορίζονται μέσω της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων προς τα πειραματικά δεδομένα που έχουμε από την ανάλυση TBP για τα κλάσματα C_7 - C_{30} , έτσι ώστε να υπολογιστούν και τα βαρύτερα συστατικά. Το C_{80} θεωρείται το βαρύτερο κλάσμα ενώ συστάσεις κάτω του $5 \cdot 10^{-6}$ είναι αμελητέες. Αν το μετρημένο υπολειμματικό κλάσμα από την μέθοδο TBP είναι μεγαλύτερο από αυτό που υπολογίζεται μέσω των A και B τότε οι σταθερές θα πρέπει να επαναπροσδιοριστούν.

Η μέση ειδική βαρύτητα (SG) του υπολειμματικού μέρους μπορεί να είναι διαθέσιμη έτσι θα πρέπει να υπολογιστεί η αντίστοιχη γ για κάθε κλάσμα SCN. Η ειδική βαρύτητα προκύπτει από την κατανομή P-N-A, τα αρωματικά στοιχεία είναι βαρύτερα από τα ναφθενικά και τα ναφθενικά από τα παραφινικά. Είχε προταθεί από τον Yarborough (1978) ότι σε μίγμα υδρογονανθράκων που βρίσκεται στην φύση, η απόκλιση από την παραφινική συμπεριφορά μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση του αριθμού άνθρακα του κλάσματος, την οποία και ονόμασε «αρωματικότητα». Έχουν συνεπώς υπάρξει διαγράμματα ειδικής βαρύτητας συναρτήσει της αρωματικότητας και του αριθμού άνθρακα. Είναι προφανές ότι για «χαρακτηρισμούς» του υπολείμματος έως και C_{100} το διάγραμμα ειδικού βάρους-αρωματικότητας δεν έχει κάποια αξία αφού φτάνει έως και C_{40} . Σ αυτές τις περιπτώσεις η ειδική βαρύτητα υπολογίζεται από τις παρακάτω εξισώσεις.^[9]

$$SG(C_N) - SG(C_{N_0}) = D * (\ln C_N - \ln C_{N_0}) \quad (8)$$

$$\frac{\sum_{C_N=C_{N_0}+1}^{C_{Nmax}} z_n MW(C_N)}{\sum_{C_N=C_{N_0}+1}^{C_{Nmax}} z_n MW(C_N)/SG(C_N)} = SG_{residue} \quad (9)$$

με D σταθερά και $SG(C_n)$ την ειδική βαρύτητα και $MW(C_n)$ το μοριακό βάρος του εκάστοτε κλάσματος C_n . Η εξίσωση 20 δείχνει την λογαριθμική εξάρτηση της ειδικής βαρύτητας του κάθε κλάσματος C_n και το αρχικό σημείο όπου είναι η ειδική βαρύτητα του βαρύτερου κλάσματος ($SG(C_{n_0})$) του οποίου η τιμή είναι διαθέσιμη.

Και για τις δύο μεθόδους που περιεγραφήκαν προηγουμένως θεωρούμε ότι το μοριακό βάρος (MW_i) ενός κλάσματος C_n δίνεται από τον τύπο.

$$M_n = 14C_n - 4 \quad (10)$$

Η σταθερά 14 εκφράζει τα δύο άτομα υδρογόνου που συνοδεύουν ένα άτομο άνθρακα, όπου το ατομικό του βάρος είναι ίσο με 12 και του υδρογόνου με 1. Ο αρνητικός όρος εκφράζει την παρουσία αρωματικών δομών στο κοίτασμα, αφού τα αρωματικά περιέχουν λιγότερα άτομα υδρογόνου.^[2]

Μέθοδος Whitson

Στη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιείται μια τριών παραμέτρων συνάρτηση Γ για να περιγράψει την κατανομή σύστασης για το υπολειμματικό κλάσμα C_{7+} . Η συνάρτηση πυκνότητας πιθανότητας είναι η εξής:^[7]

$$p(x) = \frac{(x-n)^{A-1} \exp \frac{x-n}{\beta}}{\beta^A \Gamma(A)} \quad (11)$$

όπου A,β και η παράμετροι που προσδιορίζουν την κατανομή. Η παράμετρος «η» μπορεί να προσδιοριστεί καθώς αντιπροσωπεύει το ελάχιστο μοριακό βάρος που περιλαμβάνεται στο κλάσμα C₇₊.

Η αθροιστική συνάρτηση πιθανότητας, P(X<x) εκφράζεται σαν το ολοκλήρωμα της p(x) από το η στο x.

$$P(X \leq x) = \int_{\eta}^x p(x)dx \quad (12)$$

Αντιπροσωπεύει την πιθανότητα ύπαρξης του αντίστοιχου μοριακού βάρους μέσα στο υπολειμματικό C₇₊. Από την παραπάνω σχέση προκύπτει η εξής:

$$P(r)(X \leq x) = e^{-y} * \sum_{j=0}^{\infty} \frac{y^{\alpha+j}}{\Gamma(A+j+1)!} \quad (13)$$

$$y = \frac{(x-\eta)}{\beta} \quad (14)$$

Για την εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης θα πρέπει να προσδιοριστούν οι μεταβλητές με πρακτικούς όρους και στη συνέχεια να φανεί το πώς η συνάρτηση πιθανότητας μπορεί να υπολογίσει μοριακά βάρη και γραμμομοριακά κλάσματα. Έχουμε συνεπώς τις εξής παραμέτρους.^[7]

- Παράμετρος «x» : Το μέγιστο μοριακό βάρος της εκάστοτε SCN ομάδας.
- Παράμετρος «η» : Το ελάχιστο μοριακό βάρος που είναι δυνατόν να βρεθεί μέσα στο κλάσμα C₇₊. Συνεπώς δεν υπάρχει πιθανότητα [p(x)=0] ύπαρξης συστατικού με μοριακό βάρος λιγότερο από «η». Στη συγκεκριμένη περίπτωση η=92 , όπου είναι το μοριακό βάρος του τολουολίου. Εμπειρικά ισχύει ότι η=14n-6 για ένα κλάσμα C_{n+}.

Για τις παραμέτρους A,β μία χρήσιμη ιδιότητα της συνάρτησης Γ μας οδηγεί στον άμεσο προσδιορισμό τους καθώς ισχύει ότι:

$$A\beta = M\eta^+ - \eta \quad (15)$$

όπου Mη⁺ είναι το μοριακό βάρος όλου του υπολείμματος. Καθώς υπάρχουν αρκετοί εμπειρικοί τύποι υπολογισμού του «A», το «β» μπορεί να προσδιοριστεί από την παραπάνω σχέση.^[7]

Ο εμπειρικός τύπος που προτείνει ο Whitson^[15] είναι ο εξής:

$$n = 110.0 * \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{4,043}{A^{0,723}}} \right] \quad (16)$$

Συνεπώς λύνοντας ως προς A προκύπτει :

$$A = \sqrt[0,723]{\frac{110*4,043}{\eta} - 4,043} \quad (17)$$

Η αθροιστική συχνότητα εμφάνισης (fi) των συστατικών με μοριακό βάρος μεταξύ MW_{i-1} και MW_i ισούται με:

$$fi = \int_{MW_{i-1}}^{MW_i} P(x)dx = P(M \leq MW_i) - P(M \leq MW_{i-1}) \quad (18)$$

Η συχνότητα εμφάνισης (f_i) του κάθε συστατικού είναι ανάλογη του μοριακού του κλάσματος:

$$Z_i = f_i * Z\eta^+ \quad (19)$$

Το μέσο μοριακό βάρος του αντίστοιχου συστατικού δίνεται από τον τύπο.

$$M_i = h + A\beta \frac{P(M \leq M_i, A+1) - P(M \leq M_{i-1}, A+1)}{P(M \leq M_i, A) - P(M \leq M_{i-1}, A)} \quad (20)$$

Έτσι οι συναρτήσεις πιθανοτήτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό μοριακών κλασμάτων και βαρών. Για δεδομένα κλάσματα SCN και τα αντίστοιχα μοριακά τους βάρη μπορεί να υπολογιστεί:

$$f_{w_i} = \frac{Z_i * M_i}{Z\eta^+ * M\eta^+} \quad (21)$$

Η συνάρτηση $P(r)$ που δίνεται από την εξίσωση (11) μπορεί να απλοποιηθεί, ώστε να μπορέσει να εκτελεσθεί σε υπολογιστή αποφεύγοντας την συνάρτηση Γ μέσα στο άθροισμα και γίνεται. [7]

$$P(r)(X \leq x) = \frac{e^{-y} y^A}{\Gamma(A)} * \sum_{j=0}^{\infty} \frac{y^j}{(A+j)!} \quad (22)$$

με το άθροισμα να τερματίζεται όταν $\sum_{j+1} - \sum_j \leq 10^{-6}$. [7]

Τροποποιημένη μέθοδος Whitson (Modified Whitson)

Τα αποτελέσματα της μεθόδου Whitson που παρουσιάζονται παρακάτω δίνουν μεγάλα σφάλματα, τα οποία μπορούν να διορθωθούν συνδυάζοντας την μέθοδο αυτή με την αντίστοιχη του Katz, συνεπώς προτείνεται στην παρούσα εργασία μία τροποποιημένη που θα αναφέρεται ως modified Whitson.

Για την μέθοδο αυτή, οι παράμετροι «Α,η» προσαρμόζονται, έτσι ώστε το μοριακό βάρος του κάθε ψευδοσυστατικού να ισούται με το αντίστοιχο μοριακό βάρος που προτείνει ο Katz.

$$MW_{katz} = 14 * C_n - 4 \quad (23)$$

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων «Α,η» κάθε ρευστού γίνεται μέσω μίας επαναληπτική διαδικασίας κατά την οποία ελαχιστοποιείται η παρακάτω αντικειμενική συνάρτηση.

$$devs(scn) = |MW_{katz}(scn) - MW_{spl}(scn)| * \frac{scnmax - scn + 1}{scnmax} \quad (24)$$

Η απόκλιση χρησιμοποιεί τον όρο $\frac{scnmax - scnmin + 1}{scnmax}$ για να δώσει την ίδια έμφαση στο σύνολο των ψευδοσυστατικών. Καθώς για βαρύτερα ψευδοσυστατικά έχουμε αύξηση της διαφοράς αλλά μείωση του όρου του κλάσματος. Ενώ για τα ελαφρύτερα το αντίθετο. Αυτό συμβαίνει διότι η παράμετρος SCN_{max} είναι σταθερή και ίση με τον συνολικό αριθμό των ψευδοσυστατικών, ωστόσο το SCN αποτελεί τον αριθμό του ψευδοσυστατικού που εξετάζεται εκείνη την στιγμή. Έτσι για τα βαρύτερα ψευδοσυστατικά που έχουν και μεγαλύτερο αριθμό έχουμε ελάττωση του παραπάνω όρου. Οι υπόλοιποι υπολογισμοί για τα γνωστά «Α,η» γίνονται όμοια με αυτούς της μεθόδου Whitson.

Γενίκευση της μεθόδου Whitson (Generalized Whitson)

Τα προκαταρκτικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια, έδειξαν ότι η Whitson με τις παραμέτρους «Α,η» από τον εμπειρικό τύπο, δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και έτσι έγινε η προσπάθεια προσαρμογής των παραμέτρων αυτών στα πειραματικά δεδομένα και στη συνέχεια η γενίκευσή τους. Για τον υπολογισμό των εξιδεικευμένων παραμέτρων κάθε ρευστού θα πρέπει να ικανοποιείται η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων μεταξύ των αποτελεσμάτων σύστασης της μεθόδου και των αντίστοιχων πειραματικών που βρέθηκαν από την βιβλιογραφία. Χρησιμοποιήθηκαν δύο ειδών σφάλματα:

1. Το απόλυτο επί τις εκατό σφάλμα, που δίνεται από τον τύπο:

$$\%dev = \frac{abs(Z_{calc,i} - Z_{exp,i})}{Z_{exp,i}} \quad (25)$$

2. Το σφάλμα ρίζας, που ορίζεται ως η ρίζα του αθροίσματος του τετραγώνου των διαφορών των υπολογισμένων με των πειραματικών σημείων, δίνεται από τον τύπο:

$$SQRTdev = \sqrt{\sum_i^n (Z_{calc,i} - Z_{exp,i})^2} \quad (26)$$

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια γενίκευσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 2.2.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία τα αποτελέσματα των μεθόδων διαχωρισμού του Whitson και Modified Whitson συγκρίθηκαν με τα αντίστοιχα της Pedersen καθώς είναι από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους και όπως αποδείχθηκε σε προηγούμενη διπλωματική, δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα.

1.3 Υπολογισμός κρίσιμων ιδιοτήτων SCN

Οι κρίσιμες ιδιότητες που χαρακτηρίζουν τα πετρελαϊκά μίγματα, ειδικά η κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), κρίσιμη πίεση (P_c) και ο ακεντρικός παράγοντας (ω) είναι απαραίτητες για την θερμοδυναμική μοντελοποίηση του ρευστού.^[6] Συνεπώς κρίνεται απαραίτητο ο υπολογισμός αυτών των ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων για το κάθε κλάσμα άνθρακα που έχουμε υπολογίσει παραπάνω. Αυτές οι ιδιότητες είναι συσχετισμένες με την ειδική βαρύτητα το σημείο βρασμού του κάθε κλάσματος. Στην παρούσα διπλωματική εργασία ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων γίνεται με δύο τρόπους.

Η πρώτη μέθοδος του Retzekas et al, μπορεί να εφαρμοσθεί στα κλάσματα SCN καθώς και τα μετέπειτα MCN, βρίσκοντας τις ιδιότητες από τους εξής τύπους:^[10]

$$T_{bi}^0 = 63.839016MW^{0.415147}\rho^{0.438991} \quad (27)$$

$$T_{ci} = 18.3908T_b^{0.5949}\rho^{0.3702} \quad (28)$$

$$P_{ci} = 5.103 * 10^7 \rho^{2.3981}T_b^{-2.2909} \quad (29)$$

όπου T_c και T_b εκφράζουν την κρίσιμη θερμοκρασία και θερμοκρασία βρασμού σε K, P_c η κρίσιμη πίεση σε bar, MW σε g/mol και πυκνότητα ρ σε kg/l.

Η δεύτερη μέθοδος του Twu, χρησιμοποιεί σαν σύστημα αναφοράς την οικογένεια των κανονικών αλκανίων για την συσχέτιση των κρίσιμων ιδιοτήτων των υδρογονανθράκων. Υπολογίζοντας με καλή ακρίβεια τις κρίσιμες ιδιότητες των αλκανίων από το C_1 έως και το C_{100} , συναρτήσει σημείου βρασμού και μοριακού βάρους, βάσει των παρακάτω τύπων :^[11]

$$T_b = \exp\left(5.71419 + 2.71579\theta - 0.286590\theta^2 - \frac{39.8544}{\theta} - \frac{0.122488}{\theta^2}\right) - 24.7522\theta + 35.3155\theta^2 \quad (30)$$

$$T_{ci} = T_{bi}^0 \left(0.533272 + 0.191017 * 10^{-3}T_{bi}^0 - 0.0779681 * 10^{-7}T_{bi}^0{}^2 - 0.284376 * 10^{-10}T_{bi}^0{}^3 + 0.959468 * \frac{10^{28}}{T_{bi}^0{}^{13}}\right) \quad (31)$$

$$P_{ci} = (3.83354 + 1.19629\alpha^{\frac{1}{2}} + 34.8888\alpha + 36.1952\alpha^2 + 104.193\alpha^4)^2 \quad (32)$$

Με $\alpha = 1 - T_b/T_c$ και $\theta = \ln MW^0$, οι θερμοκρασίες T_c και T_b σε μονάδες Rankine, η κρίσιμη πίεση P_c σε psia και το μοριακό βάρος MW σε g/mol.

Για τον υπολογισμό του ακεντρικού παράγοντα (ω) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του Ambrose-Walton:^[12]

$$\omega_i = -\frac{\ln\left(\frac{P_{ci}}{1.01325}\right) + f_{oi}}{f_{1i}} \quad (33)$$

$$f_{oi} = \frac{-5.9924t_i + 1.140906t_i^{1.5} - 0.83007t_i^3 - 0.88458t_i^6}{\frac{T_{bi}}{T_{ci}}} \quad (34)$$

$$f_{1i} = \frac{-4.96 + 0.450151t_i^{1.5} - 7.21160t_i^3 - 7.85544t_i^6}{\frac{T_{bi}}{T_{ci}}} \quad (35)$$

Με $t_i = 1 - T_{bi}/T_{ci}$, και T_b, T_c σε K και P_c σε atm.

1.4 Ομαδοποίηση (Lumping)

Μετά τον χαρακτηρισμό του υπολειμματικού μέρους C_{7+} και υπολογίζοντας όλες τις ιδιότητες των διαφόρων κλασμάτων C_n (SCN) ερχόμαστε αντιμέτωποι με μία πληθώρα συστατικών και ψευδοσυστατικών. Είναι αναγκαία η μείωση αυτού του αριθμού πριν την εφαρμογή των υπολογισμών για την ισορροπία φάσεων, καθώς αντίστοιχα μειώνεται ο υπολογιστικός χρόνος. Τα κλάσματα SCN ομαδοποιούνται σε ομάδες πολλαπλού αριθμού άνθρακα MCN. Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιείται το μολαρικό κριτήριο της Pedersen (molar-based grouping) όπου τα ομαδοποιημένα ψευδοσυστατικά αποτελούνται από τον ίδιο αριθμό moles.^[2]

Για τον υπολογισμό των ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων των MCN, δύο διαφορετικοί κανόνες ανάμιξης έχουν προταθεί που παρουσιάζονται παρακάτω μία του Whitson^[7] και μία της Pedersen^[2] αντίστοιχα.

$$Property_{lump} = \frac{\sum Z_i Property_i}{\sum Z_i} \quad (36)$$

για ομαδοποίηση κατά moles.

$$Property_{lump} = \frac{\sum Z_i MW_i Property_i}{\sum MW_i Z_i} \quad (37)$$

για ομαδοποίηση κατά μάζα.

Ως $property_i$ συμβολίζεται η οποιαδήποτε ιδιότητα ενός κλάσματος SCN, όπως οι κρίσιμες και το σημείο βρασμού, αλλά και το μοριακό βάρος (MW), ώστε να υπολογιστούν οι αντίστοιχες των MCNs βάσει των κλασμάτων που περιέχουν. Στην παρούσα διπλωματική θα μελετηθεί και ο βέλτιστος αριθμός ομαδοποιήσεων που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα.

1.5 Καταστατικές εξισώσεις

Οι καταστατικές εξισώσεις (EoS ή KE) είναι εξισώσεις που συσχετίζουν τις θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός ρευστού, όπως θερμοκρασία (T), πίεση (P), μοριακού όγκου (v) και σύστασης (x_i). Η ικανότητα τους να περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια συστήματα πολλών συστατικών για μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών τις κάνει πολύ χρήσιμα εργαλεία για έναν επιστήμονα και έναν μηχανικό. Ονομάζονται έτσι διότι περιγράφουν πλήρως την κατάσταση ενός δεδομένου συστήματος.^[13]

- Υγρού, ατμού, στερεού ή μιγμάτων τους
- Καθαρών ρευστών ή μιγμάτων αυτών

Όλες οι καταστατικές εξισώσεις που προορίζονται για την περιγραφή μη ιδανικών συστημάτων περιέχουν συντελεστές που εκφράζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων που παρεκκλίνουν το σύστημα από την ιδανική συμπεριφορά. Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις γίνονται ολοένα και πιο δημοφιλείς εξαιτίας της απλότητας και της καλής ακρίβειας τους και ορισμένες εξ' αυτών θα χρησιμοποιηθούν στην παρούσα διπλωματική.

Η πρώτη κυβική καταστατική εξίσωση (CEoS), ικανή να περιγράψει την ισορροπία υγρού-ατμού προτάθηκε από τον van der Waals (vdW). Ο van der Waals θεωρεί ότι μεταξύ των μορίων κυριαρχούν δύο ειδών αλληλεπιδράσεις, οι ελκτικές δυνάμεις διασποράς τις οποίες εκφράζει με την παράμετρο «α» και οι απωστικές δυνάμεις λόγω του όγκου που καταλαμβάνει το κάθε μόριο με την παράμετρο «β».^[13]

$$P = \frac{RT}{V-\beta} - \frac{a}{V^2} \quad (38)$$

Φαίνεται συνεπώς από την εξίσωση ότι οι ελκτικές δυνάμεις (α) επιδρούν αρνητικά στην πίεση και οι απωστικές δυνάμεις (β) θετικά. Οι παράμετροι «α,β» είναι πάντα θετικές και V είναι ο γραμμομοριακός όγκος.

Η KE vdW δεν έχει ικανοποιητική ακρίβεια, εν μέρη διότι αδυνατεί να περιγράψει την εξάρτηση των διαμοριακών δυνάμεων από τη θερμοκρασία. Η πρώτη προσπάθεια περιγραφής των δυνάμεων συναρτήσεως της θερμοκρασίας έγινε από τον Redlich-Kwong

(RK,1946) και ήταν η αφορμή για την «γέννηση» δύο καταστατικών εξισώσεων που χρησιμοποιούμε ευρέως μέχρι και σήμερα. Η καταστατική εξίσωση των Soave-Redlich-Kwon (SRK,1972) καθώς και αυτή των Peng-Robinson (PR,1976). Και οι δύο αυτές μέθοδοι ορίζουν τον ελκτικό όρο «α» συναρτήσει των T_r και ω .^[13]

Οι καταστατικές εξισώσεις είναι οι εξής:

$$\mathbf{SRK} \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad (39)$$

$$\mathbf{PR} \quad P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad (40)$$

$$\alpha = \alpha_c [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (41)$$

$$m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2 \quad (42)$$

$$a_c = a_0 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (43)$$

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c} \quad (44)$$

όπου α_c είναι η τιμή του α υπολογισμένη στο κρίσιμο σημείο και T_r η ανοιγμένη θερμοκρασία. Οι τιμές των παραμέτρων κάθε καταστατικής εξίσωσης αναφέρονται στον πίνακα2.

Για μίγμα με N συστατικά ο Soave προτείνει του παρακάτω τύπους υπολογισμού των a , b .

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Z_i Z_j a_{ij} \quad (45)$$

$$b = \sum_{i=1}^N Z_i b_i \quad (46)$$

Όπου Z είναι η σύσταση και i, j οι δείκτες των συστατικών και

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (47)$$

Πίνακας2. Τιμές παραμέτρων αντίστοιχων καταστατικών εξισώσεων.

<i>EoS</i>	<i>SRK</i>	<i>PR</i>
α_0	0.42748	0.45724
b_0	0.08664	0.07780
d_0	0.48508	0.37464
d_1	1.55171	1.54226
d_2	-0.15163	-0.26992

Σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες οι κυβικές ΚΕ εξισώσεις όταν λύνονται ως προς τον όγκο έχουν τρεις ρίζες μία πραγματική και δύο φανταστικές, όπου η πραγματική ρίζα έχει φυσική σημασία (κρίσιμο σημείο). Είναι επίσης δυνατόν να έχει τρεις πραγματικές εκ των οποίων η μεγαλύτερη ρίζα έχει φυσική σημασία. Σε θερμοκρασίες κάτω από την κρίσιμη οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις έχουν μία ή τρεις πραγματικές ρίζες. Στην τελευταία περίπτωση, η μεγαλύτερη από τις ρίζες αντιστοιχεί στην αέρια φάση και η μικρότερη στην υγρή, ενώ η ενδιάμεση δεν έχει κάποια φυσική σημασία.^[13]

1.6 Το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις είναι ιδιαίτερα δημοφιλείς, αφού μπορούν να εφαρμοστούν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και πιέσεων και να περιγράψουν ικανοποιητικά μίγματα πολλών συστατικών από ελαφριά αέρια έως βαριά υγρά. Ωστόσο οι κανόνες ανάμιξης που έχει προτείνει ο van der Waals περιορίζονται σε μη πολικά ή ελαφρώς πολικά συστήματα καθώς επίσης αδυνατούν να περιγράψουν ασύμμετρα μίγματα. Ασύμμετρα μίγματα ονομάζονται αυτά τα οποία περιέχουν ένα μεγάλο εύρος μορίων διαφορετικού μήκους και δομών, από μόρια που σχεδόν αγγίζουν την ιδανική συμπεριφορά (μεθάνιο CH₄) έως και τεράστιες αλυσίδες ανθράκων (C₈₀-C₂₀₀). Ένα θερμοδυναμικό μοντέλο ικανό να περιγράψει ασύμμετρα μίγματα είναι το UMR-PRU. Το μοντέλο αυτό ανήκει στην τάξη των EoS/G^E μοντέλων και συνδυάζει την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson με την original UNIFAC, μέσω των κανόνων ανάμιξης (Universal Mixing Rules). Η έκφραση G^E αναφέρεται στην περίσσεια ενέργειας του Gibbs και υπολογίζεται από τον θερμοδυναμικό μοντέλο UNIFAC.^[14]

Ο υπολογισμός της περίσσειας ενέργειας Gibbs G^{E,SG}, εμπεριέχει την συνεισφορά Staverman, Guggenheim (SG) και δίνεται από τον τύπο:

$$G_{AC}^{E,SG} = 5 \sum_i z_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} \quad (48)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i^p}{\sum_j z_j r_j^p} \quad (49)$$

$$\theta_i = \frac{q_i}{\sum_j z_j q_j} \quad (50)$$

ο εκθέτης p ισούται με την μονάδα στην UNIFAC, ενώ οι παράμετροι r και q εκφράζουν αντίστοιχα τις παραμέτρους όγκου και επιφάνειας του μορίου του vdW. Υπολογίζονται μέσω κανόνων του Bondi.

Το υπολειμματικό κομμάτι της έκφρασης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs G^{E,res}_{AC}, της UNIFAC (residual) δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (51)$$

Όπου x το μοριακό κλάσμα του συστατικού i , v_k^i ο αριθμός των ομάδων είδους k στο μόριο του συστατικού i , Γ^k ο συντελεστής ενεργότητας στο διάλυμα και Γ_k^i ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε καθαρό διάλυμα i .

$$\ln \Gamma^k = Q_k [1 - \ln (\sum_{m=1}^{NG} \theta_{mk} \Psi_{mk}) - (\sum_{m=1}^{NG} \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_{n=1}^{NG} \theta_n \Psi_{nm}})] \quad (52)$$

Για την ομάδα m : $\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_{n=1}^{NG} Q_n X_n}$ (53), $X_m = \frac{\sum_{j=1}^{NG} v_m^j x_j}{\sum_{j=1}^{NG} \sum_{n=1}^{NG} v_n^j x_j}$ (54)

Στον κανόνα ανάμιξης εμπεριέχεται ο όρος G^{E,res}_{AC}, το υπολειμματικό κομμάτι της έκφρασης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs της UNIFAC (residual), έτσι προκύπτει:^[14]

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i z_i \alpha_i \quad (55)$$

$$b = \sum_i \sum_j z_i z_j b_{ij} \quad (56)$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{\frac{1}{s}} + b_j^{\frac{1}{s}}}{2} \right)^s \quad (57)$$

με την παράμετρο A να εξαρτάται στην εκάστοτε καταστατική εξίσωση, όπου για την Peng-Robinson ισχύει A=0.53, και s=2.

1.7 Υπολογισμοί ισορροπίας φάσεων

Όταν δύο φάσεις, υγρή και ατμώδης βρίσκονται σε ισορροπία σε κάποια θερμοκρασία και πίεση ισχύει:^[13]

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^l \quad (58)$$

Ο προσδιορισμός της τάσης διαφυγής του συστατικού i ενός μίγματος, γίνεται μέσω του συντελεστή τάσης διαφυγής, που υπολογίζεται με μια καταστατική εξίσωση.

Για την έκφραση του συντελεστή της τάσης διαφυγής συστατικού i ενός μίγματος μέσω μιας καταστατικής εξίσωσης, απαιτείται ο υπολογισμός του μέσου γραμμομοριακού όγκου ενός συστατικού (\bar{V}_i). Έτσι χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση, όπου η ανεξάρτητη μεταβλητή είναι ο όγκος V αντί της πίεσης P (Smith και Van Ness, 1987).^[13]

$$\ln \varphi_i = z - 1 - \ln z - \int_{\infty}^V \left[\left(\frac{\partial N z}{\partial N_i} \right)_{T,V,N} - 1 \right] \frac{dV}{V} \quad (59)$$

Όπου φ_i είναι ο συντελεστής της τάσης διαφυγής και z το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i.

Οι τάσεις διαφυγής μη πολικών/ελαφρά πολικών μειγμάτων και για τις δύο φάσεις, υγρή και ατμώδη, γίνεται συνήθως με κυβικές καταστατικές εξισώσεις. Με την χρήση των καταστατικών PR και SRK προκύπτουν.

PR:

$$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{2B\sqrt{2}} \left(\frac{2 \sum x_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(\frac{z + 2.414B}{z - 0.414B} \right) \quad (60)$$

SRK:

$$\ln \varphi_i = \frac{B_i}{B} (z - 1) - \ln(z - B) - \frac{A}{B} \left(\frac{2 \sum x_j A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right) \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \quad (61)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (62) \quad A_{ij} = \frac{a_{ij}P}{(RT)^2} \quad (63) \quad B_i = \frac{b_iP}{RT} \quad (64) \quad B = \frac{bP}{RT} \quad (65)$$

Οι παράμετροι a, a_{ij} , b_i και b υπολογίζονται βάση των κανόνων ανάμιξης.

Οι βασικοί υπολογισμοί για την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των μιγμάτων είναι ο υπολογισμός, του σημείου φουσαλίδας, του σημείου δρόσου καθώς και του σημείου εκτόνωσης.

Σημείο φουσαλίδας ονομάζεται εκείνο το σημείο, όπου ξεκινάει ο βρασμός και συγκεκριμένης σύστασης και συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης σχηματίζεται η πρώτη φουσαλίδα ατμού σύστασης y_i στο υγρό μίγμα. Δίνεται υγρό συγκεκριμένης σύστασης

(x_1, x_2, x_3, \dots) και υπολογίζεται η θερμοκρασία του σημείου δεδομένης πίεσης ή η πίεση δεδομένης θερμοκρασίας. Η επαναληπτική διαδικασία σταματά, όταν το άθροισμα των υπολογισμένων y_i , για όλα τα συστατικά του μίγματος είναι ίσο με μονάδα:^[13]

$$\sum y_i = \sum K_i x_i = 1 \quad (66)$$

Στην περίπτωση του σημείου δρόσου, δηλαδή το σημείο όπου ξεκινάει η συμπύκνωση, και σχηματίζεται η πρώτη σταγόνα σύστασης x_i στο μίγμα του ατμού σύστασης y_i , σε συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Συνεπώς δίνεται ατμός καθορισμένης σύστασης (y_1, y_2, y_3, \dots) και υπολογίζεται η θερμοκρασία σημείου δρόσου δεδομένης πίεσης ή η πίεση δεδομένης θερμοκρασίας. Η επαναληπτική διαδικασία σταματάει όταν το άθροισμα των υπολογισμένων x_i είναι ίσο με την μονάδα.^[13]

$$\sum x_i = \sum \frac{y_i}{K_i} = 1 \quad (67)$$

Ένα μίγμα εκτονώνεται απότομα μέσω μιας βαλβίδας στραγγαλισμού, η διεργασία αυτή αναφέρεται ως εκτόνωση και περνά σε ένα δοχείο θερμοκρασίας T και πίεσης P . Έστω μίγμα αποτελούμενο από F moles, του οποίου τα γραμμομοριακά κλάσματα είναι ίσα με z_1, z_2, z_3 σε κάποια θερμοκρασία T_f και πίεση P_f , όταν εκτονώνεται υποθέτοντας ότι έχει επιτευχθεί ισορροπία μπορούν να υπολογιστούν οι ποσότητες υγρού και ατμού (L και V) καθώς και οι συστάσεις των δύο φάσεων.^[13]

Από το ισοζύγιο μάζας για το συστατικό i έχουμε:

$$Fz_i = Lx_i + Vy_i \quad (68)$$

Από το συνολικό ισοζύγιο έχουμε:

$$F = L + V \quad (69)$$

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις και μέσω της (59) έχουμε:

$$x_i = \frac{Fz_i}{F+V(K_i-1)} \quad (70)$$

$$y_i = \frac{FK_i z_i}{F+V(K_i-1)} \quad (71)$$

Για τον υπολογισμό του V από τις προηγούμενες εξισώσεις εφαρμόζεται η επαναληπτική διαδικασία έως ότου :

$$Q_x = \sum x_i - 1 = 0 \quad (72)$$

$$Q_y = \sum y_i - 1 = 0 \quad (73)$$

Ο υπολογισμός του V μπορεί να απλοποιηθεί με χρήση της διαφοράς των Q (Rachford and Rice, 1952):

$$Q = \sum (y_i - x_i) = \sum \frac{Fz_i(K_i-1)}{F+V(K_i-1)} \quad (74)$$

Ο λόγος είναι ότι η παράγωγος (dQ/dV) είναι πάντα αρνητική, γεγονός που οδηγεί σε ταχύτατη σύγκλιση, όταν χρησιμοποιείται η επαναληπτική μέθοδος Newton. Η επαναληπτική επίλυση μέσω καταστατικών εξισώσεων προσφέρει πληροφορίες για τον σχεδιασμό και την αριστοποίηση πλήθους διεργασιών υδρογονανθράκων, όπως καθαρισμού, διαχωρισμού, μεταφοράς και αποθήκευσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα:

1) Αξιολόγηση των μεθόδων Whitson, Modified Whitson, Pedersen ως προς τον διαχωρισμό (splitting) σε συστάσεις υπολειμματικών κλασμάτων, πετρελαϊκών ρευστών της βιβλιογραφίας.

2) Εύρεση προσαρμοσμένων παραμέτρων Whitson, γενίκευση τους και υπολογισμός των συστάσεων υπολειμματικών κλασμάτων για διάφορα ρευστά.

3) Αξιολόγηση των παραπάνω μεθόδων στην ισορροπία φάσεων για πετρελαϊκά ρευστά της κατηγορίας των αερίων συμπυκνωμάτων. Σύγκριση της μεθόδου modified Whitson με της Pedersen και Generalized Whitson με Whitson, χωρίς ομαδοποίηση των ψευδοσυστατικών και στη συνέχεια με ομαδοποίηση (lumping).

2.1 Αξιολόγηση μεθόδου χαρακτηρισμού στην περιγραφή κατανομής σύστασης

Για να γίνει ο χαρακτηρισμός του υπολειμματικού κλάσματος C_{7+} , θα πρέπει αρχικά να γίνει η κατανομή σύστασης του. Το κλάσμα C_{7+} διαχωρίζεται σε επιμέρους ψευδοσυστατικά κοινού αριθμού άνθρακα (SCN) και υπολογίζεται το γραμμομοριακό κλάσμα του, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του κάθε SCN. Στο συγκεκριμένο υποκεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα για τις μεθόδους Whitson, modified Whitson και Pedersen.

Στην βιβλιογραφία εντοπίστηκαν αρκετά πετρελαϊκά ρευστά με γνωστή σύσταση των SCN του εκάστοτε υπολειμματικού κλάσματος C_{7+} . Τα ρευστά κατηγοριοποιήθηκαν με βάση τη σύσταση του κλάσματος C_{7+} , σε αέρια συμπυκνώματα (1-10%), πτητικά πετρέλαια (10-30%) καθώς και για μεγαλύτερες συστάσεις σε μαύρα πετρέλαια. Τα δεδομένα C_{7+} για το κάθε ρευστό παρουσιάζονται στην παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2. : Τύπος Ρευστού, Αριθμός πειραματικών σημείων (ΑΠΣ), βαρύ κλάσμα (C_{n+}), οι ιδιότητες του C_{7+} κλάσματος, σύσταση ($Z_{C_{7+}}$), μοριακό βάρος ($MW_{C_{7+}}$), πυκνότητα ($d_{C_{7+}}$), βιβλιογραφική πηγή.

Ρευστό	Τύπος	ΑΠΣ	C_{n+}	$Z_{C_{7+}}$	$MW_{C_{7+}}$	$d_{C_{7+}}(\frac{g}{ml})$	Πηγή
1	Black Oil	24	30	94.160	248.03	0.89	[20]
2	Black Oil	22	30	77.988	220.42	0.85	[21]
3	Volatile Oil	14	20	13.980	197.98	0.84	[20]
4	Volatile Oil	23	30	33.830	211.52	0.85	[20]
5	Gas Condensate	14	20	3.916	147.89	0.82	[22]
6	Volatile Oil	13	20	31.450	230.34	0.87	[23]
7	Black Oil	30	36	46.045	186.77	0.83	[24]
8	Gas Condensate	15	21	3.120	129.45	0.77	[25]
9	Gas Condensate	16	22	1.540	141.25	0.79	[26]
10	Gas Condensate	11	17	1.490	131.21	0.77	[26]
11	Gas Condensate	19	25	6.190	176.52	0.80	[27]

12	Gas Condensate	13	20	5.003	144.61	0.80	[28]
13	Gas Condensate	13	20	6.700	174.33	0.81	[24]
14	Gas Condensate	18	24	3.100	136.36	0.78	[25]
15	Volatile Oil	13	20	19.552	200.97	0.85	[24]
16	Gas Condensate	14	20	5.690	151.06	0.81	[29]
17	Black Oil	14	20	36.120	254.86	0.88	[29]
18	Volatile Oil	13	20	20.660	203.73	0.85	[29]
19	Volatile Oil	30	36	25.310	227.33	0.85	[20]
20	Volatile Oil	14	20	31.415	210.46	0.84	[29]
21	Black Oil	24	30	46.840	244.70	0.89	[29]
22	Black Oil	24	30	44.020	250.92	0.92	[29]

Ο υπολογισμός των επί τις εκατό σφαλμάτων των αποτελεσμάτων των μεθόδων χαρακτηρισμού που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 3..

Ο υπολογισμός του μέσου ποσοστιαίου σφάλματος του κάθε ρευστού γίνεται από τον τύπο:

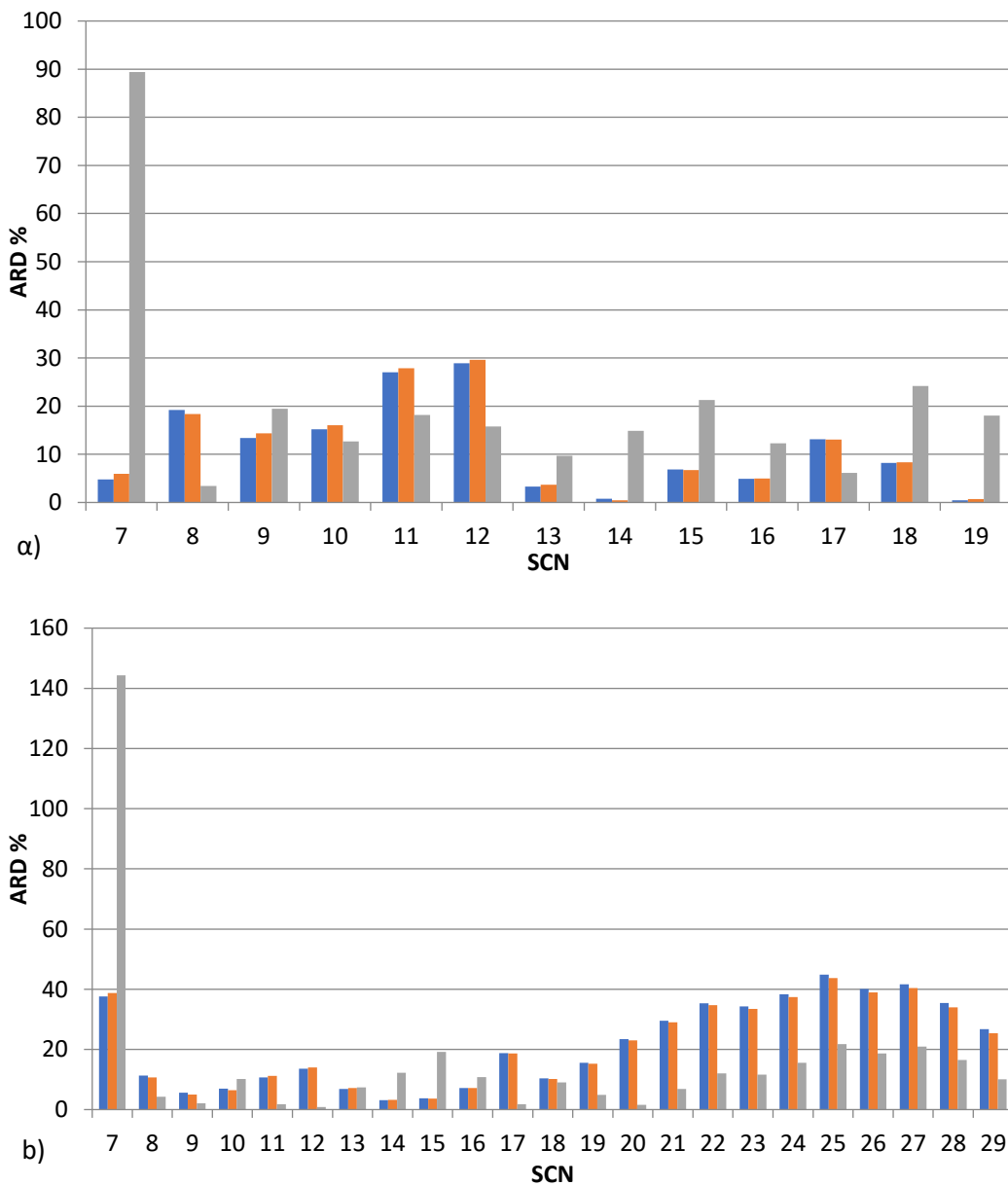
$$\text{Σφάλμα (\%)} = \frac{\sum_i \frac{n_{abs}(Z_{calc} - Z_{exp})}{Z_{exp}}}{n} * 100\% \quad (72)$$

Πίνακας 3. Ρευστό, Τύπος ρευστού, μέσο επί τις εκατό σφάλμα προς την αντίστοιχη μέθοδο.

Ρευστό	Τύπος	Σφάλματα (%)		
		Pedersen	Modified Whitson	Whitson
1	Black Oil	12,7	12,4	14,1
2	Black Oil	11,7	11,6	11,2
7	Black Oil	20,2	20,2	26,2
17	Black Oil	7,3	7,5	13,3
21	Black Oil	16,7	16,4	12,1
22	Black Oil	7,2	7,2	12,4
	Μέσο Σφάλμα	12,6	12,6	14,9
3	Volatile Oil	5,6	5,6	8,5
4	Volatile Oil	17,4	17,4	14,3
6	Volatile Oil	9,0	9,0	13,6
15	Volatile Oil	8,8	8,8	9,6
18	Volatile Oil	6,4	6,4	10,9
19	Volatile Oil	3,6	3,6	10,4
20	Volatile Oil	11,3	11,3	7,7
	Μέσο Σφάλμα	8,9	8,9	10,7
5	Gas Condensate	19,9	19,9	16,2
8	Gas Condensate	9,4	9,4	15,9
9	Gas Condensate	18,1	18,1	23,5
10	Gas Condensate	7,8	7,8	13,8
11	Gas Condensate	9,2	9,2	7,2
12	Gas Condensate	9,0	9,0	9,3
13	Gas Condensate	6,4	6,4	10,3
14	Gas Condensate	38,6	38,6	48,7
16	Gas Condensate	12,7	12,7	10,6
	Μέσο Σφάλμα	14,6	14,6	17,3
Συνολικά	Μέσο Σφάλμα	12,2	12,2	14,5

Σύμφωνα με τα σφάλματα φαίνεται η καλύτερη μέθοδος υπολογισμού κατανομής σύστασης να είναι η Modified Whitson η οποία ταυτίζεται με την ήδη αξιόπιστη Pedersen. Τα μικρότερα σφάλματα παρουσιάζονται για τα πτητικά πετρέλαια και ακολουθούν μαύρα πετρέλαια και αέρια συμπυκνώματα. Για τα αέρια συμπυκνώματα που θα μας απασχολήσουν στην ισορροπία φάσεων η μέθοδος Modified Whitson δίνει τα μικρότερα σφάλματα στο σύνολο τους.

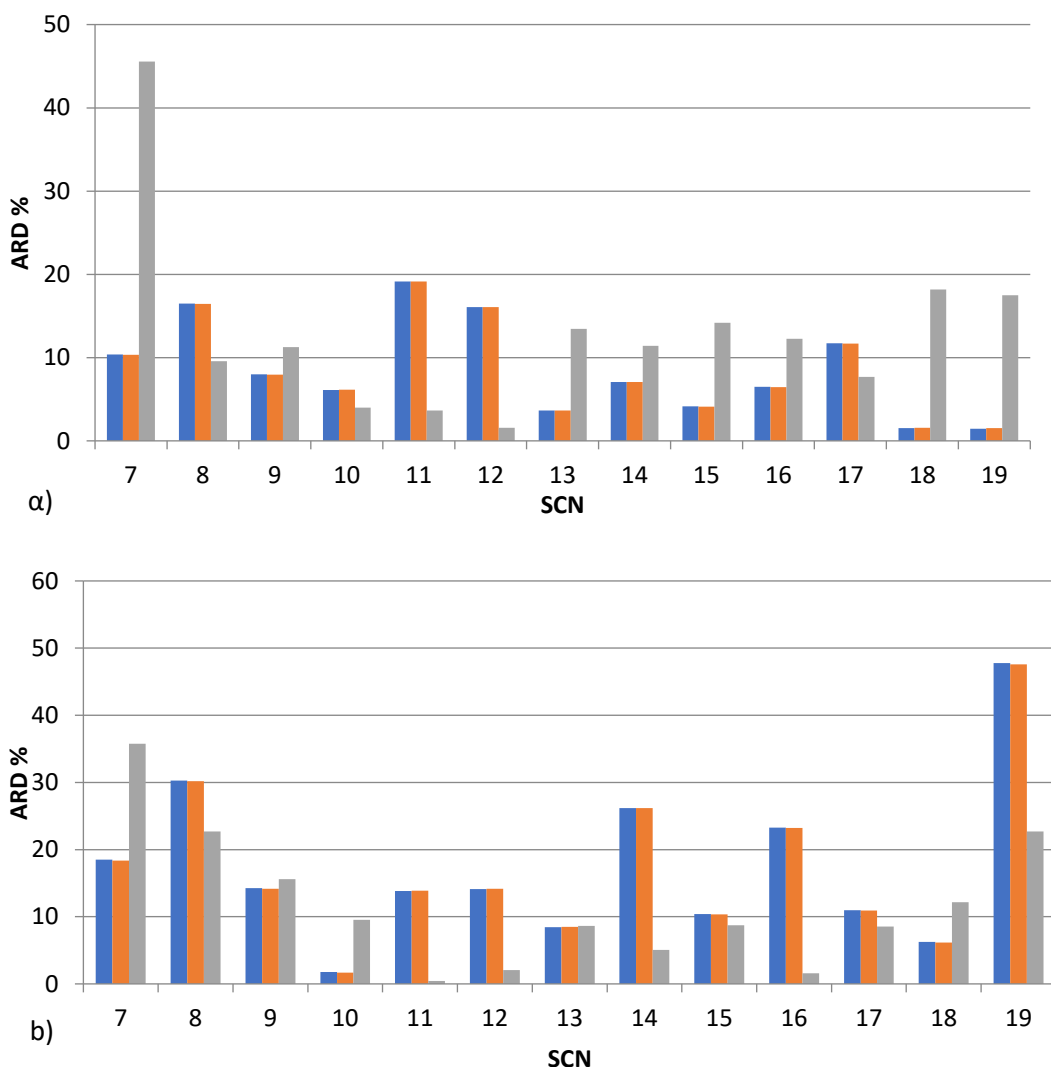
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχουν τα σφάλματα των μεθόδων ως προς το κάθε πειραματικό ψευδοσυστατικό. Στα διαγράμματα παρακάτω παρουσιάζονται ρευστά όλων των ειδών. Στο διάγραμμα 1 παρουσιάζονται τα ρευστά 17 και 21 της κατηγορίας μαύρων πετρελαίων. Τα ραβδοδιαγράμματα των σφαλμάτων όλων των ρευστών βρίσκονται στο παράρτημα Π.1.2.



Διάγραμμα 1. Απόλυτο Σφάλμα σύστασης για τα αντίστοιχα ψευδοσυστατικά– SCN group
 α) Fluid 17 β) Fluid 21, με πορτοκαλί παρουσιάζονται τα σφάλματα της modified Whitson, με μπλε της Pedersen και με γκρι της Whitson.

Το ρευστό 17 έχει την μικρότερη σύσταση C_{7+} , άλλα το μεγαλύτερο μοριακό βάρος για τα μαύρα πετρέλαια ενώ το ρευστό 21 είναι το μόνο που τα σφάλματα της Whitson είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα της Modified Whitson. Η Whitson παρουσιάζει ένα τεράστιο σφάλμα στο 7^ο SCN όλων των ρευστών, ωστόσο δίνει τα μικρότερα σφάλματα από τις άλλες μεθόδους για το 8^ο. Στο ρευστό 21 η Whitson έχει τα μικρότερα σφάλματα για το σύνολο των ψευδοσυστατικών, το συγκεκριμένο ρευστό αποτελείται από ελαφρύτερα συστατικά καθώς έχει την μικρότερη σύσταση C_{7+} και το μικρότερο μοριακό βάρος στα μαύρα πετρέλαια. Για το ρευστό 17 η Whitson περιγράφει λίγο καλύτερα τα μεσαίου μοριακού βάρους ψευδοσυστατικά χωρίς τεράστιες διαφορές από τις άλλες δύο, ενώ για τα βαρύτερα αδυνατεί να τα περιγράψει πλήρως. Οι μέθοδοι modified Whitson και Pedersen παρουσιάζουν αρκετά μικρά σφάλματα για τα τελικά ψευδοσυστατικά.

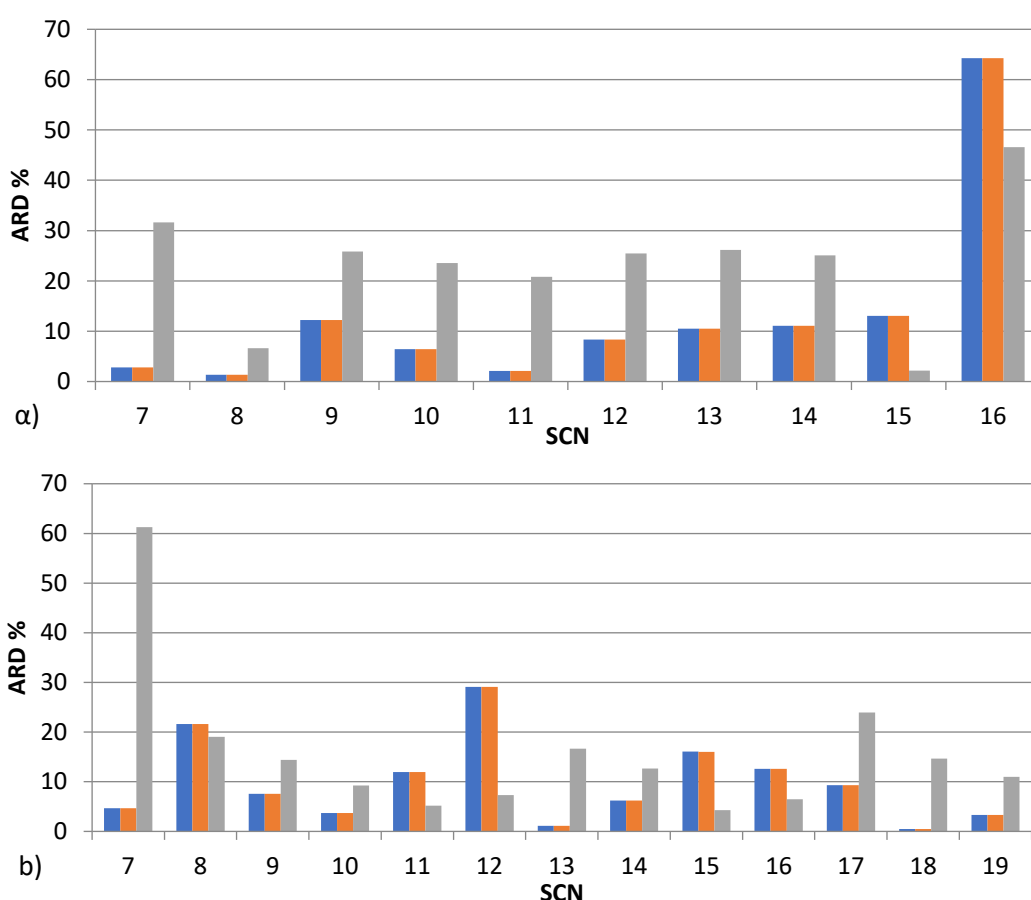
Στο διάγραμμα 2 φαίνονται τα ρευστά 3 και 20 τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών πετρελαίων. Το ρευστό 3 έχει την μικρότερη σύσταση ($Z_{C_{7+}}$) των πτητικών πετρελαίων ενώ το 20 έχει μία από τις μεγαλύτερες συστάσεις στο είδος του.



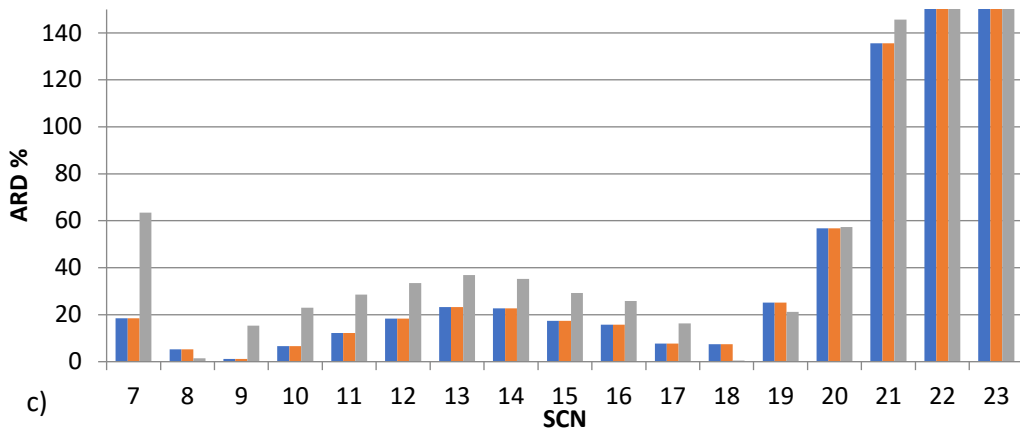
Διάγραμμα 2. Απόλυτο Σφάλμα σύστασης για τα αντίστοιχα ψευδοσυστατικά- SCNgroup
 a) Fluid 3 b) Fluid 20, με πορτοκαλί παρουσιάζονται τα σφάλματα της modified Whitson, με μπλε της Pedersen και με γκρι της Whitson.

Όμοια και στην περίπτωση των πτητικών πετρελαίων η Whitson για όλα τα ρευστά δίνει ένα τεράστιο σφάλμα για το 7^ο SCN ενώ είναι η μόνη που προσεγγίζει το 8^ο ψευδοσυστατικό χωρίς όμως τεράστιες διαφορές από τις υπόλοιπες δύο. Το ρευστό 20 αποτελείται από ελαφρύτερα συστατικά λόγω του μικρού σχετικά με την σύσταση μοριακού του βάρους. Στο συγκεκριμένο η Whitson παρουσιάζει τα μικρότερα σφάλματα για το 11^ο έως το τελευταίο SCN. Για το ρευστό 3 περιγράφει καλύτερα τα μεσαία ψευδοσυστατικά και πάλι αποτυγχάνει να περιγράψει τα τελικά. Τέλος οι μέθοδοι modified Whitson και Pedersen παρουσιάζουν τα μικρότερα σφάλματα για το σύνολο των πτητικών πετρελαίων καθώς επίσης και σε ορισμένα ρευστά υπολογίζουν με τεράστια ακρίβεια την σύσταση των SCN.

Στο διάγραμμα 3 παρατίθενται τα σφάλματα για τα ρευστά 10, 13 και 14 της κατηγορίας των αερίων συμπυκνωμάτων. Η επιλογή αυτών των ρευστών καλύπτει όλο το φάσμα των συστάσεων C₇₊ της κατηγορίας τους.



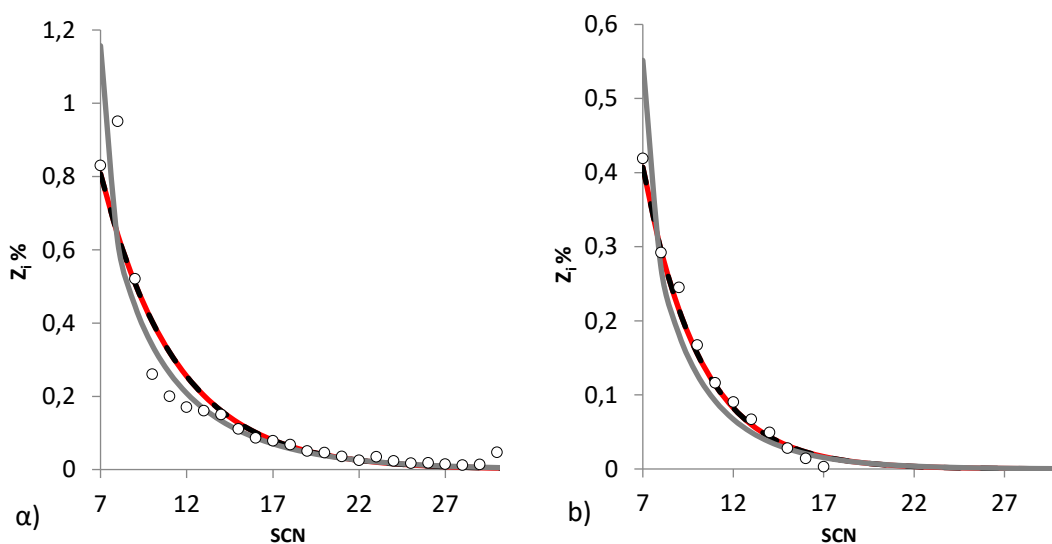
Από τα ραβδοδιαγράμματα για το ελαφρύτερο ρευστό (fluid 10) η modified Whitson περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά σε όλο το εύρος των SCN με την Whitson να εμφανίζει τεράστια σφάλματα για όλα τα ψευδοσυστατικά. Όμοια με τις προηγούμενες κατηγορίες πετρελαϊκών ρευστών βλέπουμε τις μεγαλύτερες αποκλίσεις για το 7^ο SCN από την Whitson ενώ αντίστοιχα για το 8^ο δεν υπάρχουν τεράστιες διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων όπως προηγούμενα. Η Whitson παρουσιάζει τεράστια σφάλματα για το 7^ο SCN σε τέτοιο βαθμό που μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ισορροπία των φάσεων. Για το ρευστό 13 το οποίο έχει την μεγαλύτερη σύσταση C₇₊ η Whitson φαίνεται να δίνει μικρότερα σφάλματα για μεμονωμένα ψευδοσυστατικά, με συνέπεια να μην μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για την συμπεριφορά της.



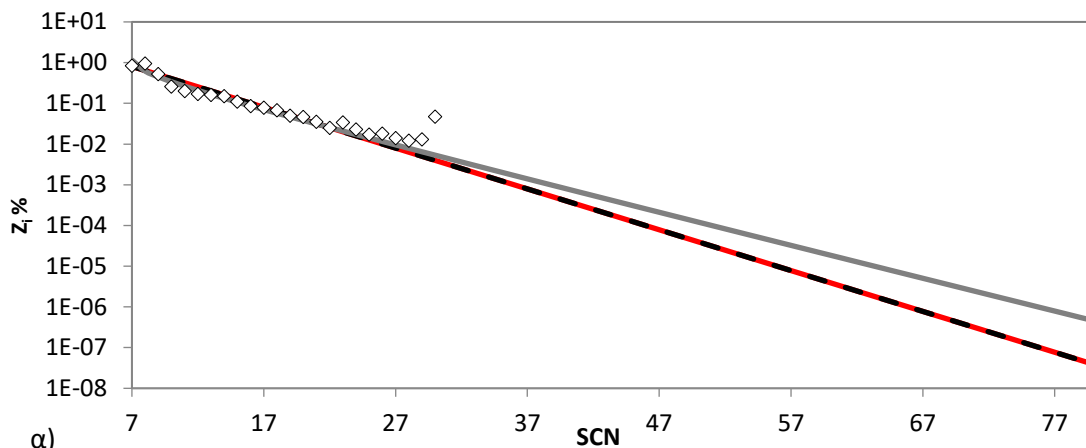
Διάγραμμα 3. Απόλυτο σφάλμα σύστασης για τα αντίστοιχα ψευδοσυστατικά
 α)Fluid 10 β)Fluid 13 γ)Fluid 14, με πορτοκαλί παρουσιάζονται τα σφάλματα της *modified*
Whitson, με μπλε της *Pedersen* και με γκρι της *Whitson*.

Τέλος για το ρευστό 14 στο σύνολο των ψευδοσυστατικών της η *modified* *Whitson* και *Pedersen* παρουσιάζουν τα μικρότερα σφάλματα για όλα τα SCN. Τα τεράστια σφάλματα που εμφανίζονται στο συγκεκριμένο ρευστό είναι αποτέλεσμα του μεγάλου αριθμού πειραματικών δεδομένων που είναι διαθέσιμα, καθώς για τα τελικά ψευδοσυστατικά με τις πολύ μικρές συστάσεις έχουμε εκτόξευση του ποσοστιαίου σφάλματος.

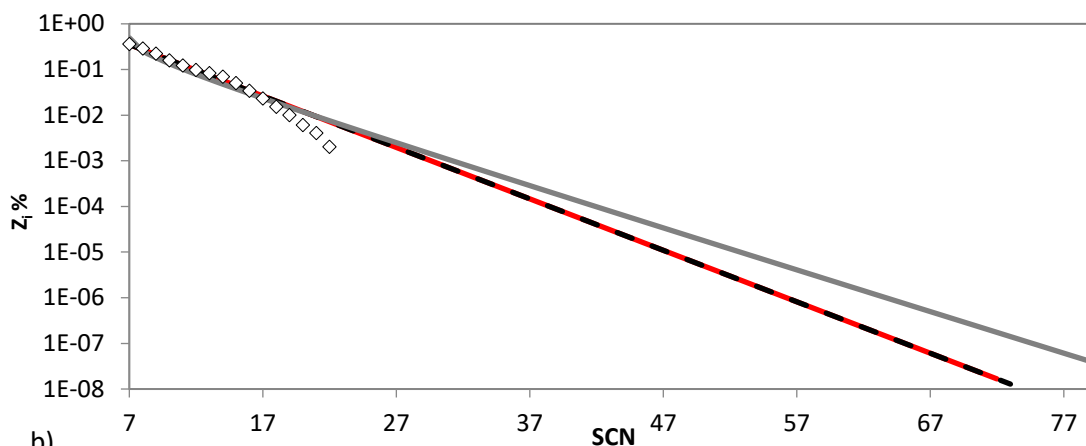
Τα αποτελέσματα κατανομής σύστασης των μεθόδων διαχωρισμού, ακολουθούν αυτά των αερίων συμπυκνωμάτων, πτητικών πετρελαίων και μαύρων πετρελαίων.



Διάγραμμα 4. Σύστασης-SCNgroup, με κόκκινο της *Pedersen*, μαύρο της *WhitsonfitKatz* και
 γκρι της *WhitsonA*, α)Fluid 5, β)Fluid10, με μαύρο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της
modified *Whitson*, με κόκκινο της *Pedersen* και με γκρι της *Whitson*.



α)

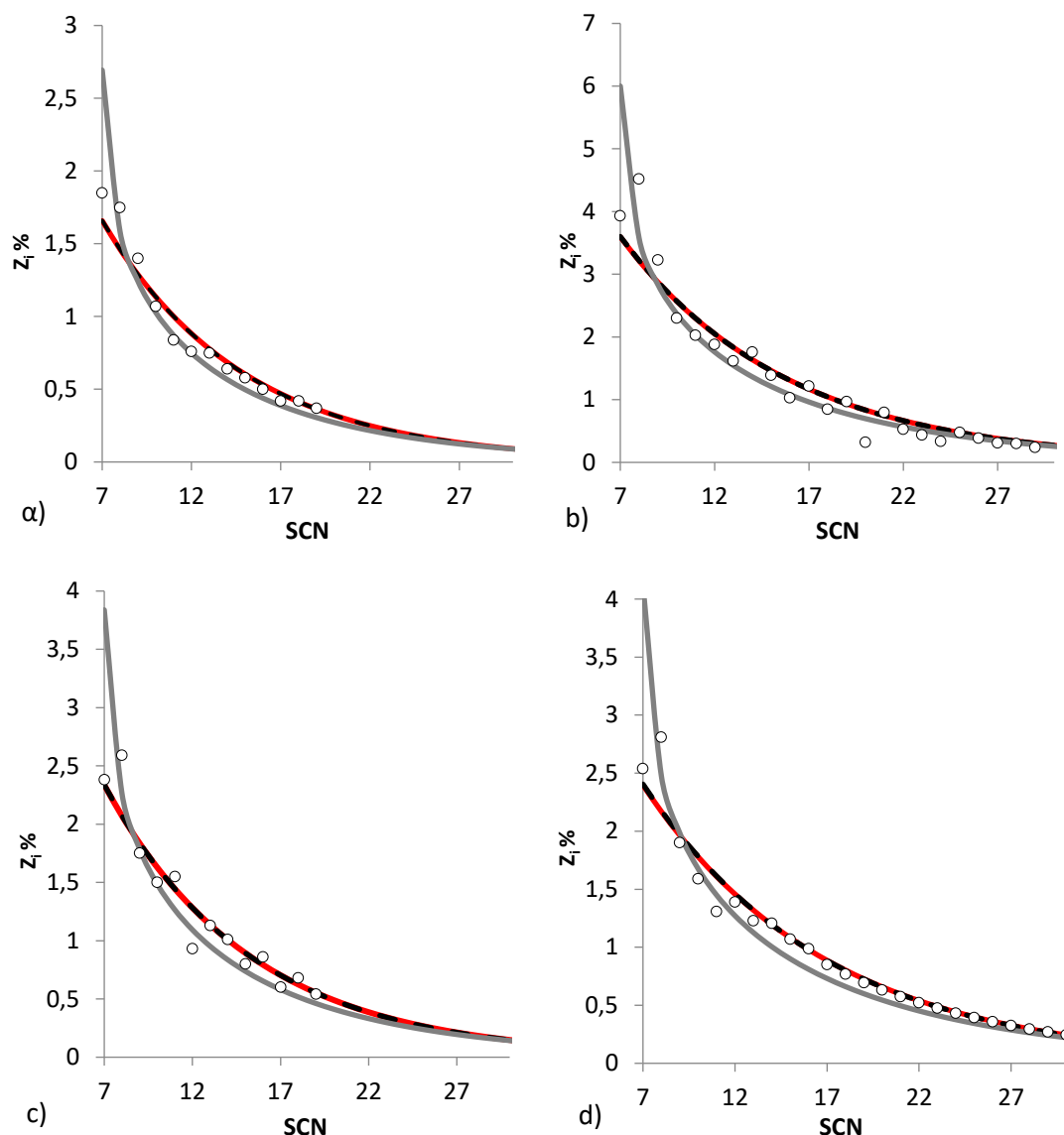


β)

*Διάγραμμα5. Σύστασης-SCNgroup αέριων συμπυκνωμάτων σε λογαριθμική κλίμακα
α) Fluid 5, β) Fluid 9, , με μαύρο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της modified Whitson, με κόκκινο της Pedersen και με γκρι της Whitson.*

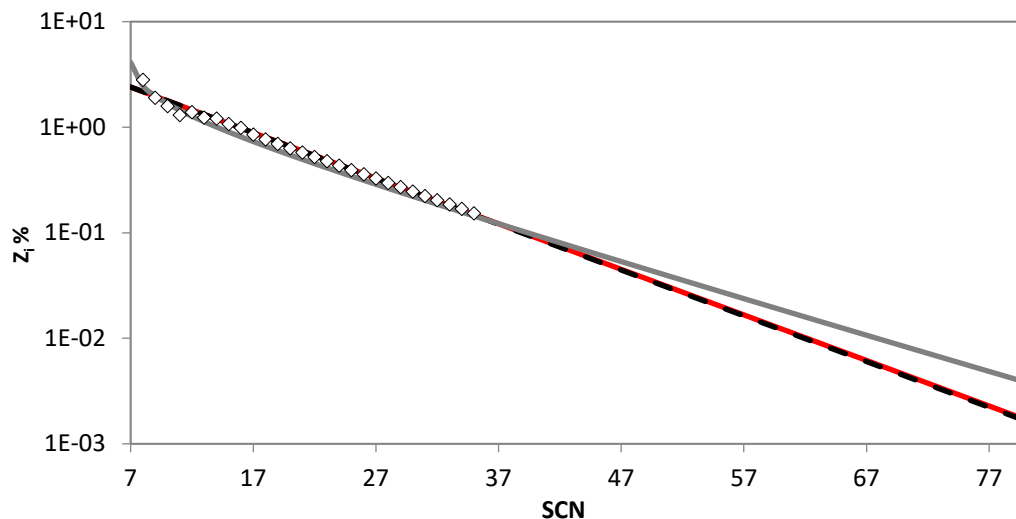
Συγκρίνοντας τις μεθόδους είναι προφανές ότι για την Pedersen και modified Whitson τα αποτελέσματά τους έχουν πολύ μικρές διαφορές και συνεπώς τα γραφικά τους αποτυπώματα είναι δύσκολο να διακριθούν μεταξύ τους. Στις γραφικές παραστάσεις των συστάσεων παρατηρείται μια απόκλιση των αποτελεσμάτων των μεθόδων σε σχέση με τα πειραματικά στο σημείο του 8^{ου} ψευδοσυστατικού όπου και παρατηρείται ένα μέγιστο για τις πειραματικές μετρήσεις, το οποίο φθίνει όσο πιο ελαφρύ γίνεται το μίγμα. Το συγκεκριμένο σημείο φαίνεται να το προσεγγίζει με μικρή ακρίβεια μόνο η Whitson. Οι υπολογιστικές μέθοδοι Pedersen και Modified Whitson φαίνονται αρκετά αξιόπιστες για όλα τα παραδείγματα αέριων συμπυκνωμάτων. Ωστόσο για το βαρύτερο ρευστό των αέριων συμπυκνωμάτων (ρευστό 5) φαίνεται η μέθοδος του Whitson (γκρι) να περιγράφει καλύτερα τα SCN από 9 έως 17, ενώ για τα βαρύτερα τα αποτελέσματα της συμπίπτουν με των άλλων δύο.. Για τα ελαφρύτερα μίγματα, όπως τα ρευστά 9 και 10 φαίνεται η Pedersen και modified Whitson να προσεγγίζουν με πολύ μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά σημεία. Είναι προφανές ότι για τον υπολογισμό κατανομής σύστασης του υπολειμματικού κλάσματος οι μέθοδοι Pedersen και Modified Whitson δίνουν αποτελέσματα μικρής απόκλισης με τα πειραματικά και είναι οι προτιμότερες μέθοδοι για αυτόν τον σκοπό.

Αποτελέσματα για τα πτητικά πετρέλαια στα διαγράμματα 6,7.



Διάγραμμα 6. Σύσταση-SCNgroup για πτητικά πετρέλαια a) Fluid 3, b) Fluid 4, c) Fluid 18, d) Fluid 19, κόκκινο-μαύρο (ταυτίζονται) Pedersen, modified Whitson αντίστοιχα και με γκρι Whitson.

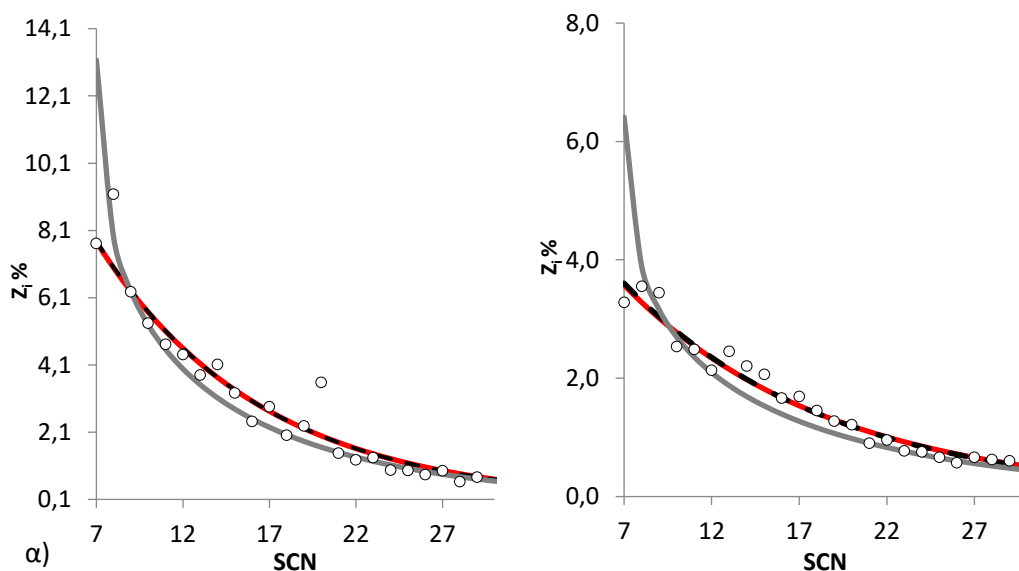
Το μέγιστο που παρατηρούνταν στα αέρια συμπυκνώματα για το $SCN=8$, στα πτητικά πετρέλαια είναι πιο έντονο καθώς αποτελούνται από βαρύτερα συστατικά. Ενώ στο ρευστό 3 που είναι το ελαφρύτερο των πτητικών πετρελαίων δεν εμφανίζεται μέγιστο. Όμοια και για την κατηγορία των πτητικών πετρελαίων οι γραφικές παραστάσεις της Pedersen και της Modified Whitson ταυτίζονται για το σύνολο των ρευστών. Στα συγκεκριμένα ρευστά και οι τρεις μέθοδοι δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα, καθώς τα πειραματικά βρίσκονται γύρω από τα γραφικά του αποτυπώματα. Ωστόσο η Whitson αποτυγχάνει να περιγράψει πλήρως το πρώτο SCN, αλλά είναι η μόνη που προσεγγίζει το 8° . Για το ρευστό 19 όπου έχει από τα μεγαλύτερα μοριακά βάρη στην κατηγορία του είναι ξεκάθαρο ότι Pedersen και modified Whitson το περιγράφουν με μεγαλύτερη ακρίβεια, όπως και το ρευστό 3 όπου η Whitson περιγράφει καλά μόνο τα μεσαίου μοριακού βάρους SCN 10 έως 12.



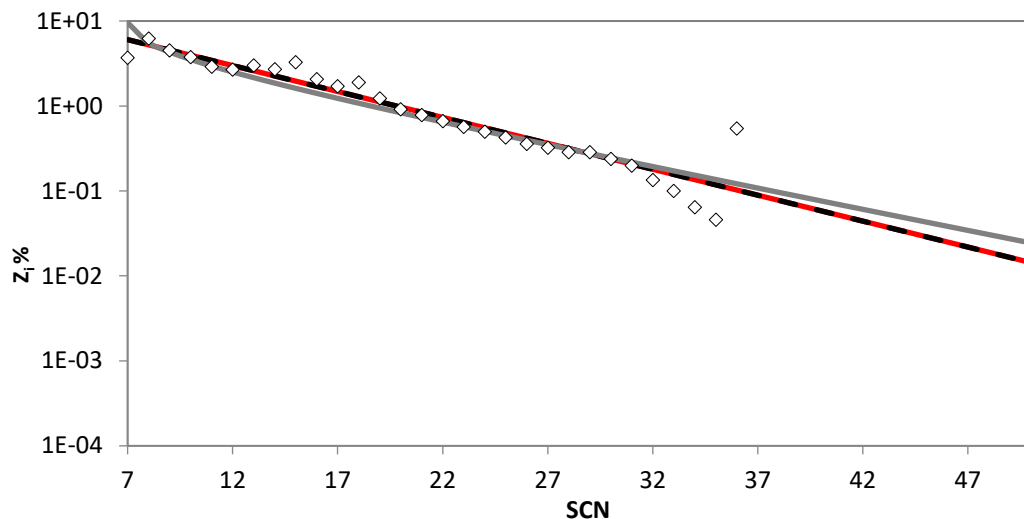
Διάγραμμα7. Σύσταση-SCNgroup πτητικών πετρελαίων σε λογαριθμική κλίμακα για Fluid 19 κόκκινο-μαύρο (ταυτίζονται) Pedersen, modified Whitson αντίστοιχα και με γκρι Whitson.

Για το ρευστό 4 φαίνεται μια ιδιάζουσα κατανομή των πειραματικών συστάσεων, με τις μεγαλύτερες συστάσεις των αρχικών SCN από όλα τα υπόλοιπα ρευστά με τις μεγαλύτερες συστάσεις, όπου η Whitson περιγράφει τα μεσαία SCN και ορισμένα μεμονωμένα σημεία από τα βαρύτερα. Όμοια για το 18 ένα ελαφρύ πτητικό πετρέλαιο όπου έχουμε καλύτερη περιγραφή από την Pedersen, modified Whitson με την Whitson να περιγράφει καλύτερα μεμονωμένα σημεία.

Στα διαγράμματα 8 και 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα μαύρα πετρέλαια.



Διάγραμμα8. Σύσταση-SCNgroup για μαύρα πετρέλαια α) Fluid 2, b) Fluid 22 κόκκινο-μαύρο (ταυτίζονται), Pedersen, modified Whitson αντίστοιχα και με γκρι Whitson.



Διάγραμμα9. Σύστασης-SCNgroup μαύρων πετρελαίων σε λογαριθμική κλίμακα για το Fluid 7 κόκκινο-μαύρο (ταυτίζονται), Pedersen, modified Whitson αντίστοιχα και με γκρι Whitson.

Το μέγιστο του 8^{ου} SCN είναι εντονότερο καθώς έχουμε τα βαρύτερα ρευστά. Οι μέθοδοι υπολογισμού κατανομής σύστασης της Pedersen και modified Whitson όπως και για τα προηγούμενα είδη έτσι και για τα μαύρα πετρέλαια έχουν ίδια αποτελέσματα. Περιγράφουν αξιόπιστα τα πειραματικά δεδομένα ενώ με την σειρά της η Whitson περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια για τα ρευστά 2 και 22 τα βαρύτερα ψευδοσυστατικά. Για το ρευστό 2 η Whitson αποτυγχάνει πλήρως στην περιγραφή της σύστασης του 7^{ου} SCN ενώ οι υπόλοιπες το προσεγγίζουν με ακρίβεια, με το αντίθετο να ισχύει για το 8^ο ψευδοσυστατικό. Οι modified Whitson και Pedersen περιγράφουν καλύτερα το σύνολο των ψευδοσυστατικών. Όμοια για τα ρευστά 1 και 7 όπου οι modified Whitson και Pedersen καταφέρνουν να περιγράψουν τα τελευταία ψευδοσυστατικά που έχουν πολύ μικρές συστάσεις.

Συμπερασματικά από το σύνολο των διαγραμμάτων ανάλυσης σύστασης των μεθόδων, εξάγεται το συμπέρασμα ότι η modified Whitson και Pedersen δικαίως έχουν τα μικρότερα σφάλματα αφού περιγράφουν το σύνολο των ρευστών με μεγάλη αξιοπιστία. Η μέθοδος Whitson αποτυγχάνει σε όλα τα ρευστά να περιγράψει το πρώτο ψευδοσυστατικό (7^ο SCN) σε τέτοιο βαθμό που μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων, χωρίς ωστόσο τα αποτελέσματα της για το αμέσως επόμενο (8^ο SCN), όπου και περιγράφει καλύτερα, να έχουν τεράστιες διαφορές από τις άλλες μεθόδους. Οι γραφικές παραστάσεις τις Whitson έχουν μια απότομη καμπύλη και στη συνέχεια μια αυξητικής τάσης γραμμή, με αποτέλεσμα να περιγράφει καλύτερα ρευστά που αποτελούνται από μικρής σύστασης μεσαίου μοριακού βάρους ψευδοσυστατικά και μεγαλύτερης σύστασης βαρύτερα συστατικά. Τέτοια ρευστά είναι ιδιάζοντα και δεν υπάρχουν αρκετά παραδείγματα από αυτά.

2.2 Προσαρμογή παραμέτρων Whitson και υπολογισμός κατανομής σύστασης (Generalized Whitson).

Στην εφαρμογή της μεθόδου Whitson στους προηγούμενους υπολογισμούς η παράμετρος «η» εκφραζόταν ως το ελάχιστο μοριακό βάρος που είναι δυνατόν να βρεθεί στο υπολειμματικό κλάσμα C₇₊, ενώ η «Α» υπολογιζόταν μέσω μιας εμπειρικής σχέσης (εξ.17)

που προτείνει ο Whitson. Για την μέθοδο modified Whitson οι ίδιες παράμετροι «Α,η» προσδιορίζονται μέσω μια επαναληπτικής διαδικασίας, έτσι ώστε τα μοριακά που θα προκύψουν να συμπίπτουν με τα αντίστοιχα που προτείνει ο Katz. Για την συγκεκριμένη μέθοδο Generalized Whitson αρχικά υπολογίζονται οι παράμετροι «Α,η» του κάθε ρευστού για τις οποίες επιτυγχάνεται η ελαχιστοποίηση του μέσου ποσοστιαίου σφάλματος (εξ.25) και του μέσου σφάλματος ρίζας (εξ.26) για τα αποτελέσματα κατανομής σύστασης. Στη συνέχεια γίνεται η προσπάθεια περιγραφής αυτών των τιμών με μία γενικευμένη εξίσωση, είτε με επαναπροσδιορισμό των παραμέτρων της εμπειρικής σχέσης μεταξύ «Α» και «η» που προτείνει ο Whitson (εξ.17), είτε συναρτήσεων των ιδιοτήτων του υπολειμματικού κλάσματος C_{7+} . Η γενικευμένη εξίσωση είναι απαραίτητη για την δημιουργία του μοντέλου Generalized Whitson καθώς θα μπορεί να προβλέπει τις παραμέτρους «Α,η» για ρευστά με άγνωστη κατανομή σύστασης όπως παρακάτω στην ισορροπία φάσεων.

2.2.1 Προσαρμογή «Α,η» στα πειραματικά σημεία ανάλυσης σύστασης

Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν ήταν αυτοί που ικανοποιούν την ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας, καθώς δίνουν καλύτερη κατανομή σύστασης στα ελαφριά ψευδοσυστατικά και έχουν μικρές διαφορές στα βαρύτερα, σε σχέση με τα αντίστοιχα της άλλης μεθόδου. Ολοκληρωμένη σύγκριση και τα συμπεράσματα βρίσκονται στο παράρτημα Π.2.1. Παρακάτω παρατίθεται ο πίνακας με τα υπολογισμένα Α,η που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας, επίσης περιλαμβάνει και τις παραμέτρους που προκύπτουν από την μέθοδο modified Whitson.

Πίνακας4. Παράμετροι Α,η που προκύπτουν από την Modified Whitson και από την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων ρίζας.

Ρευστό #	Modified Whitson		Ελαχιστοποίηση SQRT Error	
	η	A	η	A
1	87,101	1	110,883	1,194
2	87,123	1	95,620	0,997
3	87,147	1	94,391	0,943
4	87,131	1	104,820	0,979
5	87,269	1	102,180	1,148
6	87,114	1	104,457	0,946
7	87,164	1	85,171	1,231
8	87,388	1	89,779	1,261
9	87,302	1	89,986	1,027
10	87,372	1	89,129	1,036
11	87,183	1	95,062	1,002
12	87,285	1	87,237	0,824
13	87,187	1	97,381	1,066
14	87,333	1	82,245	1,107
15	87,143	1	91,505	0,903
16	87,256	1	93,309	0,963
17	87,097	1	70,607	0,951
18	87,140	1	91,873	0,977

19	87,116	1	88,442	0,941
20	87,132	1	111,776	0,954
21	87,104	1	89,337	1,076
22	87,100	1	95,134	1,053

Ακολουθούν οι υπολογισμοί ποσοστιαίων σφαλμάτων των αποτελεσμάτων σύστασης, με χρήση των παραπάνω παραμέτρων «Α,η» για το κάθε ρευστό. Τα σφάλματα διαχωρίστηκαν για ελαφριά ψευδοσυστατικά (C₇-C₁₂), μέσου μοριακού βάρους ψευδοσυστατικά (C₁₃-C₂₀) καθώς και για βαρύτερα C₂₁₊ έτσι ώστε να γίνει πιο εμφανές το μέρος του μίγματος C₇₊ που περιγράφεται καλύτερα και παρουσιάζονται στον πίνακα5. Τα σφάλματα που παρουσιάζονται παρακάτω υπολογίζονται από τον τύπο:

$$\text{Σφάλμα (\%)} = \frac{\sum_i^n \frac{\text{abs}(Z_{\text{calc}} - Z_{\text{exp}})}{Z_{\text{exp}}}}{n} * 100\%$$

Πίνακας5. Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα για την μέθοδο ελαχιστοποίησης του σφάλματος ρίζας, για όλα τα ρευστά αλλά και για ελαφριά, μέσα και βαριά ψευδοσυστατικά.

Ρευστό #	SQRT Error			
	Συνολικό %	C7-C12 %	C13-C20 %	C21+%
1	16,6	11,1	17,0	19,8
2	14,2	10,4	15,6	15,6
3	6,8	10,2	3,9	-
4	18,4	14,0	27,3	13,4
5	54,3	36,0	35,9	82,9
6	14,2	23,2	6,5	-
7	19,9	17,3	11,6	25,4
8	26,2	9,9	38,4	-
9	20,0	2,3	23,9	95,7
10	11,7	5,7	20,8	-
11	8,4	9,4	7,7	8,2
12	9,3	11,3	7,0	-
13	11,9	15,1	6,3	-
14	67,1	3,3	26,0	304,0
15	11,5	17,6	6,3	-
16	17,9	24,3	12,5	-
17	10,0	14,3	6,6	-
18	10,2	14,2	6,7	-
19	4,2	11,1	2,2	2,4
20	12,6	12,5	12,6	-
21	23,4	12,9	14,8	38,0
22	9,3	9,5	4,6	13,4

Η μέθοδος των ποσοστιαίων σφαλμάτων δίνει μεγαλύτερη βαρύτητα στον σωστό υπολογισμό των βαρύτερων ψευδοσυστατικών καθώς στον παρονομαστή της εξίσωσης της

(εξ.25) βρίσκεται η σύσταση τους, η οποία μικραίνει όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος των ψευδοσυστατικών. Για τα σφάλματα ρίζας η «καρδιά» της εξίσωσης (εξ.26) είναι η διαφορά μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων συστάσεων, η οποία είναι υψωμένη στο τετράγωνο. Έτσι κατά την ελαχιστοποίηση τους, βαρύτητα θα δοθεί στον όρο με την μεγαλύτερη διαφορά. Οι μεγαλύτερες διαφορές προκύπτουν για τις μεγαλύτερες συστάσεις, συνεπώς για τα ελαφρύτερα ψευδοσυστατικά. Η επιλογή των παραμέτρων της ελαχιστοποίησης των σφαλμάτων ρίζας έγινε καθώς δίνουν μια καλύτερη καμπύλη, με αξιόπιστα αποτελέσματα στα ελαφριά ψευδοσυστατικά με μεγάλη σύσταση, που υπάρχουν τα περισσότερα και πιο ακριβή δεδομένα. Ακόμα για τα βαρύτερα ψευδοσυστατικά τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων είτε ταυτίζονταν είτε είχαν πολύ μικρές διαφορές. Όλα τα διαγράμματα των αποτελεσμάτων των δύο μεθόδων βρίσκονται στο παράρτημα Π.2.1.

2.2.2 Εύρεση Γενικευμένης εξίσωσης και ανάλυση σύστασης.

Για την εύρεση μιας γενικευμένης εξίσωσης περιγραφής των προσαρμοσμένων παραμέτρων Whitson, αρχικά γίνεται μία προσπάθεια εύρεσης νέων συντελεστών της εμπειρικής εξίσωσης του Whitson (εξ.17). Ωστόσο ο μεγάλος αριθμός των συντελεστών που την αποτελούν, κατέστησε αδύνατο να βρεθεί ο κατάλληλος συνδυασμός τους. Η προσπάθεια παρουσιάζεται στο παράρτημα Π.2.2. Έτσι η γενικευμένη εξίσωση υπολογίστηκε συναρτήσει των ιδιοτήτων του υπολειμματικού κλάσματος C_{7+} . Στο παράρτημα Π.2.3 παρατίθεται όλη η διαδικασία εύρεσης των παρακάτω εξισώσεων.

Η γενικευμένη εξίσωση που προέκυψε συναρτήσει των ιδιοτήτων του κλάσματος C_{7+} είναι οι εξής:

$$A = 6^{-10}x^2 - 1^{-5}x + 1,0424 \quad (73)$$

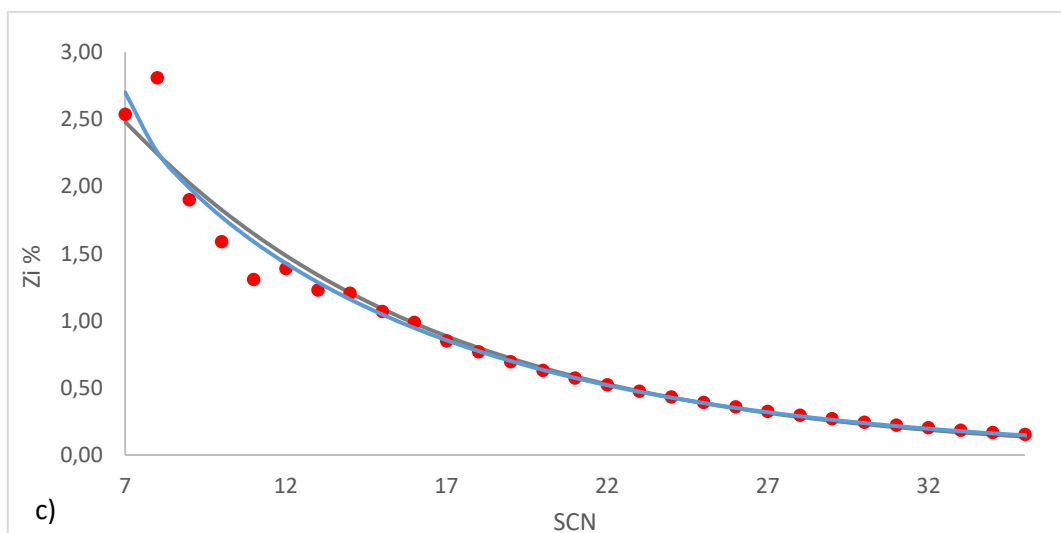
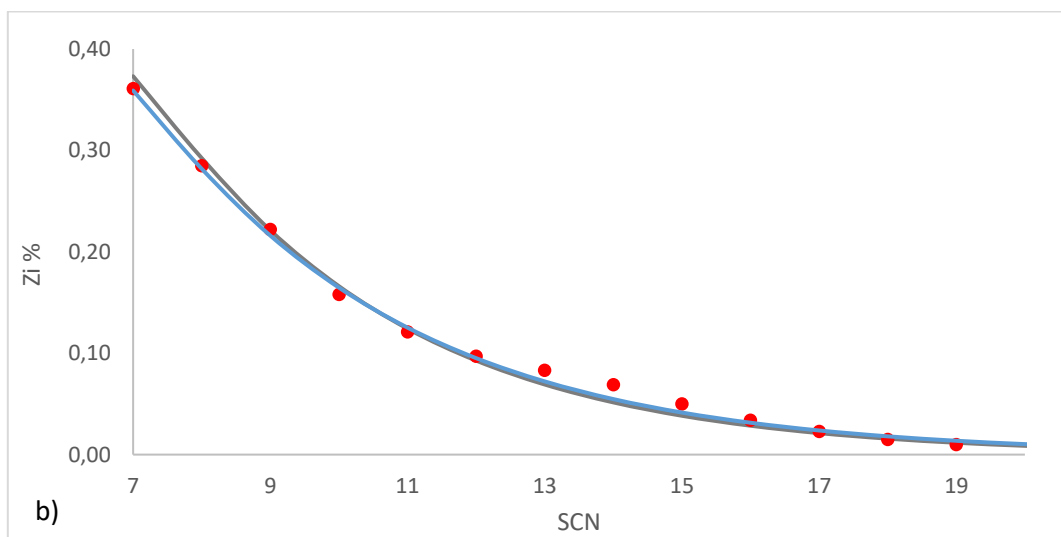
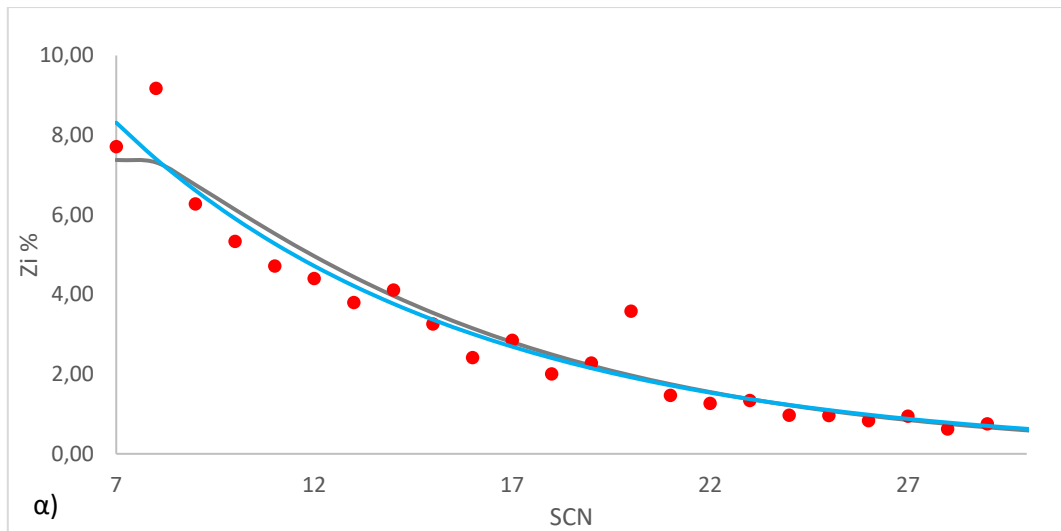
$$\eta = 3^{-8}x^2 - 0,0003x + 92,851 \quad (74)$$

όπου $x = \frac{Z \cdot MW}{d}$

Με Z , Mw , d η σύσταση, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του μίγματος C_{7+} .

Η μέθοδος χαρακτηρισμού με υπολογισμό των παραμέτρων «Α,η» από τις εξισώσεις 73 και 74 ονομάζεται Generalized Whitson.

Στο διάγραμμα 13 φαίνονται τα αποτελέσματα ανάλυσης σύστασης της Generalized Whitson με τα αποτελέσματα των εξιδεικευμένων παραμέτρων που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων ρίζας.



Διάγραμμα 13. Σύστασης – SCN α) Fluid 2, β) Fluid 9, γ) Fluid 19. Με γαλάζιο απεικονίζονται τα αποτελέσματα των εξιδεικευμένων παραμέτρων που προέκυψαν από ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας με γκρι τα αποτελέσματα της Generalized Whitson και με κόκκινο τα πειραματικά σημεία.

Τα συγκεκριμένα ρευστά χρησιμοποιήθηκαν, έτσι ώστε να καλύψουν όλα τα είδη των πετρελαϊκών ρευστών που εξετάζονται. Είναι εμφανές ότι η Generalized Whitson, δίνει παρεμφερή αποτελέσματα με αυτά των εξιδεικευμένων παραμέτρων. Για το βαρύτερο ρευστό Fluid 2 εμφανίζει την μεγαλύτερη απόκλιση από την αντίστοιχη μέθοδο και όσο πιο ελαφρύ γίνεται το ρευστό τόσο μικραίνει αυτή η απόκλιση. Για τα αέρια συμπυκνώματα οι δύο μέθοδοι ταυτίζονται στο σύνολο των αποτελεσμάτων τους. Συνεπώς για τα αποτελέσματα σύστασης της Generalized Whitson δεν περιμένουμε να δούμε ιδιαίτερες διαφορές από αυτά των εξιδεικευμένων «Α,η» που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Τα αποτελέσματα σύστασης για όλα τα ρευστά βρίσκονται στο παράρτημα Π.ΙΙ.3.

2.3 Αξιολόγηση μεθόδων χαρακτηρισμού στην ισορροπία φάσεων

Οι παραπάνω μέθοδοι χαρακτηρισμού, αφού αξιολογήθηκαν τα αποτελέσματα τους ως προς την σύσταση του υπολειμματικού κλάσματος C_{7+} , στη συνέχεια συγκρίνονται ως προς τα αποτελέσματα στην ισορροπία φάσεων. Αρχικά συγκρίνονται τα αποτελέσματα των μεθόδων modified Whitson– Pedersen, όπου έδιναν τα μικρότερα σφάλματα σύστασης και είχαν πολύ κοντινά αποτελέσματα και στη συνέχεια τα αποτελέσματα των μεθόδων Whitson– Generalized Whitson.

2.3.1 Αποτελέσματα μεθόδων χαρακτηρισμού Modified Whitson- Pedersen

Οι μέθοδοι modified Whitson και Pedersen θα εξεταστούν για 28 δείγματα RGC με μεγάλο εύρος συστάσεων C_{7+} . Για κάθε ένα δείγμα των RGC θα δημιουργηθούν τρία διαγράμματα φάσεων σημείου δρόσου για τα τρία διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα. Για τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK, χρησιμοποιούνται βελτιστοποιημένες συσχετίσεις για τις παραμέτρους των καθαρών συστατικών (T_c, P_c, ω) που έχουν προκύψει από προσαρμογή σε πετρελαϊκά ρευστά. Το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU χρησιμοποιεί τις θερμοφυσικές ιδιότητες υπολογισμένες από το μοντέλο του Retzeka^[10]. Όλες οι προσομοιώσεις έγιναν για 80 ψευδοσυστατικά (splits ή SCN). Το σύνολο των διαγραμμάτων βρίσκεται στο παράρτημα Π.ΙΙΙ.1.

Πίνακας 6. Δείγματα αερίων συμπυκνωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, ΑΠΣ ή αριθμός πειραματικών σημείων, σύσταση ,μοριακό βάρος, πυκνότητας στους 15°C και 20 °C, βιβλιογραφική πηγή.

Αέρια Συμπυκνώματα	ΑΠΣ	Zc₇₊	MWc₇₊	dC₇₊ (15°C) (g/ml)	dC₇₊ (20°C) (g/ml)	Πηγή
RGC1	8	9.87	192.80	803.000	-	[30]
RGC2	5	2.10	129.81	772.781	-	[31]
RGC3	6	2.14	143.60	785.471	-	[31]
RGC4	4	0.21	156.08	804.356	-	[32]
RGC5	4	0.23	151.99	799.360	-	[32]
RGC6	4	6.67	193.50	-	807.300	[33]
RGC7	7	9.25	193.50	-	807.300	[33]

RGC8	7	9.67	193.50	-	807.300	[33]
RGC9	7	10.36	193.50	-	807.300	[33]
RGC10	7	11.15	193.50	-	807.300	[33]
RGC11	1	5.88	153.00	809.270	-	[34]
RGC12	1	3.48	152.30	776.300	-	[35]
RGC13	1	10.29	177.10	800.200	-	[35]
RGC14	1	6.44	166.40	790.600	-	[35]
RGC15	1	3.10	132.00	773.381	-	[36]
RGC16	1	10.66	148.00	803.756	-	[37]
RGC17	1	12.32	148.00	803.756	-	[37]
RGC18	1	5.80	178.00	867.406	-	[38]
RGC19	1	7.00	194.00	823.341	-	[38]
RGC20	1	6.06	130.00	779.876	-	[38]
RGC21	1	2.46	158.00	792.965	-	[38]
RGC22	1	9.12	157.00	830.535	-	[38]
RGC23	1	1.55	127.00	762.090	-	[38]
RGC24	1	5.69	151.02	808.500	-	[39]
RGC25	1	1.74	130.25	761.200	-	[40]
RGC26	1	0.48	139.18	795.700	-	[41]
RGC27	1	1.95	153.55	795.000	-	[41]
RGC28	1	5.43	162.00	795.700	-	[41]

Τα σφάλματα μεταξύ των υπολογισμένων πιέσεων προς των αντίστοιχων πειραματικών για τις μεθόδους Pedersen και Modified Whitson για τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα παρατίθενται στο πίνακα7.

Το σφάλμα υπολογίζεται με την διαφορά της πραγματικής από την υπολογισμένη πίεση , για την ίδια θερμοκρασία :

$$ADP\% = \frac{|P_{calc} - P_{exp}|}{P_{exp}} * 100$$

Πίνακας7. Πειραματικές πιέσεις και σφάλματα για τα θερμοδυναμικά μοντέλα Peng Robinson, SRK και UMR-PRU για τις μεθόδους χαρακτηρισμού Pedersen, Modified Whitson για 80 ψευδοστατικά.

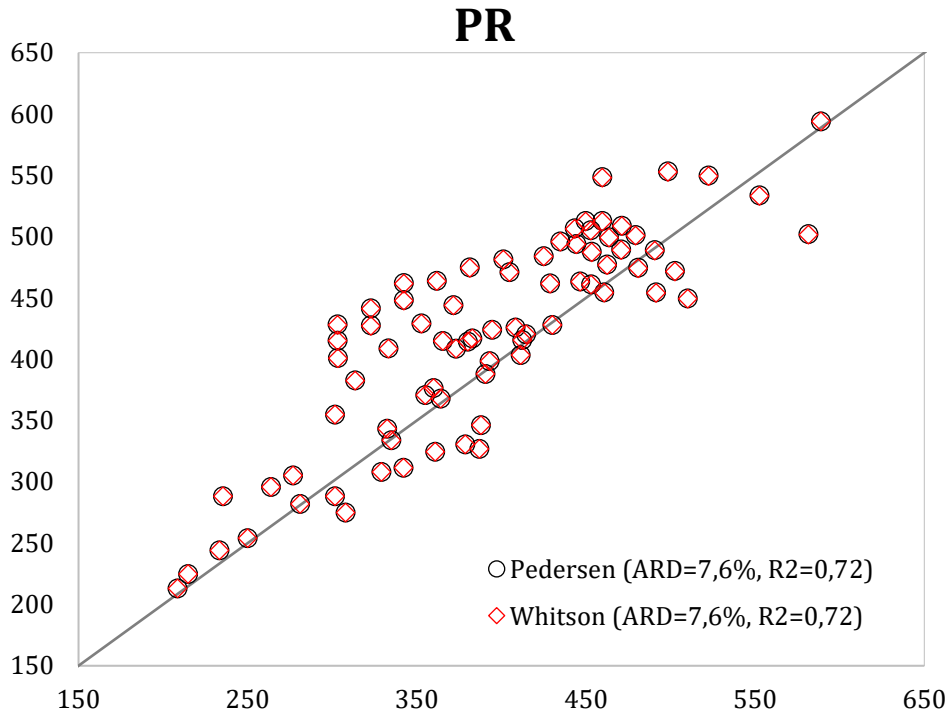
		80 splits					
Αέρια Συμπυκνώματα	Pexp	PR Pedersen	PR Modified Whitson	SRK Pedersen	SRK Modified Whitson	UMR-PRU Pedersen	UMR-PRU Modified Whitson
		ADP%		ADP%		ADP%	
RGC 1	460.7	1,3	1,4	4,6	4,8	5,0	5,1
	453.1	1,7	1,7	2,2	2,4	3,8	3,9
	446.6	3,8	3,7	0,9	1,0	3,4	3,5
	428.8	7,7	7,7	2,3	2,2	1,4	1,5
	313.5	15,0	15,0	15,1	15,3	7,3	7,5
	333.2	10,9	11,0	12,0	12,2	7,1	7,2
	352.8	7,7	7,8	9,7	9,8	7,0	7,1
	371.6	4,9	4,9	7,5	7,7	6,5	6,6

Μέσο Σφάλμα		6,6	6,6	6,8	6,9	5,2	5,3
RGC 2	387.0	15,6	15,6	3,5	3,5	16,0	16,0
	378.7	12,7	12,7	3,3	3,3	15,3	15,3
	360.8	10,1	10,1	1,4	1,4	12,5	12,5
	342.2	9,0	9,0	0,1	0,1	11,3	11,3
	329.1	6,4	6,4	2,5	2,5	14,1	14,1
Μέσο Σφάλμα		10,7	10,7	2,1	2,1	13,8	13,8
RGC 3	414.6	1,4	1,4	34,3	34,3	45,3	45,3
	408.4	4,3	4,3	32,2	32,2	42,5	42,5
	394.6	7,5	7,5	27,7	27,7	36,3	36,3
	382.9	8,9	8,9	26,1	26,1	34,1	34,2
	380.1	9,0	9,0	25,4	25,4	33,2	33,2
	373.2	9,5	9,5	24,5	24,5	32,2	32,2
Μέσο Σφάλμα		6,8	6,8	28,4	28,4	37,3	37,3
RGC 4	430.2	0,5	0,5	39,7	39,7	-	-
	412.4	0,8	0,8	35,9	35,9	121,0	121,1
	393.0	1,4	1,4	32,0	32,0	96,3	96,5
	359.9	4,6	4,6	32,1	32,1	83,0	83,1
Μέσο Σφάλμα		1,8	1,8	34,9	34,9	100,1	100,2
RGC 5	411.4	2,0	2,0	31,3	31,3	116,9	117,0
	390.6	0,7	0,7	28,5	28,5	94,9	95,0
	364.1	1,0	1,0	26,7	26,7	79,4	79,5
	332.4	3,3	3,3	25,7	25,7	69,2	69,3
Μέσο Σφάλμα		1,7	1,7	28,0	28,0	90,1	90,2
RGC 6	581.6	13,7	13,8	4,4	4,8	5,1	5,2
	552.6	3,4	3,5	2,9	2,6	0,8	0,9
	522.4	5,2	5,2	9,2	9,0	3,1	3,0
	498.4	11,0	10,9	13,4	13,1	5,5	5,4
Μέσο Σφάλμα		8,3	8,3	7,5	7,4	3,6	3,6
RGC 7	510.1	11,8	11,9	7,8	8,1	3,6	3,7
	502.6	6,1	6,2	3,4	3,6	1,4	1,5
	490.7	0,3	0,4	1,2	1,0	1,3	1,1
	479.4	4,6	4,5	5,1	4,9	3,5	3,4
	471.1	8,0	7,9	7,6	7,4	4,7	4,6
	459.6	11,5	11,5	10,3	10,1	6,2	6,1
	449.8	14,0	13,9	11,9	11,7	6,7	6,6
Μέσο Σφάλμα		8,1	8,0	6,8	6,7	3,9	3,9
RGC 8	491.5	7,5	7,6	4,8	5,1	1,2	1,3
	480.8	1,3	1,4	0,3	0,0	1,7	1,6
	470.8	4,0	3,9	4,4	4,2	4,0	3,9
	463.7	7,7	7,7	7,2	7,0	5,3	5,1
	452.8	11,6	11,5	10,1	9,9	6,9	6,7
	443.4	14,3	14,2	11,9	11,7	7,5	7,3
	303.2	13,6	13,7	9,5	9,8	3,1	3,2
Μέσο Σφάλμα		8,6	8,6	6,9	6,8	4,2	4,2
RGC 9	462.5	3,2	3,1	3,0	2,8	3,4	3,2
	453.4	7,6	7,5	6,4	6,2	5,3	5,2
	444.3	11,2	11,1	9,1	8,9	6,7	6,6
	434.8	14,1	14,0	11,1	11,0	7,5	7,4
	303.1	14,3	14,3	11,1	11,3	3,6	3,8

	322.8	7,5	7,5	5,5	5,7	0,9	1,0
	342.3	1,7	1,8	0,9	1,1	1,3	1,2
Μέσο Σφάλμα		8,5	8,5	6,7	6,7	4,1	4,1
RGC 10	425.0	13,9	13,8	10,4	10,2	7,5	7,4
	303.3	13,6	13,6	10,9	10,9	2,7	2,8
	322.9	6,8	6,9	5,5	5,4	0,1	0,2
	342.3	1,4	1,5	1,2	1,4	1,8	1,7
	361.9	3,1	3,0	2,3	2,1	3,4	3,3
	381.3	7,0	6,9	5,3	5,1	4,9	4,8
	401.1	10,9	10,8	8,3	8,1	6,6	6,5
Μέσο Σφάλμα		8,1	8,1	6,3	6,2	3,9	3,8
RGC 11	334.9	0,3	0,3	11,0	11,0	10,5	10,5
RGC 12	235.4	22,4	22,4	22,0	22,0	28,2	28,2
RGC 13	301.6	4,4	4,4	5,8	5,9	1,0	1,0
RGC 14	276.8	10,3	10,3	8,9	8,9	14,8	14,7
RGC 15	281.0	0,4	0,4	7,5	7,5	13,7	13,7
RGC 16	208.6	2,1	2,1	5,1	5,1	12,2	12,2
RGC 17	214.8	4,7	4,7	-	8,4	14,6	14,6
RGC 18	588.8	0,9	0,9	-	-	19,3	19,5
RGC 19	459.7	19,3	19,2	31,9	31,5	20,3	20,2
RGC 20	233.4	4,6	4,6	12,5	12,5	14,7	14,7
RGC 21	404.7	16,4	16,3	32,2	32,2	32,8	32,8
RGC 22	307.9	10,7	10,7	1,0	1,0	3,5	3,5
RGC 23	263.7	12,2	12,1	21,9	21,9	47,8	47,8
RGC 24	388.0	10,8	10,8	10,8	10,8	1,1	1,0
RGC 25	250.0	1,6	1,6	1,6	1,6	12,5	12,5
RGC 26	301.7	17,6	17,6	17,6	17,6	92,5	92,6
RGC 27	365.4	13,5	13,5	13,5	13,5	31,2	31,2
RGC 28	355.0	4,4	4,4	4,4	4,4	10,3	10,3
Μέσο Σφάλμα Συνολικά		7,6	7,6	13,1	13,1	19,8	19,8
R^2		0,72	0,72	0,59	0,495	0,24	0,20
Μέσο Σφάλμα Συνολικά*		8,1	8,1	10,0	10,0	11,0	11,0

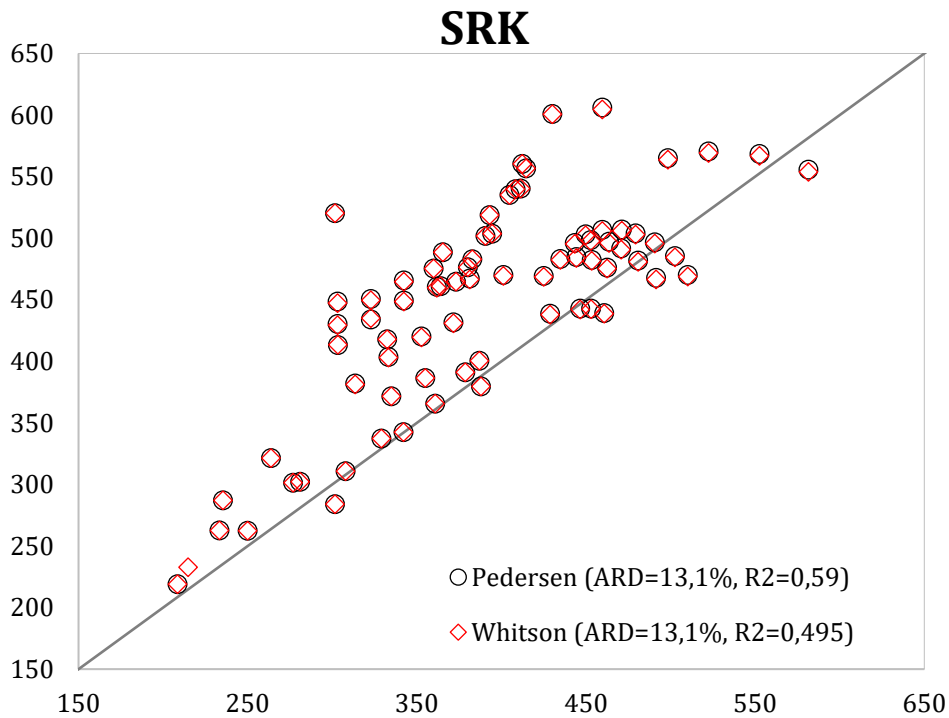
Συνολικά* : Όλα τα ρευστά εκτός αυτών με σύσταση C_{7+} μικρότερη του 1% (RGC 4,5,26)

Για το σύνολο των ρευστών η PR δίνει τα μικρότερα σφάλματα και για τα ρευστά με σύσταση C_{7+} μικρότερη του 1% η χρήση της είναι μονόδρομος. Ωστόσο εξαιρώντας αυτά τα τρία αέρια, η συμπεριφορά των μοντέλων είναι παρόμοια και τα σφάλμα του έχουν μικρές διαφορές. Για το ρευστό 18 η καμπύλη του θερμοδυναμικού μοντέλου SRK ξεφεύγει και δίνει ένα τεράστιο cricoP, που δεν ανταποκρίνεται στην συμπεριφορά της, συνεπώς το σφάλμα της δεν λαμβάνεται υπόψιν, όμοια συμβαίνει για το πρώτο σημείο του ρευστού 4 για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU.



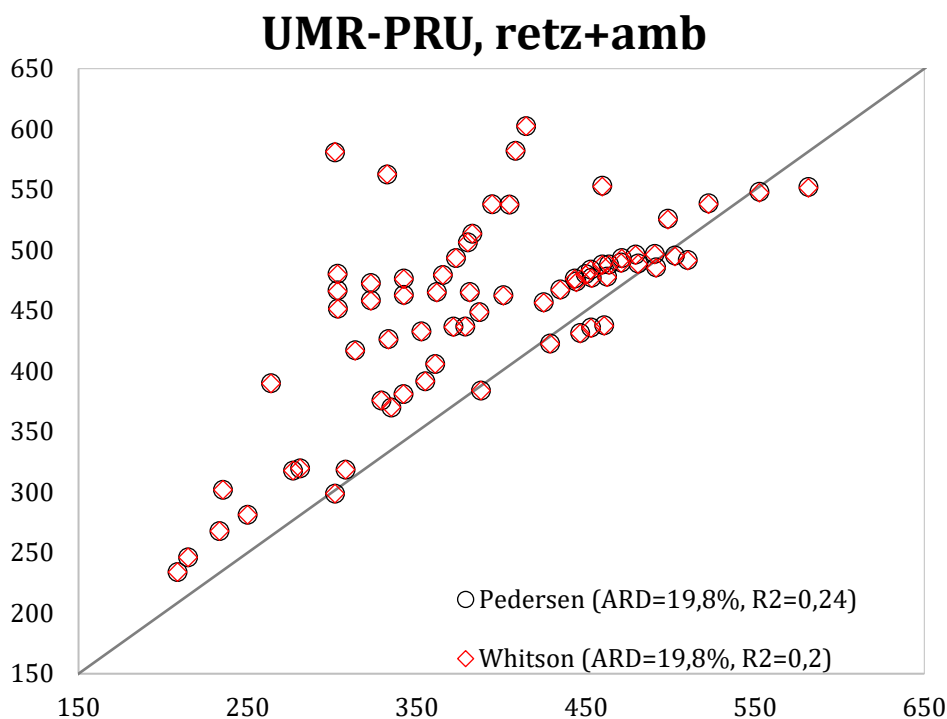
Διάγραμμα10. Σφάλματα για το θερμοδυναμικό μοντέλο PR Pedersen- Modified Whitson.

Τα σφάλματα των μεθόδων Pedersen και Modified Whitson είναι ίδια, καθώς αμφότερες και οι δύο μέθοδοι έχουν ίδια ανάλυση σύστασης. Το μοντέλο Peng Robinson δίνει μικρής τάξης σφάλματα με το μέσο για όλα τα ρευστά να είναι 7,6%.



Διάγραμμα11. Σφάλματα για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK Pedersen- Modified Whitson.

Όμοια και για την SRK τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων είναι ίδια, ωστόσο ο συνδυασμός modified Whitson-SRK περιγράφει σημεία για το ρευστό 17 που αδυνατεί να περιγράψει η Pedersen. Το μοντέλο SRK δίνει μεγαλύτερης τάξης σφάλματα με το μέσο όλων των ρευστών να είναι 13,1% και για τις δύο μεθόδους χαρακτηρισμού.

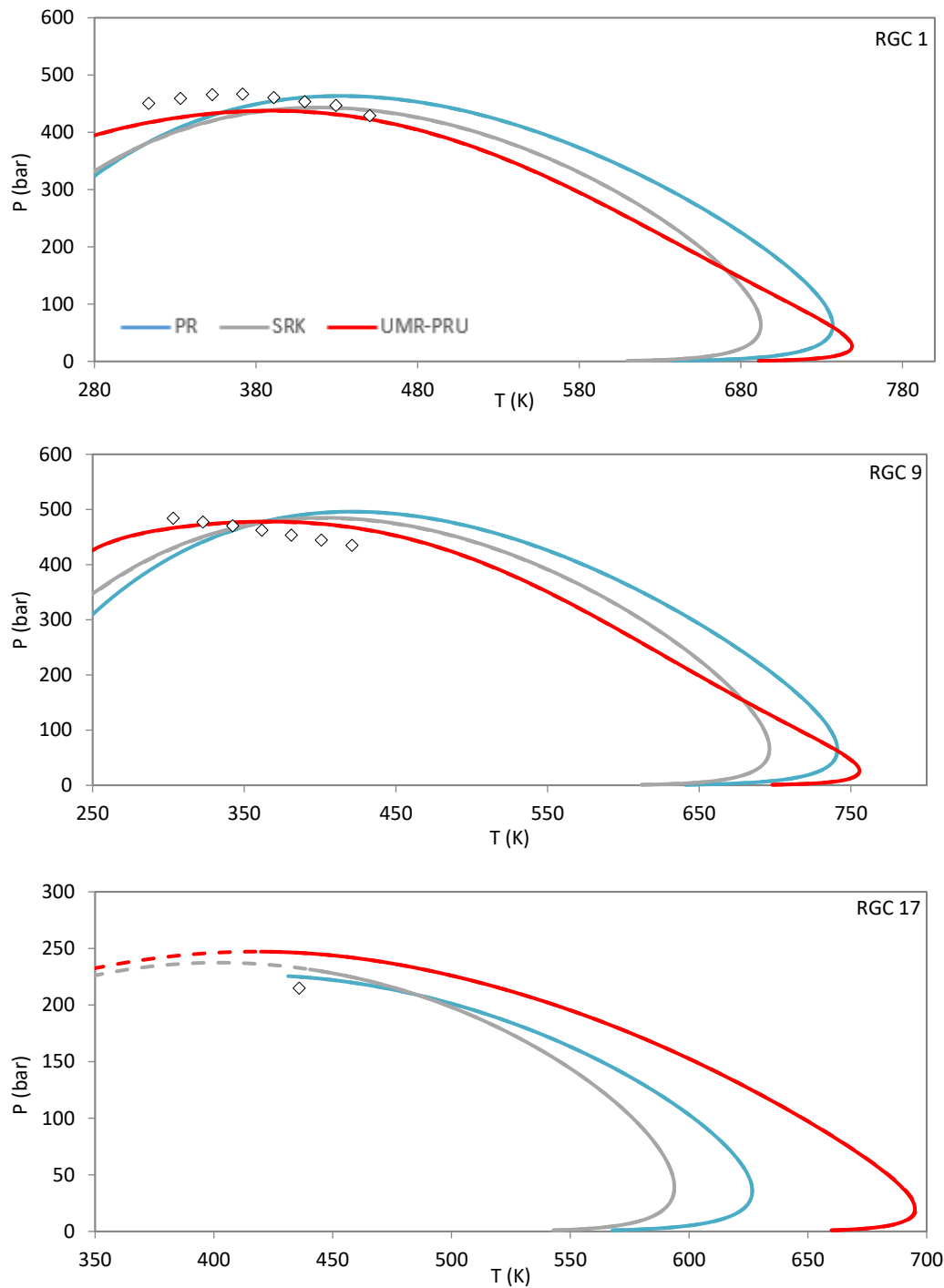


Διάγραμμα 12. Σφάλματα για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU Pedersen- Modified Whitson.

Οι διαφορές στο σφάλμα μεταξύ των μεθόδων Pedersen και Modified Whitson, και στην περίπτωση του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU είναι μηδαμινές καθώς έχουν ίδια αποτελέσματα κατανομής σύστασης. Το μοντέλο UMR-PRU δίνει τα μεγαλύτερα σφάλματα όλων των θερμοδυναμικών μοντέλων, με το μέσο όλων των ρευστών να είναι 19,8% και για τις δύο μεθόδους, ωστόσο φαίνεται να έχει τα μικρότερα σφάλματα για τα αέρια με την μεγαλύτερη σύσταση C_{7+} .

Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών στην ισορροπία φάσεων για τις μεθόδους Pedersen, Modified Whitson για τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα. Τα αέρια συμπυκνώματα χωρίζονται βάση της σύστασης του κλάσματος C_{7+} , σε κλάσματα με σύστασης $Z_{C_{7+}} = 9-12\%$, $3-7\%$, $2-3\%$ και για σύσταση λιγότερη του 1%.

Για τα αποτελέσματα των αερίων συμπυκνωμάτων με σύσταση $Z_{C7+} = 9-12\%$ προκύπτει.

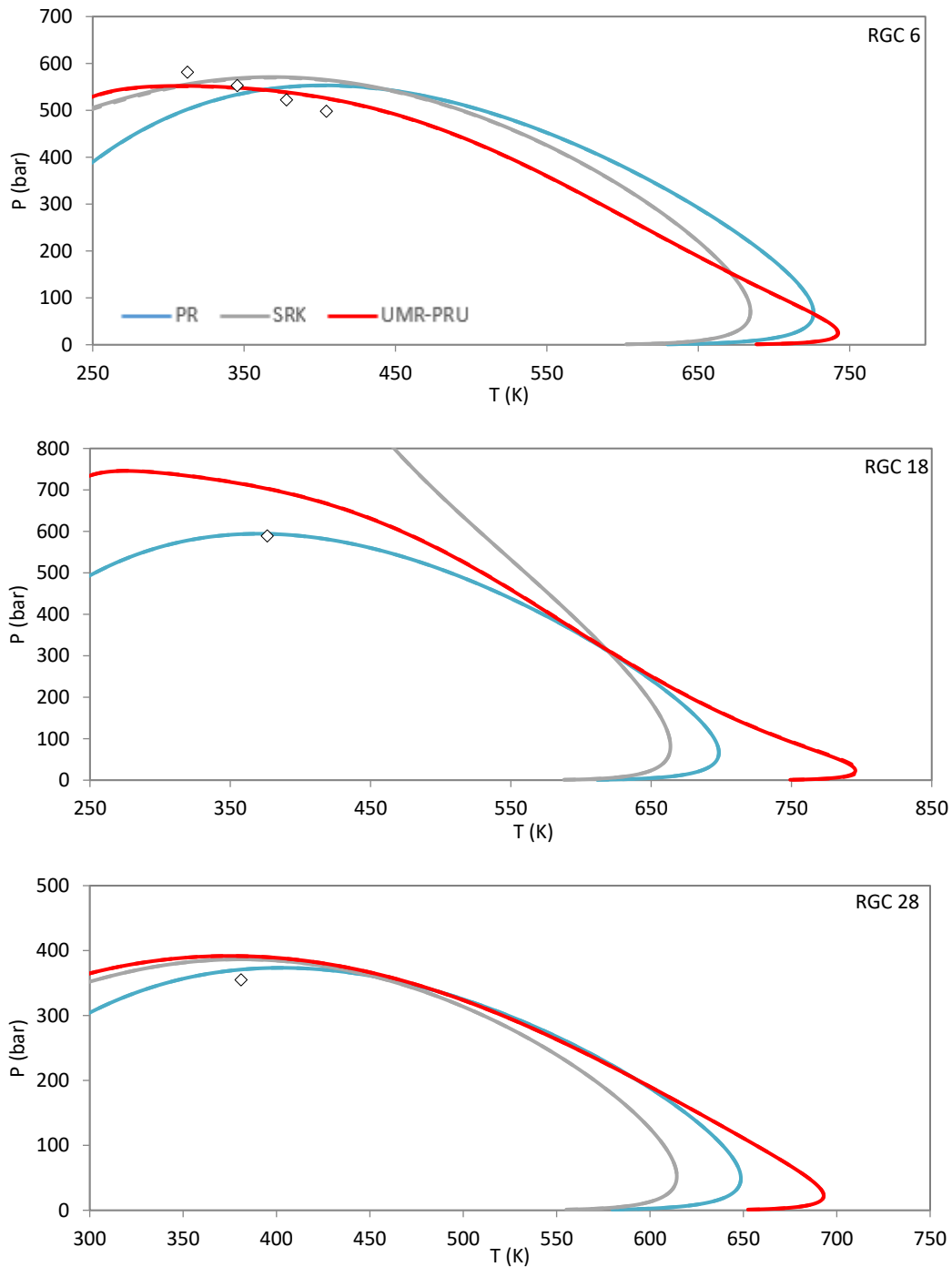


Διάγραμμα 13. Διαγράμματα φάσεων για RGC 1, RGC 9 και RGC 17 με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου modified Whitson και με κανονική της Pedersen. Με μπλε είναι το μοντέλο Peng-Robinson (PR), με γκρι το μοντέλο Soave-Redlich-Kwong (SRK) και με κόκκινο το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU.

Τα αποτελέσματα της Pedersen με την modified Whitson ταυτίζονται, πράγμα λογικό εφόσον έδιναν πολύ κοντινά αποτελέσματα κατανομής σύστασης. Παρατηρείται ωστόσο για το

βαρύτερο ρευστό (RGC17) ότι η Whitson καλύπτει την αδυναμία της Pedersen, και περιγράφει τα αρχικά σημεία του διαγράμματος φάσεων για τις καταστατικές εξισώσεις SRK και UMR-PRU. Αξίζει να σημειωθεί ότι για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU με θερμοφυσικές ιδιότητες από τον Retzeka παρουσιάζει για όλα τα παραδείγματα το μεγαλύτερο c_{ico-T} ενώ αντίστοιχα η SRK το μικρότερο. Επίσης φαίνεται το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU να περιγράφει τα ρευστά που αποτελούνται από βαρύτερα συστατικά καλύτερα από τα άλλα δύο μοντέλα. Ενώ θα χρειαστεί η χρήση των σφαλμάτων για την διάκριση του καλύτερου μοντέλου μεταξύ των μοντέλων PR-SRK.

Για τα αέρια συμπυκνώματα με $Z_{c7+}=3-7\%$.

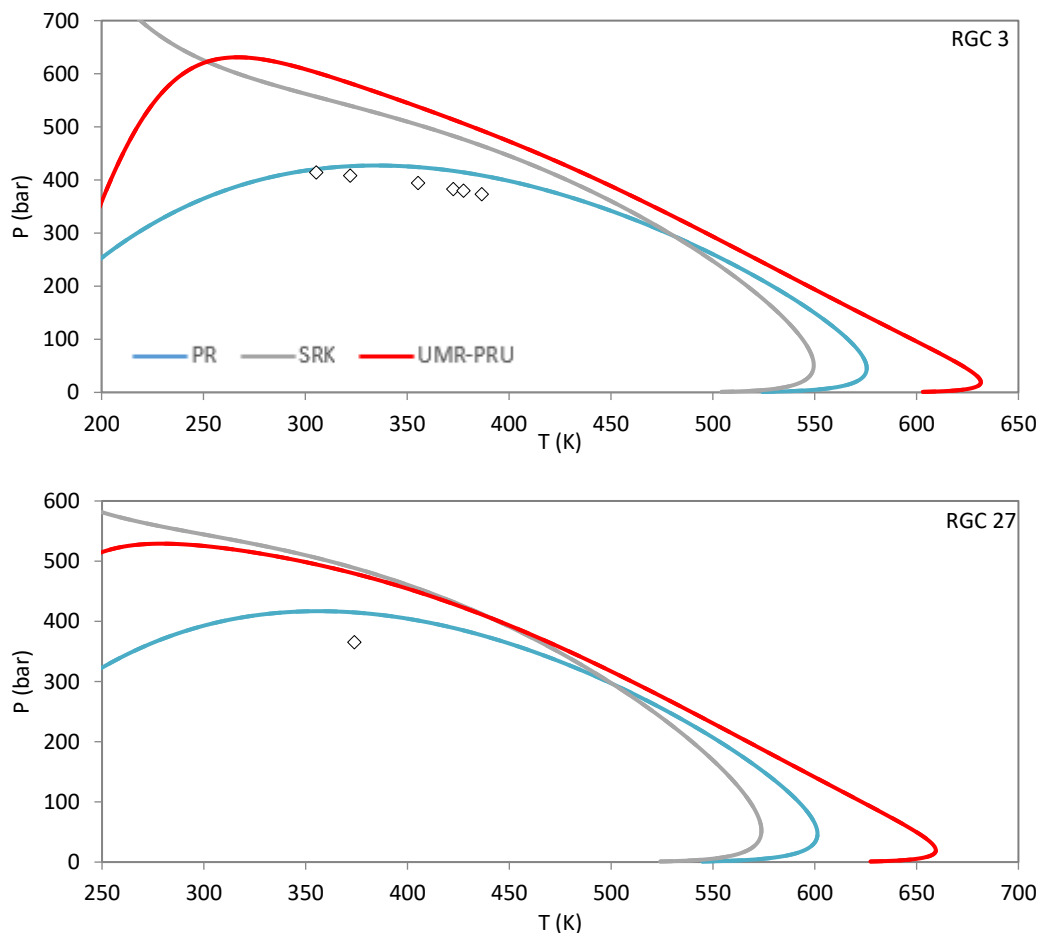


Διάγραμμα14. Διαγράμματα φάσεων για RGC 6, RGC 18 και RGC 28 με διακεκομμένη γραμμή

παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου *modified Whitson* και με κανονική της *Pedersen*. Με μπλε είναι το μοντέλο *Peng-Robinson (PR)*, με γκρι το μοντέλο *Soave-Redlich-Kwong (SRK)* και με κόκκινο το θερμοδυναμικό μοντέλο *UMR-PRU*.

Όμοια και σε αυτή την περίπτωση τα αποτελέσματα *Pedersen* και *Modified Whitson* είναι ίδια με συνέπεια οι γραφικές τους παραστάσεις να ταυτίζονται. Το μοντέλο *UMR-PRU* εξακολουθεί να έχει το μεγαλύτερο *C_{rico-T}* το οποίο οφείλεται στον υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων από το μοντέλο του *Retzekas*. Για το *RGC 6* το μοντέλο *UMR-PRU* μπορούμε να πούμε ότι περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια την πραγματικότητα, καθώς έχουμε και τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα, ενώ για τα αέρια συμπυκνώματα 18 και 28, τα οποία είναι ελαφρύτερα από το 6 και αποτελούνται από ένα πειραματικό σημείο το μοντέλο *PR* φαίνεται να το περιγράφει καλύτερα.

Αποτελέσματα για αέρια συμπυκνώματα με $Z_{c7+}=2-3\%$.

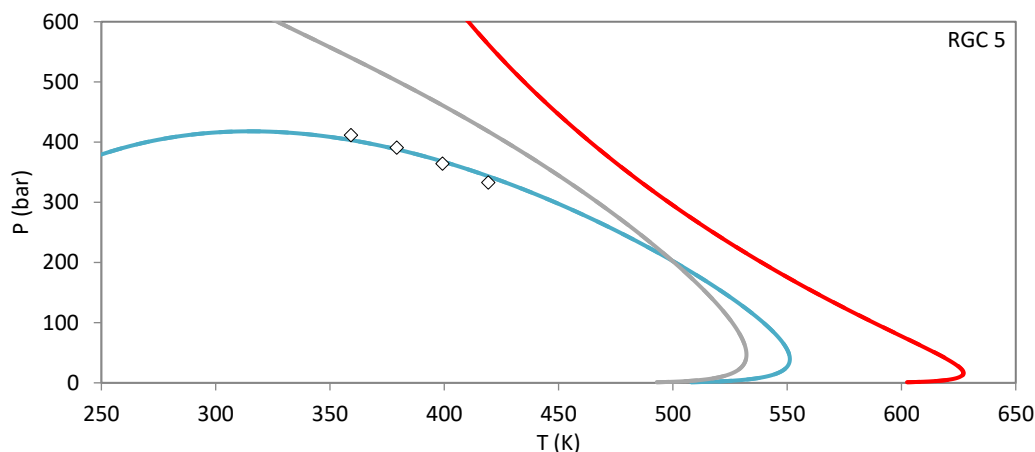
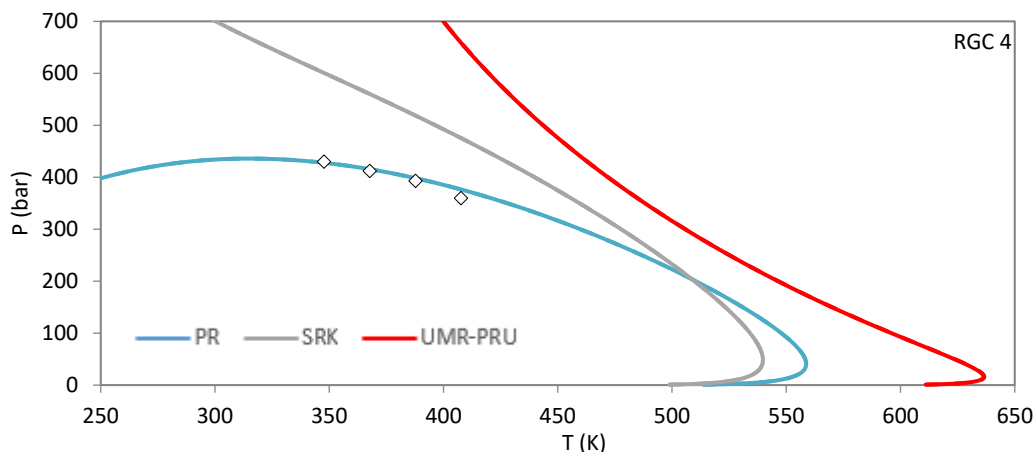


*Διαγράμμι15. Διαγράμματα φάσεων για RGC 3 και RGC 27 με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου *modified Whitson* και με κανονική της *Pedersen*. Με μπλε είναι το μοντέλο *Peng-Robinson (PR)*, με γκρι το μοντέλο *Soave-Redlich-Kwong (SRK)* και με κόκκινο το θερμοδυναμικό μοντέλο *UMR-PRU*.*

Τα μέγιστα σημεία *crico-T* συνεχίζουν εμφανίζονται για το θερμοδυναμικό μοντέλο *UMR-PRU* ενώ τα ελάχιστα για το μοντέλο *SRK*. Για τα ελαφρύτερα συμπυκνώματα η *PR* προβλέπει ξεκάθαρα καλύτερα την θερμοδυναμική συμπεριφορά στο σύνολο τους και ιδίως για το ρευστό 3 όπου και υπάρχουν τα περισσότερα δεδομένα. Δεύτερη έρχεται η *SRK* και

τελευταία η UMR-PRU καθώς όπως προαναφέρθηκε φαίνεται να προβλέπει καλύτερα την συμπεριφορά μιγμάτων με βαρύτερα συστατικά.

Τέλος για τα αποτελέσματα για αέρια με $Z_{c7+} < 1\%$ προκύπτει.

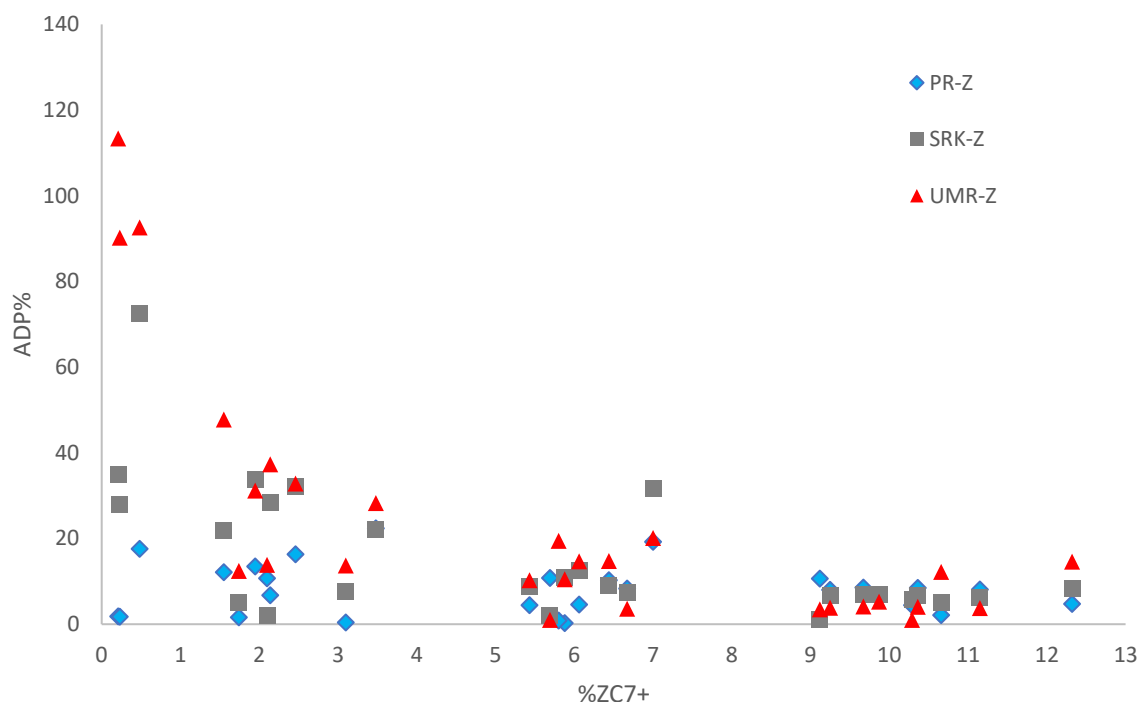


Διάγραμμα 16. Διαγράμματα φάσεων για RGC 4 και RGC 5 με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου modified Whitson και με κανονική της Pedersen. Με μπλε είναι το μοντέλο Peng-Robinson (PR), με γκρι το μοντέλο Soave-Redlich-Kwong (SRK) και με κόκκινο το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU.

Από τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων, είναι εμφανές ότι το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng-Robinson περιγράφει με μεγάλη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα για πολύ ελαφριά αέρια, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα δύο μοντέλα που εμφανίζουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις.

Αυτό που παρατηρείται από την ισορροπία φάσεων είναι ότι το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU δίνει μία πιο βαριά καμπύλη στο σύνολο των ρευστών που περιγράφει καλύτερα αυτά που αποτελούνται από βαρύτερα συστατικά. Η καμπύλη του μοντέλου SRK για το σύνολο των αερίων συμπυκνωμάτων τείνει να δώσει το μεγαλύτερο σημείο $c_{10}-P$ ανταγωνιζόμενη αυτό του μοντέλου UMR-PRU, ενώ στη συνέχεια με μία απότομη καμπύλη τέμνοντας την περιοχή των σημείων δρόσου της PR δίνει για κάθε ρευστό το μικρότερο σημείο $c_{10}-T$. Το θερμοδυναμικό μοντέλο της PR δίνει πάντα μία καμπύλη μικρότερη των άλλων δύο.

Από τα διαγράμματα φαίνονται οι μηδαμινές διαφορές μεταξύ της μεθόδου διαχωρισμού Pedersen με αυτή της Whitson. Καλύτερη κατανομή σφαλμάτων εμφανίζεται για το θερμοδυναμικό μοντέλο της PR όπου και εμφανίζει τα μικρότερα σφάλματα για το σύνολο των αέριων συμπυκνωμάτων με ARD: 7,6% και $R^2=0,72$.



Διάγραμμα17. Μέσο σφάλμα των αέριων συμπυκνωμάτων συναρτήσει της σύστασης του υπολειμματικού μέρους C_{7+} , τα μπλε σημεία δείχνουν τα σφάλματα του θερμοδυναμικού μοντέλου PR, τα γκρι του SRK και τα κόκκινα του UMR-PRU.

Από το παραπάνω διάγραμμα επαληθεύεται η αρχική υπόθεση, που θέλει το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU να περιγράφει καλύτερα τα ρευστά με την μεγαλύτερη σύσταση C_{7+} . Τα χαρακτηριστικά ενός ρευστού πλούσιο σε βαριά συστατικά είναι υψηλό μοριακό βάρος, σύσταση καθώς και πυκνότητα υπολειμματικού μέρους C_{7+} , με την σύσταση να έχει μεγαλύτερη βαρύτητα από τις άλλες ιδιότητες, χωρίς ωστόσο από μόνη της να αποτελεί μοναδική συνθήκη. Συνεπώς όταν έχουμε ένα ρευστό με υψηλή σύσταση C_{7+} και μικρά μοριακά βάρη και πυκνότητα, τότε το ρευστό μπορεί να αποτελείται από πιο ελαφριά συστατικά από ένα άλλο με μικρότερη σύσταση ενώ αντίστοιχα όταν αποτελείται από μικρή σύσταση με μεγάλο μοριακό βάρος και πυκνότητα είναι πλουσιότερο σε αυτά, όπως και όταν έχουμε μεγάλη σύσταση, μεγάλη πυκνότητα και μοριακό βάρος. Στο συγκεκριμένο διάγραμμα φαίνεται για ρευστά με μικρή σύσταση C_{7+} η PR να δίνει τα μικρότερα σφάλματα ενώ τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK και UMR-PRU να δίνουν μεγάλες καμπύλες με τεράστια σφάλματα, ωστόσο καθώς αυξάνεται η σύσταση τα σφάλματα των μοντέλων ολοένα και μειώνονται μεταξύ τους, σε σημείο που για τα τελευταία κλάσματα αέριων συμπυκνωμάτων η UMR-PRU να δίνει τα μικρότερα σφάλματα και να ακολουθεί SRK και PR με όχι και τόσο μεγάλες διαφορές. Στο παράρτημα Π.3.1 παρατίθεται το αντίστοιχο διάγραμμα συναρτήσει του γινομένου σύστασης C_{7+} επί μοριακού βάρους.

2.3.2 Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων των μεθόδων χαρακτηρισμού
Whitson και Generalized Whitson

Τα διαγράμματα φάσεων θα γίνουν για ένα συγκεκριμένο αριθμό ρευστών τα οποία ωστόσο καλύπτουν όλο το εύρος των συστάσεων των αερίων συμπυκνωμάτων. Στα αποτελέσματα συμπεριλαμβάνονται και αυτά της μεθόδου Modified Whitson για μία πιο άμεση σύγκριση μεταξύ των παραλλαγών της μεθόδου Whitson.

Πίνακας 8. Δείγματα αερίων συμπυκνωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, ΑΠΣ ή αριθμός πειραματικών σημείων, σύσταση ,μοριακό βάρος, πυκνότητας στους 15°C και 20 °C, βιβλιογραφική πηγή.

Αέρια Συμπυκνώματα	ΑΠΣ	Zc7+	MWc7+	d(15) (g/ml)	d(20) (g/ml)
RGC4	4	0,21	156,08	804.356	-
RGC6	4	6,67	193,5	-	807.300
RGC9	7	10,36	193,5	-	807.300
RGC12	1	3,48	152,3	776.300	-
RGC16	1	10,66	148	803.756	-
RGC18	1	5,8	178	867.406	-
RGC25	1	1,74	130,25	761.200	-

Αρχικά υπολογίζονται τα σφάλματα μεταξύ των πιέσεων που υπολογίστηκαν προς των αντίστοιχων πειραματικών για τις μεθόδους χαρακτηρισμού Modified Whitson, Generalized Whitson και Whitson για τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα.

Το σφάλμα υπολογίζονται με την απόλυτη διαφορά της πραγματικής από την υπολογισμένη πίεση κορεσμού, για την ίδια θερμοκρασία :

$$ADP\% = \frac{|P_{calc} - P_{exp}|}{P_{exp}} * 100$$

Πίνακας9. Πειραματικές πιέσεις προς τις υπολογισμένες για τις διάφορες μεθόδους για το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng-Robinson, το σφάλμα τους καθώς και το μέσο σφάλμα κάθε ρευστού.

PR

Αέρια Συμπυκνώματα	Modified Whitson			Whitson		Generalized Whitson	
	Pexp	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%
RGC 4	430,2	427,9	0,5	473,1	10,0	401,3	6,7
	412,4	415,6	0,8	461,5	11,9	387,9	5,9
	393,0	398,3	1,4	445,0	13,2	369,6	6,0
	359,9	376,5	4,6	424,0	17,8	346,6	3,7
Μέσο Σφάλμα			1,8		13,2		5,6
RGC 6	581,6	501,6	13,8	533,2	8,3	483,7	16,8
	552,6	533,2	3,5	566,4	2,5	514,3	6,9

	522,4	549,4	5,2	584,2	11,8	529,6	1,4
	498,4	552,8	10,9	589,1	18,2	532,2	6,8
Μέσο Σφάλμα			8,3		10,2		8,0
RGC 9	462,5	476,8	3,1	502,8	8,7	461,4	0,2
	453,4	487,3	7,5	514,7	13,5	471,1	3,9
	444,3	493,6	11,1	522,4	17,6	476,7	7,3
	434,8	495,7	14,0	525,8	20,9	478,0	9,9
	484,2	415,1	14,3	436,5	9,9	401,7	17,0
	477,1	441,2	7,5	464,4	2,7	427,3	10,4
	470,2	461,7	1,8	486,3	3,4	447,0	4,9
Μέσο Σφάλμα			8,5		11,0		7,7
RGC 12	235,4	288,1	22,4	315,0	33,8	269,9	14,7
RGC 16	208,6	213,0	2,1	221,3	6,1	206,1	1,2
RGC 18	588,8	593,9	0,9	651,2	10,6	565,3	4,0
RGC 25	250	253,9	1,6	281,4	12,6	226,7	9,3

Τα αποτελέσματα των σφαλμάτων, επιβεβαιώνουν ότι η μέθοδος Modified Whitson περιγράφει καλύτερα το σύνολο των ρευστών. Εξαίρεση αποτελούν τα μεμονωμένα RGC 9 και 12 για τα οποία τα σφάλματα της Generalized Whitson είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα της modified. Συνολικά βλέπουμε καλύτερα αποτελέσματα για την Modified Whitson και την αντίστοιχη Generalized Whitson σε αντίθεση με την Whitson που στο σύνολο των σημείων των ρευστών έχει τα υψηλότερα σφάλματα.

Πίνακας 10. Πειραματικές πιέσεις προς τις υπολογισμένες για τις διάφορες μεθόδους για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK, το σφάλμα τους καθώς και το μέσο σφάλμα κάθε ρευστού.

SRK							
Αέρια Συμπυκνώματα	Modified Whitson			Whitson		Generalized Whitson	
	Pexp	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%
RGC 4	430,2	600,8	39,7	745,1	73,2	577,9	34,3
	412,4	560,3	35,9	690,7	67,4	533,6	29,3
	393,0	518,8	32,0	638,3	62,4	488,9	24,4
	359,9	475,4	32,1	586,3	62,9	442,7	23,1
Μέσο Σφάλμα			34,9		66,5		27,8
RGC 6	581,6	553,9	4,8	637,5	9,6	539,1	7,3
	552,6	566,9	2,6	643,4	16,4	549,2	0,6
	522,4	569,3	9,0	640,8	22,6	549,8	5,2
	498,4	563,8	13,1	632,4	26,8	543,3	8,9
Μέσο Σφάλμα			7,4		18,9		5,5
RGC 9	462,5	475,3	2,8	525,7	13,7	461,1	0,29
	453,4	481,6	6,2	531,0	17,1	466,7	2,9
	444,3	484,0	8,9	532,9	19,9	468,3	5,4

	434,8	482,5	11,0	531,1	22,1	466,0	7,1
	484,2	429,3	11,3	488,1	0,8	-	-
	477,1	449,7	5,7	504,4	5,7	436,9	8,4
	470,2	464,8	1,1	516,9	9,9	451,4	4,0
Μέσο Σφάλμα			6,7		12,6		4,7
RGC 12	235,4	287,2	22,0	333,7	41,8	270,4	14,8
RGC 16	208,6	219,1	5,1	225,8	8,3	-	-
RGC 18	588,8	1297,5	-		-	-	-
RGC 25	250,0	262,5	5,0	311,5	24,6	237,8	4,9

Για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK το οποίο εμφανίζει το μικρότερο σφάλμα από όλα τα άλλα μοντέλα για την Generalized Whitson φαίνεται ξεκάθαρα καμία μέθοδος να μην καταφέρνει να περιγράψει καλύτερα τα πειραματικά ή έστω να τα πλησιάζει. Είναι εμφανής η διαφορά μεταξύ Whitson και Generalized Whitson με την δεύτερη να δίνει εμφανώς καλύτερα σφάλματα από την πρώτη χωρίς ωστόσο να δίνει την εικόνα ότι μπορεί να δώσει αξιόπιστα αποτελέσματα για άλλα ρευστά.

Πίνακας 11. Πειραματικές πιέσεις προς τις υπολογισμένες για τις διάφορες μεθόδους για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU, το σφάλμα τους καθώς και το μέσο σφάλμα κάθε ρευστού.

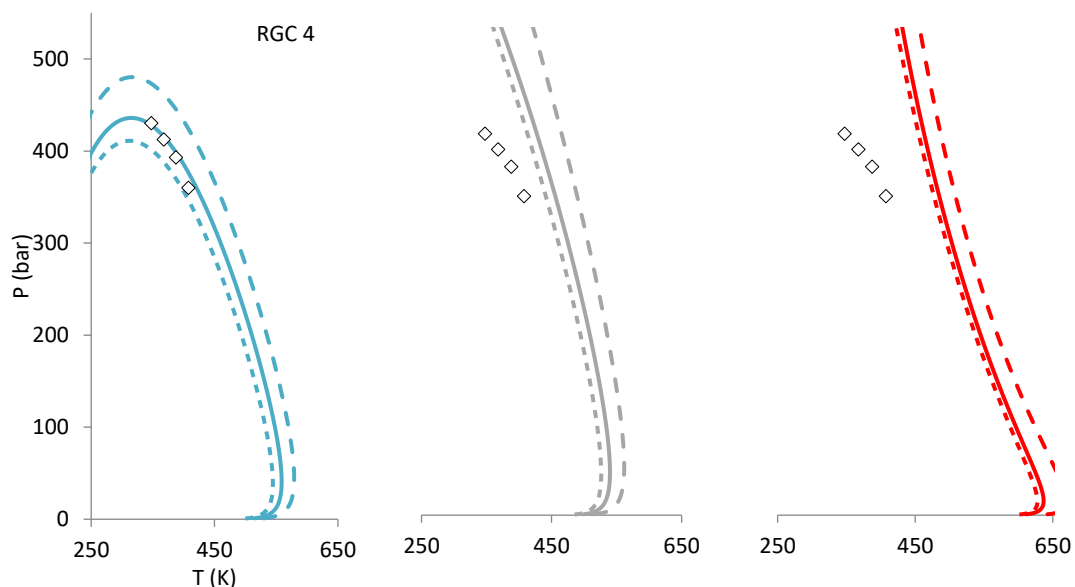
UMR-PRU							
Αέρια Συμπυκνώματα	Modified Whitson			Whitson		Generalized Whitson	
	P _{exp}	P _{calc}	ADP%	P _{calc}	ADP%	P _{calc}	ADP%
RGC 4	430,2	-	-	-	-	-	-
	412,4	912,0	121,1	-	-	829,3	101,1
	393,1	772,1	96,5	-	-	712,0	81,2
	359,9	659,1	83,1	-	-	613,4	70,4
Μέσο Σφάλμα			100,2		-		84,2
RGC 6	581,6	551,2	5,2	601,9	3,5	533,6	8,2
	552,6	547,4	0,9	595,0	7,7	530,9	3,9
	522,4	537,9	3,0	583,0	11,6	522,2	0,0
	498,4	525,1	5,4	568,7	14,1	510,1	2,3
Μέσο Σφάλμα			3,6		9,2		3,6
RGC 9	462,5	477,5	3,2	510,0	10,3	465,2	0,6
	453,4	476,8	5,2	510,0	12,5	464,2	2,4
	444,3	473,4	6,6	507,1	14,1	460,7	3,7
	434,8	467,0	7,4	501,0	15,2	454,1	4,4
	484,2	466,0	3,8	495,8	2,4	454,6	6,1
	477,1	472,1	1,0	503,0	5,4	460,4	3,5
	470,2	475,9	1,2	507,7	8,0	463,9	1,3
Μέσο Σφάλμα			4,1		9,7		3,1
RGC 12	235,4	301,9	28,2	345,3	46,7	283,8	20,6

RGC 16	208,6	234,0	12,2	252,2	20,9	227,6	9,1
RGC 18	588,8	703,4	19,5		-	672,1	14,1
RGC 25	250,0	281,2	12,5	332,5	33,0	248,3	0,7

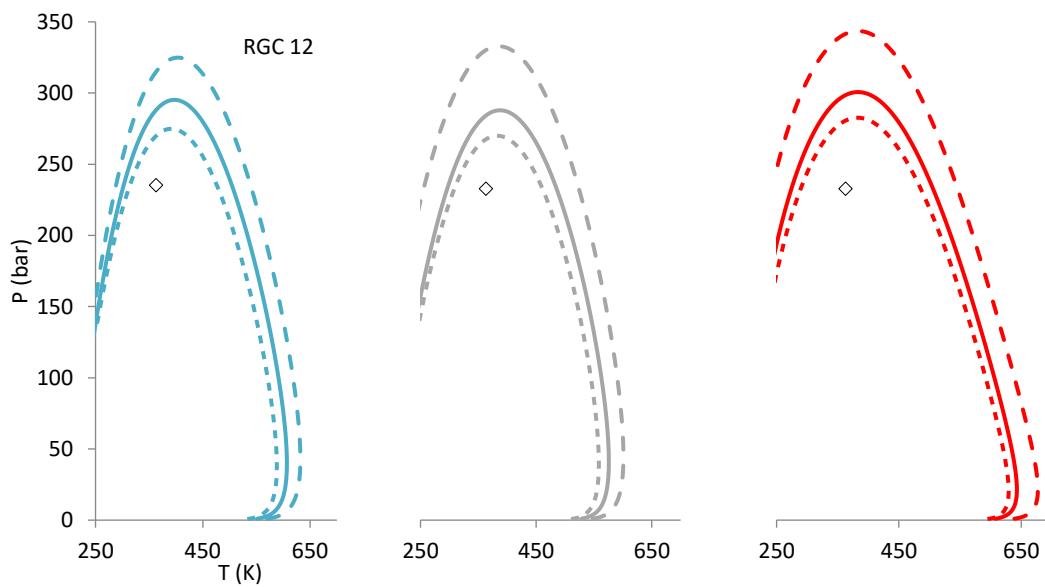
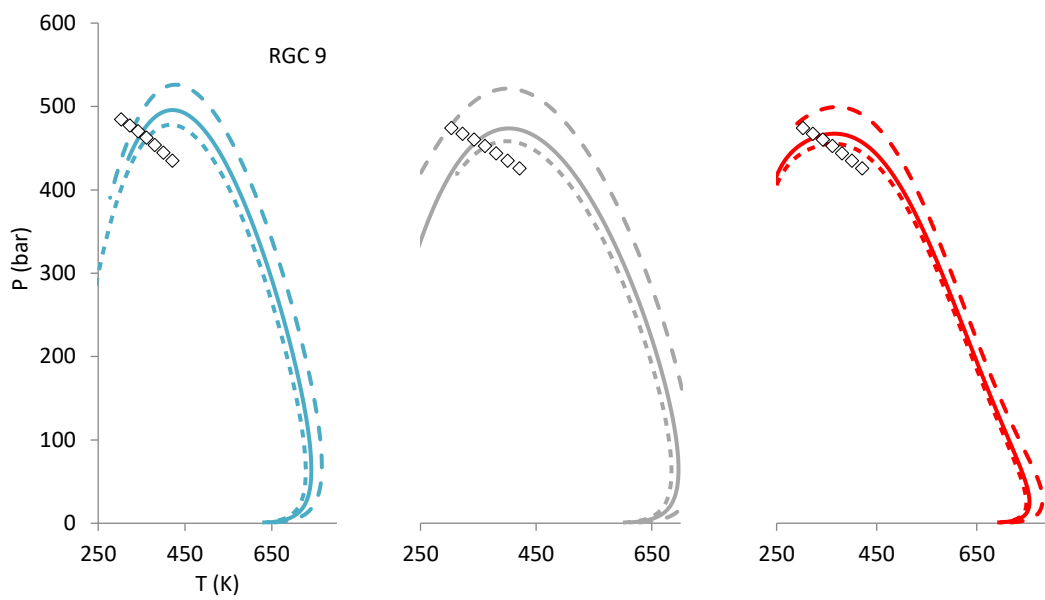
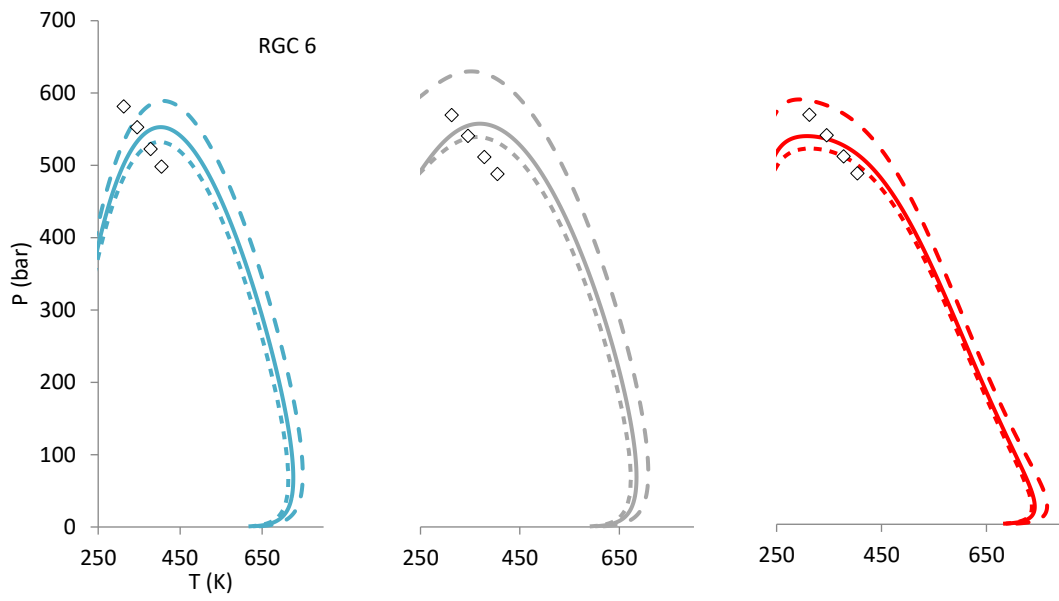
Στην περίπτωση των σφαλμάτων για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU φαίνεται η Generalized Whitson να δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την αντίστοιχη της Modified Whitson. Όμοια και γι' αυτήν την περίπτωση η Whitson έχει τα χειρότερα αποτελέσματα από τις άλλες μεθόδους.

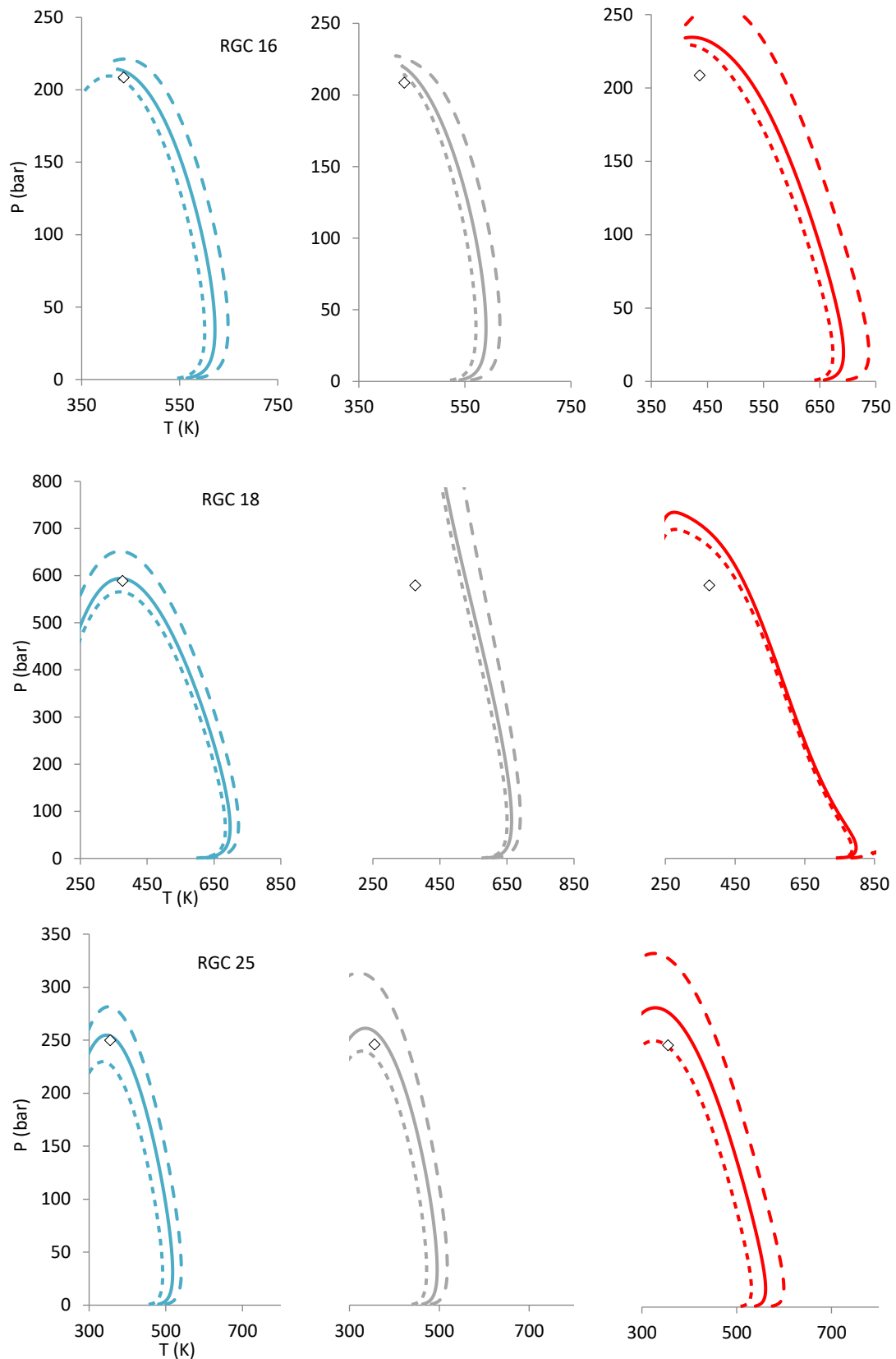
Στους παραπάνω πίνακες εμφανίζεται το εξής παράδοξο. Η Generalized Whitson, μια μέθοδος που έχει προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα ανάλυσης σύστασης διαφορετικών ρευστών από αυτά που εξετάζονται στην ισορροπία φάσεων, να δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την ήδη αξιόπιστη modified Whitson. Αυτό συμβαίνει καθώς κατά την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων τα βήματα που προηγούνται έχουν ορισμένες αβεβαιότητες. Όπως στην πρόβλεψη θερμοφυσικών ιδιοτήτων, επιλογή θερμοδυναμικού μοντέλου, αξιοπιστία πειραματικών δεδομένων αλλά και ο αριθμός αυτών. Συνεπώς τα αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων δεν επηρεάζονται μόνο από την κατανομή τη σύστασης του υπολειμματικού κλάσματος. Επίσης παραπάνω παρουσιάζεται ένα μέρος των ρευστών, συνεπώς δεν μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η Generalized Whitson κάνει καλύτερη πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων από την modified.

Τα αποτελέσματα της ισορροπίας φάσεων για τα παραπάνω αέρια συμπυκνώματα, των μεθόδων χαρακτηρισμού Modified Whitson, Whitson και Generalized Whitson για τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα.



Με συνεχή γραμμή απεικονίζεται η modified Whitson, διακεκομμένη η Whitson και με τελείες η Generalized Whitson.





Διάγραμμα 18. Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων των αερίων συμπυκνωμάτων 4,6,9,12,16,18,25 με συνεχή γραμμή εμφανίζεται η μέθοδος Modified Whitson με διακεκομμένη η μέθοδος Whitson καθώς και με τελείες η μέθοδος Generalized Whitson Με μπλε απεικονίζεται το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng-Robinson, γκρι SRK και με κόκκινο UMR-PRU.

Για του σύνολο των αερίων συμπυκνωμάτων, τα αποτελέσματα για την Whitson δίνουν μία πιο βαριά καμπύλη, εφόσον για το κάθε θερμοδυναμικό μοντέλο παρουσιάζουν μεγαλύτερα σημεία και για το CricoP καθώς και το CricoT. Ωστόσο βλέπουμε ότι για το RGC9 τα αποτελέσματα δεν είναι παραπλήσια με την Modified Whitson. Στο RGC16 όπου μόνο η καταστατική εξίσωση SRK έχει καλύτερη πρόβλεψη η Whitson ξανά δίνει τα μεγαλύτερα σφάλματα από τις άλλες δύο. Για την μέθοδο Generalized Whitson τα αποτελέσματα της δίνουν ελάχιστα μικρότερες καμπύλες από τις αντίστοιχες της Modified Whitson στο σύνολο των ρευστών για όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα. Στο σύνολο των ρευστών όπως παρατηρήθηκε η Generalized Whitson δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα παραπλήσια στις Modified Whitson και κρίνεται καλύτερη από την αρχική μέθοδο Whitson.

2.4 Αξιολόγηση μεθόδων ομαδοποίησης

Για την αξιολόγηση της μεθόδου ομαδοποίησης των ψευδοστατικών ή lumps, χρησιμοποιήθηκε η πιο αξιόπιστη μέθοδος, με τα καλύτερα αποτελέσματα στο κομμάτι του διαχωρισμού (splitting) και στην ισορροπία φάσεων. Έτσι εξετάστηκε η Modified Whitson για θερμοδυναμικά μοντέλα Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong καθώς και η UMR-PRU με τον μοντέλο πρόβλεψης θερμοφυσικών ιδιοτήτων του Twu, καθώς τα αποτελέσματα που δίνει η αντίστοιχη με τις θερμοφυσικές ιδιότητες από τον Retzeka στην ισορροπία φάσεων δεν ήταν ικανοποιητικά.

Η ομαδοποίηση έγινε έτσι ώστε όλα τα ψευδοστατικά να έχουν το ίδιο αριθμό moles (molar lumping), για 12,16,18,20 και 30 lumps. Τα αέρια συμπυκνώματα που επιλέχθηκαν ήταν τα RGC: 4,6,9,12,16,18 και 25, έτσι ώστε να καλυφθεί όλο το εύρος των συστάσεων των αερίων της βιβλιογραφίας.

Πίνακας 8. Δείγματα αερίων συμπυκνωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν, ΑΠΣ ή αριθμός πειραματικών σημείων, σύσταση, μοριακό βάρος, πυκνότητας στους 15°C και 20°C, βιβλιογραφική πηγή.

Αέρια Συμπυκνώματα	ΑΠΣ	Zc7+	MWc7+	d(15) (g/ml)	d(20) (g/ml)
RGC4	4	0,21	156,08	804.356	-
RGC6	4	6,67	193,5	-	807.300
RGC9	7	10,36	193,5	-	807.300
RGC12	1	3,48	152,3	776.300	-
RGC16	1	10,66	148	803.756	-
RGC18	1	5,8	178	867.406	-
RGC25	1	1,74	130,25	761.200	-

Για τον υπολογισμό των σφαλμάτων τα αέρια συμπυκνώματα διαχωρίστηκαν σε ελαφριά και βαριά. Υπολογίζονται τα σφάλματα των αποτελεσμάτων για τα διαφορετικά lumps και splits από τον τύπο:

$$DEV\% = \frac{\sum_1^n \frac{|P_{calc} - P_{exp}|}{P_{exp}}}{n} 100\% \quad (75)$$

Σφάλματα αερίων με σύσταση $Z_{c7+} < 5\%$.

Πίνακας12. Μέσο σφάλμα αποτελεσμάτων στα διαγράμμάτων φάσεων προς τον αντίστοιχο αριθμό ψευδοστατικών για διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα, για τα ελαφριά αέρια συμπυκνώματα.

<i>Μέσο απόλυτο επί τις εκατό Σφάλμα</i>									
<i>LUMPS</i>	RGC 4			RGC 12			RGC 25		
	PR	SRK	UMR-PRU	PR	SRK	UMR-PRU	PR	SRK	UMR-PRU
12	23,00	18,40	12,67	14,40	12,92	8,97	8,72	4,45	7,21
16	14,68	7,68	12,11	17,49	15,26	9,88	5,18	1,84	5,54
18	11,01	3,07	12,64	18,78	16,31	10,19	3,73	0,76	5,00
20	7,73	3,05	12,79	19,83	17,25	10,42	2,46	0,21	4,61
30	1,54	25,06	20,31	22,36	20,77	10,97	1,12	3,59	3,78
80	1,82	34,91	30,94	22,41	22,04	11,13	1,57	4,98	3,63

Και για τα αέρια $Z_{c7+} > 7\%$ προκύπτει:

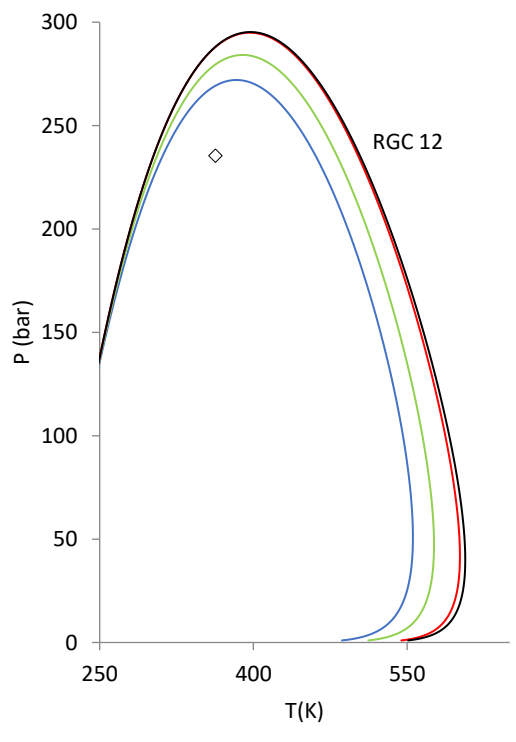
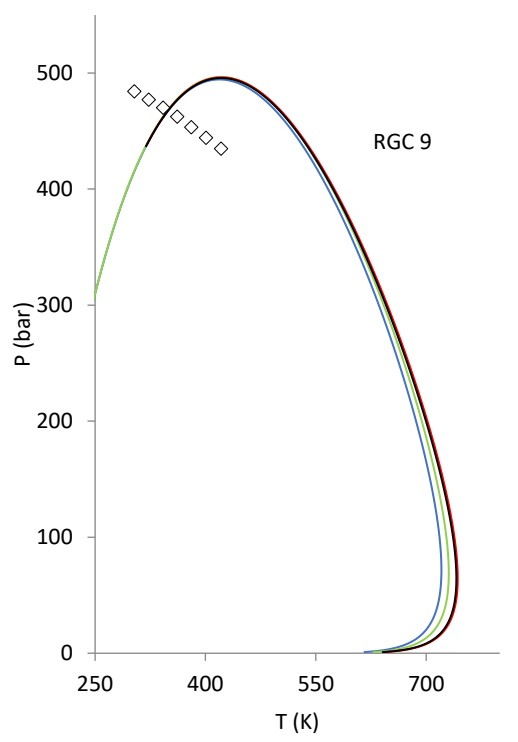
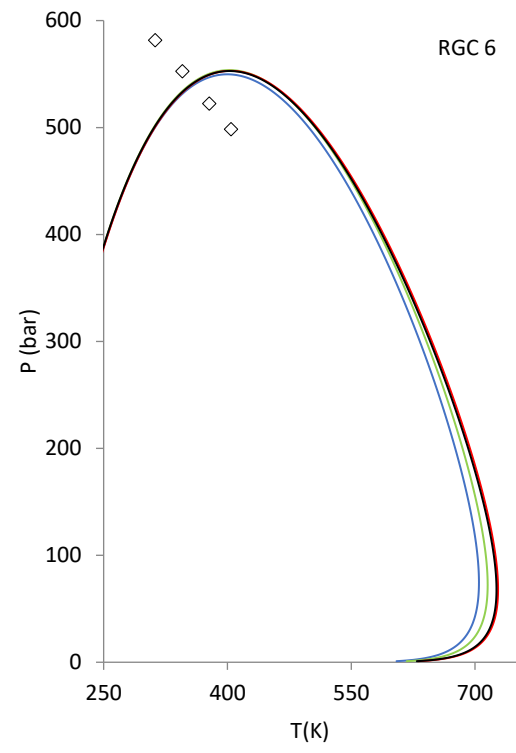
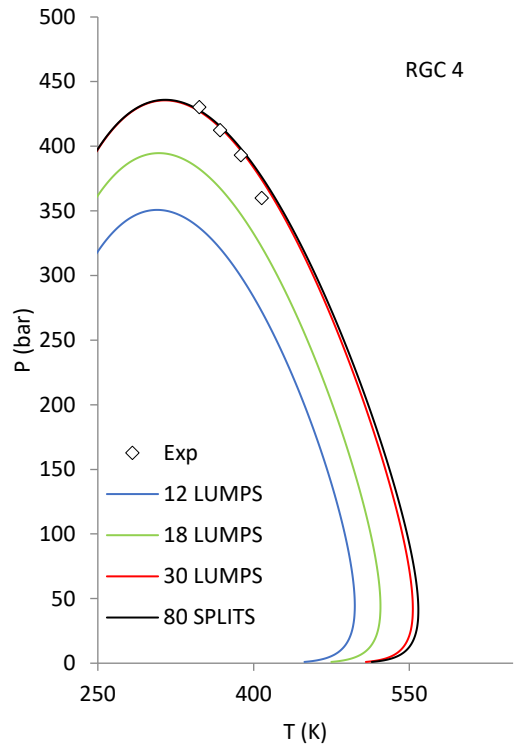
Πίνακας13. Μέσο σφάλμα αποτελεσμάτων των διαγράμμάτων φάσεων προς τον αντίστοιχο αριθμό ψευδοστατικών για διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα, για τα πιο βαριά αέρια συμπυκνώματα.

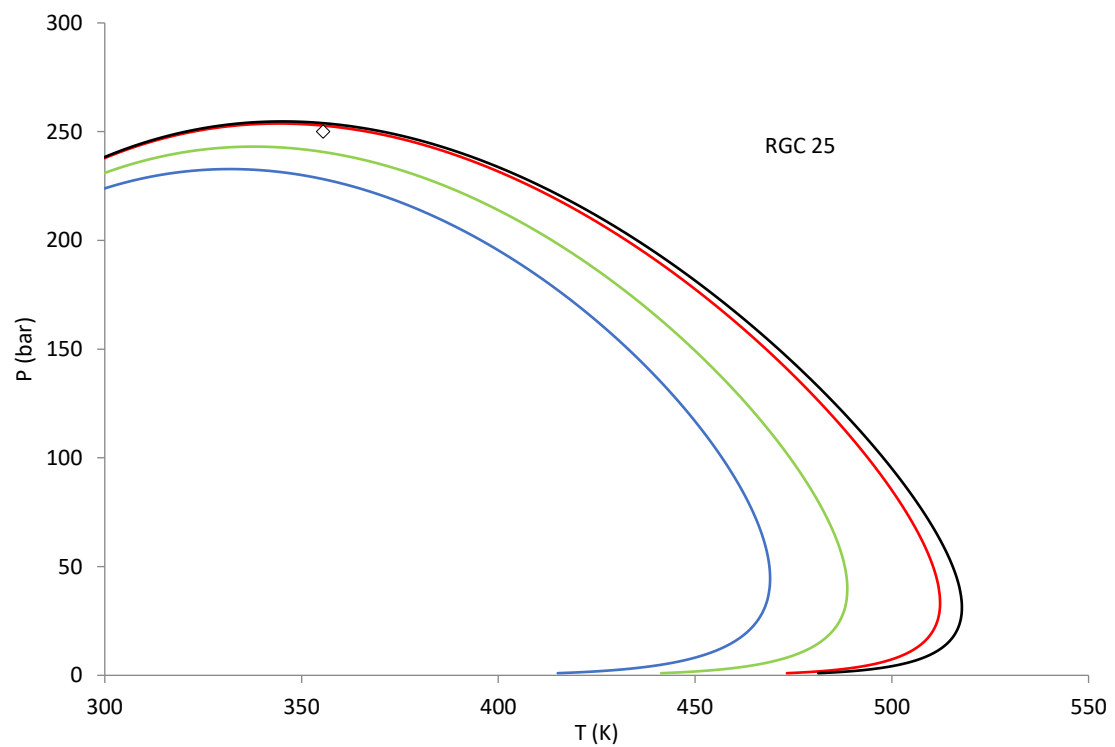
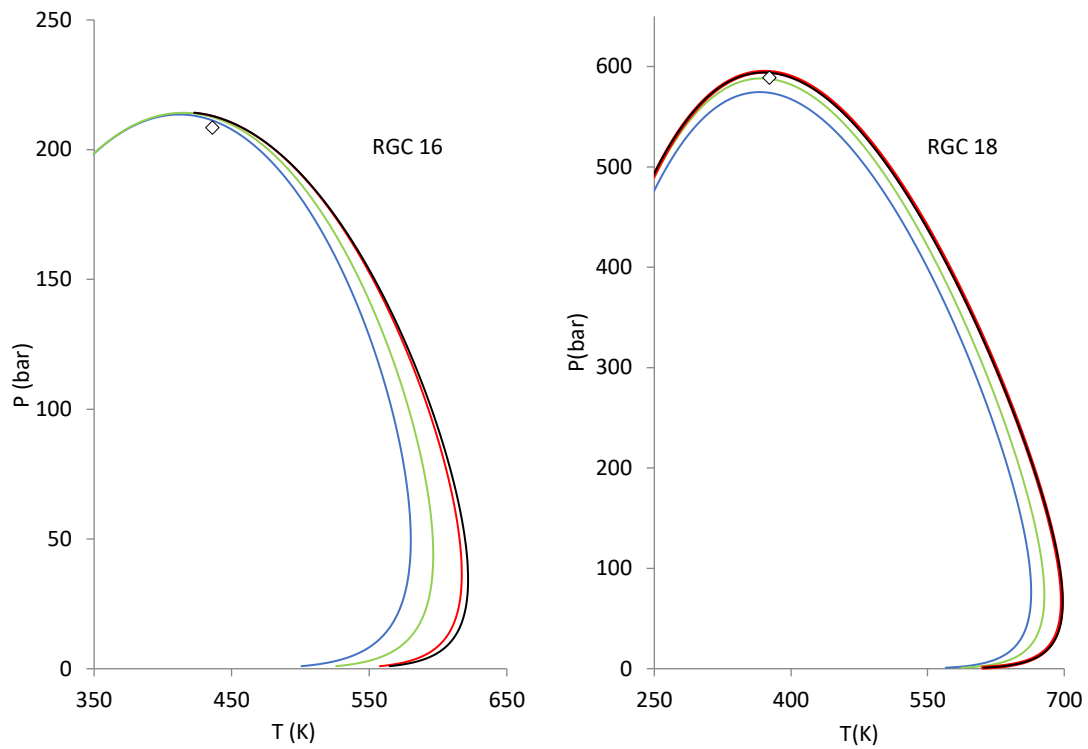
<i>Μέσο απόλυτο επί τις εκατό σφάλμα</i>												
<i>LUMPS</i>	RGC 6			RGC 9			RGC 16			RGC 18		
	PR	SRK	UMR-PRU	PR	SRK	UMR-PRU	PR	SRK	UMR-PRU	PR	SRK	UMR-PRU
12	8,19	6,10	15,38	8,38	6,32	7,73	1,30	4,52	7,71	2,54	47,92	0,20
16	8,32	6,08	15,18	8,49	6,47	7,61	1,77	4,83	8,08	0,89	60,60	0,54
18	8,36	6,25	15,06	8,53	6,53	7,51	1,91	4,92	8,19	0,19	68,33	0,87
20	8,39	6,54	14,99	8,55	6,59	7,47	2,00	4,97	8,25	0,36	76,46	1,16
30	8,40	7,41	14,72	7,55	6,75	7,32	2,13	5,05	8,35	0,98	111,42	1,98
80	8,34	7,36	14,75	7,50	6,73	7,37	2,13	5,05	8,36	0,86	120,36	2,35

Παρουσιάζονται στα διαγράμματα 19, 20 και 21 τα αποτελέσματα της μεθόδου Modified Whitson στην ισορροπία φάσεων για αριθμό lumps 12,30 και 80, για τα τρία θερμοδυναμικά

μοντέλα. Στο παράρτημα Π.4.1 βρίσκονται τα διαγράμματα για τον συνολικό αριθμό lumps που εξετάστηκαν.

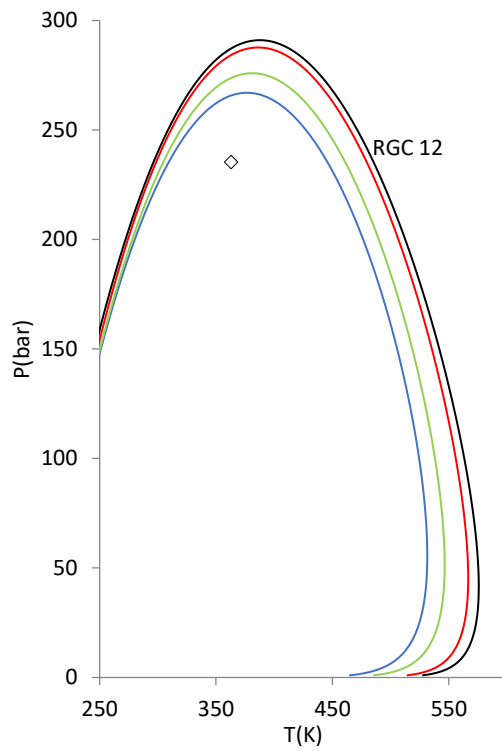
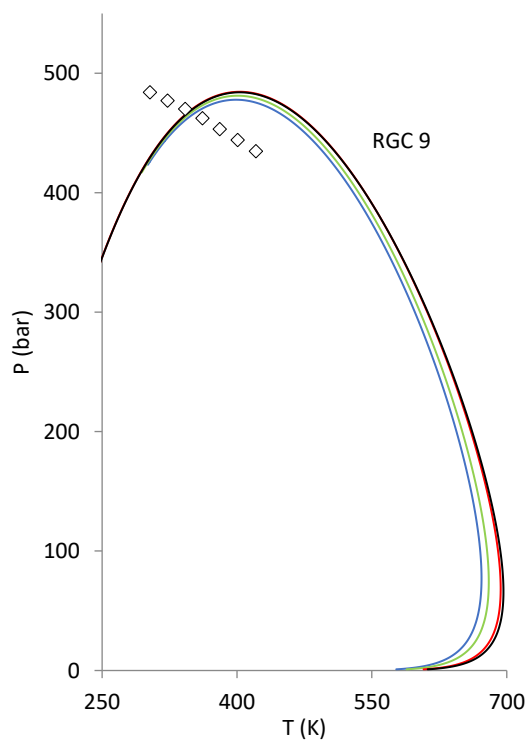
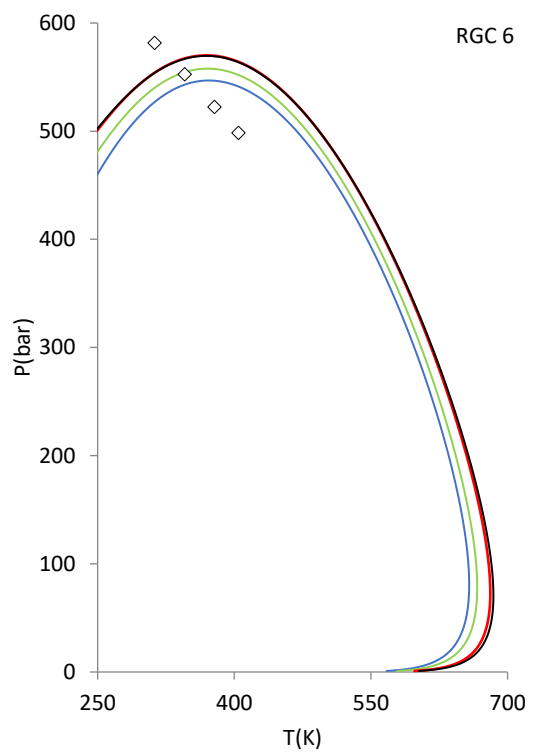
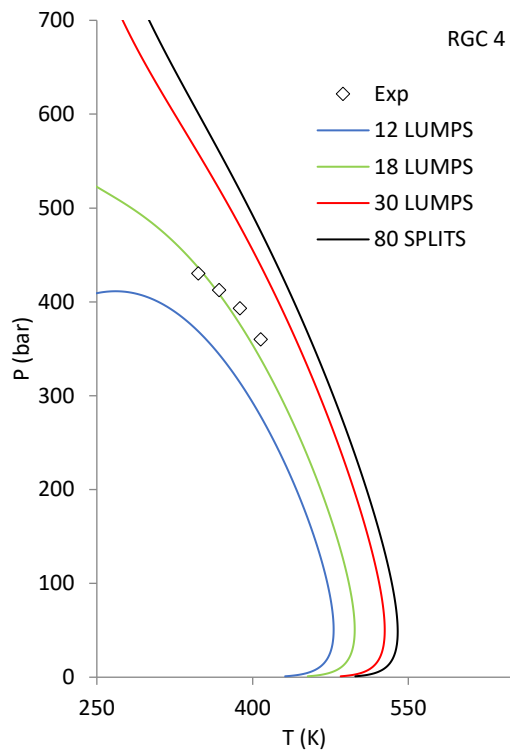
Για την Peng-Robinson:

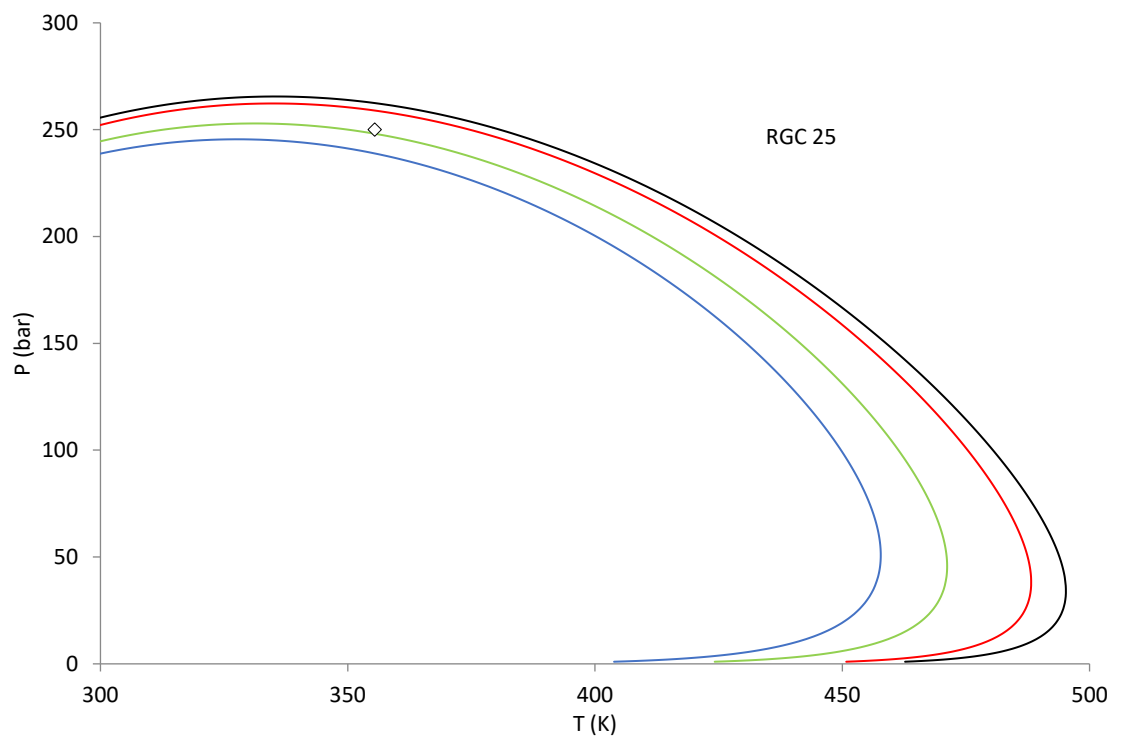
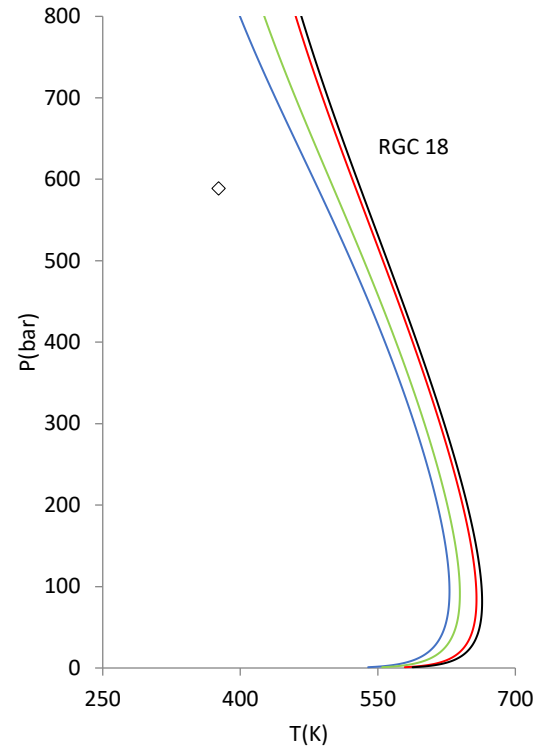
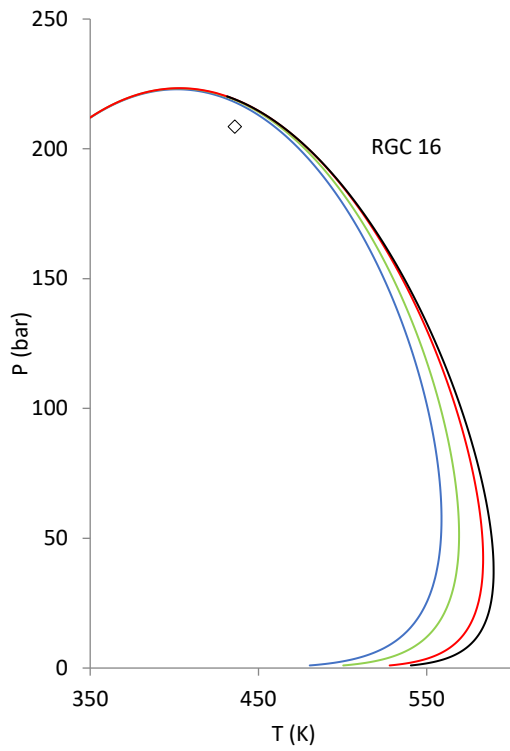




Διάγραμμα19. Διαγράμματα φάσεων αερίων συμπυκνωμάτων για 12,18,30 lumps και 80splits με το θερμοδυναμικό μοντέλο PR.

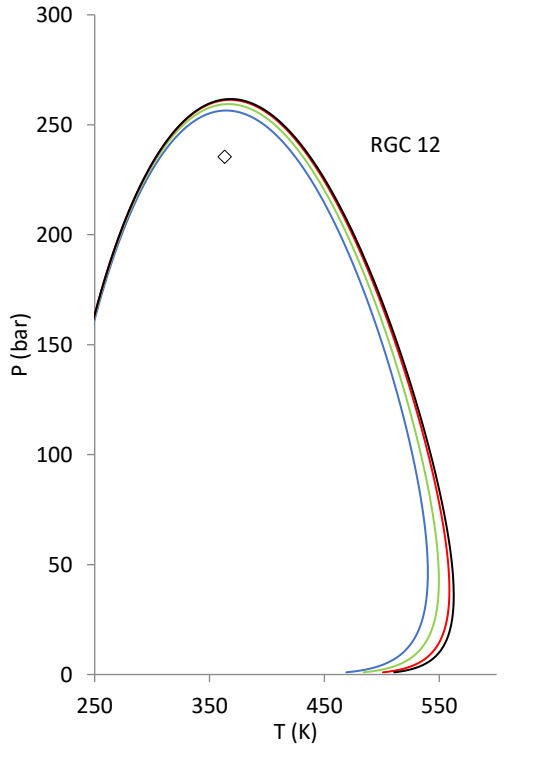
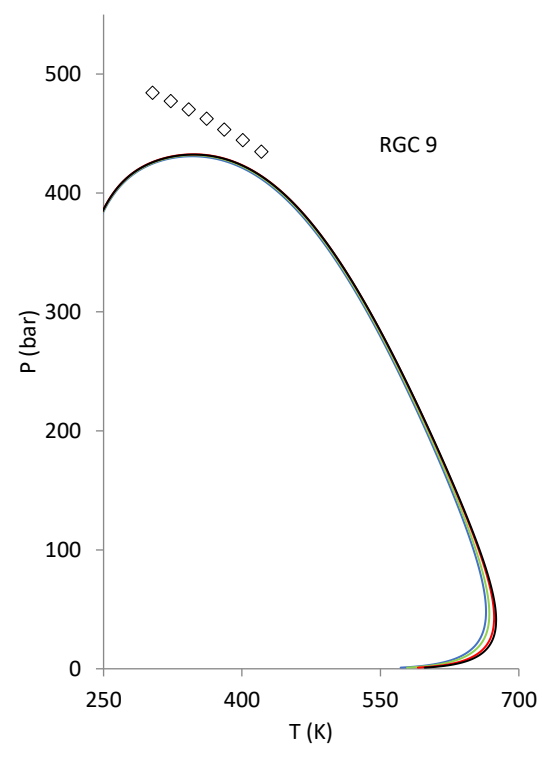
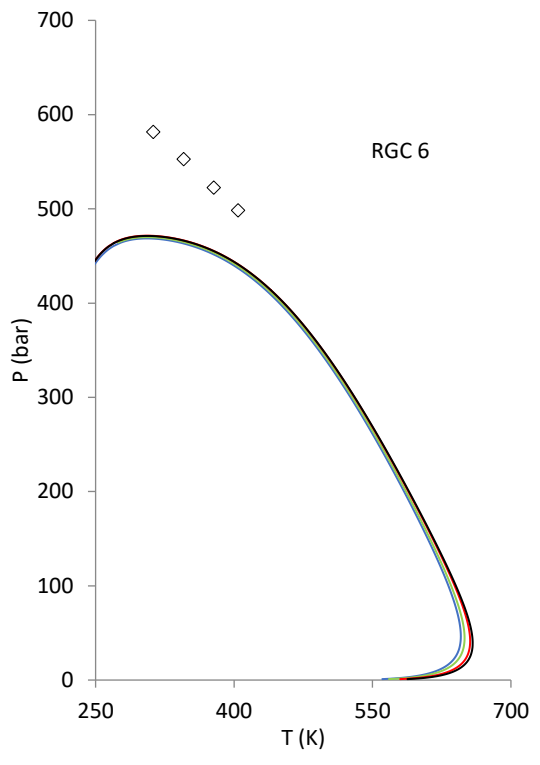
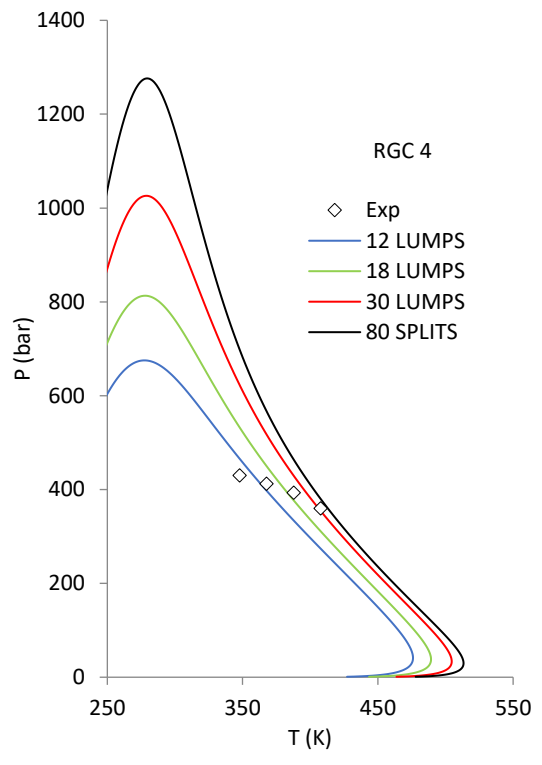
Για το Soave-Redlich and Kwong έχουμε:

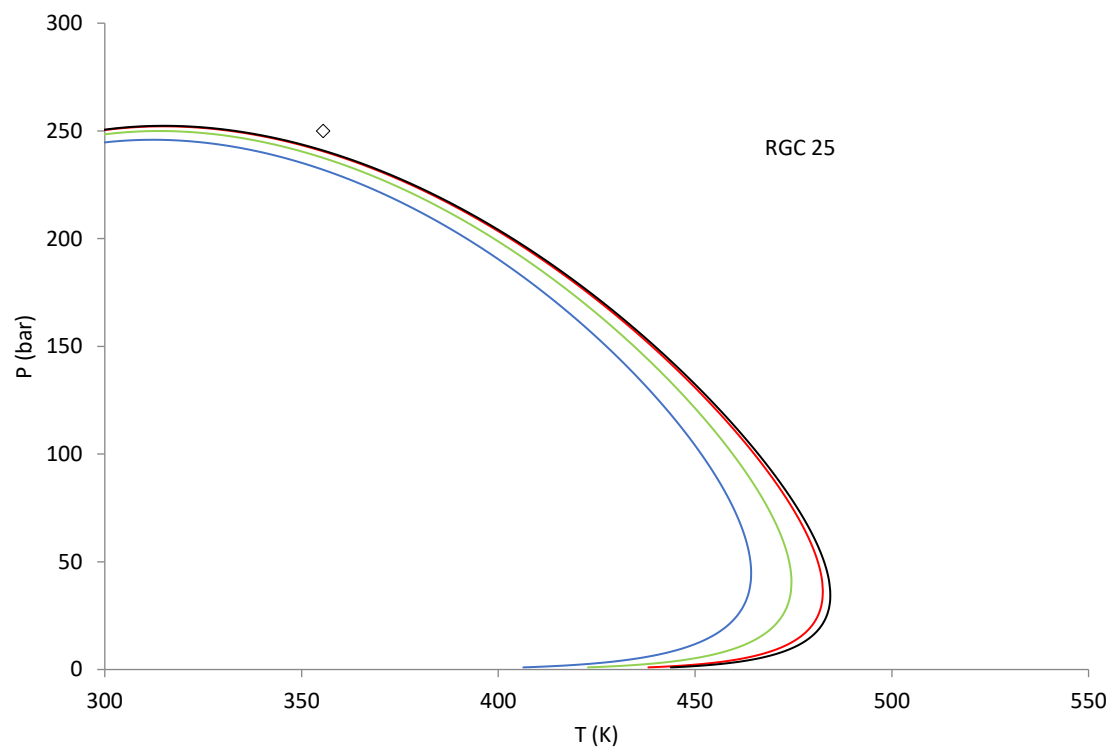
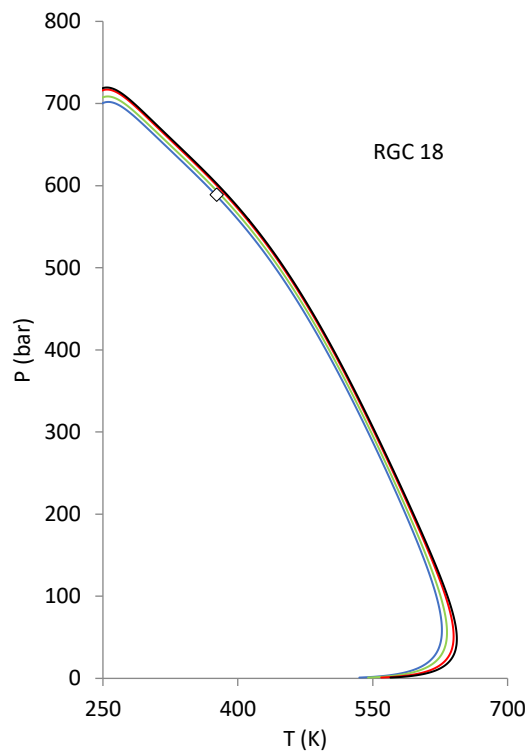
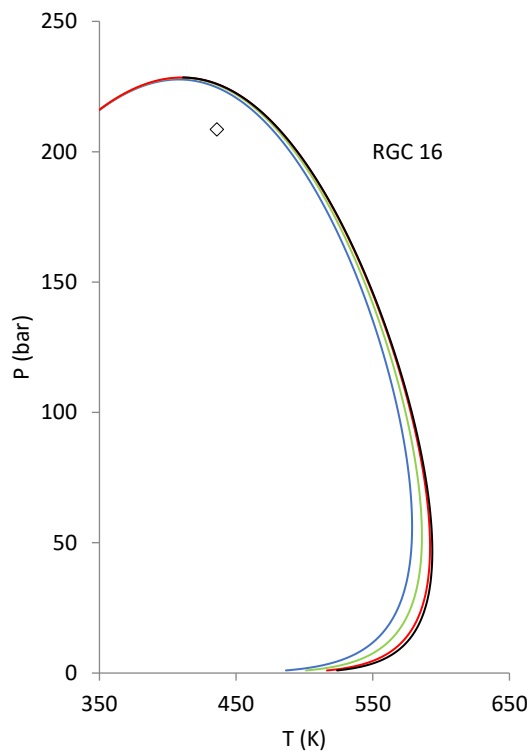




Διάγραμμα 20. Διαγράμματα φάσεων αερίων συμπυκνωμάτων για 12,18,30 lumps και 80 splits με το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK.

Για το UMR-PRU, τωv έχουμε:





Διάγραμμα21. Διαγράμματα φάσεων αερίων συμπυκνωμάτων για 12,18,30 lumps και 80splits με το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU,twu.

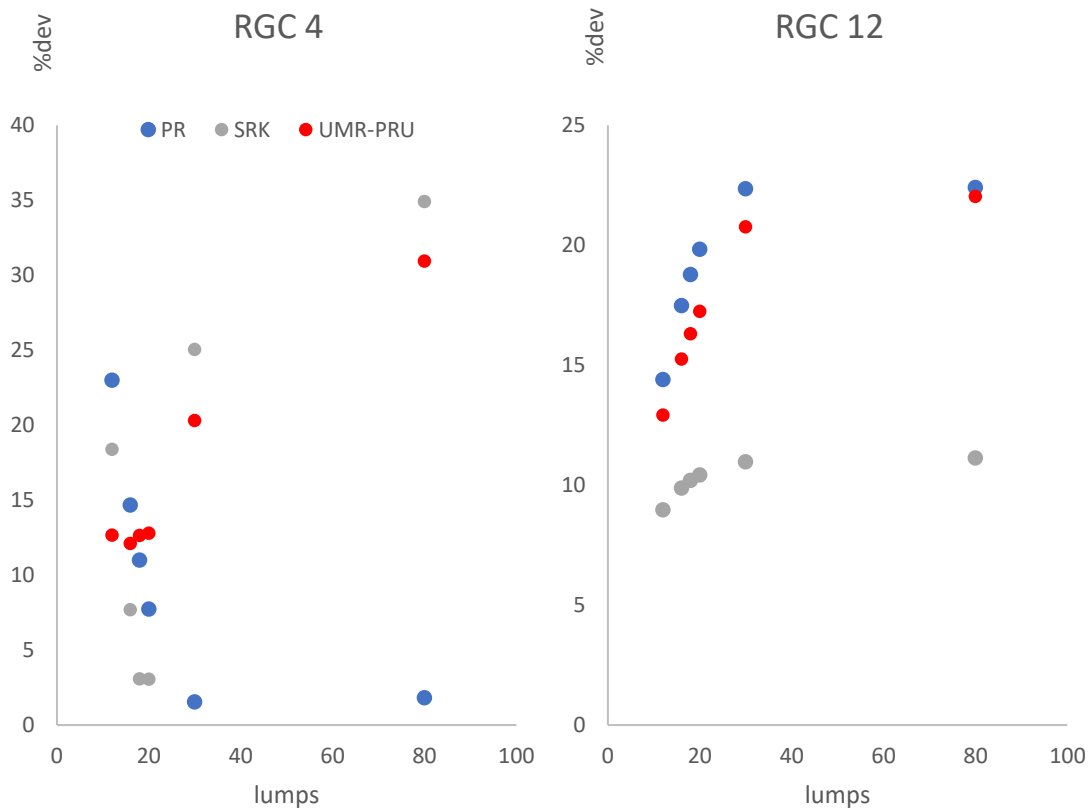
Για το θερμοδυναμικό μοντέλο της Peng-Robinson, παρατηρείται μείωση του $cricoT$ και $cricoP$, με την μείωση των ψευδοσυστατικών, οι διαφορές αυτές είναι εντονότερες περιοχές του $cricoT$. Τα διαγράμματα για τα 30 και τα 80 ψευδοσυστατικά, ταυτίζονται ως επί τον πλείστον με μικρές διαφορές στα πιο ελαφριά αέρια που εξετάζονται (RGC:4,12,25).

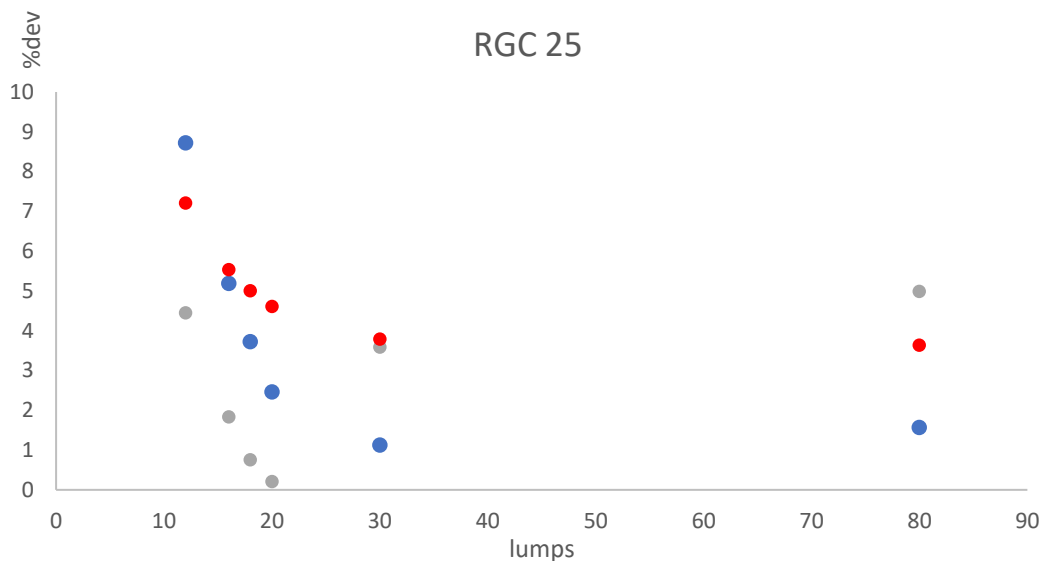
Για τα αέρια που αποτελούνται από βαρύτερα συστατικά (RGC:6,9), τα διαγράμματα όλων των ψευδοστατικών έχουν πολύ μικρές διαφορές και φαίνεται να ταυτίζονται στην περιοχή του cricoP.

Στο θερμοδυναμικό μοντέλο SRK παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με το αντίστοιχο της PR, με τις διαφορές μεταξύ των ομαδοποιημένων ψευδοστατικών (lumps) να γίνονται πιο έντονες για τα πιο ελαφριά αέρια. Για το ελαφρύτερο αέριο (RGC 4) οι διαφορές μεταξύ των 40 lumps και 80 splits δείχνουν να είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες της PR.

Στο μοντέλο UMR-PRU, με πρόβλεψη των θερμοφυσικών ιδιοτήτων από το μοντέλο του Twu, πάλι οι διαφορές εντείνονται για τα ελαφρύτερα αέρια συμπυκνώματα, με τις μεγαλύτερες να φαίνονται στο ελαφρύτερο (RGC 4) στην περιοχή του cricoP. Για το επόμενο πιο ελαφρύ (RGC 25) παρατηρούνται κυρίως στην cricoT περιοχή. Φαίνεται το συγκεκριμένο θερμοδυναμικό μοντέλο να έχει την μικρότερη ευαισθησία στην εναλλαγή του αριθμού των ψευδοστατικών. Για τα αέρια που αποτελούνται από πιο βαριά ψευδοστατικά όπως στα ρευστά (RGC 6,9,18) εμφανίζονται οι μικρότερες διαφορές μεταξύ των αποτελεσμάτων των διάφορων lumps, για όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα.

Οι διαφορές μεταξύ του αριθμού των ομαδοποιημένων ψευδοστατικών φαίνεται καλύτερα στα διαγράμματα 22 και 23, όπου παρουσιάζεται το μέσο σφάλμα τους από τα διαθέσιμα πειραματικά συναρτήσε του αριθμού των lump, για τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα. Ακολουθούν για τα ελαφρύτερα αέρια και στη συνέχεια για τα πιο βαριά.

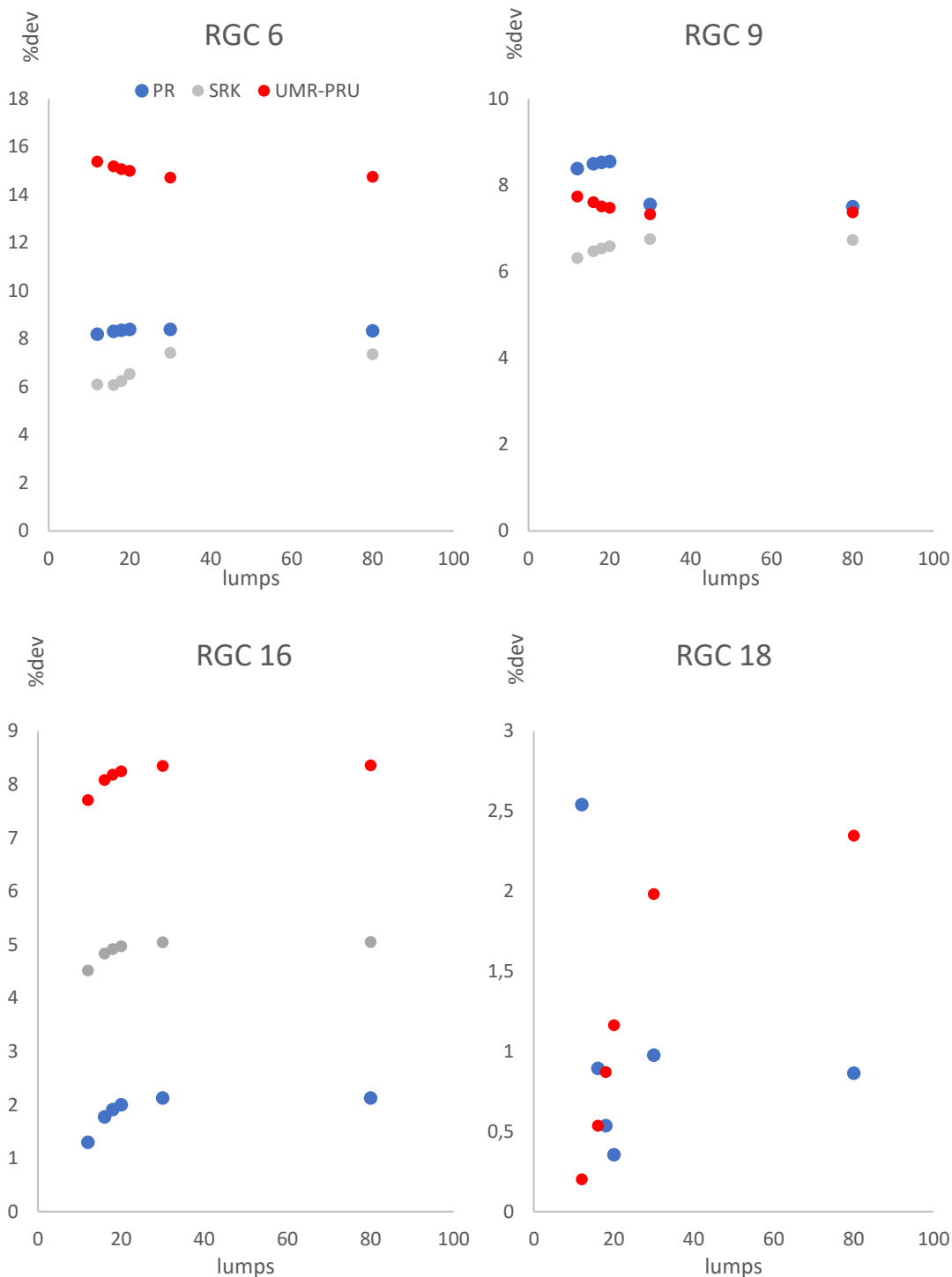




Διάγραμμα 22. Μέσο σφάλμα(%) συναρτήσει του αριθμού των lumps. Με μπλε διαγράφεται το μοντέλο της Peng-Robinson, με γκρι της SRK και με κόκκινο το UMR-PRU.

Η διαδικασία του lumping πραγματοποιείται για την μείωση του υπολογιστικού χρόνου. Συνεπώς αναζητούμε τον κατάλληλο αριθμό ομαδοποιημένων ψευδοστατικών των οποίων τα αποτελέσματα ανταποκρίνονται σ' αυτά που προκύπτουν για 80 splits. Για τα πιο ελαφριά αέρια βλέπουμε τα σφάλματα να έχουν διαφορές μεταξύ των καμπυλών με αυτή των 30 lumps να είναι πάντα παραπλήσια της αντίστοιχης των 80 splits για το σύνολο των θερμοδυναμικών μοντέλων. Σε ορισμένες περιπτώσεις δίνουν μεγαλύτερα σφάλματα από τα αντίστοιχα των μικρότερων lumps ωστόσο δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα διότι αυτό συμβαίνει για το ρευστά με δεδομένα ελάχιστα πειραματικά σημεία. Αυτό συμβαίνει διότι οι καμπύλες συμπεριφοράς των πολύ ελαφρών αερίων είναι πολύ ευαίσθητες με αποτέλεσμα η μείωση των ψευδοστατικών τους να προκαλεί σημαντικές αλλαγές. Έτσι για το σύνολο των θερμοδυναμικών μοντέλων που εξετάζονται, για να μειώσουμε τον αριθμό των ψευδοστατικών και του υπολογιστικού χρόνου και ταυτόχρονα να έχουμε αξιόπιστα αποτελέσματα μπορούμε να χρησιμοποιούμε τα 30 lumps έναντι των 80 splits.

Για τα βαρύτερα ρευστά η κατανομή των σφαλμάτων συναρτήσει του αριθμού των lumps έχει ως εξής:



Διάγραμμα 23. Μέσο σφάλμα(%) συναρτήσει του αριθμού των lumps. Με μπλε διαγράφεται το μοντέλο της Peng-Robinson, με γκρι της SRK και με κόκκινο το UMR-PRU.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως για τα βαρύτερα αέρια δεν υπάρχουν αξιοσημείωτες διαφορές μεταξύ των διαγραμμάτων φάσεων για τους διάφορους αριθμούς ψευδοσυστατικών, αυτό φαίνεται και από τα σφάλματα του παραπάνω πίνακα και από τα σημεία των παραπάνω διαγραμμάτων. Για τα αέρια 6 και 9 που έχουμε και τα περισσότερα πειραματικά δεδομένα, τα θερμοδυναμικά μοντέλο PR και SRK «κόβουν» στην μέση τα

πειραματικά με αποτέλεσμα η οι καμπύλες των διάφορων ψευδοστατικών να έχουν σχεδόν ίδια σφάλματα. Συνεπώς αν θέλαμε να μειώσουμε τα ψευδοστατικά για να έχουμε μικρότερο υπολογιστικό χρόνο για τα πιο βαριά αέρια θα επιλέγαμε τα 16 lumps που δίνουν σχετικά αξιόπιστα αποτελέσματα για όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα, τα σφάλματα τους δεν ξεφεύγουν σε σχέση με τα μεγαλύτερα lumps και splits που περιγράφουν με μεγαλύτερη λεπτομέρεια το ρευστό αλλά χρειάζονται περισσότερο χρόνο.

Η ισορροπία φάσεων δεν επηρεάζεται μόνο από τον αριθμό των lumps. Υπάρχουν αβεβαιότητες σε κάθε βήμα πριν τον υπολογισμό της θερμοδυναμικής ισορροπίας. Κατά τον διαχωρισμό (splitting), κατά την εύρεση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων που επηρεάζουν τα αποτελέσματα των θερμοδυναμικών μοντέλων, καθώς και την αξιοπιστία και τον αριθμό των πειραματικών δεδομένων που είναι διαθέσιμα. Συνεπώς λαμβάνοντας υπόψιν όλα τα παραπάνω κρίνεται κατάλληλο για το σύνολο των αερίων συμπυκνωμάτων ο αριθμός των ομαδοποιημένων ψευδοστατικών να είναι 20.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το πιθανοτικό μοντέλο χαρακτηρισμού βαρέους κλάσματος πετρελαϊκών μιγμάτων που προτάθηκε από τον Whitson. Αναπτύχθηκαν επίσης άλλα δύο μοντέλα, τα οποία στηρίχθηκαν στην αρχική θεωρία του Whitson και ονομάζονται Modified Whitson και Generalized Whitson.

Στο πρώτο στάδιο του υπολογιστικού μέρους, στην ανάλυση σύστασης του υπολειμματικού μέρους C_{7+} συγκρίθηκαν οι μέθοδοι του Whitson, Pedersen καθώς και η νέα μέθοδος Modified Whitson. Η Pedersen και η Modified Whitson προβλέπουν παρόμοιες κατανομές και παρουσίασαν τα μικρότερα σφάλματα στο σύνολο των ρευστών.

Για την ανάπτυξη της μεθόδου Generalized Whitson, γίνεται ο προσδιορισμός των παραμέτρων που ικανοποιούν την ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας. Στη συνέχεια υπολογίζονται οι εξισώσεις περιγραφής των παραπάνω παραμέτρων συναρτήσει των ιδιοτήτων του υπολειμματικού κλάσματος. Τα αποτελέσματα των γενικευμένων εξισώσεων στην κατανομή σύστασης είναι ικανοποιητικά και έχουν μικρές διαφορές από τα αντίστοιχα των εξιδεικευμένων παραμέτρων.

Για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων, το υπολειμματικό κλάσμα χωρίστηκε σε 80 ψευδοσυστατικά και συγκρίθηκαν οι μέθοδοι της Pedersen και Modified Whitson. Τα διαγράμματα των δύο μεθόδων ταυτίζονταν, πράγμα λογικό καθώς είχαν ίδια κατανομή σύστασης. Η καμπύλη της καταστατικής εξίσωσης UMR-PRU είναι βαρύτερη από των υπόλοιπων δύο και στο σύνολο των ρευστών είχε το μεγαλύτερο $cricoT$, ακολουθώντας αυτή της Peng-Robinson και SRK. Καλύτερη κρίθηκε η PR καθώς παρουσίαζε τα μικρότερα σφάλματα της τάξης του 7,6%. Οι καταστατικές εξισώσεις UMR-PRU και SRK δίνουν αξιόπιστα αποτελέσματα για τα περισσότερα αέρια συμπυκνώματα, με την UMR-PRU να περιγράφει καλύτερα από τις άλλες δύο αέρια με μεγαλύτερη σύστασης κλάσματος C_{7+} . Αν εξαιρεθούν τα τρία ελαφρύτερα αέρια που εξετάστηκαν οι διαφορές των σφαλμάτων μεταξύ των καταστατικών εξισώσεων είναι κοντά στο 3%.

Σύγκριση στην ισορροπία φάσεων έγινε και για τις μεθόδους Generalized Whitson και Whitson, όπου η Generalized έδειξε συστηματικά καλύτερη περιγραφή των πειραματικών δεδομένων από την μέθοδο του Whitson για το σύνολο των αερίων που εξετάστηκαν.

Τέλος, για την ομαδοποίηση σε ενιαία ψευδοσυστατικά, εξετάστηκε η μέθοδος Modified Whitson. Η καμπύλη της ισορροπίας φάσεων όσο μειωνόταν ο αριθμός των ψευδοσυστατικών στένευε και έδινε μικρότερα $cricoT$. Με μεγαλύτερη επίδραση στα αέρια, με μικρή σύσταση υπολειμματικού κλάσματος. Στα βαρύτερα αέρια για 16 lumps η ισορροπία φάσεων δίνει παρόμοια αποτελέσματα με την αντίστοιχη για 80 SCN ενώ για ελαφριά συμπυκνώματα όπου είναι πιο ευαίσθητα τα 30 lumps. Ωστόσο λαμβάνοντας υπόψιν την αβεβαιότητα που υπάρχει στον χαρακτηρισμό, στην πρόβλεψη των θερμοφυσικών ιδιοτήτων, στην καταστατική εξίσωση και στα πειραματικά δεδομένα κρίθηκε κατάλληλη η επιλογή των 20 lumps για το σύνολο των ρευστών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Ως προς τα πετρελαικά ρευστά που εξετάζονται, θα ήταν καλό να γίνει μία επέκταση των μετρήσεων σε ένα μεγαλύτερο εύρος, με βιβλιογραφική αναζήτηση ρευστών με δεδομένα για την κατανομή σύστασης του υπολειμματικού μέρους τους καθώς και της θερμοδυναμικής τους ισορροπίας. Έτσι η ανάπτυξη μίας μεθόδου με ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων, τύπου Generalized Whitson θα ήταν πιο ακριβής. Ακόμη θα μπορούσε να εξεταστεί η αξιοπιστία των δεδομένων για το μέγιστο που εμφανίζεται στις συστάσεις στο 8° SCN και κατά πόσο αυτό είναι πραγματικό. Τέλος θα μπορούν να γίνουν διάφορες, παραλλαγές στα υπολογιστικά πακέτα θερμοδυναμικού μοντέλου- μεθόδου πρόβλεψης θερμοφυσικών ιδιοτήτων, προσθέτοντας το μοντέλο PC-shaft καθώς και την μέθοδο πρόβλεψης θερμοφυσικών ιδιοτήτων των Twu et al.

Βιβλιογραφική Αναφορά

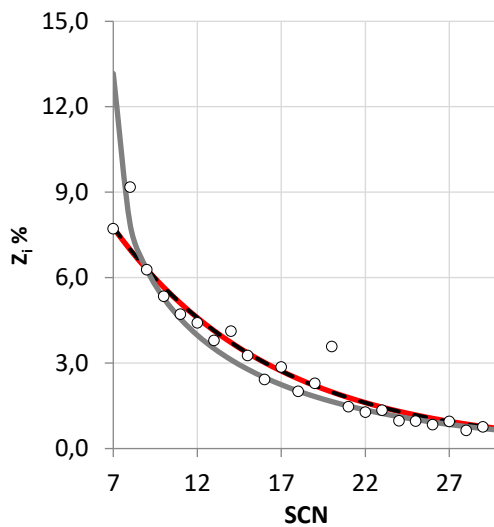
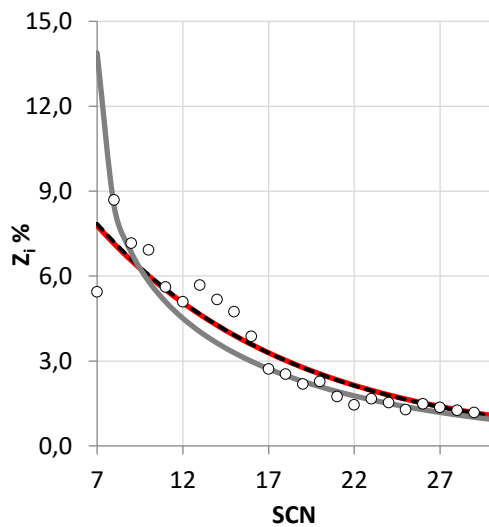
1. M.R Riazi, "Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulation", p.160, Kuwait University, 2005.
2. K. S. Pedersen, P. L. Christensen, "*Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*", p. 1-9, 13-22, 81-89,92-95 CRC Press, Taylor and Francis Group, LLC 2007.
3. M. R. Riazi, "*Characterization and Properties of Petroleum Fractions*", p. 2-7,24-31, Kuwait University, ASTM, Philadelphia 2005.
4. A. J. Kidnay and W. R. Parrish, "Fundamentals of Natural Gas Processing", p.10, CRC Press, Boca Raton, FL, 2006.
5. Julian Y. Zuo, "Plus Fraction Characterization and PVT Data Regression for Reservoir Fluid near Critical Conditions", SPE, Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Brisbane, Australia 2000.
6. Bahadori Alireza, "Fluid Behavior for Conventional and Unconventional Oil and Gas Reservoirs", p.119,158, Dpt. Of Environment, Science & Engineering, Southern Cross University, Lismore, NSW, Australia 2017.
7. Hassan S. Naji, "Feasible C₇₊ Splitting Methods an Object-Oriented Approach", King Abdulaziz University, Jeddah, Saudi Arabia, 2010.
8. Curtis H. Whitson, "Characterizing Hydrocarbon Plus Fraction", SPE, University of Trondheim, 1983.
9. Karen Schou Pedersen, Per Thomassen and Aage Frenndeslund, "Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 1. Phase Envelope Calculations by Use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State", Instituttet for Kemiteknik, Danmarks Tecniscke Hojskole, Denmark 1985.
10. Evagelos Retzekas, Epaminondas Voutsas, Kostis Magoulas, and Dimitrios Tassios, "Prediction of Physical Properties of Hydrocarbons, Petroleum, and Coal Liquid Fraction", Thermodynamics and Transport Phenomena Lab, Dpt. of Chemical Engineering, NTUA, Ind. Eng. Chem. Res. 2002.
11. Ghorng H. TWU, "An Internally Consistent Correlation for Predicting The Critical Properties And Molecular Weights of Petroleum and Coal-Tar Liquids", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, November 21st 1983.
12. G. R. Pazuki, "A New Correlation for Estimating Saturated Vapor Pressure and Acentric Factor of Pure Hydrocarbons", Petroleum Science and Technology, p.1684-1693, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran, 2008.
13. Dimitrios P. Tassios, "Εφαρμοσμένη θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής", σελ.263-269,369,442-444,521,534-539, Αθήνα 2001.
14. Epaminondas Voutsas, Kostis Magoulas, Dimitris Tassios, "Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State", Thermodynamics and Transport Phenomena Lab, Dpt. of Chemical Engineering, NTUA, Ind. Eng. Chem. Res. 2004.
15. Curtis H. Whitson, Thomas F. Anderson & Ingolf Sørenide, "Application of the gamma distribution model to molecular weight and boiling point data for petroleum fractions", p259-278, Chemical Engineering Communications, August 1988.
16. Pedersen, K. S., et al. (1992). "PVT calculations on petroleum reservoir fluids using measured and estimated compositional data for the plus fraction." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 31(5): 1378-1384.

17. Pedersen, K. S., et al. (2012). Phase behavior of petroleum reservoir fluids, CRC Press.
18. Pedersen, K. S., et al. (1985). "Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state." *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 24(4): 948-954.
19. Pedersen, K. S., et al. (2012). Phase behavior of petroleum reservoir fluids, CRC Press. Pg 44
20. Firoozabadi, A., et al. (1978). "Reservoir depletion calculations for gas condensates using extended analyses in the Peng-Robinson equation of state." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 56(5): 610-615. extended analysis
21. Hoffman, A. E., et al. (1953). "Equilibrium Constants for a Gas-Condensate System."
22. Whitson, C. H. and S. B. Torp (1983). "Evaluating Constant-Volume Depletion Data."
23. PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids by Ali Danesh: ISBN: 0444821961 Publisher: Elsevier Science & Technology, pg102.
24. Firoozabadi, A., et al. (1978). "Reservoir depletion calculations for gas condensates using extended analyses in the peng-robinson equation of state." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 56(5): 610-615.
25. Phase Behavior of Petroleum Reservoir fluids, Pedersen.pdf pg 32.
26. "T. Yang, W.-D. Chen, T.-M. Guo, *Fluid Phase Equilib.* 128 (1997) 183–197."
27. M. Bonyadi F. Esmailzadeh, 2007. Prediction of gas condensate properties by Esmailzadeh–Roshanfekar equation of state. 2007, pg. 326-334.
28. H. Liu, C.-Y. Sun, K.-L. Yan, Q.-L. Ma, J. Wang, G.-J. Chen, X.-J. Xiao, H.-Y. Wang, X.-T. Zheng, S. Li, Phase behavior and compressibility factor of two China gas condensate samples at pressures up to 95MPa, *Fluid Phase Equilibria*, 337 (2013) 363-369.
29. W. Yan, L.-K. Wang, L.-Y. Yang, T.-M. Guo, A systematic experimental study on the phase behavior of complex fluid mixtures up to near-critical region, *Fluid Phase Equilibria*, 190 (2001) 159-178.
30. "K.H. Coats, G.T. Smart, *SPE Reservoir Eng.* (1986) 227–229 (Paper no. 11197)."
31. C.W. Donohoe, R.D. Buchanan Jr, Economic evaluation of cycling gas-condensate reservoirs with nitrogen, *Journal of Petroleum Technology*, 33 (1981) 263-270.
32. A. Firoozabadi, Y. Hekim, D.L. Katz, Reservoir depletion calculations for gas condensates using extended analyses in the peng-robinson equation of state, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 56 (1978) 610-615.
33. K.H. Coats, Simulation of gas condensate reservoir performance, *Journal of Petroleum Technology*, 37 (1985) 1,870-871,886.
34. Majidi Seyed Mohammad Javad, et al. 2014. Evolving an accurate model based on machine learning approach for prediction of dew-point pressure in gas condensate reservoirs. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014, pg. 891-902.
35. Pedersen VPL K. Folsta, G. Camargo, R. Espósito, Gas condensate characterization from chromatogram areas and retention times, *Fluid Phase Equilibria*, 292 (2010) 87-95.
36. K. Folsta, G. Camargo, R. Espósito, Gas condensate characterization from chromatogram areas and retention times, *Fluid Phase Equilibria*, 292 (2010) 87-95.
37. Vogel, J. L.; Yarborough, L. The Effect of Nitrogen on the Phase Behaviour and Physical Properties of Reservoir Fluids. *SPE Paper*.

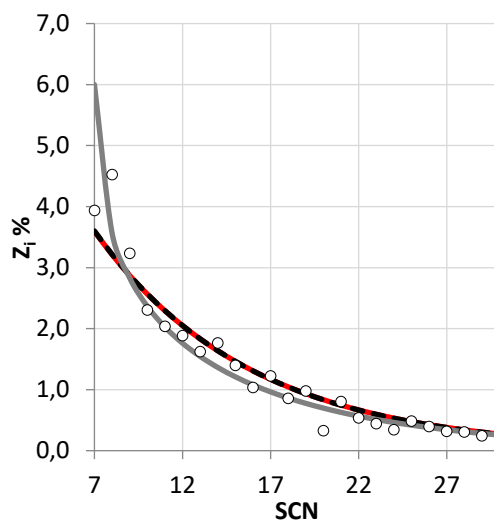
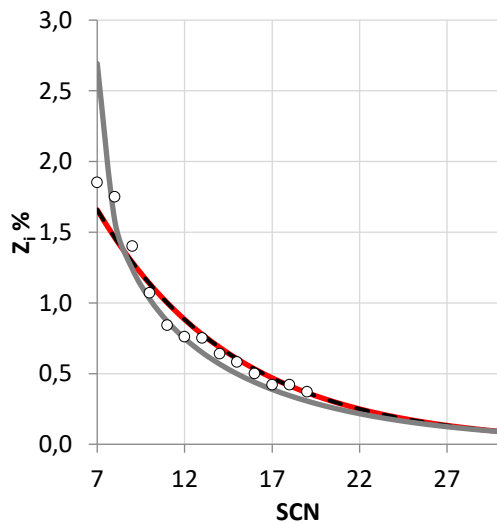
Παράρτημα Α

Π.1.1 Αποτελέσματα ανάλυσης σύστασης των μεθόδων χαρακτηρισμού Whitson, Modified Whitson

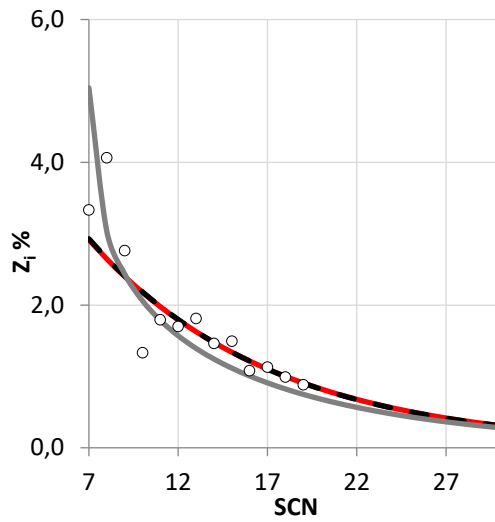
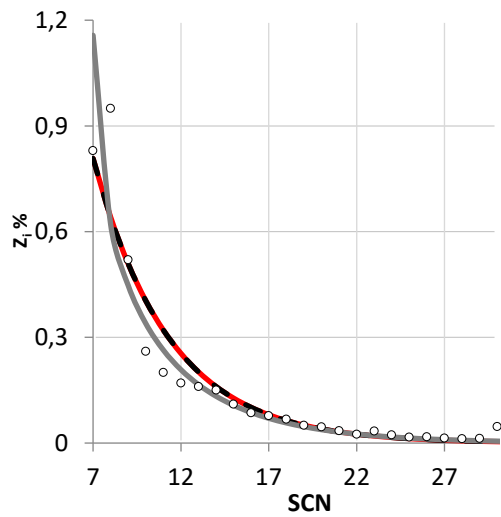
Με γκρι απεικονίζεται η μέθοδος της Whitson, κόκκινο της Pedersen και με μαύρο της Modified Whitson. Τα σημεία αποτελούν τα πειραματικά δεδομένα.



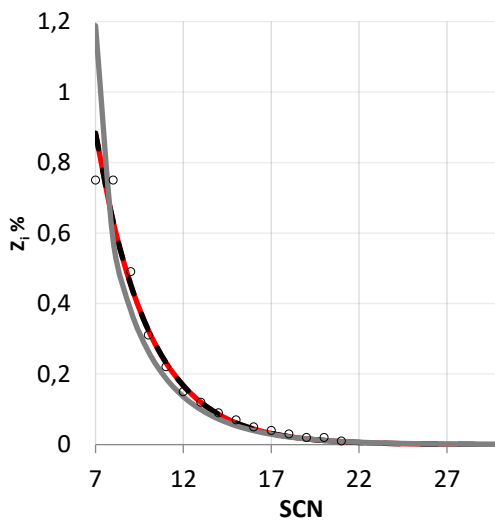
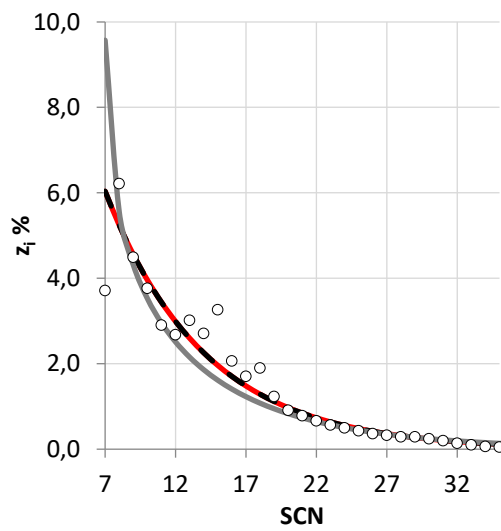
Διάγραμμα Σύστασης-SCNgroup Fluid 1,2.



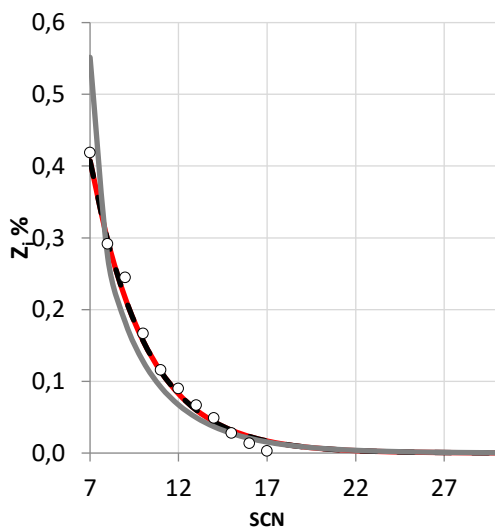
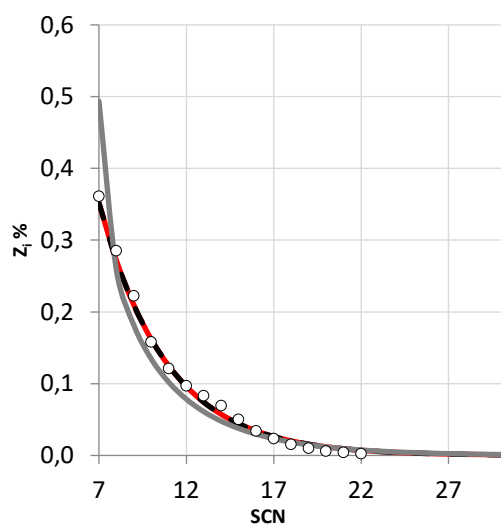
Διάγραμμα Σύστασης-SCNgroup Fluid 3,4



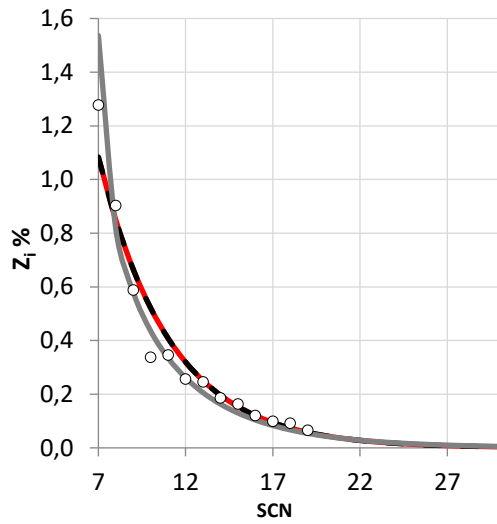
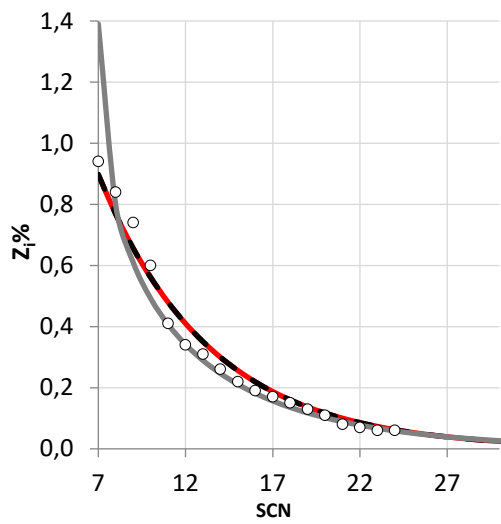
Διάγραμμα Σύστασης – SCNgroup Fluid 5,6.



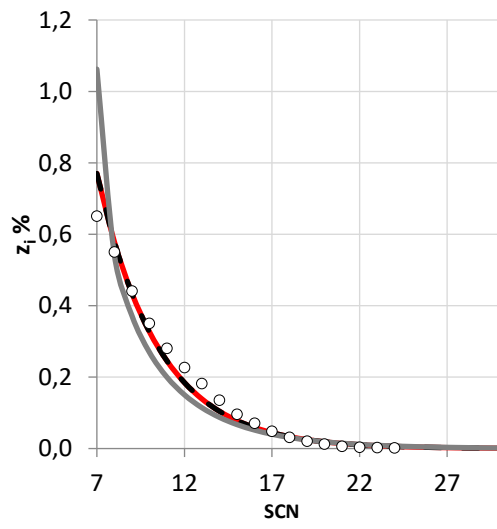
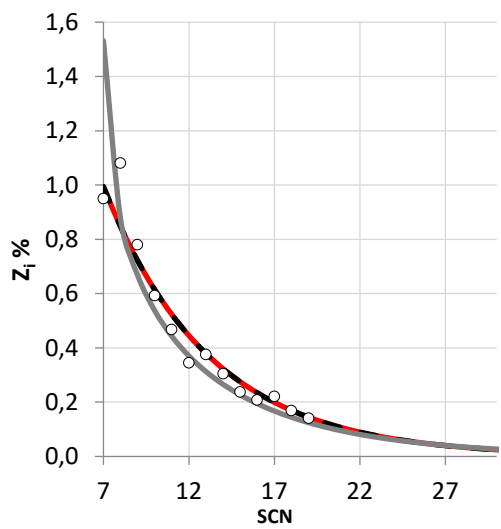
Διάγραμμα Σύστασης-SCNgroup Fluid 7,8



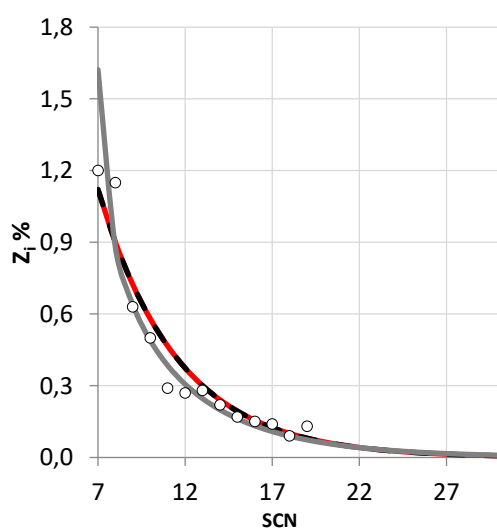
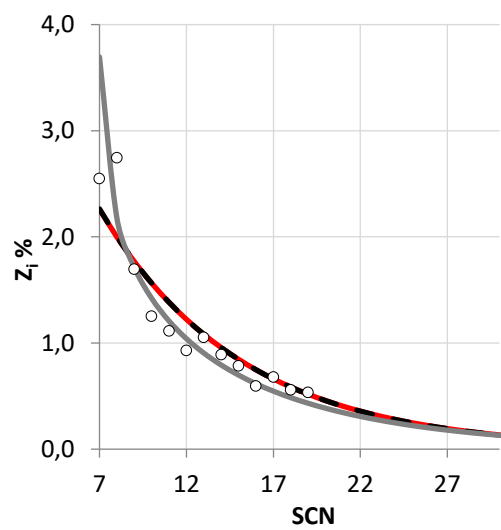
Διάγραμμα Σύστασης – SCNgroup Fluid 9,10.



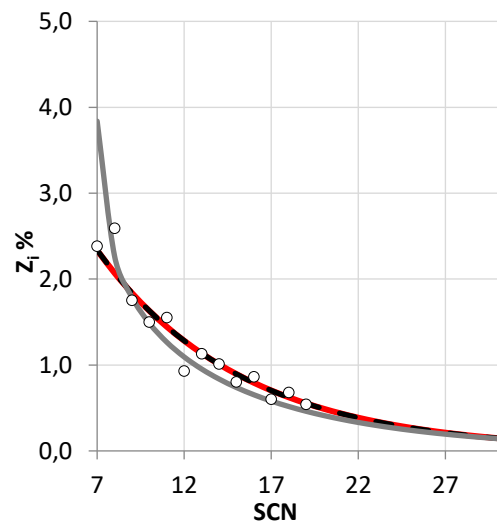
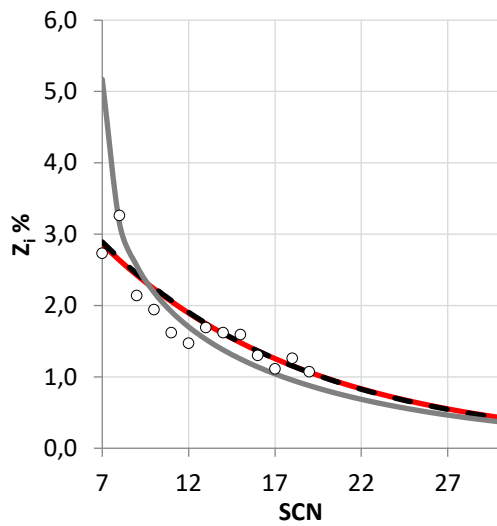
Διάγραμμα Σύστασης – SCNgroup Fluid 11,12.



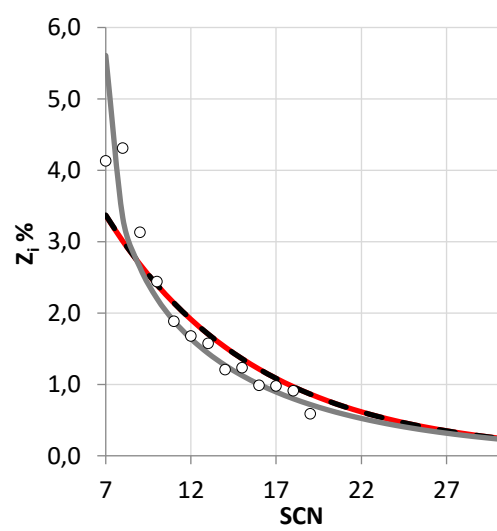
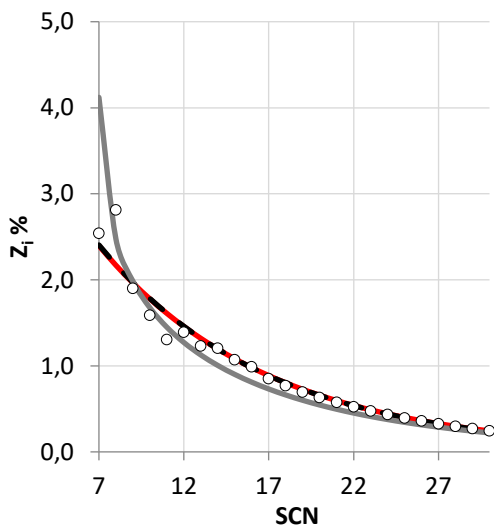
Διάγραμμα Σύστασης – SCNgroup Fluid 13,14.



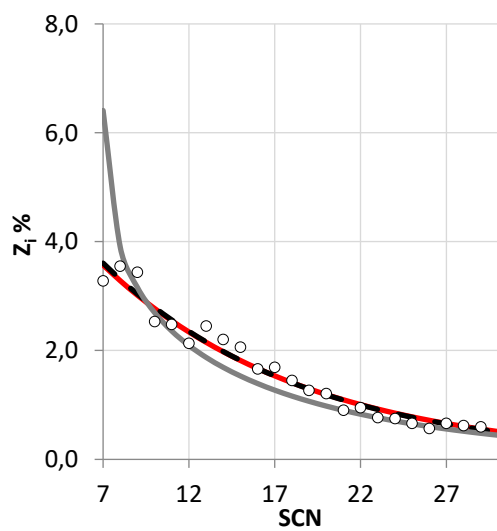
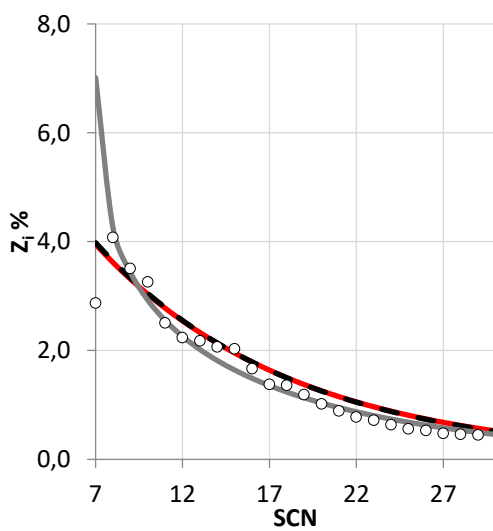
Διάγραμμα Σύστασης – SCNgroup Fluid 15,16.



Διάγραμμα23. Σύστασης-SCNgroup Fluid 17, 18.



Διάγραμμα Σύστασης-SCNgroup Fluid 19, 20.



Διάγραμμα Σύστασης-SCNgroup Fluid 21, 22.

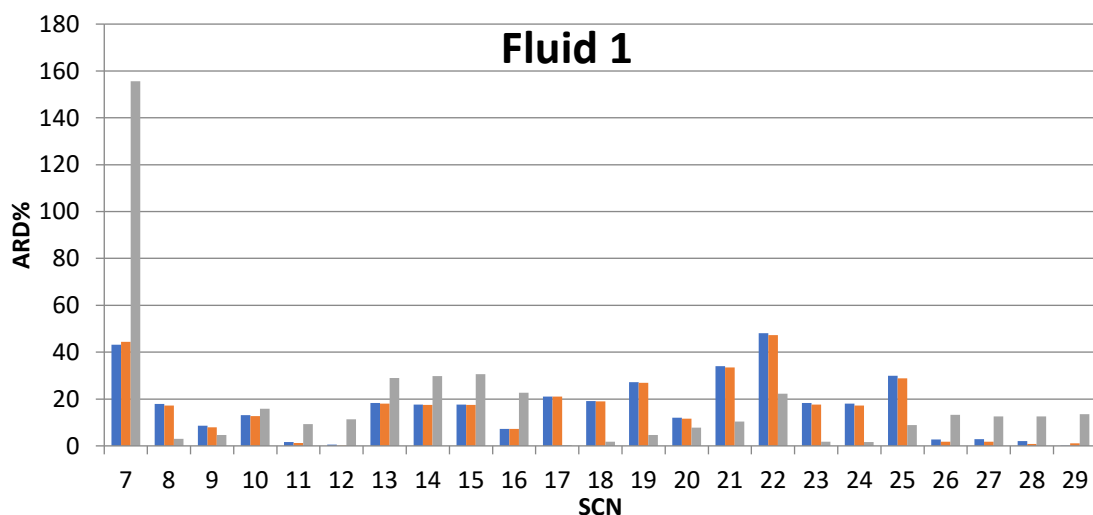
ΔιάγραμμαΠ.Δ1. Σύσταση-SCNgroup, Κόκκινο αποτελέσματα Pedersen, Μαύρο modified Whitson και με γκρι Whitson.

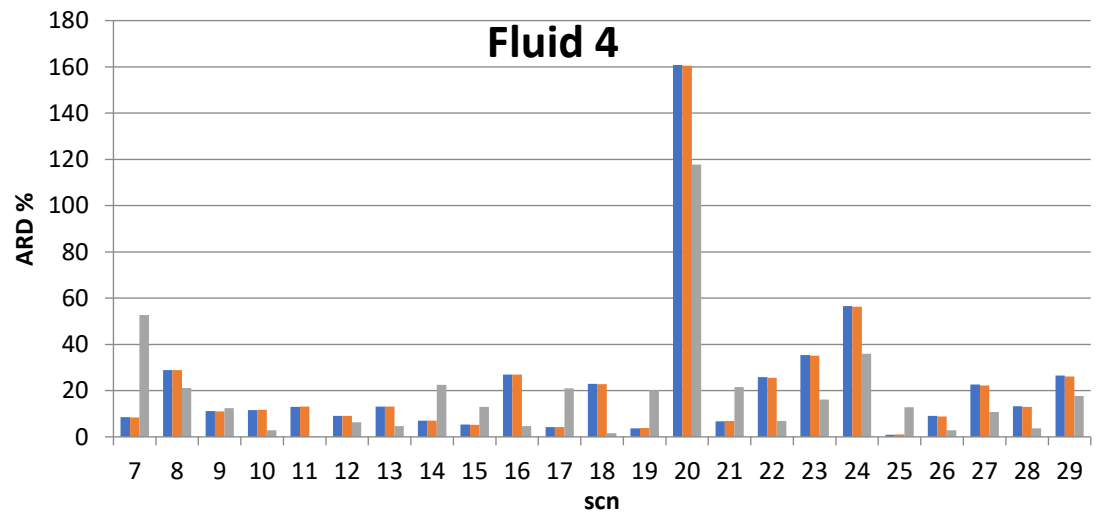
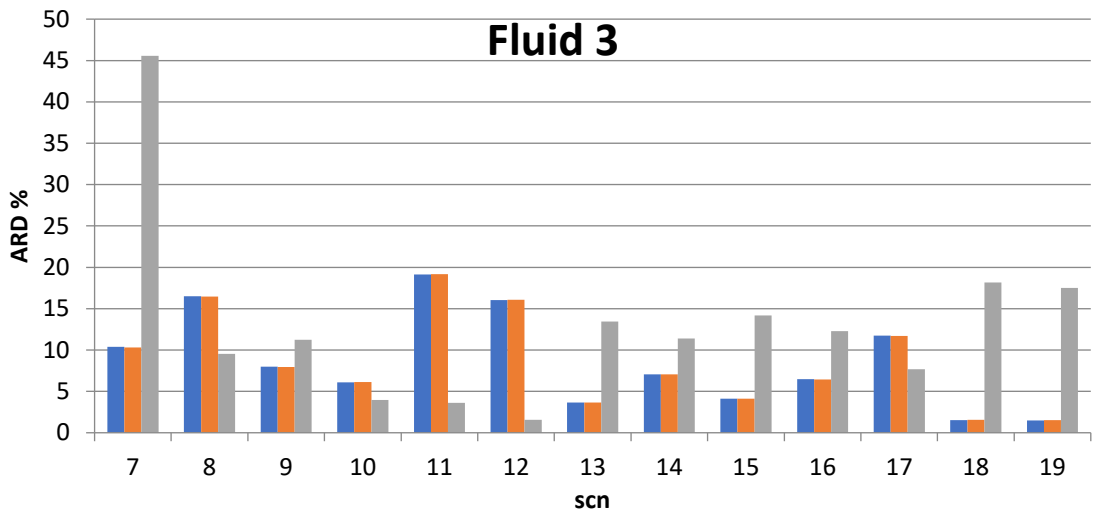
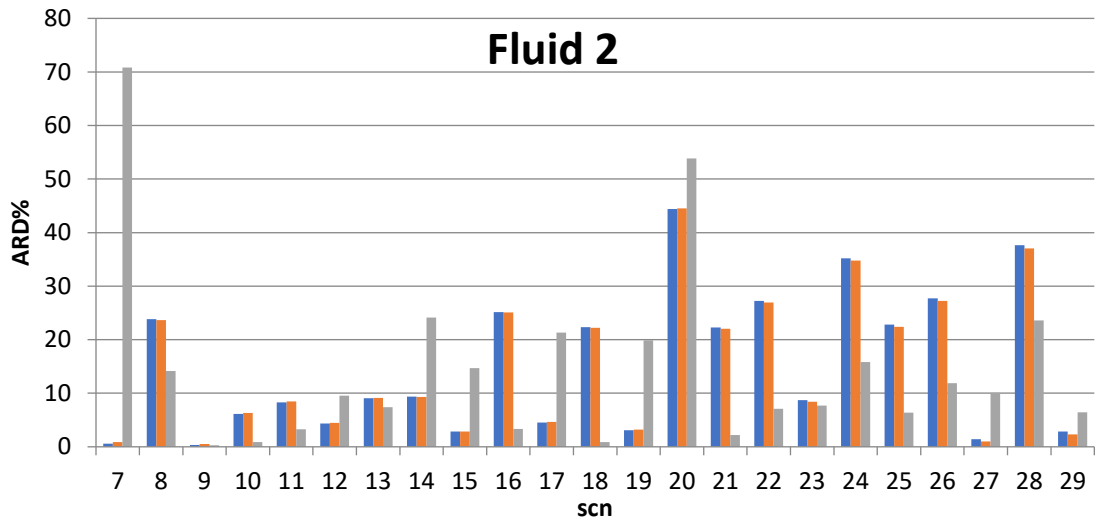
Π.1.2 Σφάλματα ανάλυσης σύστασης μεθόδων Whitson, Modified Whitson

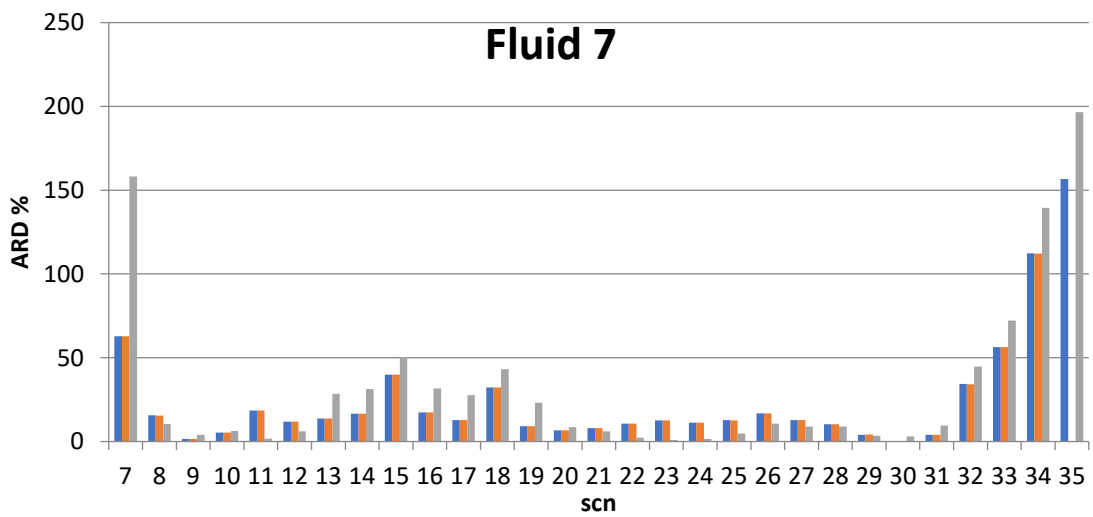
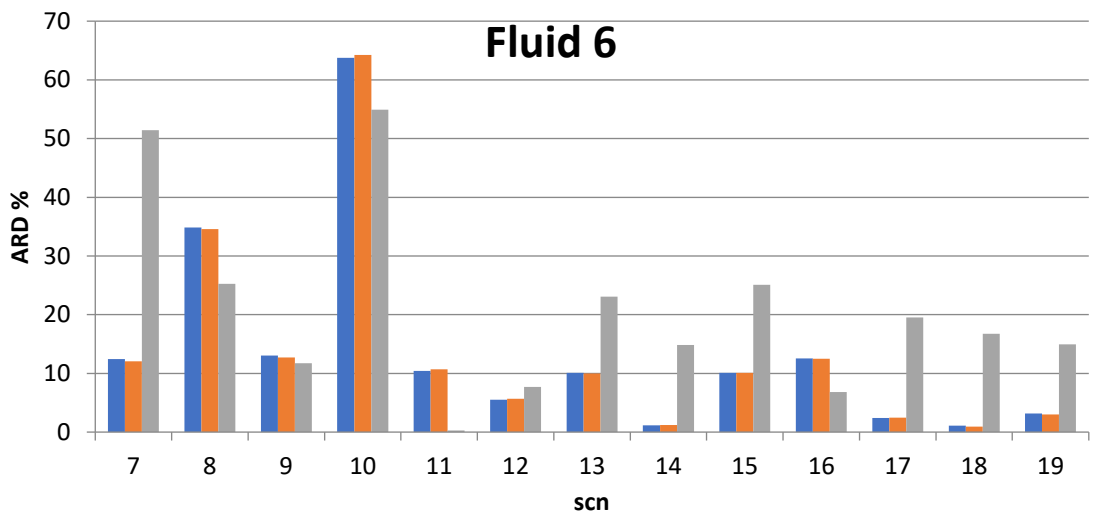
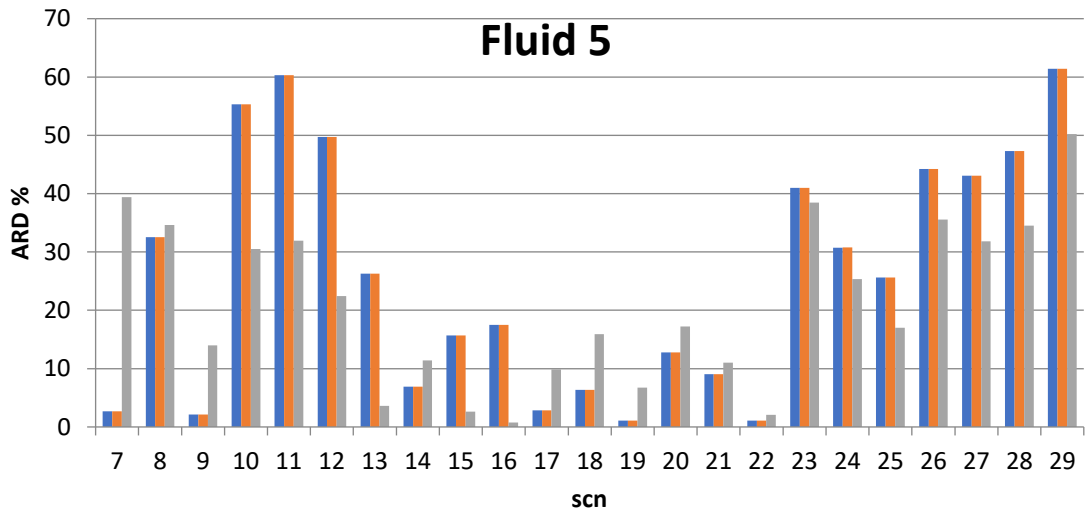
Πίνακας Π.1. Ρευστό, Τύπος ρευστού, μέσο επί τις εκατό σφάλμα προς την αντίστοιχη μέθοδο

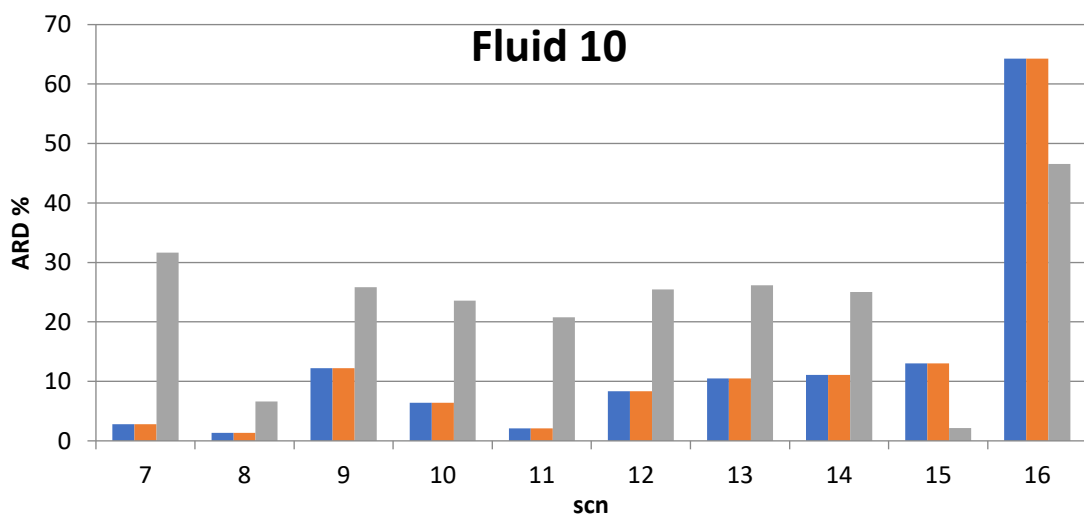
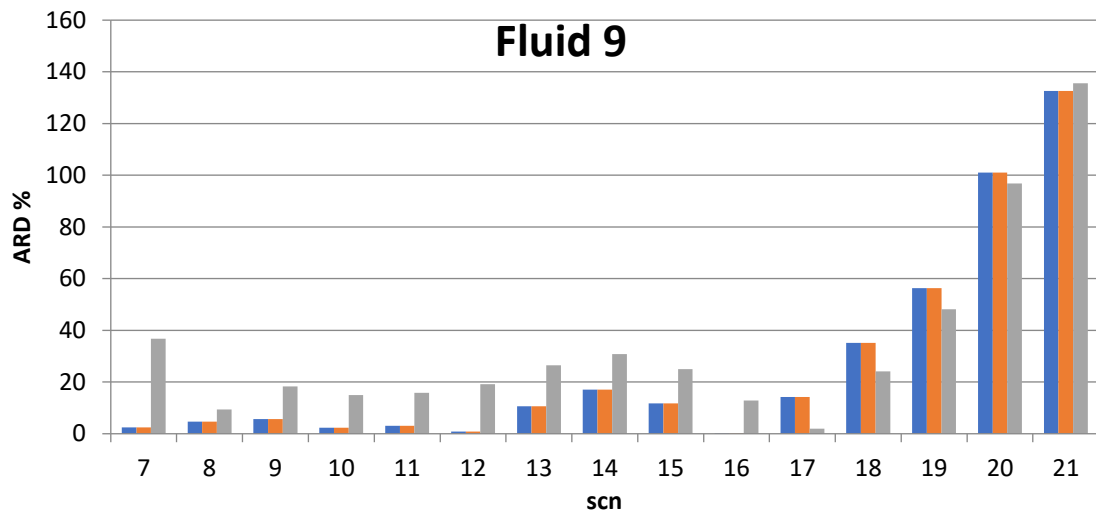
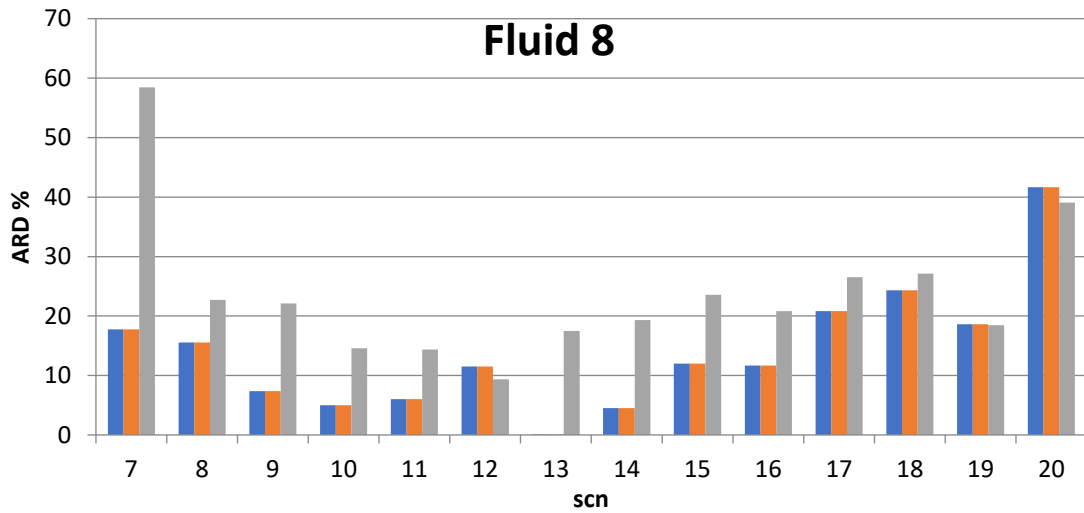
Ρευστό	Τύπος	Σφάλματα (%)		
		Pedersen	Modified Whitson	Whitson
1	Black Oil	12,7	12,4	14,1
2	Black Oil	11,7	11,6	11,2
7	Black Oil	20,2	20,2	26,2
17	Black Oil	7,3	7,5	13,3
21	Black Oil	16,7	16,4	12,1
22	Black Oil	7,2	7,2	12,4
	Μέσο Σφάλμα	12,6	12,6	14,9
3	Volatile Oil	5,6	5,6	8,5
4	Volatile Oil	17,4	17,4	14,3
6	Volatile Oil	9,0	9,0	13,6
15	Volatile Oil	8,8	8,8	9,6
18	Volatile Oil	6,4	6,4	10,9
19	Volatile Oil	3,6	3,6	10,4
20	Volatile Oil	11,3	11,3	7,7
	Μέσο Σφάλμα	8,9	8,9	10,7
5	Gas Condensate	19,9	19,9	16,2
8	Gas Condensate	9,4	9,4	15,9
9	Gas Condensate	18,1	18,1	23,5
10	Gas Condensate	7,8	7,8	13,8
11	Gas Condensate	9,2	9,2	7,2
12	Gas Condensate	9,0	9,0	9,3
13	Gas Condensate	6,4	6,4	10,3
14	Gas Condensate	38,6	38,6	48,7
16	Gas Condensate	12,7	12,7	10,6
	Μέσο Σφάλμα	14,6	14,6	17,3
Συνολικά	Μέσο Σφάλμα	12,2	12,2	14,5

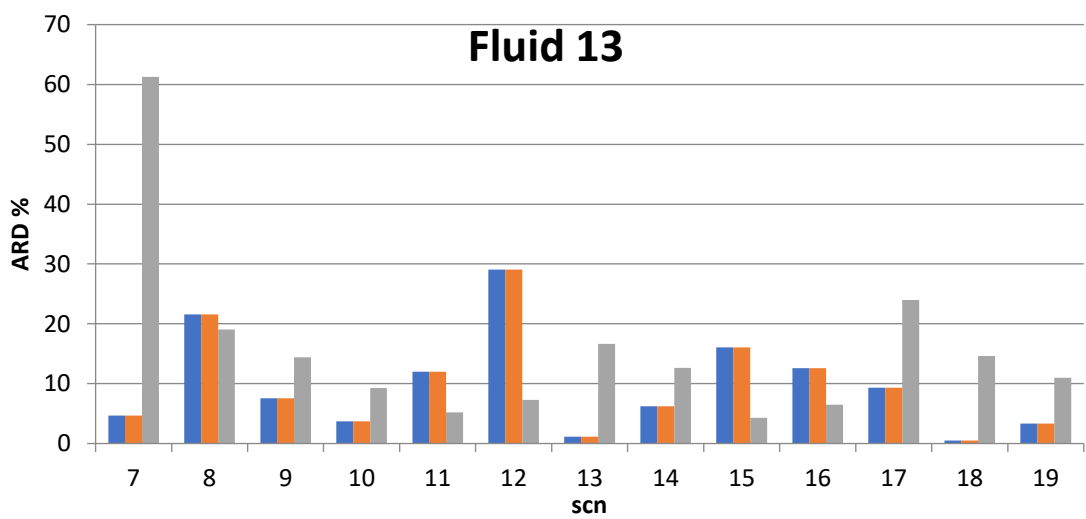
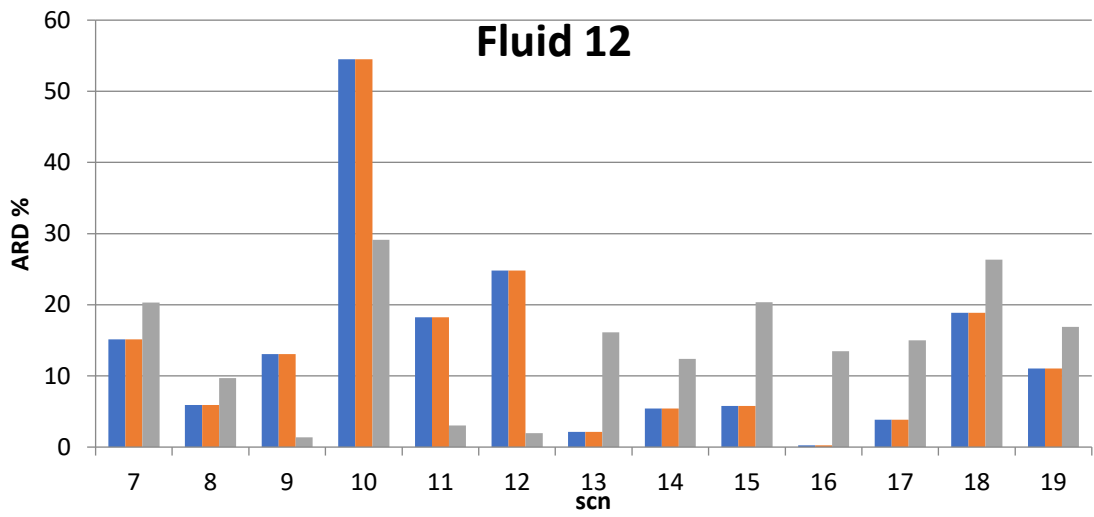
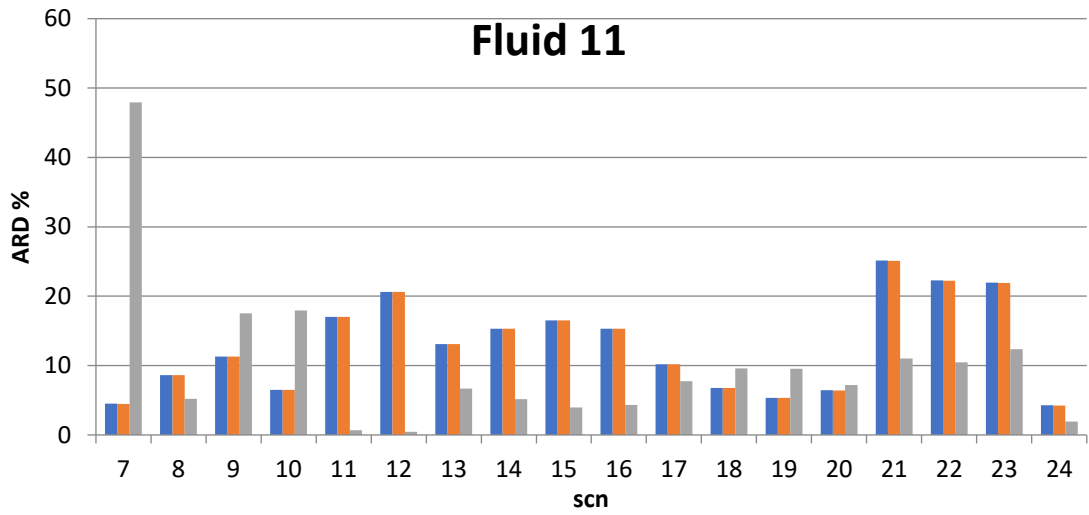
Διαγράμματα ποσοστιαίου σφάλματος σύστασης προς το κάθε ψευδοσυστατικό για τις τρεις μεθόδους.

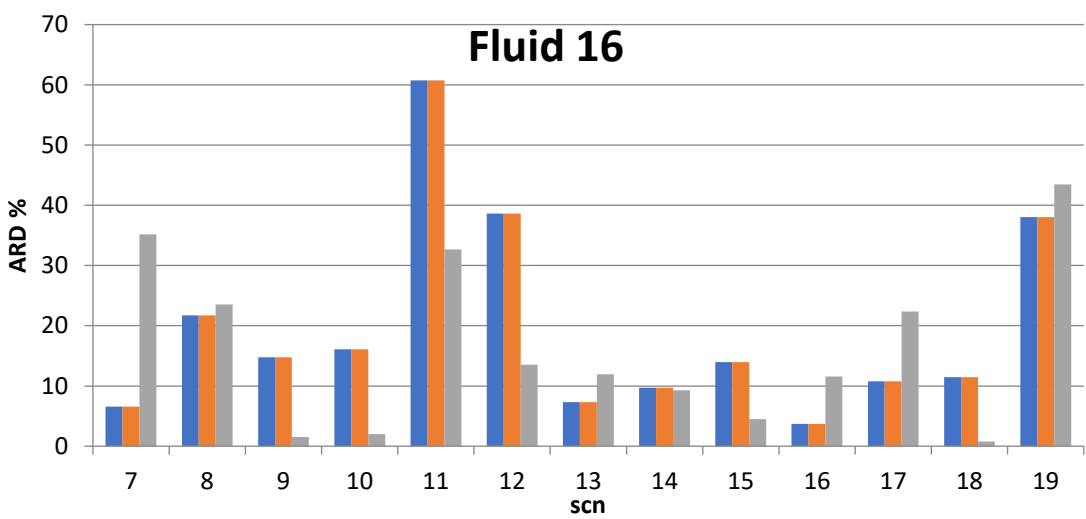
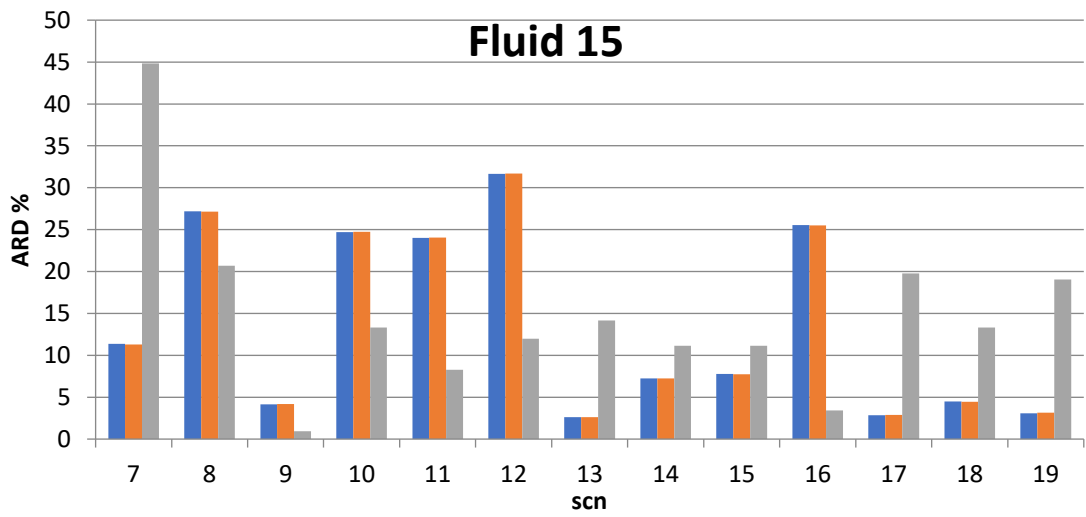
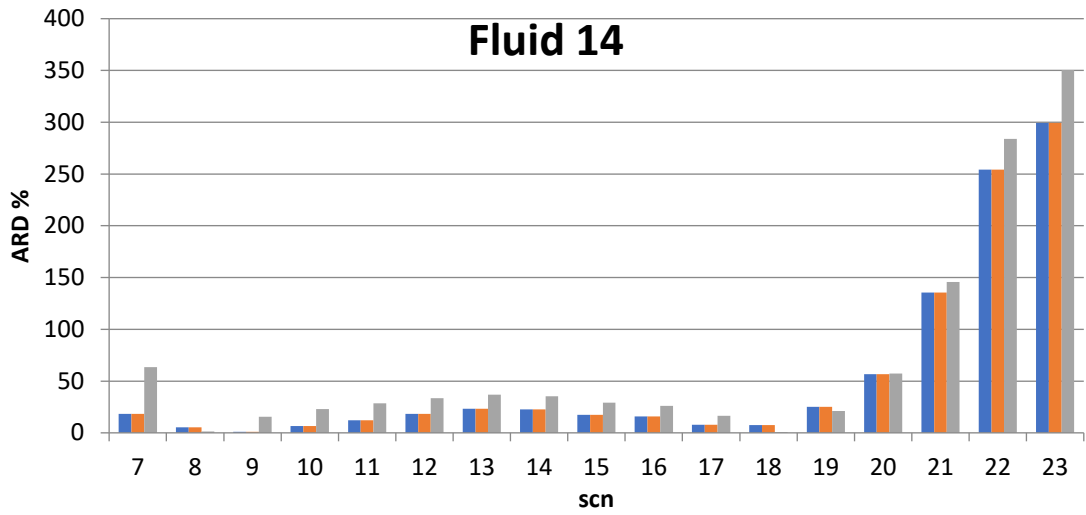


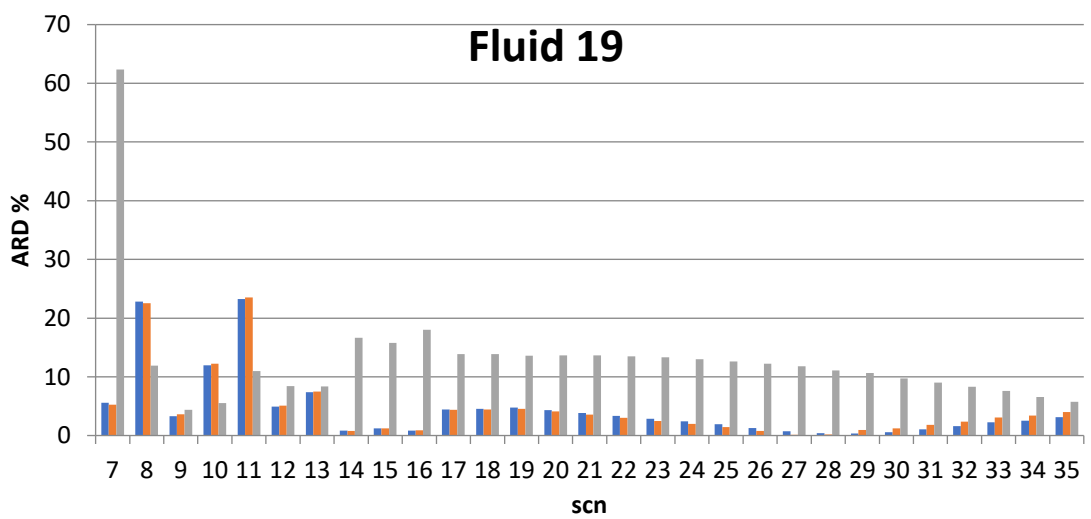
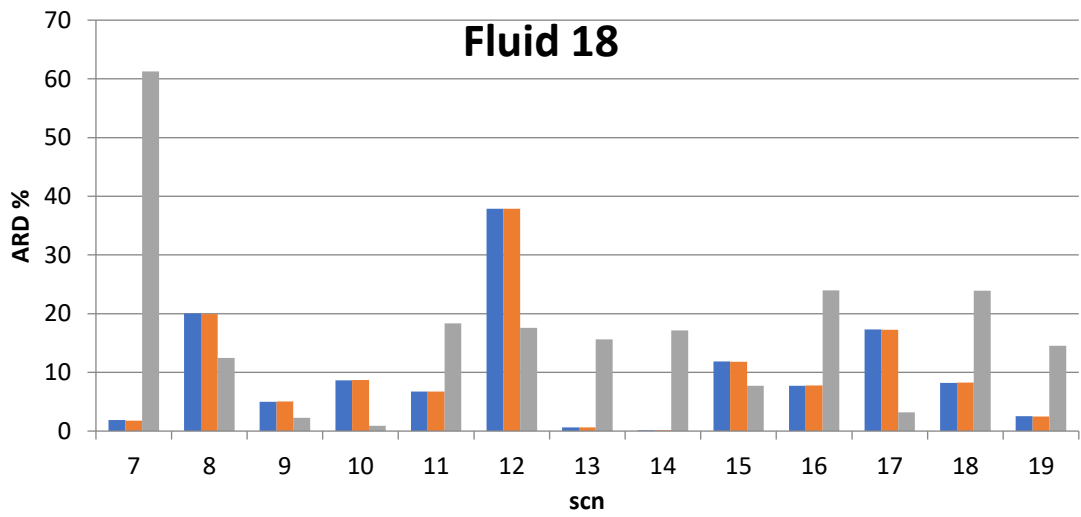
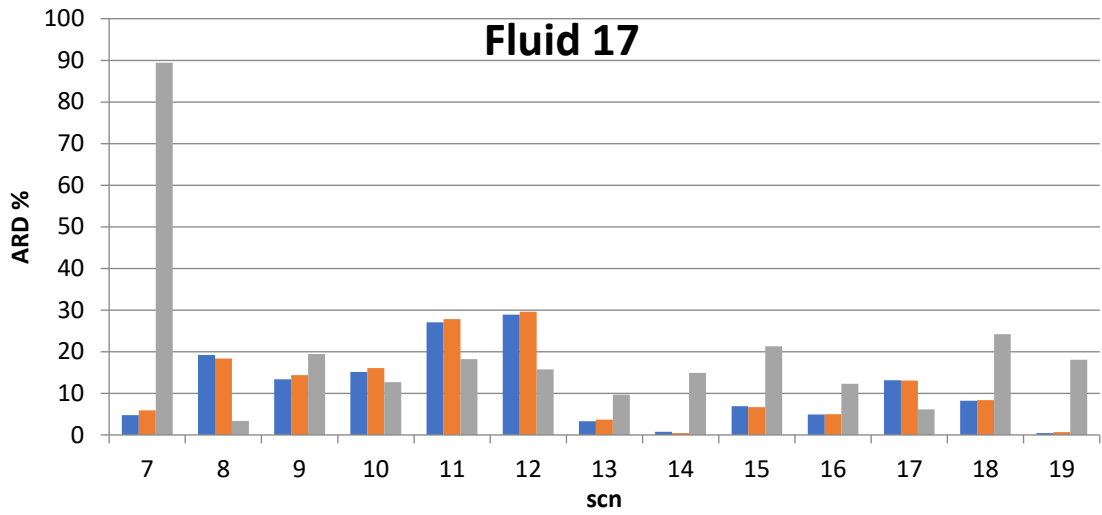


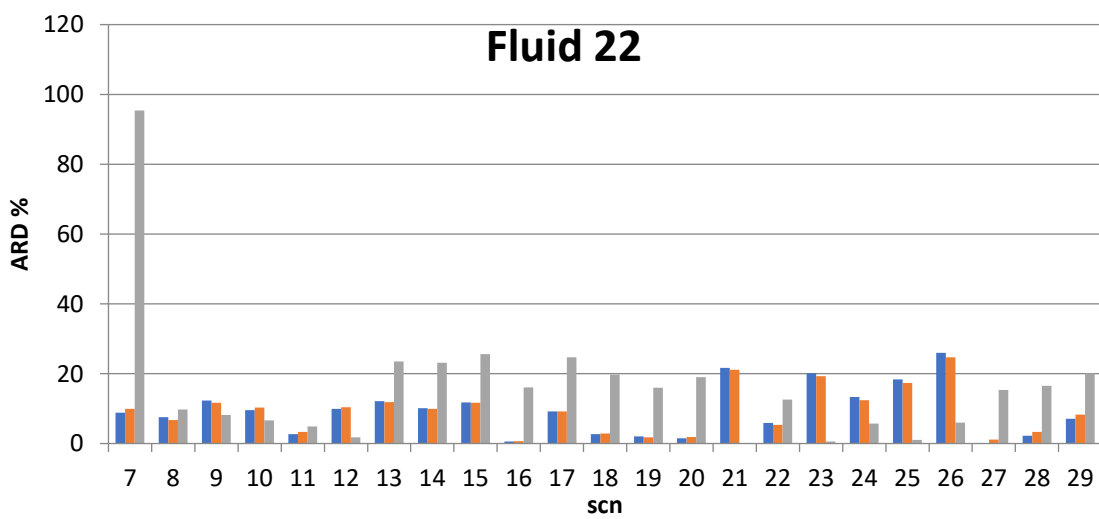
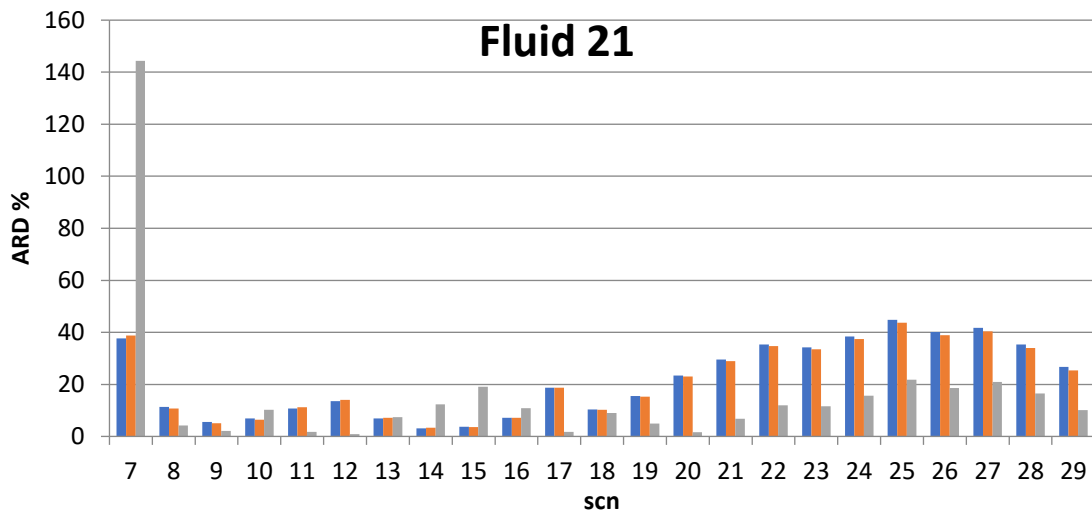
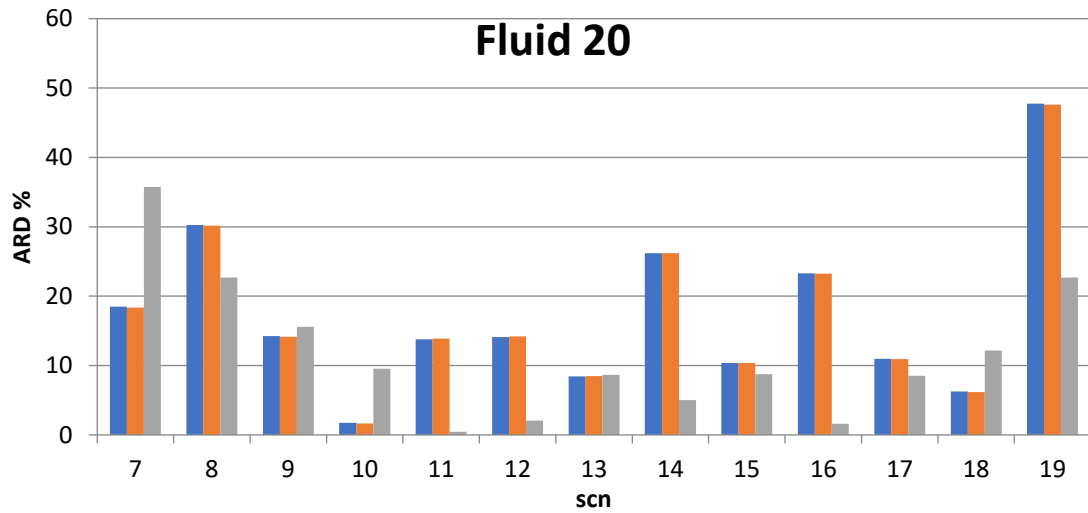












Διαγράμματα Π.Δ2 Απόλυτο Σφάλμα Σύστασης(%) - SCN για κάθε ρευστό με μπλε απεικονίζεται η μέθοδος της Pedersen, πορτοκαλί Modified Whitson και γκρι Whitson.

Π.2.1 Προσαρμογή παραμέτρων «Α,η» στα πειραματικά (Generalized Whitson)

Πίνακας Π.2. Παράμετροι Α,η για ελαχιστοποίηση των αντίστοιχων σφαλμάτων.

Fluid #	Modified Whitson		Ελαχιστοποίηση %-Σφάλμα		Ελαχιστοποίηση SQRT-Σφάλμα	
	η	A	η	A	η	A
1	87,101	1	102,250	0,894	110,883	1,194
2	87,123	1	105,952	0,823	95,620	0,997
3	87,147	1	81,309	0,905	94,391	0,943
4	87,131	1	103,209	0,780	104,820	0,979
5	87,269	1	86,181	0,631	102,180	1,148
6	87,114	1	93,336	0,952	104,457	0,946
7	87,164	1	89,871	1,362	85,171	1,231
8	87,388	1	84,283	0,906	89,779	1,261
9	87,302	1	93,474	1,180	89,986	1,027
10	87,372	1	89,450	1,140	89,129	1,036
11	87,183	1	97,475	0,848	95,062	1,002
12	87,285	1	85,028	0,796	87,237	0,824
13	87,187	1	87,856	0,914	97,381	1,066
14	87,333	1	82,482	2,073	82,245	1,107
15	87,143	1	68,407	0,851	91,505	0,903
16	87,256	1	83,426	0,771	93,309	0,963
17	87,097	1	58,861	0,957	70,607	0,951
18	87,140	1	79,022	0,952	91,873	0,977
19	87,116	1	82,317	0,958	88,442	0,941
20	87,132	1	93,677	0,843	111,776	0,954
21	87,104	1	120,863	0,851	89,337	1,076
22	87,100	1	105,629	1,062	95,134	1,053

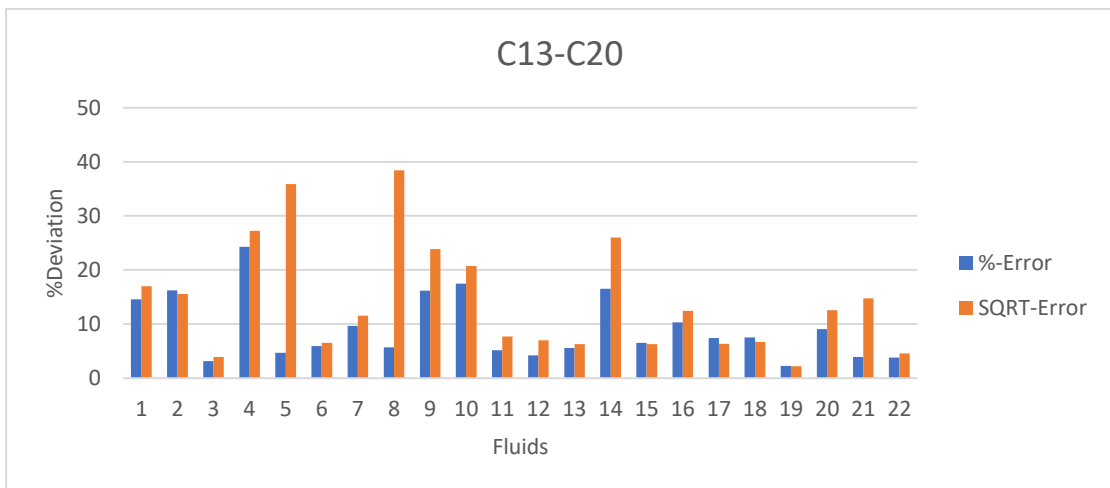
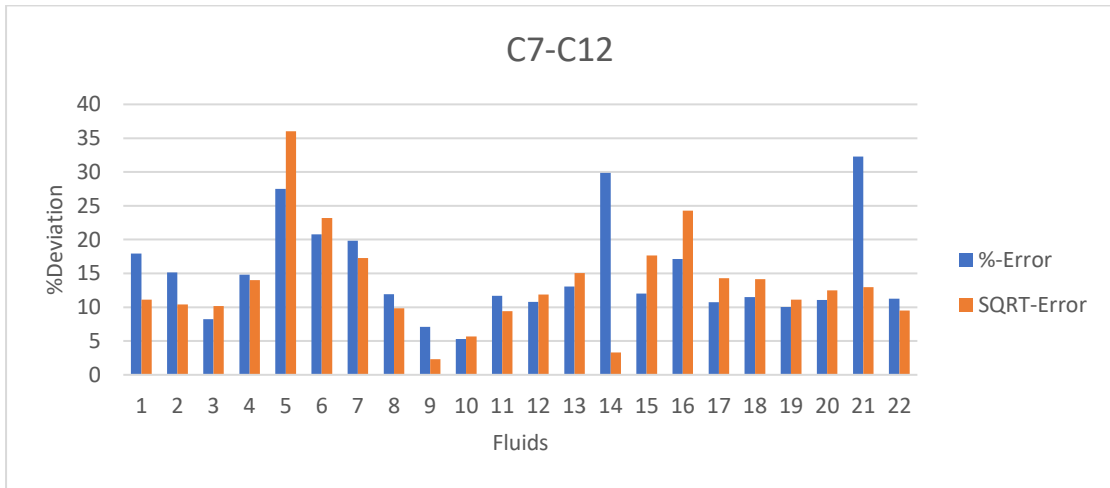
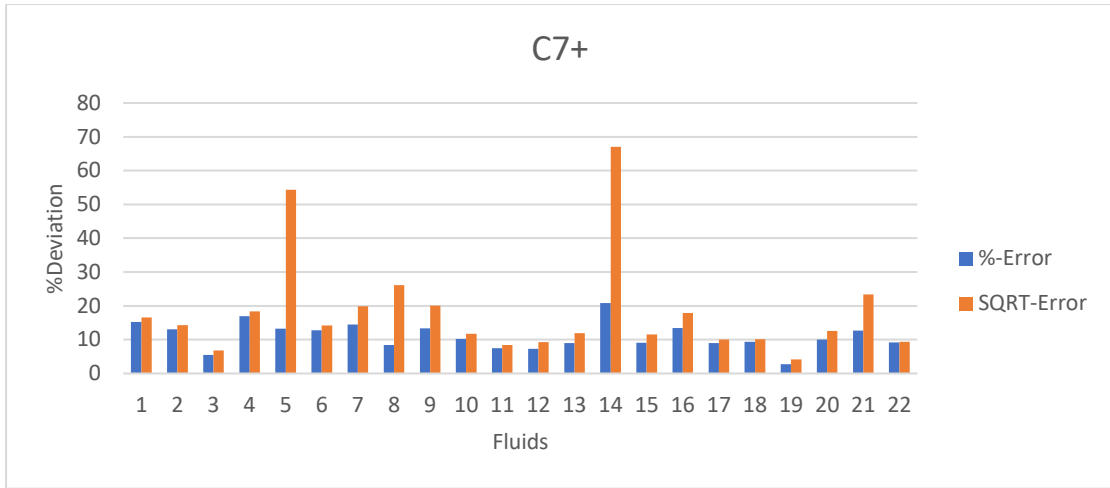
Παρουσιάζεται ο πίνακας σφαλμάτων σύστασης για τα ελαφριά, μέσα και βαριά συστατικά, καθώς και τα ραβδοδιαγράμματα των αντίστοιχων σφαλμάτων.

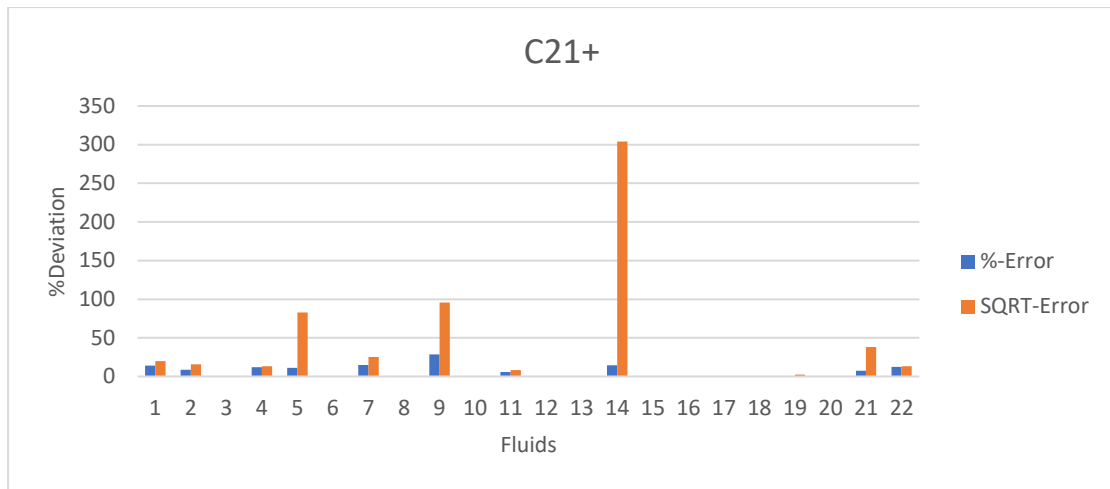
Πίνακας Π.3. Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα για την μέθοδο ελαχιστοποίησης του επί τις εκατό σφάλματος και για την μέθοδο ελαχιστοποίησης του σφάλματος ρίζας, για όλο το ρευστό αλλά και για ελαφριά, μέσα και βαριά ψευδοσυστατικά

Fluid #	% Σφάλμα				SQRT Σφάλμα			
	%	C7-C12 %	C13-C20 %	C21+ %	%	C7-C12 %	C13-C20 %	C21+%
1	15,189	17,960	14,554	13,906	16,563	11,127	17,003	19,797
2	13,037	15,161	16,241	8,772	14,242	10,416	15,608	15,579
3	5,502	8,252	3,145	-	6,811	10,176	3,927	-
4	16,918	14,827	24,263	11,783	18,365	14,011	27,259	13,363

5	13,202	27,478	4,707	11,236	54,304	36,014	35,882	82,874
6	12,777	20,757	5,938	-	14,211	23,204	6,502	-
7	14,447	19,812	9,693	14,837	19,889	17,266	11,556	25,383
8	8,374	11,927	5,710	-	26,170	9,853	38,408	-
9	13,387	7,106	16,197	28,591	20,044	2,333	23,871	95,698
10	10,179	5,314	17,477	-	11,720	5,696	20,756	-
11	7,443	11,709	5,170	5,586	8,372	9,424	7,692	8,154
12	7,245	10,785	4,210	-	9,255	11,859	7,023	-
13	9,033	13,055	5,585	-	11,944	15,063	6,274	-
14	20,834	29,859	16,529	14,262	67,072	3,310	26,028	304,046
15	9,054	12,020	6,512	-	11,516	17,633	6,274	-
16	13,447	17,125	10,294	-	17,920	24,279	12,469	-
17	8,968	10,762	7,431	-	10,020	14,296	6,354	-
18	9,368	11,477	7,561	-	10,165	14,166	6,735	-
19	2,759	10,029	2,248	0,124	4,152	11,125	2,188	2,410
20	10,007	11,070	9,096	-	12,556	12,510	12,596	-
21	12,715	32,282	3,954	7,458	23,374	12,978	14,750	37,971
22	9,179	11,255	3,819	12,559	9,326	9,503	4,594	13,416

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ο λόγος που έγινε η ελαχιστοποίηση των συγκεκριμένων σφαλμάτων για την προσαρμογή των παραμέτρων του μοντέλου Whitson στα πειραματικά δεδομένα. Ο τύπος του ποσοστιαίου σφάλματος (εξ.25), έχει στον παρονομαστή του την σύσταση των πειραματικών ψευδοσυστατικών, συνεπώς κατά την ελαχιστοποίηση του θα δοθεί περισσότερο βαρύτητα στην μείωση της διαφοράς μεταξύ υπολογισμένης και πειραματικής σύστασης για τα βαρύτερα ψευδοσυστατικά που βρίσκονται σε μικρή σύσταση στο υπολειμματικό μέρος C₇₊. Συνεπώς η μέθοδος των ποσοστιαίων σφαλμάτων δίνει μεγαλύτερη σημασία στον σωστό υπολογισμό των βαρύτερων συστατικών. Για τα σφάλματα ρίζας η «καρδιά» της εξίσωσης (εξ.26) είναι η διαφορά μεταξύ των πειραματικών και των υπολογισμένων συστάσεων, η οποία είναι υψωμένη στο τετράγωνο. Έτσι κατά την ελαχιστοποίηση τους βαρύτητα θα δοθεί στον όρο με την μεγαλύτερη διαφορά. Οι μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ υπολογισμένων και πειραματικών συστάσεων προκύπτουν για τις μεγαλύτερες συστάσεις, συνεπώς για τα ελαφρύτερα ψευδοσυστατικά. Συνεπώς συνολικά έχουμε δύο μεθόδους που εστιάζουν η μία στα αρχικά και η άλλη στα τελικά ψευδοσυστατικά

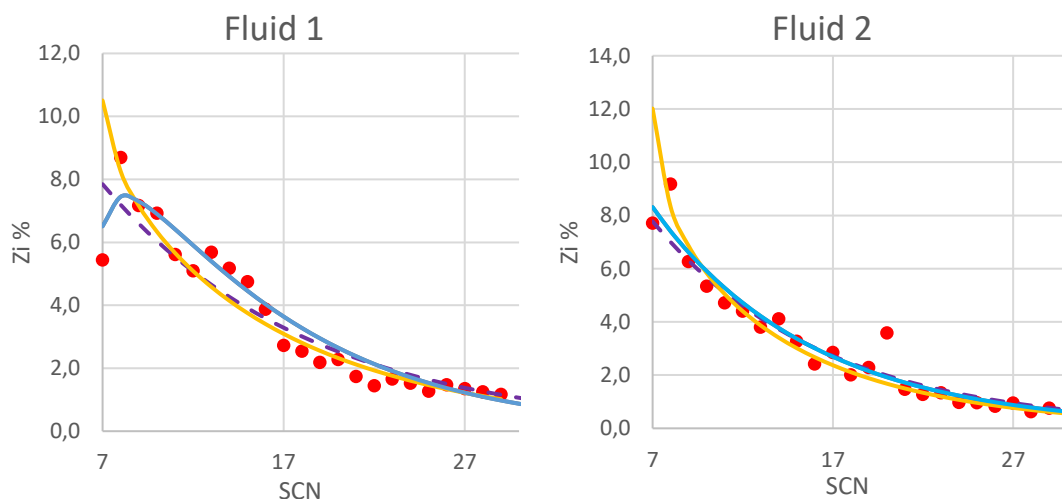


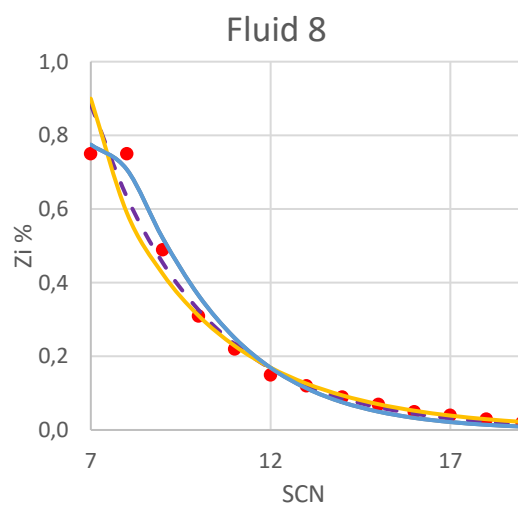
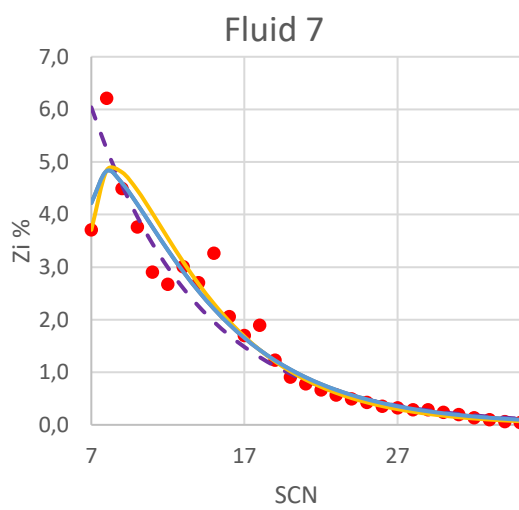
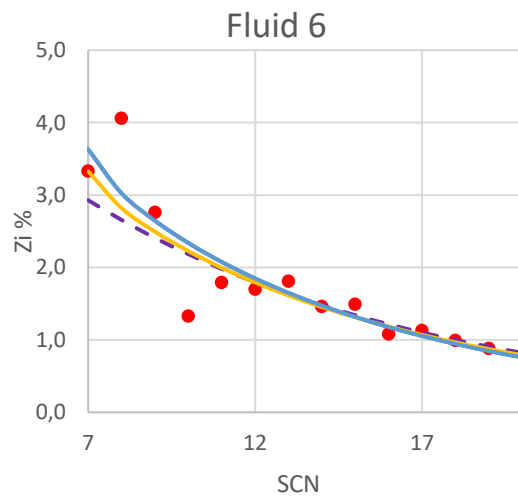
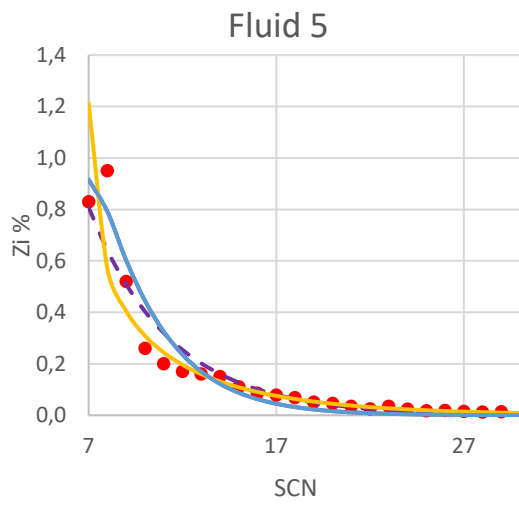
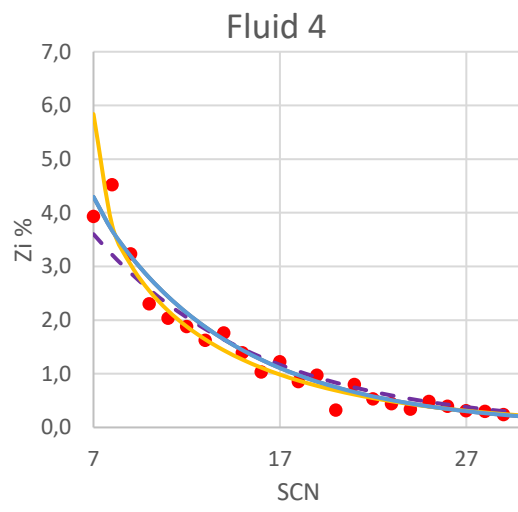
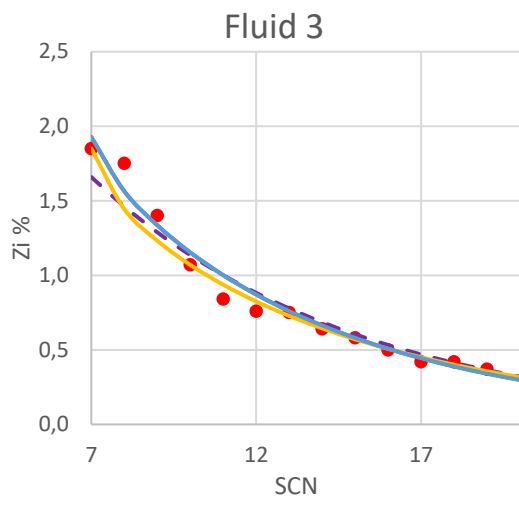


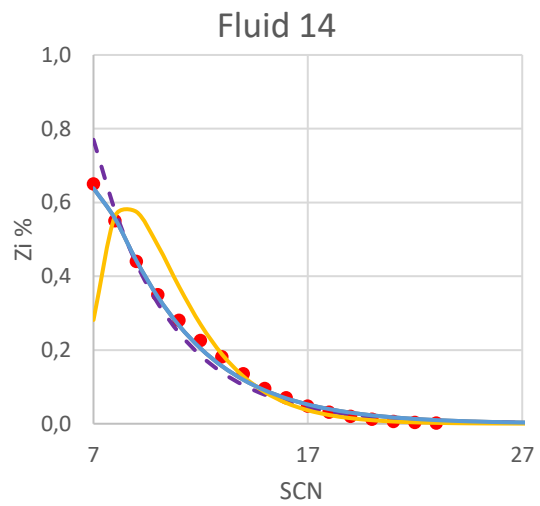
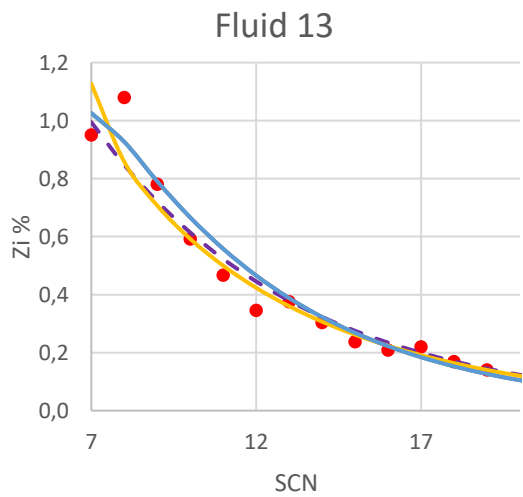
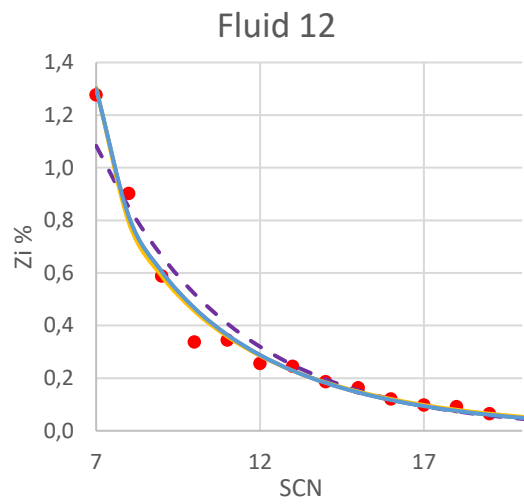
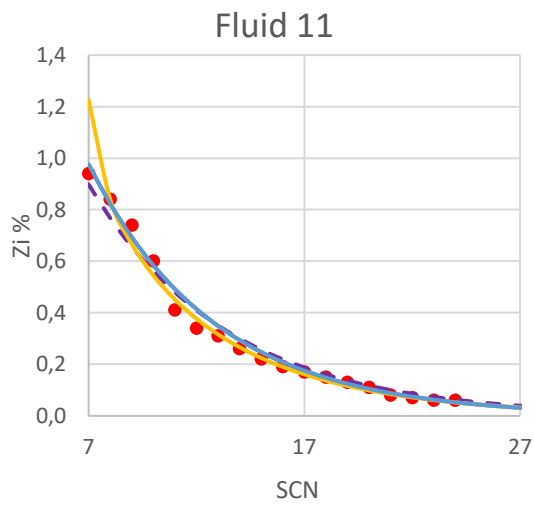
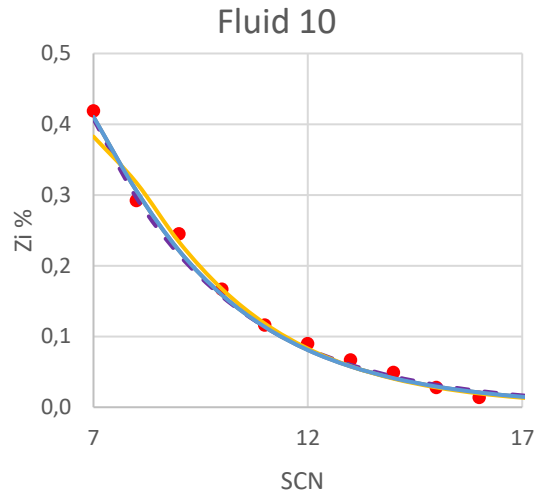
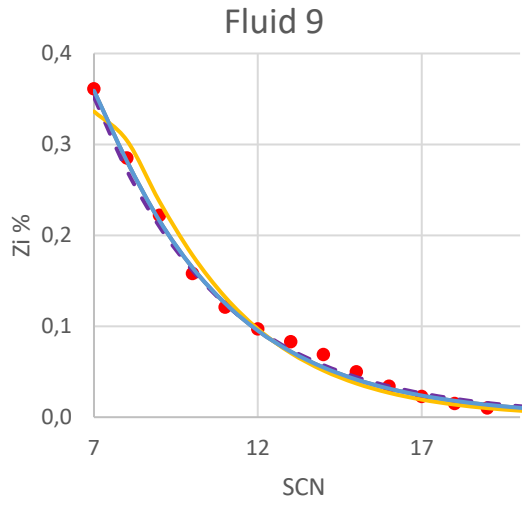
Διάγραμμα Π.Δ3. Μέσο ποσοστιαίο σφάλμα εξιδεικευμένων παραμέτρων «Α,η» συναρτήσει των ρευστών, με μπλε απεικονίζονται τα σφάλματα των αποτελεσμάτων για «Α,η» από την ελαχιστοποίηση των ποσοστιαίων σφαλμάτων και πορτοκαλί των σφαλμάτων ρίζας.

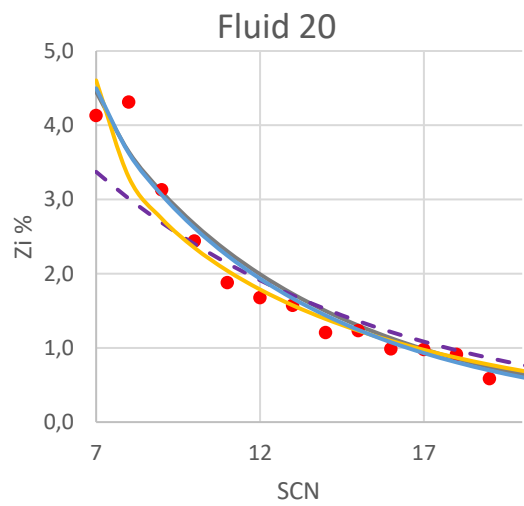
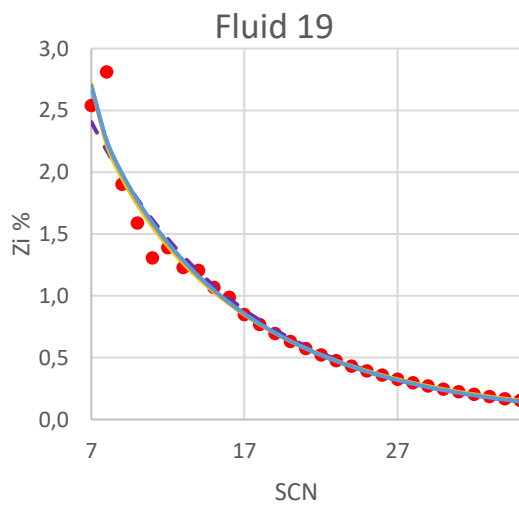
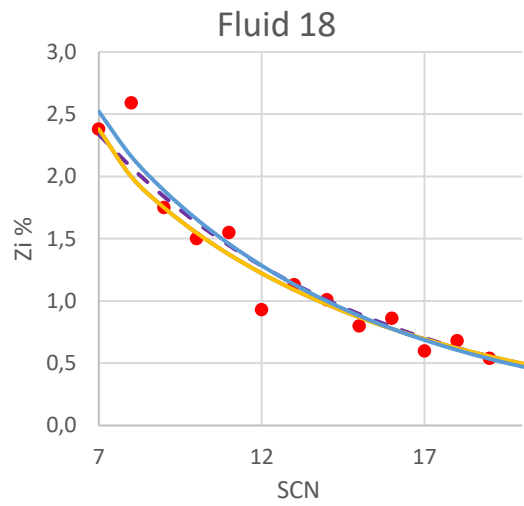
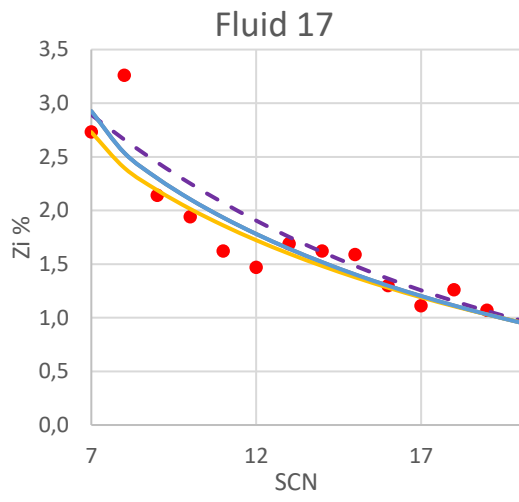
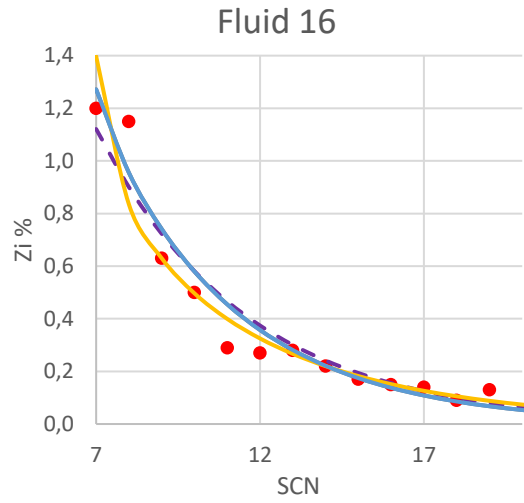
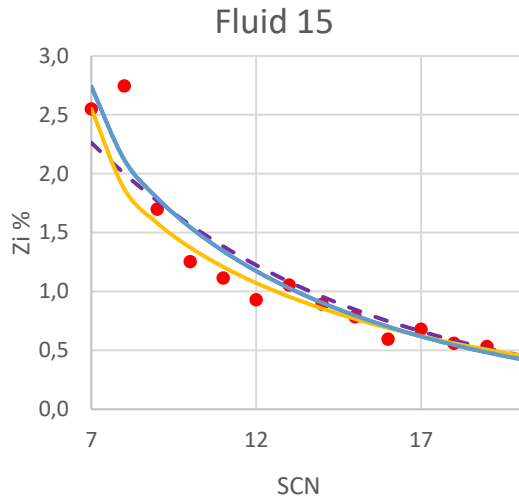
Για τα πετρελαιικά ρευστά της κατηγορίας των μαύρων πετρελαίων οι διαφορές των σφαλμάτων μεταξύ των δύο μεθόδων είναι πολύ εμφανείς για τα ελαφριά και τα βαριά ψευδοσυστατικά, αυτό οφείλεται στον μεγάλο αριθμό δεδομένων του κάθε ρευστού. Για τα πτητικά πετρέλαια τα σφάλματα μεταξύ των δύο μεθόδων δεν διαφέρουν αρκετά ωστόσο σε ορισμένα παρατηρείται η μέθοδος ελαχιστοποίησης των σφαλμάτων ρίζας να δίνει μικρότερα σφάλματα για μεσαίου μοριακού βάρους ψευδοσυστατικά. Τέλος για τα αέρια συμπυκνώματα φαίνεται στο σύνολο τους η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων ρίζας να δίνει μικρότερα σφάλματα για τα πιο ελαφριά ψευδοσυστατικά πλην ελαχίστων περιπτώσεων, που ωστόσο περιγράφει καλύτερα ή παρόμοια τα μεσαίου βάρους SCN. Για τα βαρύτερα ψευδοσυστατικά η μέθοδος ελαχιστοποίησης των ποσοστιαίων δίνει καλύτερα σφάλματα για όλα τα ρευστά.

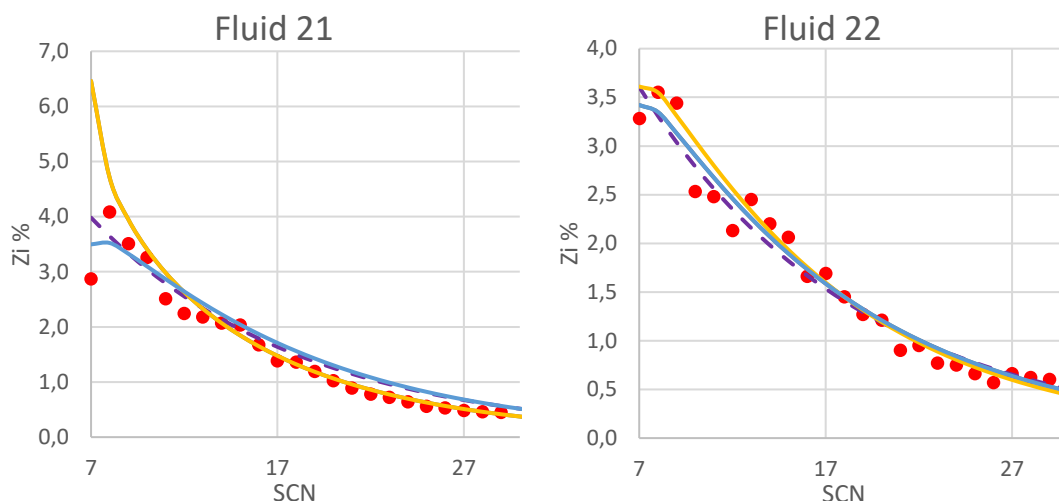
Παρουσιάζονται τα διαγράμματα σύστασης για το σύνολο των ρευστών με μωβ διακεκομμένο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Modified Whitson με κίτρινο της μεθόδου ελαχιστοποίησης των απόλυτων ποσοστιαίων σφαλμάτων και μπλε η αντίστοιχη για ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων ρίζας.











Διαγράμματα Π.Δ4 Σύστασης για το σύνολο των ρευστών με μωβ διακεκομμένο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Modified Whitson με κίτρινο της μεθόδου ελαχιστοποίησης των απόλυτων ποσοστιαίων σφαλμάτων και μπλε η αντίστοιχη για ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων ρίζας

Για τα μαύρα πετρέλαια (1,2,7,17,21,22) φαίνεται η καμπύλη του ποσοστιαίου σφάλματος να εμφανίζει αποκλίσεις για το 7^ο SCN για ένα μεγάλο μέρος των ρευστών. Επίσης όταν έχει μικρή απόκλιση από το 7^ο SCN (Fluid 22) δεν περιγράφει καλά διάφορα ελαφριά και μεσαίου βάρους ψευδοσυστατικά. Αυτό συμβαίνει λόγω της βαρύτητας που δίνει στο βαρύ τμήμα της καμπύλης με αποτέλεσμα να χάνει το αρχικό. Στο βαρύτερο ρευστό (Fluid 1) η καμπύλη ρίζας περιγράφει καλύτερα τα ελαφριά και τα μεσαία 13^ο έως 16^ο SCN ενώ η καμπύλη των ποσοστιαίων σφαλμάτων από το 17^ο έως το τέλος. Για το ρευστό 22 η καμπύλη ρίζας περιγράφει πολύ καλύτερα την πλειοψηφία των ελαφριών ψευδοσυστατικών ενώ για τα μεσαία και βαρύτερα SCN οι δύο καμπύλες σχεδόν ταυτίζονται.

Για την κατηγορία των πτητικών πετρελαίων (3,4,6,15,18,19,20) στο σύνολο τους οι διαφορές μεταξύ των δύο μεθόδων υπάρχουν μικρές διαφορές στην κατανομή σύστασης. Ωστόσο για το ρευστό 4 η μέθοδος των ποσοστιαίων σφαλμάτων παρουσιάζει μία τεράστια απόκλιση για το 7^ο SCN. Οι γραφικές απεικονίσεις και των δύο μεθόδων ταυτίζονται για τα βαρύτερα SCN στο σύνολο των ρευστών. Για το βαρύτερο πτητικό πετρέλαιο (fluid 20) φαίνεται η καμπύλη ρίζας να περιγράφει αξιόπιστα το 7^ο έως 9^ο SCN ενώ η καμπύλη του ποσοστιαίου σφάλματος το 10^ο έως 15^ο SCN, ενώ στη συνέχεια και οι δύο ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ίδια αποτελέσματα έχουμε και για το ελαφρύτερο ρευστό (fluid 4), με τις διαφορές αυτές να είναι μικρότερες.

Για τα αέρια συμπυκνώματα (5,8,9,10,11,12,13,14,16), το fluid 9 αποτελεί το ελαφρύτερο ρευστό των αερίων συμπυκνωμάτων, ενώ το 11 το βαρύτερο. Από τις γραφικές απεικονίσεις φαίνεται, η γραμμή για την οποία έχουμε ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας και για τα δύο ρευστά να περιγράφει καλύτερα την σύσταση των αρχικών SCN σε σχέση με την αντίστοιχη του ποσοστιαίου σφάλματος. Και για τα δύο ρευστά η καμπύλη των ποσοστιαίων σφαλμάτων αδυνατεί να περιγράψει το 7^ο SCN με την απόκλιση για το βαρύτερο ρευστό να είναι τεράστια. Για το ρευστό 11 η καμπύλη του ποσοστιαίου σφάλματος δίνει καλά αποτελέσματα για τα μεσαίου βάρους ψευδοσυστατικά χωρίς όμως με τεράστιες διαφορές με την άλλη μέθοδο, με τις δύο μεθόδους να ταυτίζονται για τα

βαρύτερα ψευδοστατικά. Στο ελαφρύ ρευστό 9 οι καμπύλες ταυτίζονται για τα μεσαίου μοριακού βάρους κλάσματα ενώ για τα βαρύτερα οι καμπύλες έχουν πολύ μικρές διαφορές. Φαίνεται λοιπόν ότι στην κατηγορία των αερίων συμπυκνωμάτων πιο αξιόπιστη είναι η καμπύλη ελαχιστοποίησης του σφάλματος ρίζας καθώς περιγράφει καλύτερα τα αρχικά και μεσαία κλάσματα και στα τελικά δεν έχει τεράστιες διαφορές με την αντίστοιχη των ποσοστιαίων.

Π.2.2 Γενικευμένη εξίσωση μέσω εύρεσης νέων συντελεστών της εμπειρικής εξίσωσης Whitson.

Για τα συγκεκριμένα ρευστά που μελετήθηκαν προηγουμένως ως προς την σύσταση και προσαρμόστηκαν οι παράμετροι «Α,η», δεν έχουμε πειραματικά δεδομένα για την ισορροπία των φάσεων τους, ώστε να μπορούμε να συγκρίνουμε άμεσα τα αποτελέσματα που πήραμε και με τα διάφορα θερμοδυναμικά μοντέλα. Συνεπώς χρειάζεται να βρεθεί μία σχέση που να υπολογίζει τα προσαρμοσμένα «Α,η» συναρτήσει ιδιοτήτων των ρευστών είτε μέσω κάποιας εμπειρικής σχέσης. Αρχικά θα χρησιμοποιηθεί η εμπειρική σχέση που προτείνει ο Whitson και θα ξαναυπολογιστούν οι παράμετροι της έτσι ώστε να περιγράψουν τα δικά μας «Α,η» μια διαδικασία εξαιρετικά δύσκολη.

Ο Whitson προτείνει μια εμπειρική σχέση^[19], η οποία συνδέει το Α με το η και είναι η σχέση (Π.1) :

$$n = 110.0 * \left[1 - \frac{1}{1 + \frac{4,0,43}{A^{0.723}}} \right]$$

Στη συνέχεια μετασχηματίζεται η εξίσωση Π.1 με την μορφή των παραμέτρων της και κατά συνέπεια έχουμε:

$$n = a * \left[\beta - \frac{\gamma}{\delta + \frac{\varepsilon}{A^\zeta}} \right]$$

Έτσι γίνεται η προσπάθεια εύρεσης των παραπάνω παραμέτρων για την δημιουργία μιας γενικευμένης σχέσης που να μπορεί να περιγράψει τα προσαρμοσμένα στα πειραματικά μας σημεία «Α,η» για κάθε ρευστό.

Για την διαδικασία αυτή ορίζεται η μεταβλητή «η» ως άγνωστη και στη συνέχεια μέσω της εξίσωσης (74) υπολογίζεται με το γνωστό «Α», το οποίο είναι υπολογισμένο από την ελαχιστοποίηση των δύο σφαλμάτων αντίστοιχα. Έπειτα βρίσκεται το σφάλμα μεταξύ της υπολογισμένης τιμής του «η» όπου θα ονομάζεται η_{corr.} (correlation) και της ήδη υπάρχουσας. Τέλος με την χρήση του solver ελαχιστοποιείται αυτό το σφάλμα με την μεταβολή των τιμών των παραμέτρων α,β,γ,δ,ε,ζ.

Τα δύο σφάλματα που χρησιμοποιήθηκαν ως αντικειμενικές συναρτήσεις είναι:

α) Λογαριθμικό Σφάλμα: $LogError = |\log|\eta_{calc} - \eta_{exp}||$

β) Σφάλμα Ρίζας: $SQRTError = \sqrt{\sum_i^n (\eta_{i,calc} - \eta_{i,exp})^2}$

Πίνακας Π.2. Παράμετροι A,η για ελαχιστοποίηση των αντίστοιχων σφαλμάτων.

Fluid	Characterization		Minimizing %-Error		Minimizing SQRT-Error	
	η	A	η	A	η	A
1	87,101	1	102,250	0,894	110,883	1,194
2	87,123	1	105,952	0,823	95,620	0,997
3	87,147	1	81,309	0,905	94,391	0,943
4	87,131	1	103,209	0,780	104,820	0,979
5	87,269	1	86,181	0,631	102,180	1,148
6	87,114	1	93,336	0,952	104,457	0,946
7	87,164	1	89,871	1,362	85,171	1,231
8	87,388	1	84,283	0,906	89,779	1,261
9	87,302	1	93,474	1,180	89,986	1,027
10	87,372	1	89,450	1,140	89,129	1,036
11	87,183	1	97,475	0,848	95,062	1,002
12	87,285	1	85,028	0,796	87,237	0,824
13	87,187	1	87,856	0,914	97,381	1,066
14	87,333	1	82,482	2,073	82,245	1,107
15	87,143	1	68,407	0,851	91,505	0,903
16	87,256	1	83,426	0,771	93,309	0,963
17	87,097	1	58,861	0,957	70,607	0,951
18	87,140	1	79,022	0,952	91,873	0,977
19	87,116	1	82,317	0,958	88,442	0,941
20	87,132	1	93,677	0,843	111,776	0,954
21	87,104	1	120,863	0,851	89,337	1,076
22	87,100	1	105,629	1,062	95,134	1,053

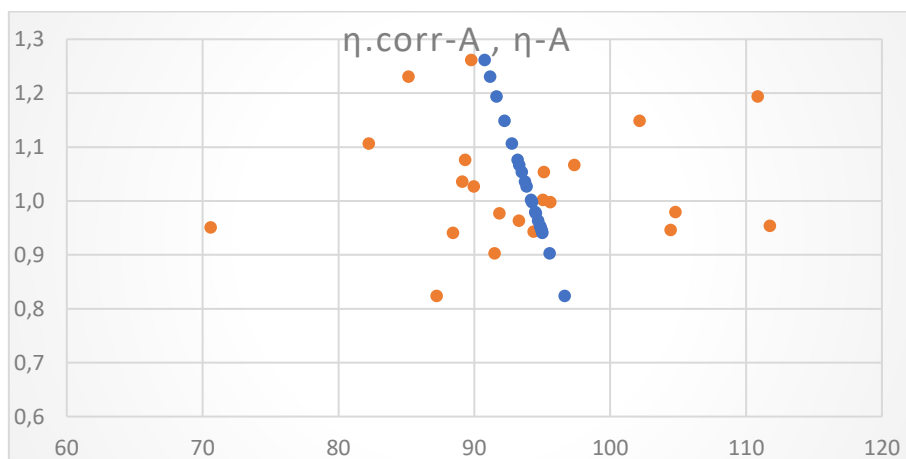
Αρχικά θα εξεταστεί αν προκύπτει μια γενικευμένη σχέση, βασισμένη στην εμπειρική σχέση του Whitson που να περιγράφει τα A,η που έχουν προσαρμοστεί με αντικειμενική συνάρτηση του σφάλματος ρίζας .

Πίνακας Π.4. Προσαρμοσμένα «A,η» στην αντικειμενική συνάρτηση που ελαχιστοποιήθηκε και τα αποτελέσματα του η για τις παραμέτρους της εξίσωσης, που ικανοποιούν την ελαχιστοποίηση του λογαριθμικού σφάλματος.

Fluid **Ελαχιστοποίηση SQRT-Error** **Data : A , Calc : η**

#	η	A	η .corr	LogError
1	110,883	1,194	91,651	1,284
2	95,620	0,997	94,258	0,134
3	94,391	0,943	94,998	0,217
4	104,820	0,979	94,505	1,013
5	102,180	1,148	92,242	0,997
6	104,457	0,946	94,963	0,977
7	85,171	1,231	91,173	0,778
8	89,779	1,261	90,779	0,000
9	89,986	1,027	93,859	0,588
10	89,129	1,036	93,742	0,664
11	95,062	1,002	94,198	0,063
12	87,237	0,824	96,664	0,974
13	97,381	1,066	93,329	0,608
14	82,245	1,107	92,792	1,023
15	91,505	0,903	95,557	0,608
16	93,309	0,963	94,722	0,150
17	70,607	0,951	94,895	1,385
18	91,873	0,977	94,538	0,426
19	88,442	0,941	95,031	0,819
20	111,776	0,954	94,851	1,229
21	89,337	1,076	93,198	0,587
22	95,134	1,053	93,502	0,213

α	β	γ	δ	ϵ	ζ
84,173	1,286	1,243	1,240	6,220	1,161



Διάγραμμα Π.Δ5. Με πορτοκαλί παρουσιάζονται τα σημεία A, η για τα οποία ελαχιστοποιείται το σφάλμα ρίζας και με μπλε τα σημεία που προκύπτουν με γνωστό το A χρησιμοποιώντας τον τύπο υπολογισμού του η με συντελεστές για τους οποίους ελαχιστοποιήθηκε το αντίστοιχο λογαριθμικό σφάλμα.

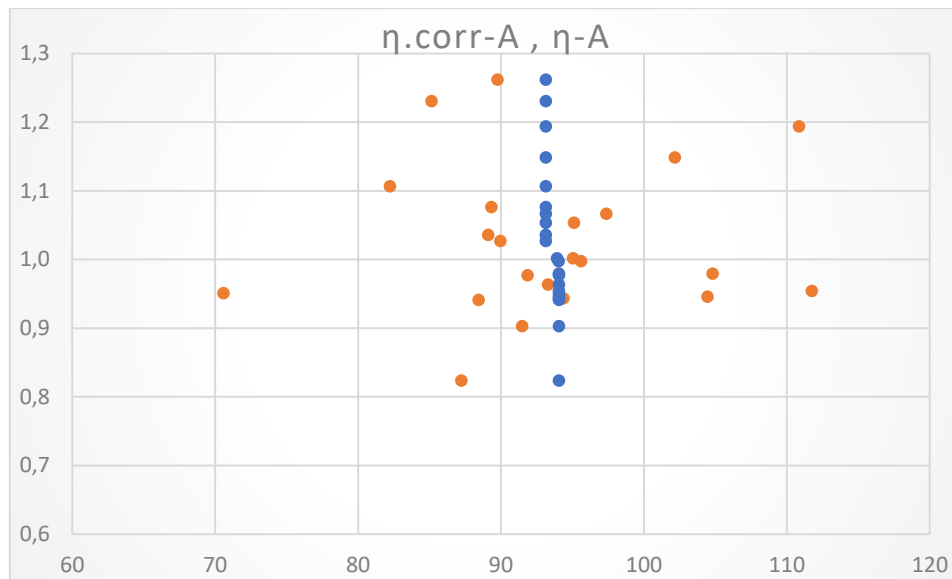
Τα σφάλματα αυτά προκύπτουν για την ελάχιστη τιμή του μέσου των λογαριθμικών σφαλμάτων. Λόγω του μεγάλου αριθμού των μεταβλητών που πρέπει να προσδιοριστούν, οι αρχικές τιμές που τους δίνονται έχουν πρωτεύοντα ρόλο. Συνεπώς για κάθε σετ αρχικών τιμών αλλάζει και το ελάχιστο του σφάλματος κάθε φορά. Μετά από αρκετές προσπάθειες το μικρότερο λογαριθμικό σφάλμα που βρέθηκε είναι το παραπάνω.

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα τα σημεία που προκύπτουν από την εξίσωση δεν περιγράφουν με αρκετή αξιοπιστία τα ήδη προσαρμοσμένα στις πειραματικές μας τιμές «Α,η». Επίσης με αλλαγές στις μεταβλητές μπορούμε να πάρουμε το ίδιο σφάλμα, πράγμα το οποίο κάνει δύσκολο την επιλογή των τιμών της εμπειρικής εξίσωσης. Όμοια χρησιμοποιείται ως αντικειμενική συνάρτηση το σφάλμα ρίζας.

Πίνακας Π.5. Προσαρμοσμένα «Α,η» στην αντικειμενική συνάρτηση που ελαχιστοποιήθηκε και τα αποτελέσματα του η για τις παραμέτρους της εξίσωσης, που ικανοποιούν την ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας.

Fluid	Minimizing SQRT-Error		Data : A , Calc : η	
#	η	A	η.corr	(n. corr-η) ²
1	110,883	1,194	93,160	314,109
2	95,620	0,997	94,056	2,444
3	94,391	0,943	94,065	0,106
4	104,820	0,979	94,065	115,663
5	102,180	1,148	93,160	81,357
6	104,457	0,946	94,065	107,988
7	85,171	1,231	93,160	63,827
8	89,779	1,261	93,160	11,435
9	89,986	1,027	93,160	10,077
10	89,129	1,036	93,160	16,248
11	95,062	1,002	93,938	1,264
12	87,237	0,824	94,065	46,630
13	97,381	1,066	93,160	17,819
14	82,245	1,107	93,160	119,147
15	91,505	0,903	94,065	6,557
16	93,309	0,963	94,065	0,573
17	70,607	0,951	94,065	550,316
18	91,873	0,977	94,065	4,807
19	88,442	0,941	94,065	31,626
20	111,776	0,954	94,065	313,681
21	89,337	1,076	93,160	14,615
22	95,134	1,053	93,160	3,896
SQRT(SUM)	-	-	-	42,827

α	β	γ	δ	ϵ	ζ
95,233	0,988	0,044	4,577	85,268	628,723



Διάγραμμα Π.Δ6. Με πορτοκαλί παρουσιάζονται τα σημεία A,η για τα οποία ελαχιστοποιείται το σφάλμα ρίζας και με μπλε τα σημεία που προκύπτουν με γνωστό το A χρησιμοποιώντας τον τύπο υπολογισμού του η με συντελεστές για τους οποίους ελαχιστοποιήθηκε το αντίστοιχο σφάλμα ρίζας.

Τα αποτελέσματα αυτά προκύπτουν για την ελάχιστη τιμή της ρίζας του αθροίσματος, και όπως φαίνεται δεν περιγράφουν καλά τους αντίστοιχους προσαρμοσμένους συντελεστές. Οι αρχικές τιμές των συντελεστών της εμπειρικής εξίσωσης του Whitson έχουν σημαντικό ρόλο στην ελαχιστοποίηση του κάθε σφάλματος και οι παραπάνω επιλέχθηκαν γιατί έδιναν το μικρότερο σφάλμα από όλα τα σετ συντελεστών.

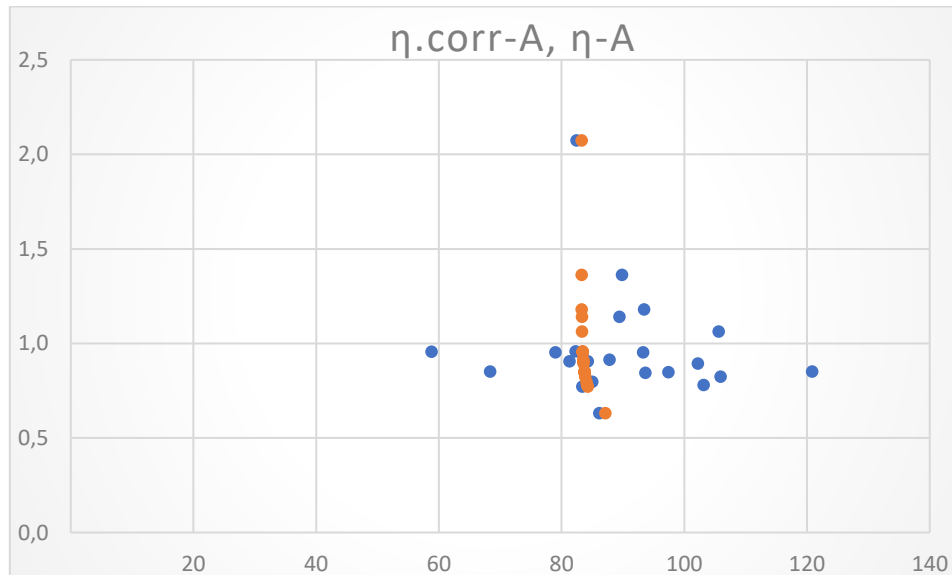
Στη συνέχεια εξετάζονται αντίστοιχα τα «A,η» που προέκυψαν χρησιμοποιώντας ως αντικειμενική συνάρτηση το μέσο των ποσοστιαίων σφαλμάτων με τα πειραματικά δεδομένα για όλα τα ρευστά.

Πίνακας Π.6. Προσαρμοσμένα «A,η» στην αντικειμενική συνάρτηση που ελαχιστοποιήθηκε και τα αποτελέσματα του η για τις παραμέτρους της εξίσωσης, που ικανοποιούν την ελαχιστοποίηση του λογαριθμικού σφάλματος.

Fluid #	Minimizing %-Error		Data : A , Calc : η	
	η	A	η.corrr	LogError
1	102,250	0,894	83,618	1,270
2	105,952	0,823	83,900	1,343
3	81,309	0,905	83,589	0,358
4	103,209	0,780	84,199	1,279
5	86,181	0,631	87,181	0,000
6	93,336	0,952	83,493	0,993
7	89,871	1,362	83,308	0,817

8	84,283	0,906	83,586	0,157
9	93,474	1,180	83,333	1,006
10	89,450	1,140	83,344	0,786
11	97,475	0,848	83,776	1,137
12	85,028	0,796	84,072	0,020
13	87,856	0,914	83,566	0,632
14	82,482	2,073	83,297	0,089
15	68,407	0,851	83,763	1,186
16	83,426	0,771	84,285	0,066
17	58,861	0,957	83,486	1,391
18	79,022	0,952	83,493	0,650
19	82,317	0,958	83,483	0,067
20	93,677	0,843	83,797	0,995
21	120,863	0,851	83,764	1,569
22	105,629	1,062	83,380	1,347
Aver.				0,780

α	β	γ	δ	ε	ζ
111,0423846	0,901984	0,2544621	1,675707	0,01344056	7,867846836



Διάγραμμα Π.Δ7. Με πορτοκαλί παρουσιάζονται τα σημεία A, η για τα οποία ελαχιστοποιείται το ποσοστιαίο σφάλμα και με μπλε τα σημεία που προκύπτουν με γνωστό το A χρησιμοποιώντας τον τύπο υπολογισμού του η με συντελεστές για τους οποίους ελαχιστοποιήθηκε το αντίστοιχο λογαριθμικό.

Τα συγκεκριμένα αποτελέσματα προέκυψαν από την ελαχιστοποίηση του μέσου των λογαριθμικών σφαλμάτων του κάθε ρευστού, τα οποία προκύπτουν για τους παραπάνω συντελεστές. Λόγω της ευαισθησίας των συντελεστών στις αρχικές τιμές τα ελάχιστα που προκύπτουν διαφέρουν πολύ. Το σύστημα μπορεί να παρουσιάζει κοντινά ελάχιστα

σφάλματα, με μεγάλες διαφορές στις τιμές των συντελεστών «α,β,γ,δ,ε,ζ», πράγμα που σημαίνει ότι έχει μεγάλη ευαισθησία σε αυτές.

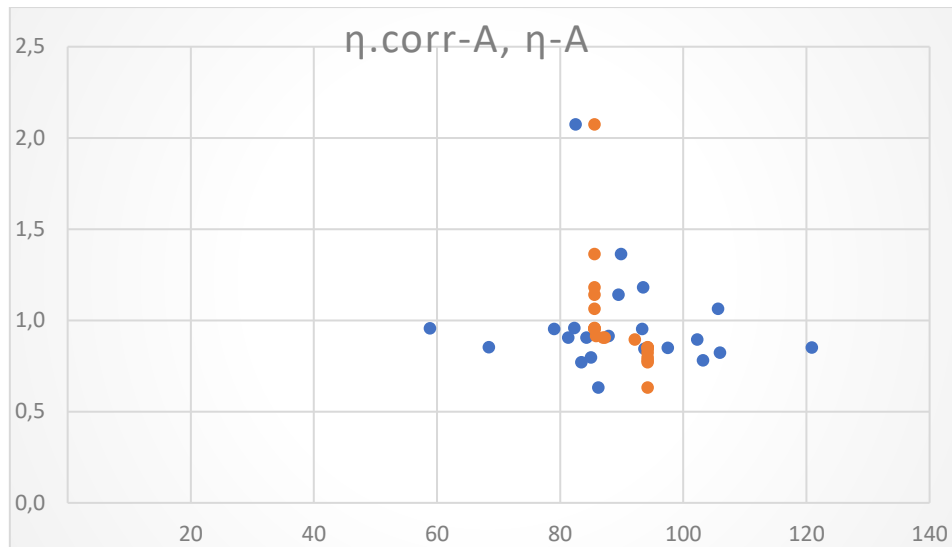
Όπως φαίνεται από την κατανομή το σύστημα δεν περιγράφει τα προσαρμοσμένα στα πειραματικά «Α,η» και η μεγάλη ευαισθησία κάνει αδύνατο να βρεθεί ένα σετ μεταβλητών που θα περιγράφει με αξιοπιστία τα «Α,η».

Την ίδια διαδικασία εφαρμόζουμε και για αντικειμενική συνάρτηση το σφάλμα ρίζας και τα αποτελέσματα είναι τα εξής.

Πίνακας Π.7. Προσαρμοσμένα «Α,η» στην αντικειμενική συνάρτηση που ελαχιστοποιήθηκε και τα αποτελέσματα του η για τις παραμέτρους της εξίσωσης, που ικανοποιούν την ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας.

Fluid	Minimizing %-Error		Data : A , Calc : η	
#	η	A	η.corr	(n. corr-η)²
1	102,250	0,894	92,104	102,960
2	105,952	0,823	94,182	138,543
3	81,309	0,905	87,244	35,222
4	103,209	0,780	94,182	81,479
5	86,181	0,631	94,182	64,019
6	93,336	0,952	85,589	60,019
7	89,871	1,362	85,589	18,331
8	84,283	0,906	86,972	7,228
9	93,474	1,180	85,589	62,171
10	89,450	1,140	85,589	14,906
11	97,475	0,848	94,182	10,841
12	85,028	0,796	94,182	83,795
13	87,856	0,914	85,811	4,183
14	82,482	2,073	85,589	9,657
15	68,407	0,851	94,182	664,326
16	83,426	0,771	94,182	115,695
17	58,861	0,957	85,589	714,381
18	79,022	0,952	85,589	43,134
19	82,317	0,958	85,589	10,708
20	93,677	0,843	94,182	0,255
21	120,863	0,851	94,182	711,865
22	105,629	1,062	85,589	401,615
SQRT(SUM)				57,925

α	β	γ	δ	ε	ζ
152,9231928	0,615878	0,0287349	0,511381	9,185E-11	209,5252578



Διάγραμμα Π.Δ8. Με πορτοκαλί παρουσιάζονται τα σημεία A,η για τα οποία ελαχιστοποιείται το ποσοστιαίο σφάλμα και με μπλε τα σημεία που προκύπτουν το γνωστό A χρησιμοποιώντας τον τύπο υπολογισμού του η με συντελεστές για τους οποίους ελαχιστοποιήθηκε το αντίστοιχο σφάλμα ρίζας.

Ομοίως και σ αυτήν την περίπτωση δεν είναι δυνατή η εύρεση μια γενικευμένης σχέσης βασισμένη στον τύπο του Whitson που να περιγράφει τους προσαρμοσμένους στα πειραματικά συντελεστές του Whitson «A,η».

Συνεπώς αφού δεν είναι δυνατή η εύρεση των κατάλληλων παραμέτρων για την εξαγωγή μιας γενικευμένης εξίσωσης βασισμένη στην εμπειρική σχέση του Whitson που να περιγράφει τα προσαρμοσμένα στα πειραματικά σημεία «A,η», θα γίνει προσπάθεια εύρεσης μιας εξίσωσης που να περιγράφει αυτά τα «A,η» συναρτήσει των ιδιοτήτων του C₇₊ ή ενός συνδυασμού αυτών.

Π.2.3 Εύρεση γενικευμένων εξισώσεων συναρτήσει ιδιοτήτων του ρευστού

Αρχικά εξετάζονται τα «A,η» που προέκυψαν χρησιμοποιώντας ως αντικειμενική συνάρτηση το σφάλμα ρίζας.

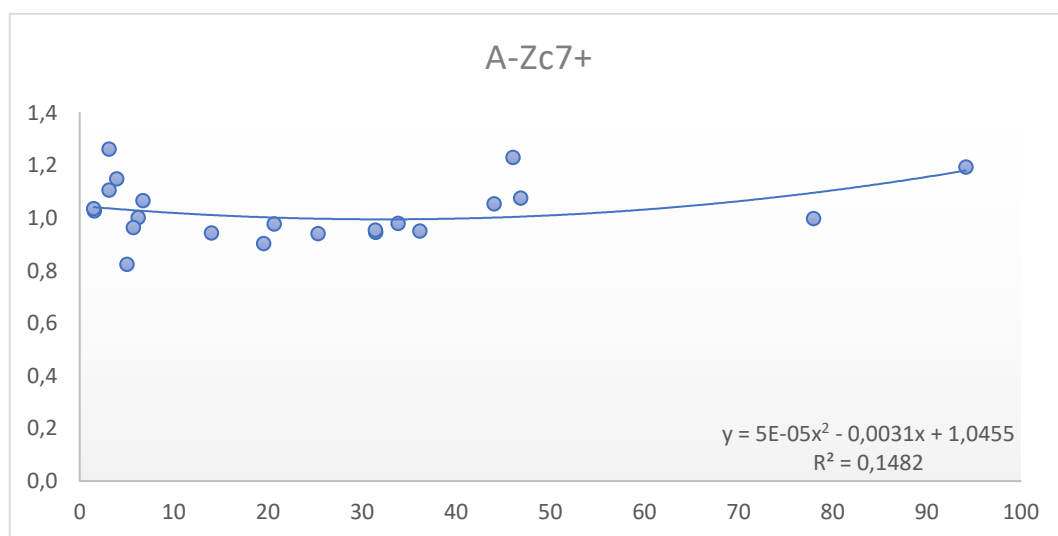
Πίνακας Π.8. Δεδομένα ρευστών προς τις μεταβλητές Whitson «A,η» που ελαχιστοποιείται το σφάλμα ρίζας.

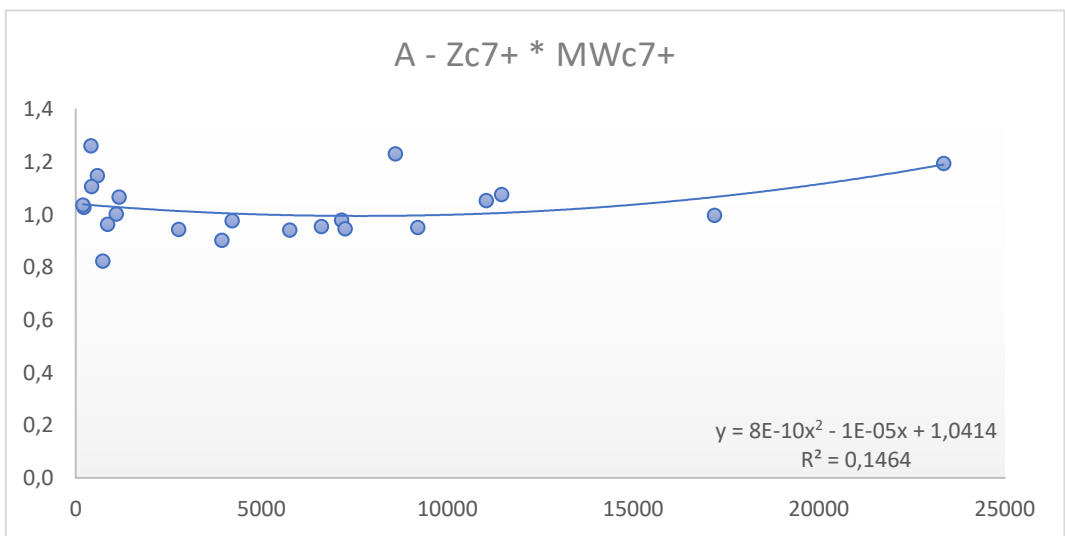
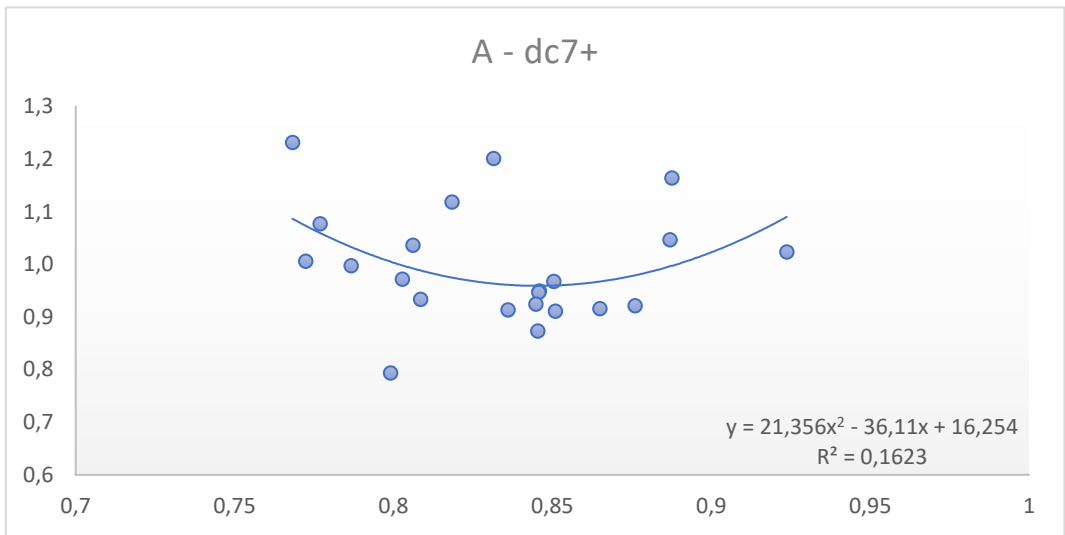
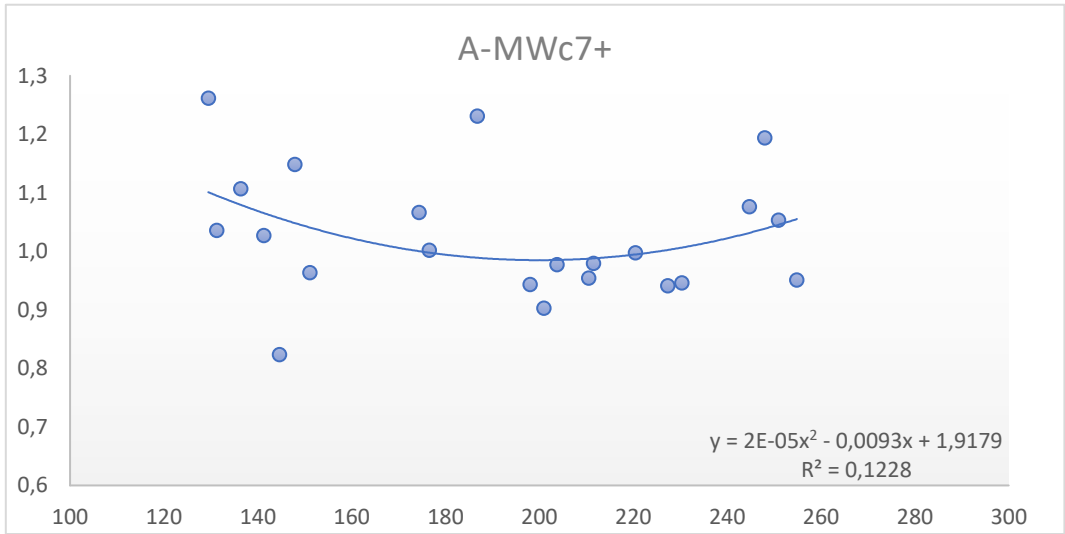
Fluid	DATA			Ελαχιστοποίηση SQRT-Error	
	Zc7+	MwC7+	dC7+	η	A
1	94,16	248,03	0,8876	110,883	1,194
2	77,99	220,42	0,8504	95,620	0,997
3	13,98	197,98	0,836	94,391	0,943
4	33,83	211,52	0,8459	104,820	0,979
5	3,916	147,89	0,8184	102,180	1,148

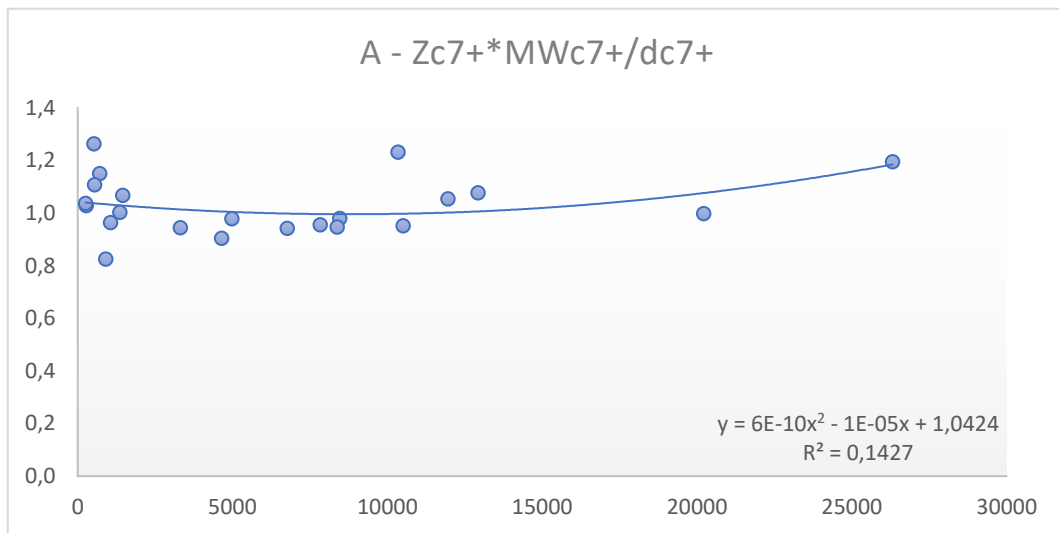
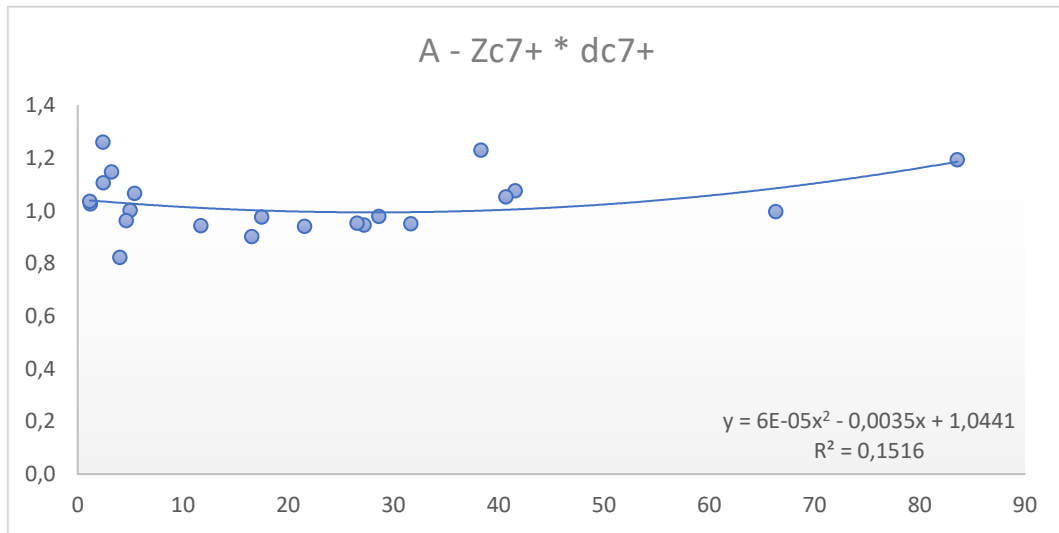
6	31,45	230,34	0,865	104,457	0,946
7	46,05	186,77	0,8315	85,171	1,231
8	3,12	129,45	0,7682	89,779	1,261
9	1,54	141,25	0,7867	89,986	1,027
10	1,49	131,21	0,7724	89,129	1,036
11	6,19	176,52	0,8028	95,062	1,002
12	5	144,61	0,7991	87,237	0,824
13	6,7	174,33	0,8061	97,381	1,066
14	3,1	136,36	0,7769	82,245	1,107
15	19,55	200,97	0,8454	91,505	0,903
16	5,69	151,06	0,80858	93,309	0,963
17	36,12	254,86	0,87601	70,607	0,951
18	20,66	203,73	0,84571	91,873	0,977
19	25,31	227,33	0,85092	88,442	0,941
20	31,42	210,46	0,84479	111,776	0,954
21	46,84	244,7	0,88699	89,337	1,076
22	44,02	250,92	0,92375	95,134	1,053

Στην συνέχεια δημιουργούνται τα διαγράμματα , αναζητώντας μια εξίσωση (έως 2^{ου} βαθμού) που να περιγράφει ικανοποιητικά τα σημεία που προκύπτουν την κάθε φορά. Αρχικά για τον συντελεστή της μεθόδου Whitson «Α» και στην συνέχεια «η».

Για τον συντελεστή «Α» έχουμε:

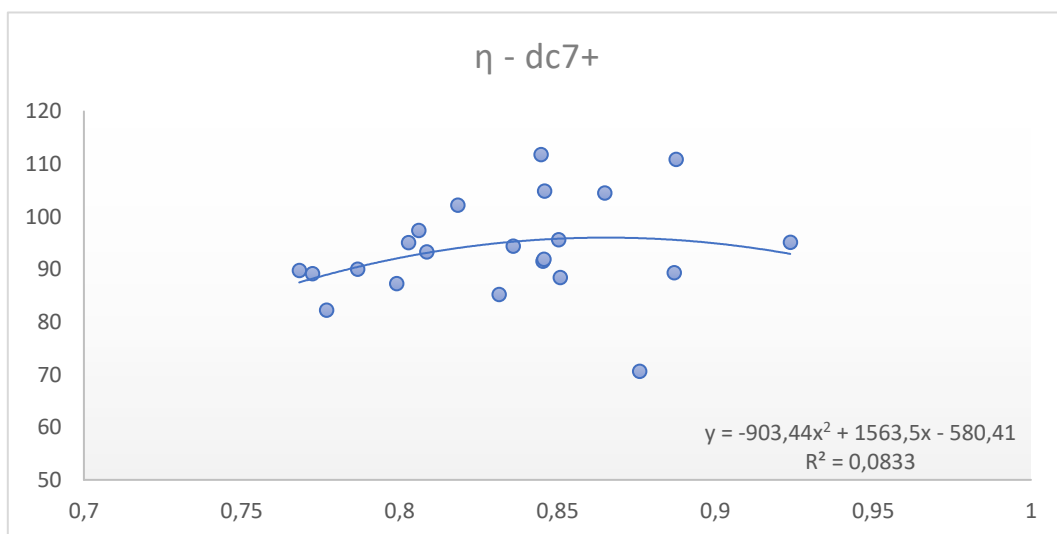
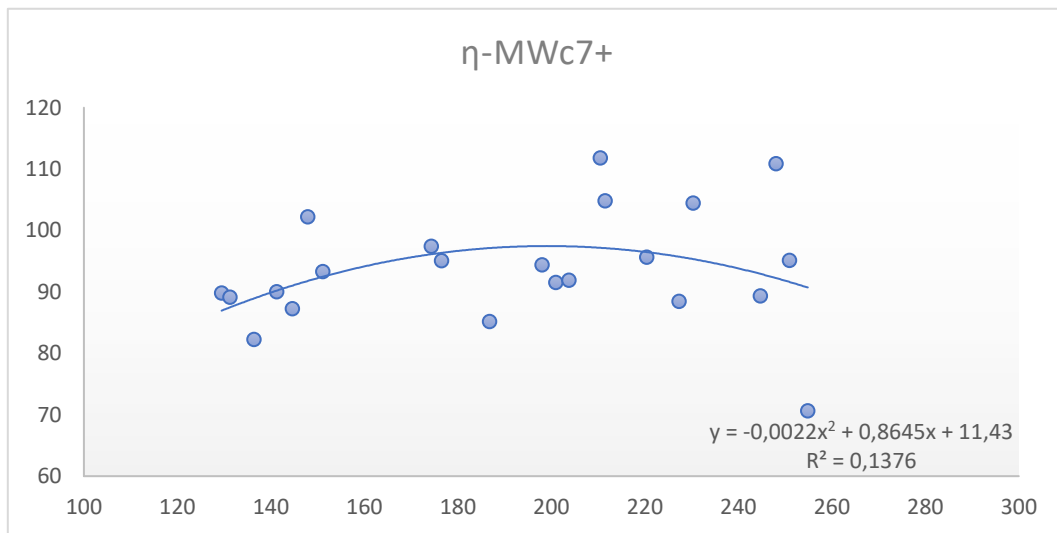
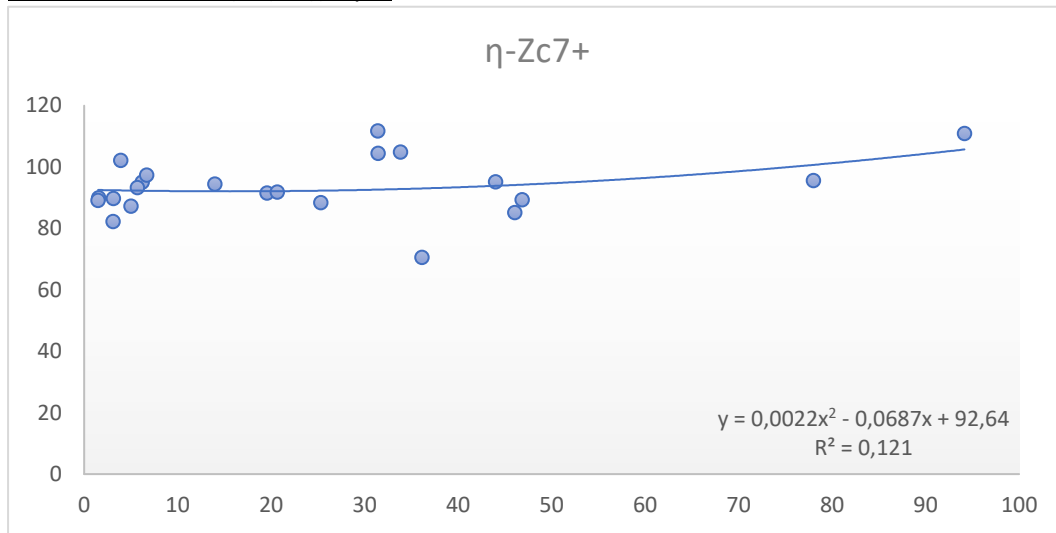


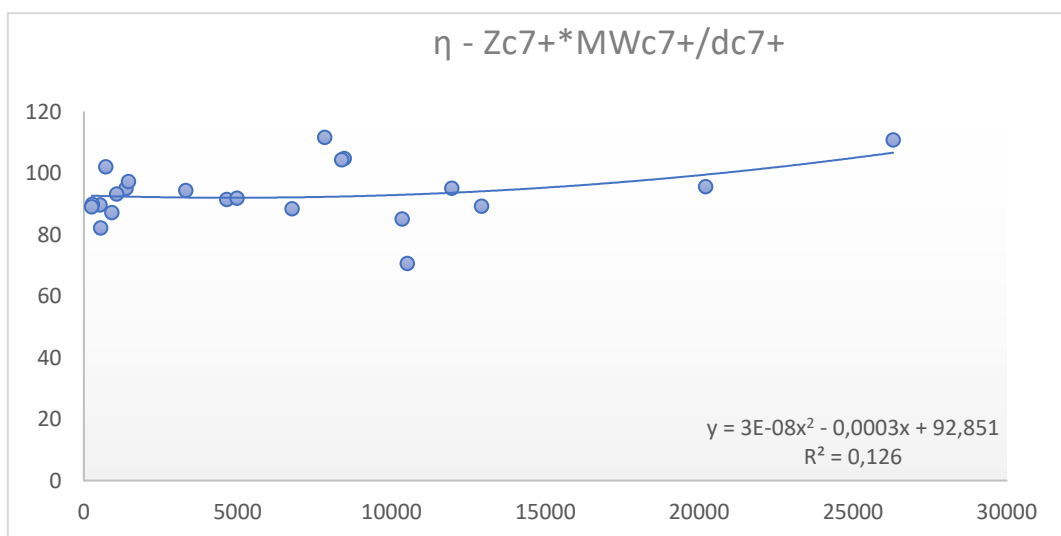
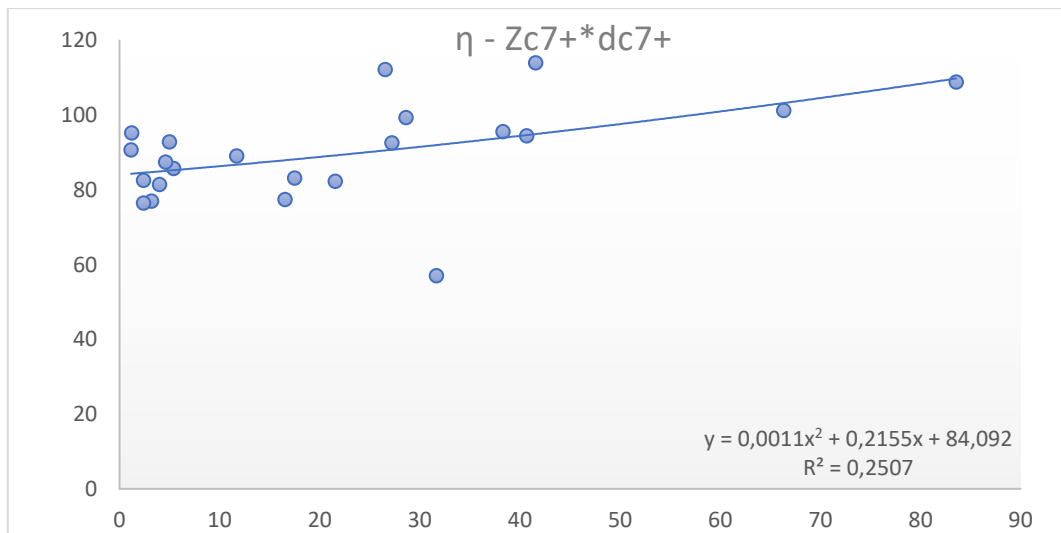
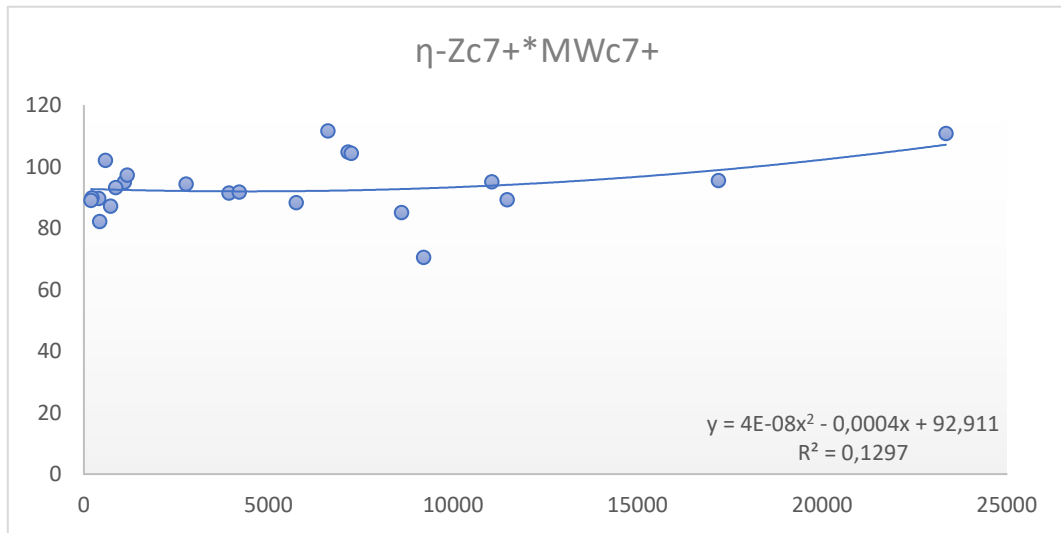




Διάγραμμα Π.Δ9. a,b,c,d,e,f Παράμετρος A συναρτήσει διαφόρων ιδιοτήτων των ρευστών καθώς και η βέλτιστη γραμμή περιγραφής των σημείων.

Για τον συντελεστή «η» έχουμε:





Διάγραμμα Π.Δ10. a, b, c, d, e, f Παράμετρος συνάρτησε ιδιοτήτων των ρευστών καθώς και η βέλτιστη γραμμή περιγραφής των σημείων.

Όπως φαίνεται από το σύνολο των διαγραμμάτων, οι γενικευμένες σχέσεις που περιγράφουν τους προσαρμοσμένους, στο σφάλμα ρίζας, συντελεστές A,η δεν είναι αρκετά αξιόπιστες και δεν περιγράφουν με αρκετή ακρίβεια όλο το εύρος των συντελεστών. Ωστόσο μπορούμε να κρατήσουμε τις γενικευμένες εξισώσεις που περιγράφουν τους συντελεστές A,η συναρτήσει όλων των δεδομένων των ρευστών.

Συνεπώς προκύπτει :

$$A = 6^{-10}x^2 - 1^{-5}x + 1,0424 \quad (73)$$

$$\eta = 3^{-8}x^2 - 0,0003x + 92,851 \quad (74)$$

όπου x :

$$x = \frac{Z \cdot MW}{d}$$

Με Z, Mw, d η σύσταση, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του μίγματος C₇₊.

Στη συνέχεια θα εξεταστεί αν προκύπτει κάποια σχέση για τα ζεύγη για τα «A,η» που προέκυψαν χρησιμοποιώντας ως αντικειμενική συνάρτηση τον μέσο των ποσοστιαίων σφαλμάτων.

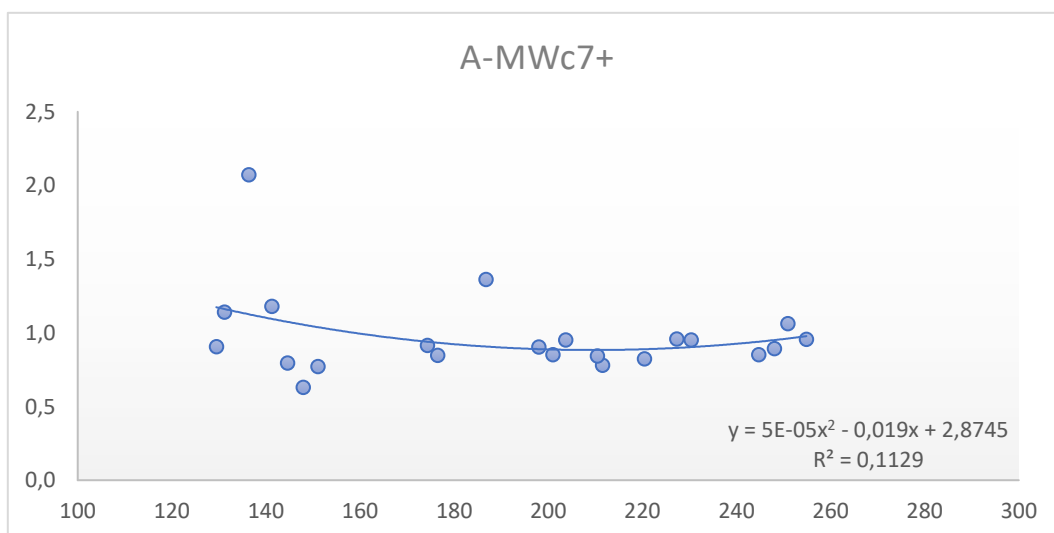
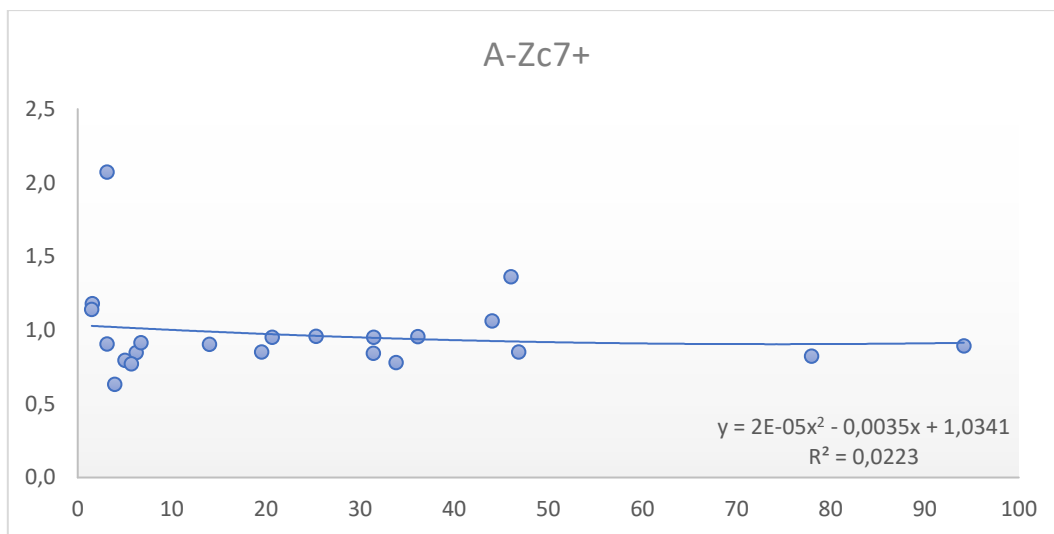
Πίνακας Π.9. Δεδομένα ρευστών προς τις μεταβλητές Whitson «A,η» που ελαχιστοποιούν το ποσοστιαίο σφάλμα.

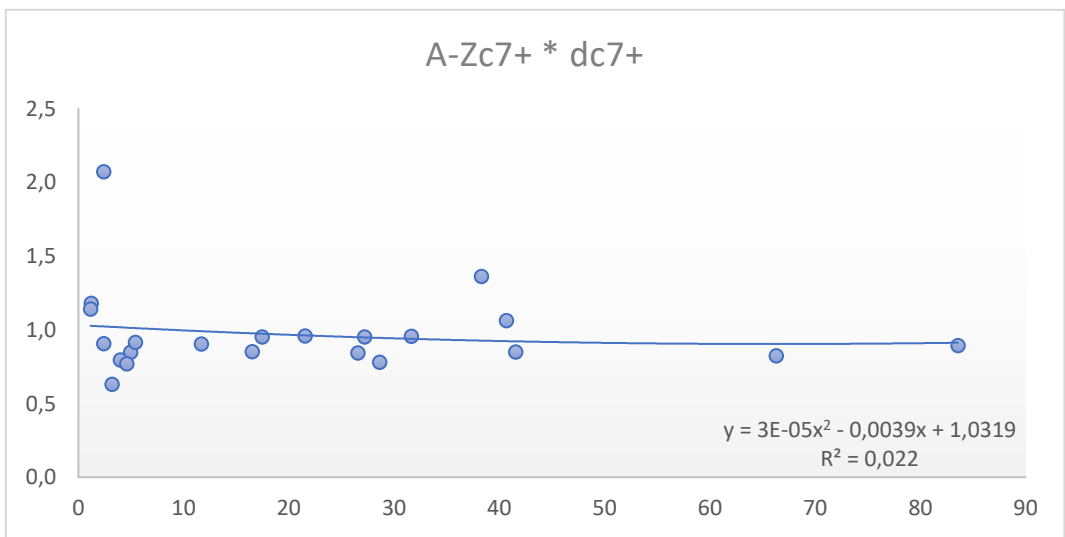
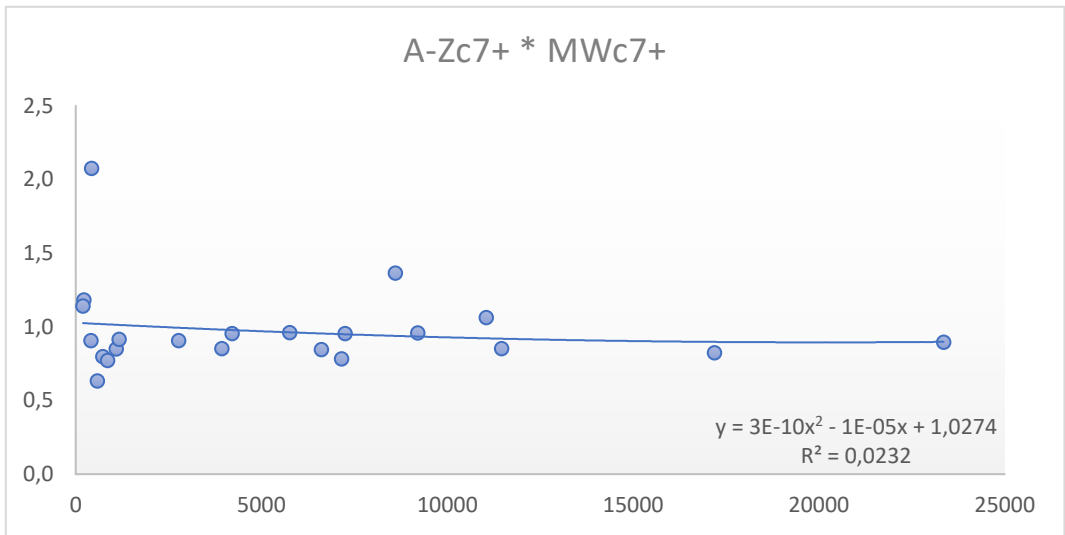
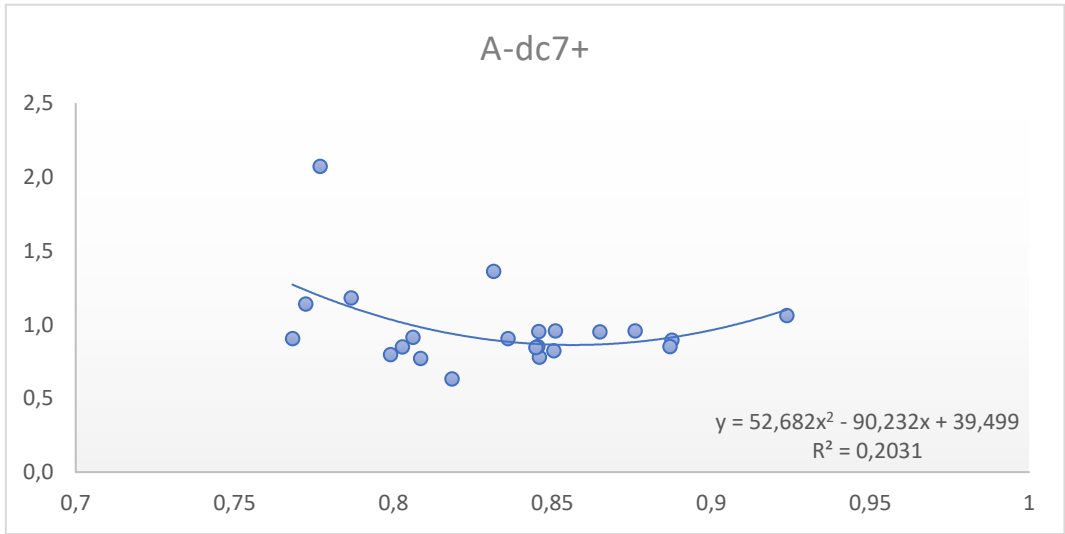
Fluid #	DATA			Minimizing %-Error	
	Zc7+	MwC7+	dC7+	η	A
1	94,16	248,03	0,8876	102,250	0,894
2	77,99	220,42	0,8504	105,952	0,823
3	13,98	197,98	0,836	81,309	0,905
4	33,83	211,52	0,8459	103,209	0,780
5	3,916	147,89	0,8184	86,181	0,631
6	31,45	230,34	0,865	93,336	0,952
7	46,05	186,77	0,8315	89,871	1,362
8	3,12	129,45	0,7682	84,283	0,906
9	1,54	141,25	0,7867	93,474	1,180
10	1,49	131,21	0,7724	89,450	1,140
11	6,19	176,52	0,8028	97,475	0,848
12	5	144,61	0,7991	85,028	0,796
13	6,7	174,33	0,8061	87,856	0,914
14	3,1	136,36	0,7769	82,482	2,073
15	19,55	200,97	0,8454	68,407	0,851
16	5,69	151,06	0,80858	83,426	0,771
17	36,12	254,86	0,87601	58,861	0,957
18	20,66	203,73	0,84571	79,022	0,952

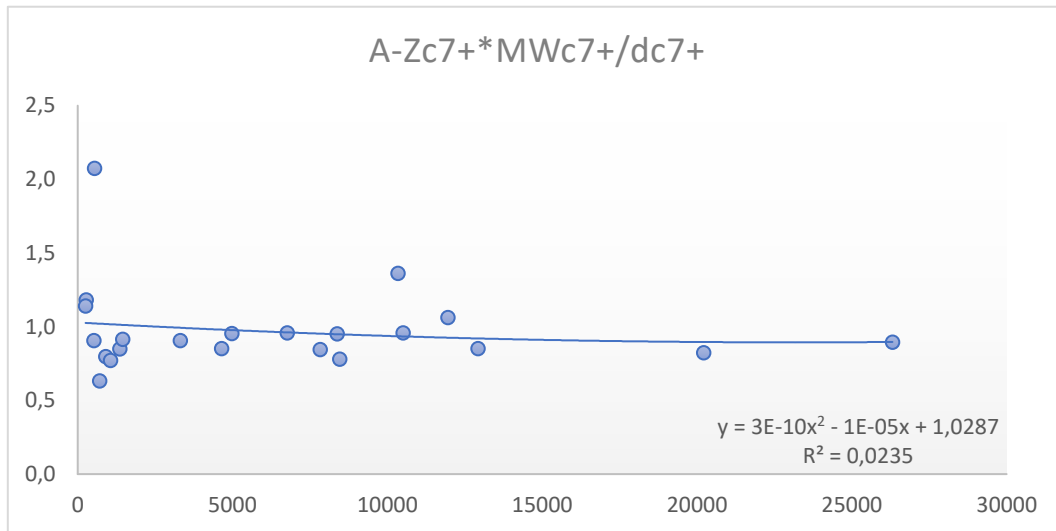
19	25,31	227,33	0,85092	82,317	0,958
20	31,42	210,46	0,84479	93,677	0,843
21	46,84	244,7	0,88699	120,863	0,851
22	44,02	250,92	0,92375	105,629	1,062

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προκύπτουν συναρτήσει των ιδιοτήτων του κλάσματος C₇₊ ή του συνδυασμού αυτών και αναζητείται μια εξίσωση που να περιγράφει αξιόπιστα τα ζεύγη των προσαρμοσμένων «Α,η».

Για τον συντελεστή του Whitson «Α» έχουμε:

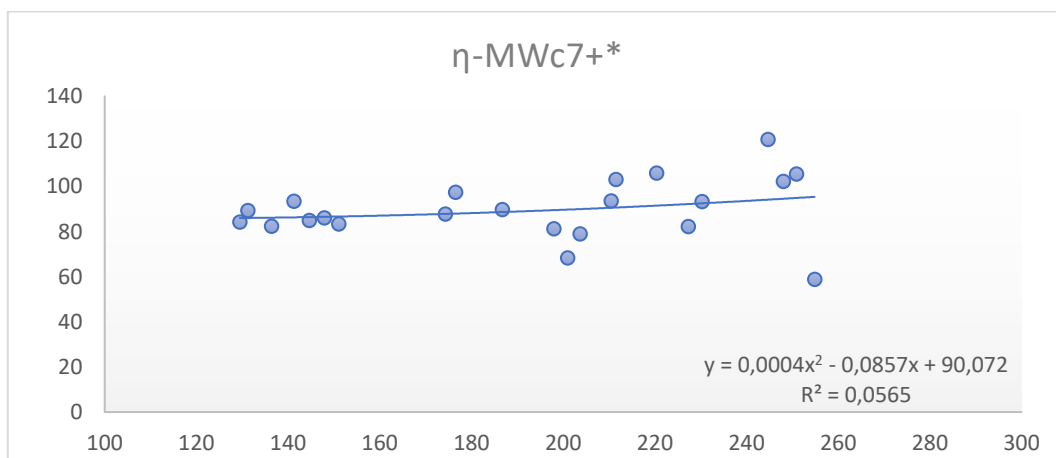
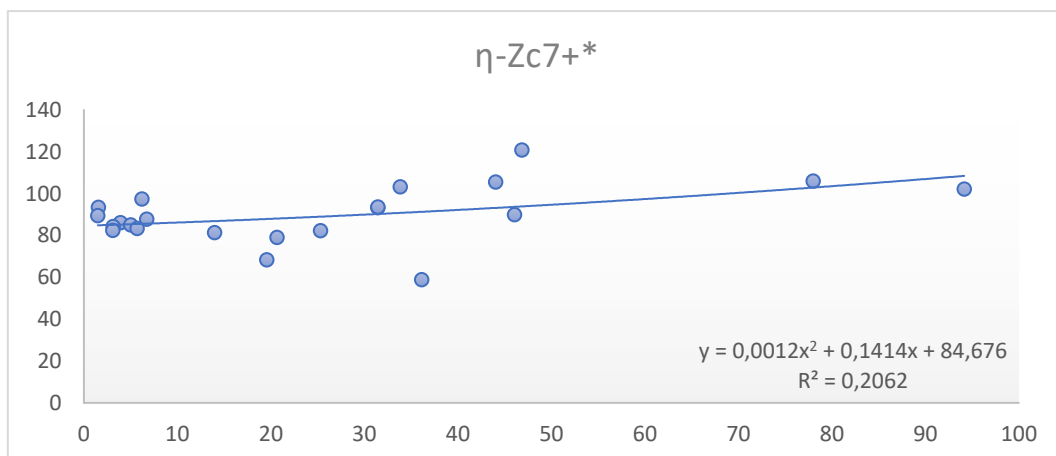


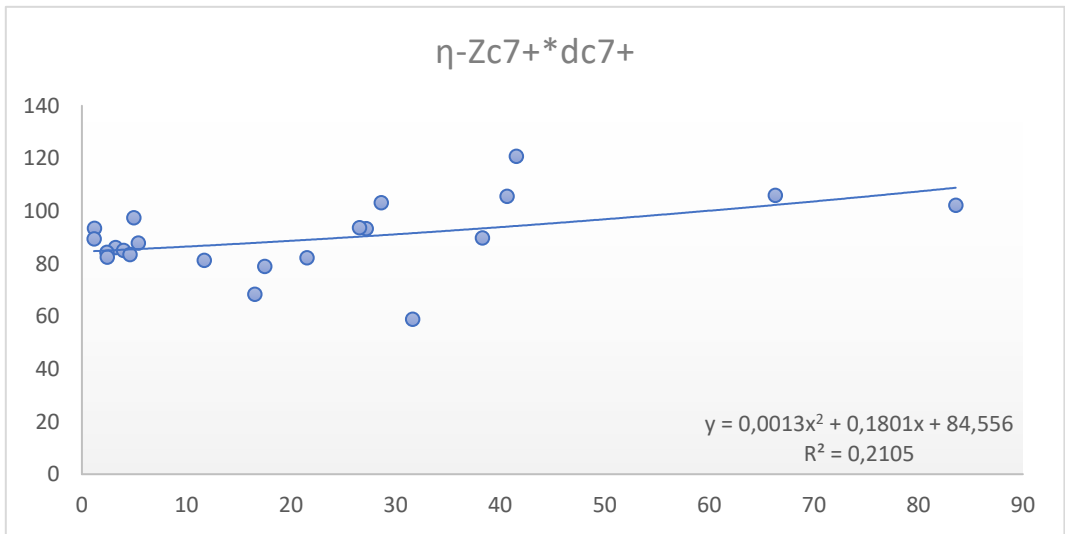
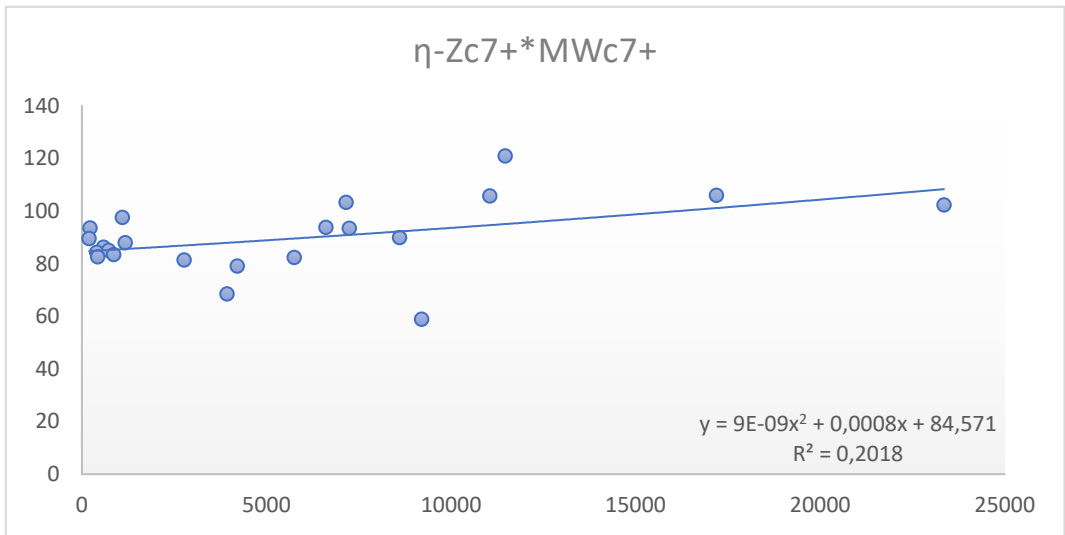
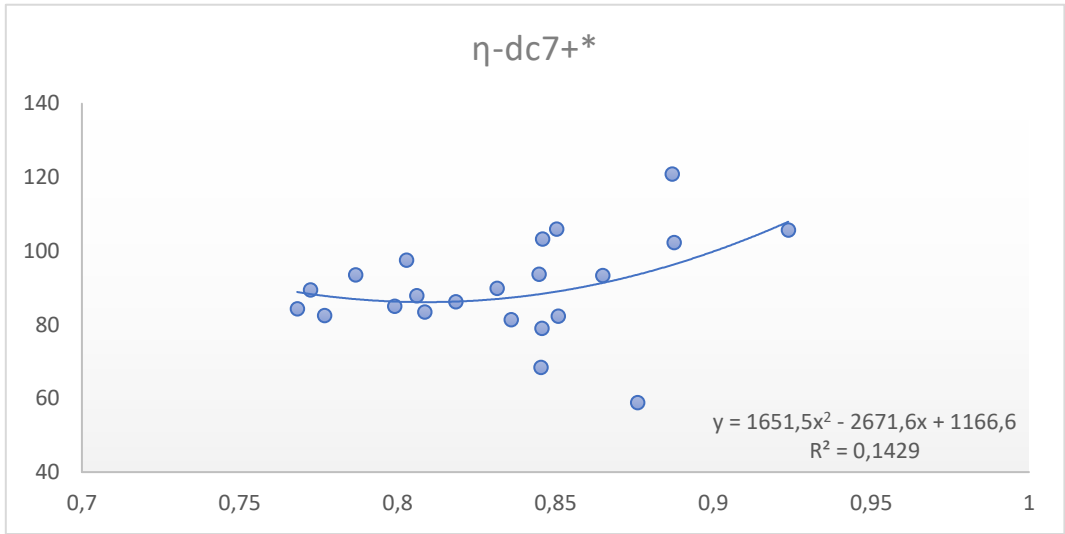


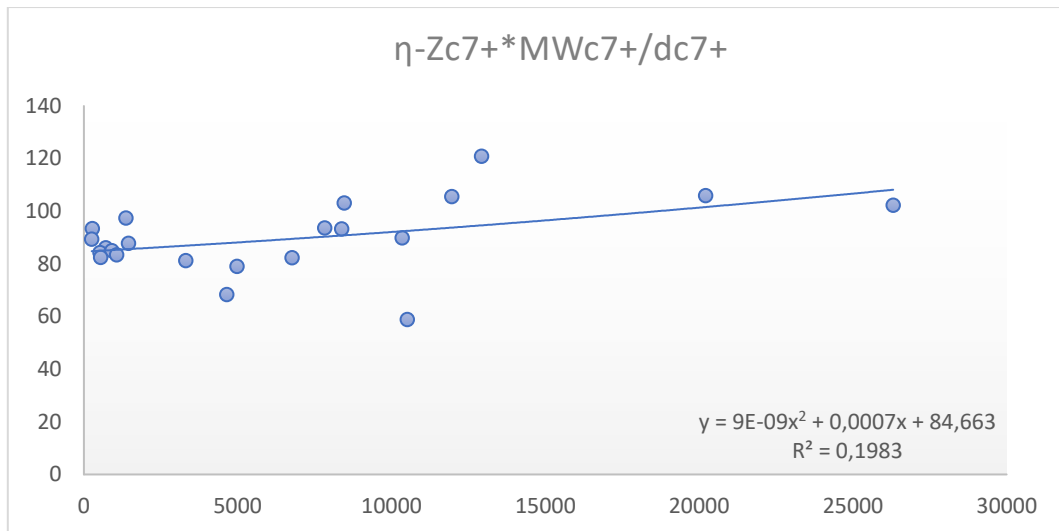


Διάγραμμα Π.Δ11. α, β, γ, δ, ε, ζ Παράμετρος A συναρτήσει διαφόρων ιδιοτήτων των ρευστών καθώς και η βέλτιστη γραμμή περιγραφής των σημείων.

Για τον συντελεστή Whitson «η» έχουμε:







Διάγραμμα Π.Δ12. a,b,c,d,e,f Παράμετρος η συναρτήσει διαφόρων ιδιοτήτων των ρευστών καθώς και η βέλτιστη γραμμή περιγραφής των σημείων.

Από το σύνολο των διαγραμμάτων για τον συντελεστή «Α», δεν υπάρχει ικανοποιητική γενικευμένη εξίσωση που να περιγράφει όλα τα σημεία που έχουν προκύψει. Ωστόσο οι εξισώσεις που προκύπτουν για την περιγραφή του συντελεστή «η», αν και όχι τόσο ικανοποιητικές μπορούν να εξεταστούν για τα αποτελέσματα που δίνουν στον διαχωρισμό και στην ισορροπία φάσεων. Γι' αυτό το λόγο θα εξεταστεί η εξίσωση που περιγράφει το «η» συναρτήσει όλων των ιδιοτήτων των ρευστών για μεγαλύτερη ακρίβεια μεταξύ των ρευστών που έχουν παραπλήσιες ιδιότητες.

Και τελικά προκύπτει το εξής :

$$\eta = 9^{-9}x^2 + 0,0007x + 84,663 \quad (75)$$

Όπου x :

$$x = \frac{Z * MW}{d}$$

Με Z, Mw, d η σύσταση, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του υπολειμματικού μέρους C₇₊.

Οι 2 γενικευμένες εξισώσεις που καταλήξαμε για την περιγραφή των ιδιοτήτων A,η που προκύπτουν με την ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας είναι οι (73) και (74).

$$A = 6^{-10}x^2 - 1^{-5}x + 1,0424 \quad (73)$$

$$\eta = 3^{-8}x^2 - 0,0003x + 92,851 \quad (74)$$

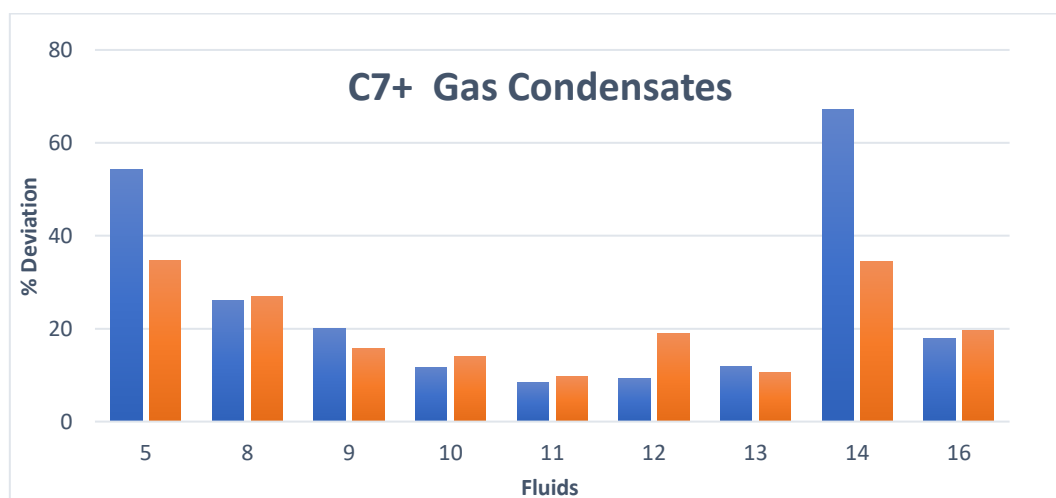
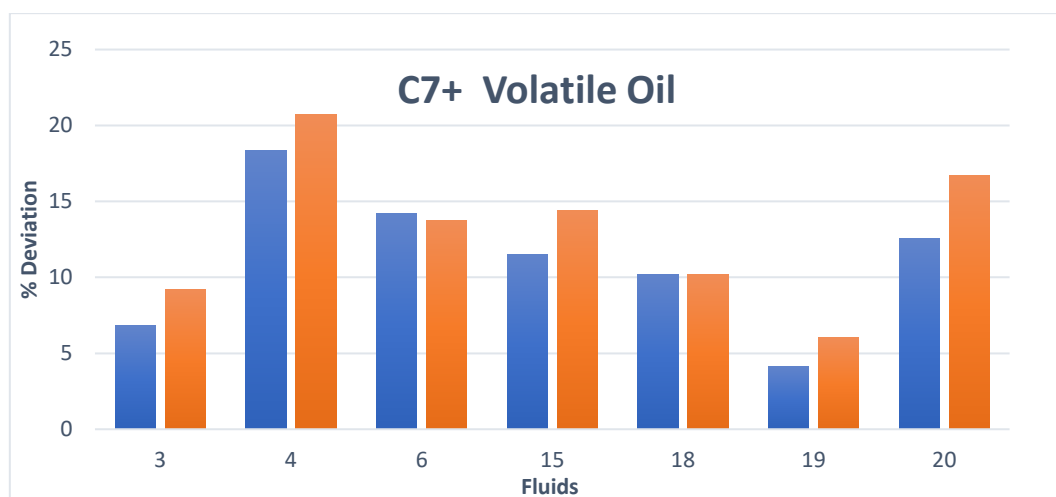
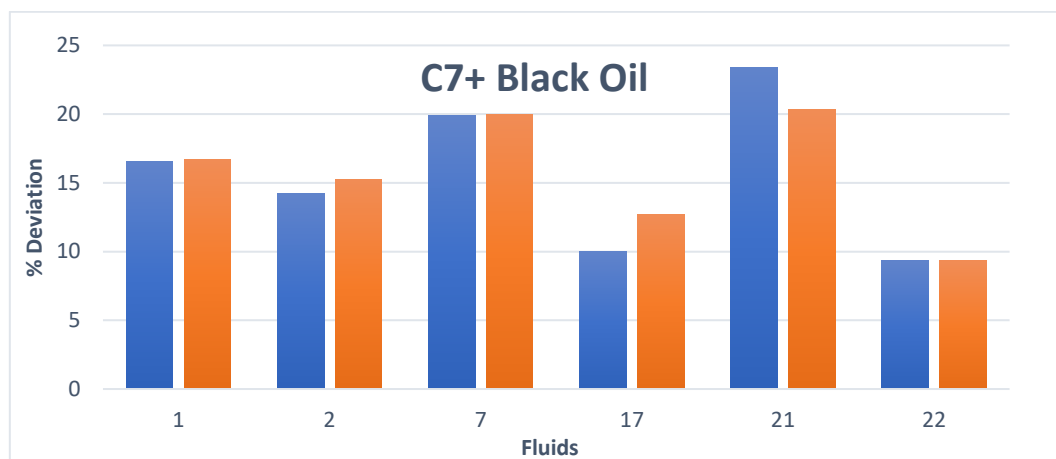
Όπου x :

$$x = \frac{Z * MW}{d}$$

Εφόσον είναι προτιμότερη η χρήση των σφαλμάτων ρίζας και οι γενικευμένες εξισώσεις τους είναι ικανοποιητικές, παρακάτω για την μέθοδο Generalized Whitson, χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις 73 και 74.

Π.2.4 Ανάλυση σύστασης Generalized Whitson.

Μετά την εύρεση μιας γενικευμένης σχέσης περιγραφής των παραμέτρων Whitson συναρτήσεως των ιδιοτήτων των ρευστών για τα σφάλματα ρίζας, γίνεται η σύγκριση τους με τις αντίστοιχες μεμονωμένες τιμές που εξυπηρετούν την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων ρίζας. Όπου παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα τους αναλόγως το είδος του ρευστού για το σφάλματα ρίζας και το επί τις εκατό σφάλμα.



Διάγραμμα Π.Δ13. Μέσα ποσοστιαία σφάλματα συναρτήσεως των ρευστών, με μπλε τα σφάλματα των εξιδεικευμένων «Α,η» και με πορτοκαλί των γενικευμένων εξισώσεων.

Για την περίπτωση της ελαχιστοποίησης των επί της εκατό σφαλμάτων η γενικευμένη σχέση που επιλέχθηκε ήταν για τον συντελεστή «η» καθώς ήταν η μόνη ικανοποιητική στην περιγραφή στις προσαρμοσμένες παραμέτρους συναρτήσεις των ιδιοτήτων των ρευστών.

$$\eta = 9^{-9}x^2 + 0,0007x + 84,663 \quad (72)$$

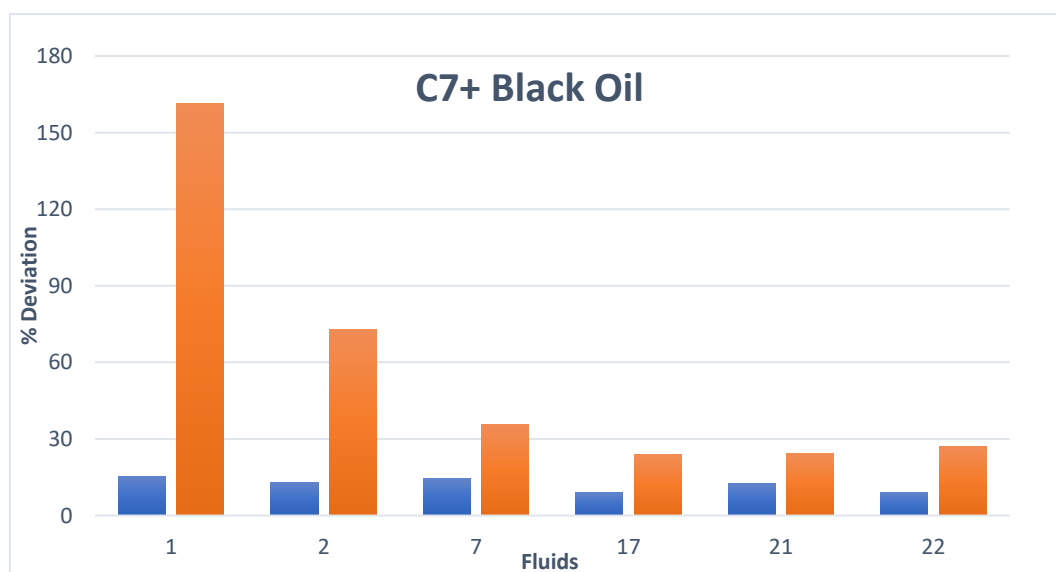
Όπου x :

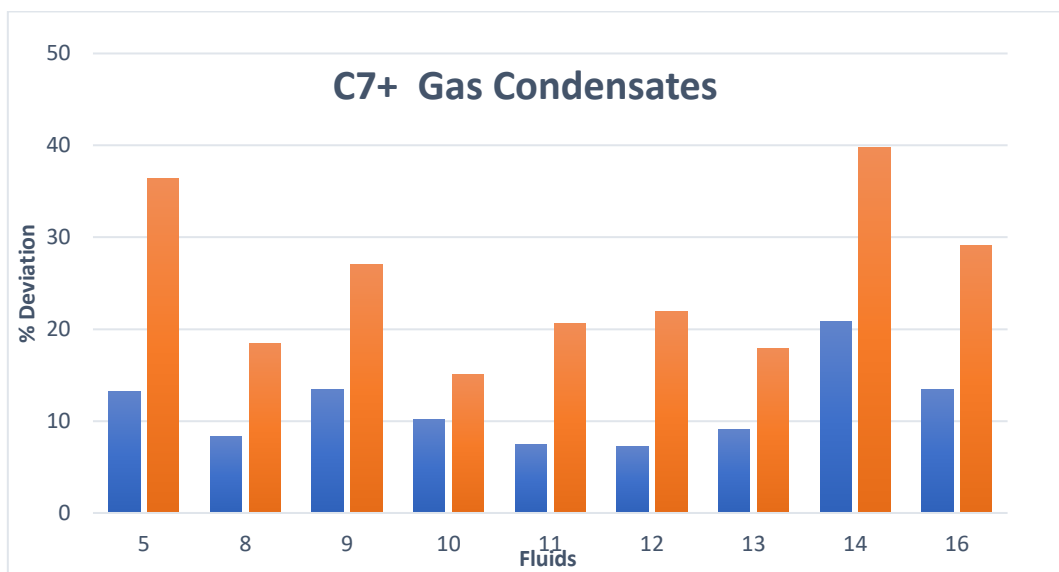
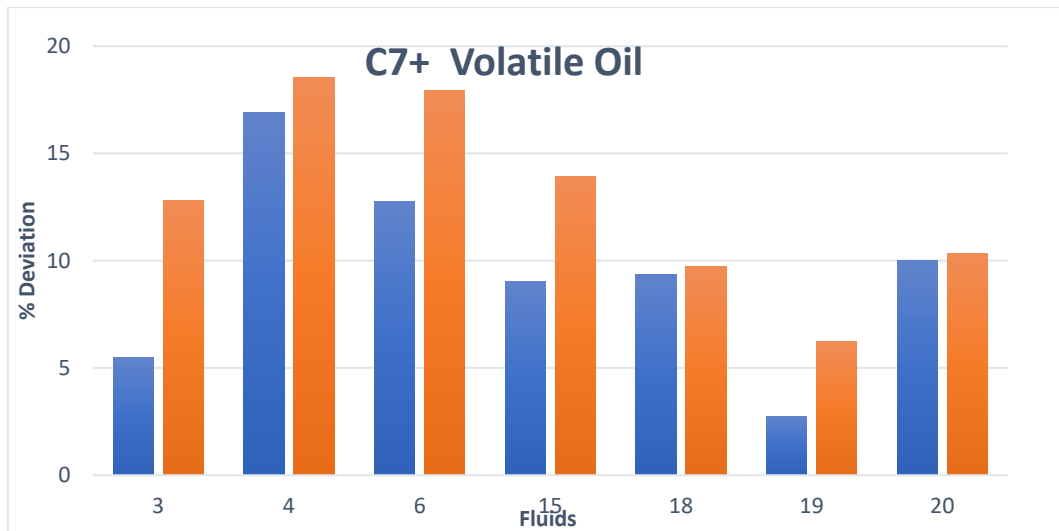
$$x = \frac{Z \cdot MW}{d}$$

Στην συνέχεια καθώς δεν προέκυψε σχέση για την παράμετρο «Α» θα χρησιμοποιηθεί η γενικευμένη σχέση του Whitson για το «η» η οποία λύνεται ως προς «Α».

$$A = \sqrt[0,723]{\frac{110 * 4,043}{\eta} - 4,043}$$

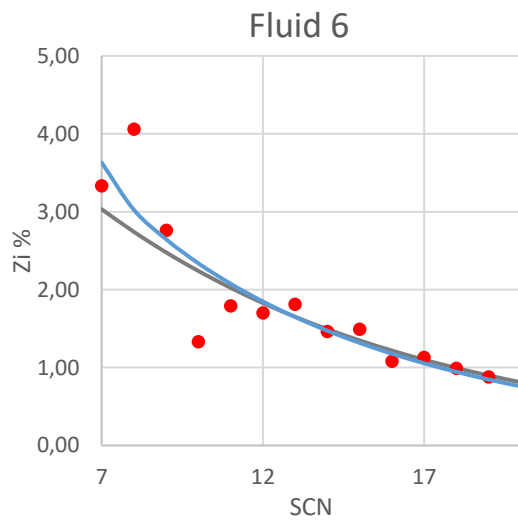
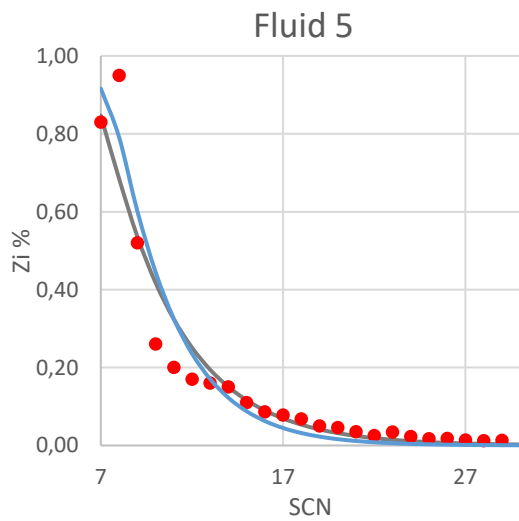
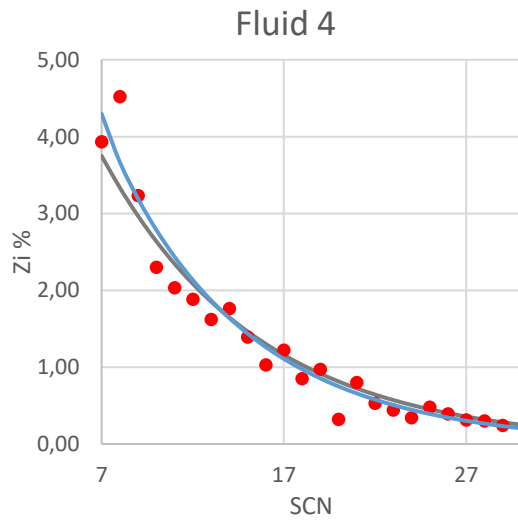
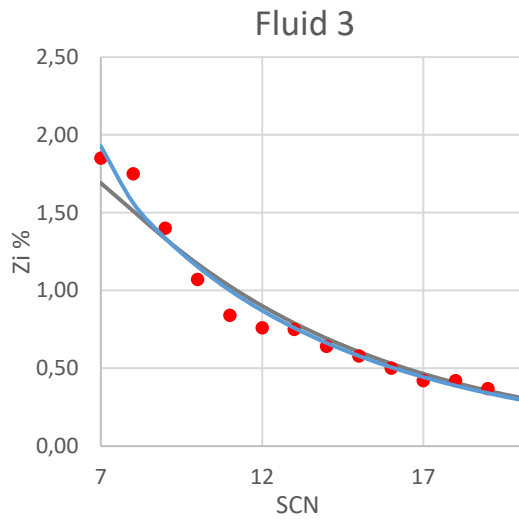
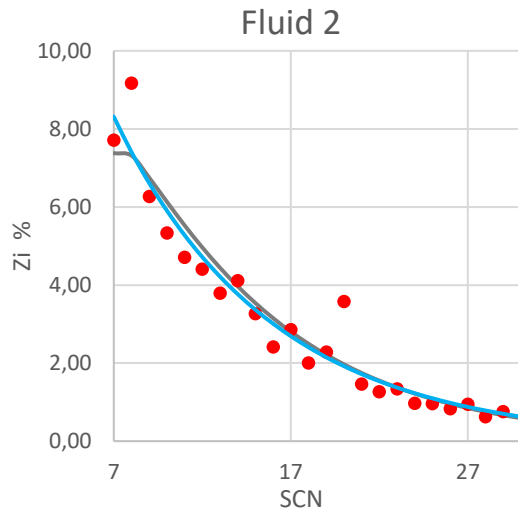
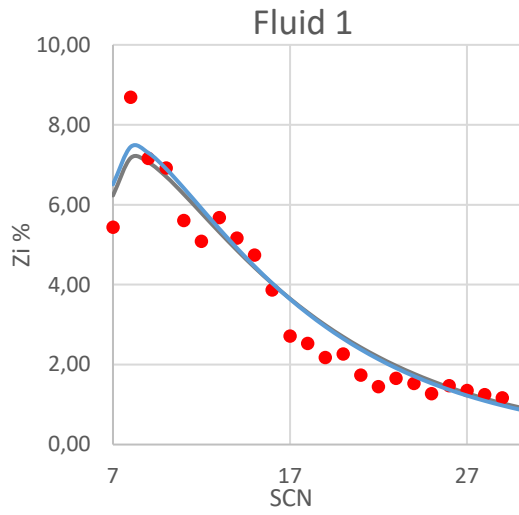
Για την γενικευμένη σχέση που προκύπτει από την ελαχιστοποίηση των απόλυτων ποσοστιαίων σφαλμάτων περιγράφοντας την μεταβλητή «η», για τον υπολογισμό της Α χρησιμοποιείται μια σχέση του Whitson και παρακάτω παρουσιάζονται τα σφάλματα για splitting και συγκρίνονται με τα αντίστοιχα για τα εξιδεικευμένα «Α,η» της ελαχιστοποίησης των ποσοστιαίων σφαλμάτων.

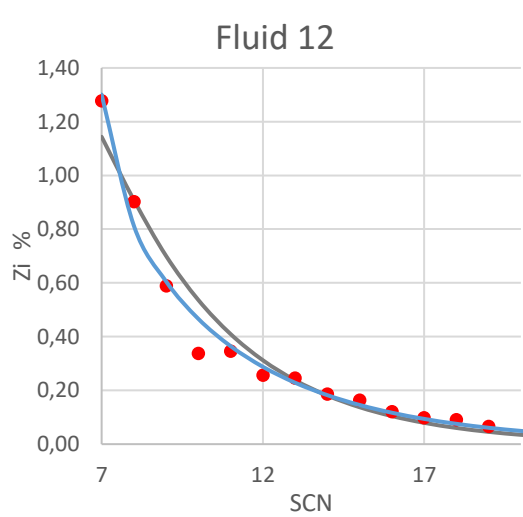
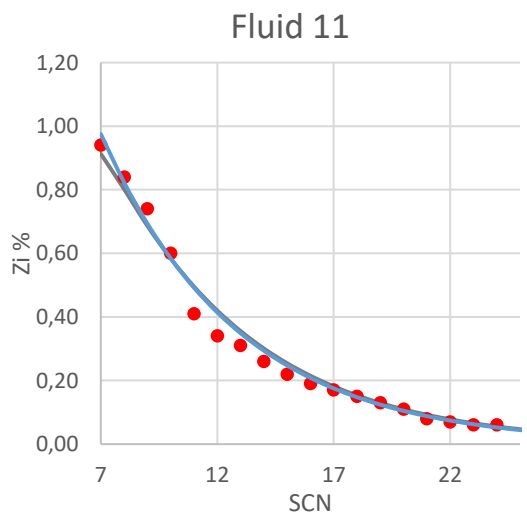
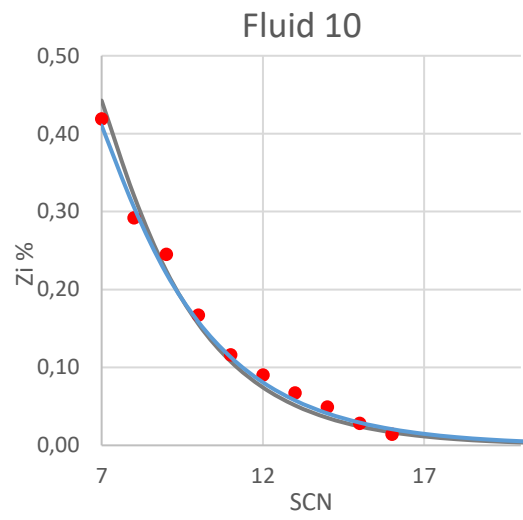
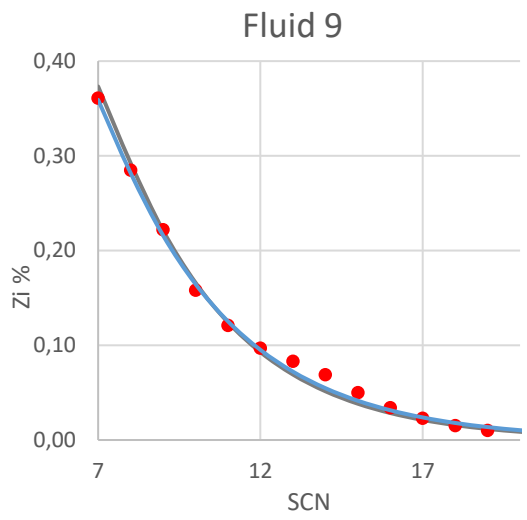
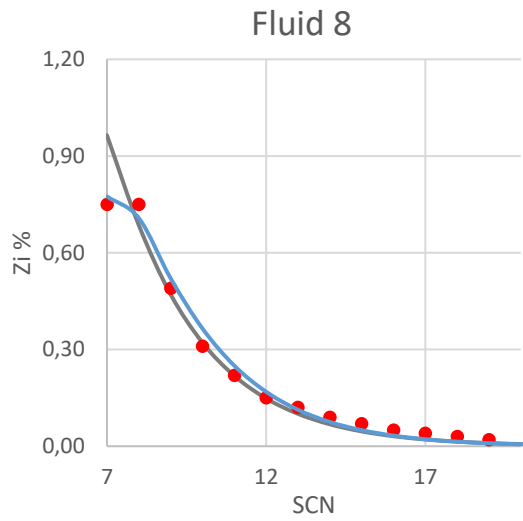
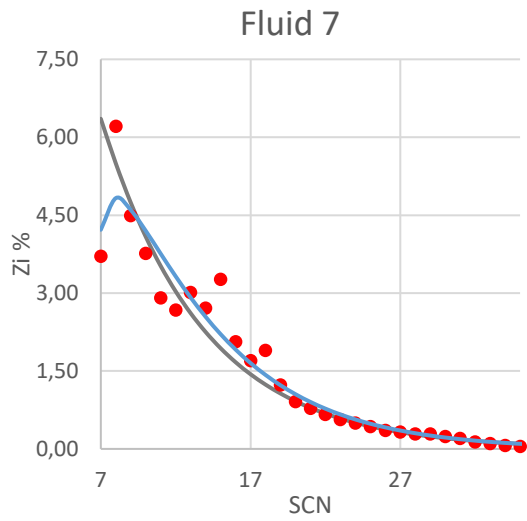


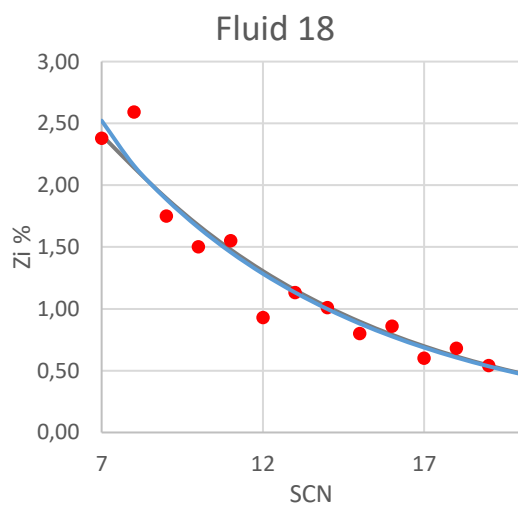
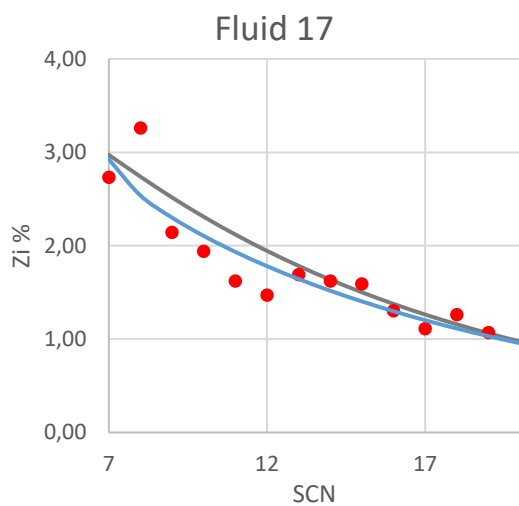
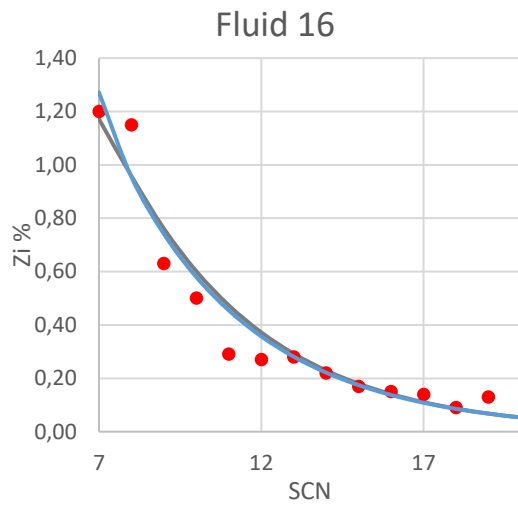
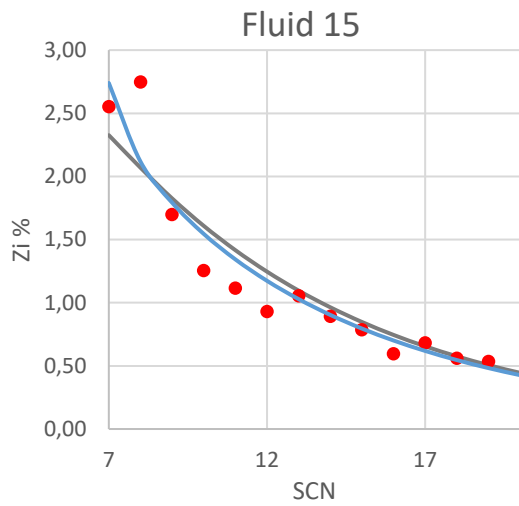
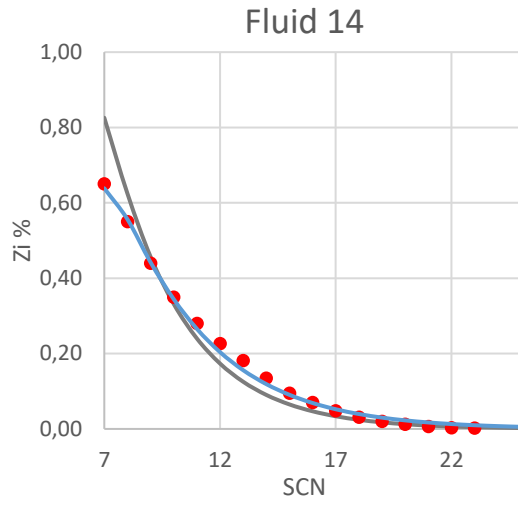
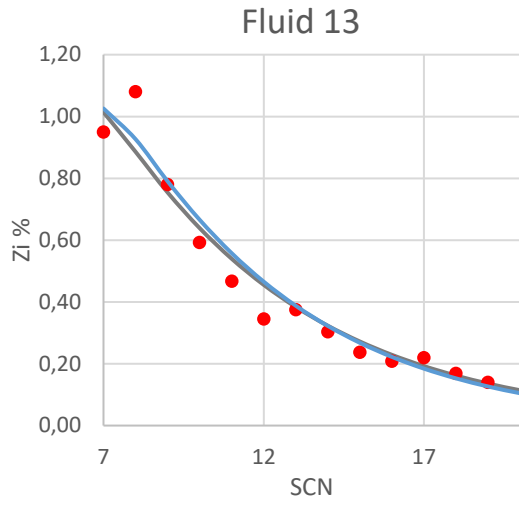


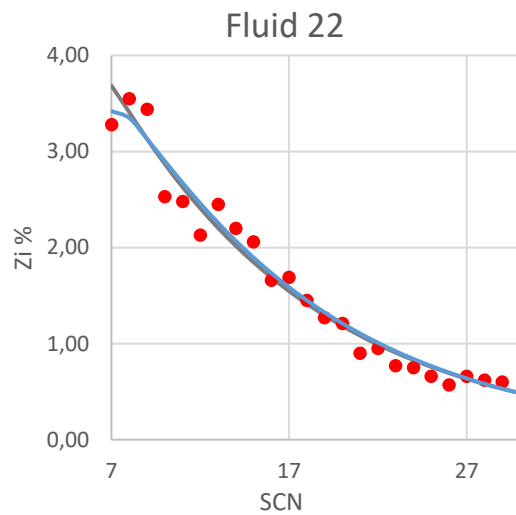
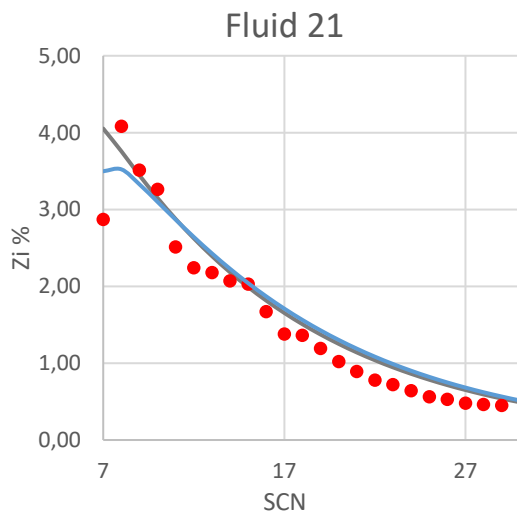
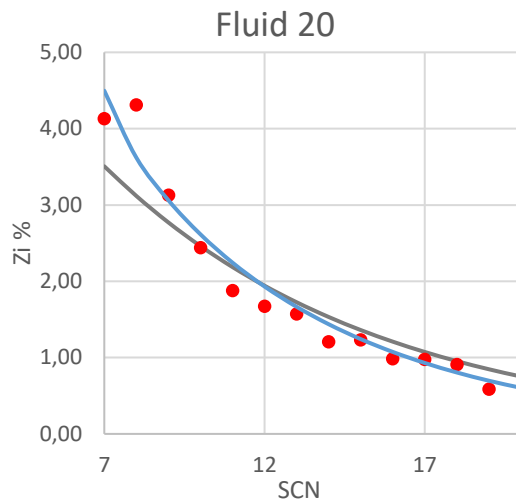
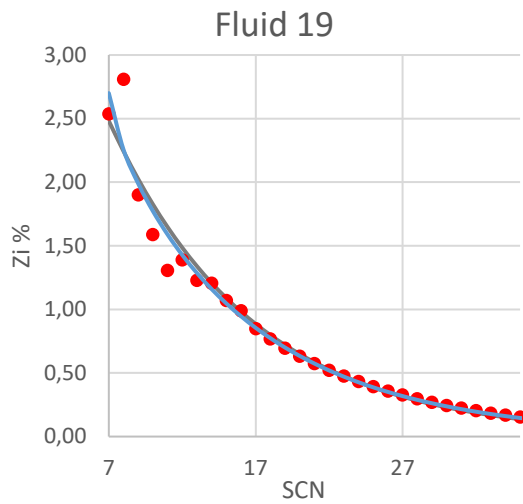
Διάγραμμα Π.Δ14. Μέσα ποσοστιαία σφάλματα συναρτήσει των ρευστών, με μπλε φαίνονται τα σφάλματα των εξιδεικευμένων τιμών ελαχιστοποίησης ποσοστιαίων σφαλμάτων και με πορτοκαλί για τις γενικευμένες εξισώσεις.

Παρακάτω παρουσιάζονται και τα διαγράμματα σύστασης – ψευδοσυστατικού για το σύνολο των ρευστών με μπλε διακρίνονται τα αποτελέσματα των γενικευμένων σχέσεων (73), (74) ενώ με γκρι των εξιδεικευμένων τιμών «Α,η» που προκύπτουν με ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζας.









Διάγραμμα Π.Δ15. Αποτελέσματα ανάλυσης σύστασης, με μπλε διακρίνονται τα αποτελέσματα των γενικευμένων σχέσεων ενώ με γκρι των εξιδεικευμένων τιμών «Α,η» για την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων ρίζας.

Π.3.1 Αξιολόγηση μεθόδων χαρακτηρισμού στην ισορροπία φάσεων

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

ΠίνακαςΠ.7. Πειραματικές πιέσεις προς τις υπολογισμένες για το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng Robinson, SRK και UMR-PRU για τις μεθόδους χαρακτηρισμού Pedersen, Modified Whitson και το απόλυτο σφάλμα τους.

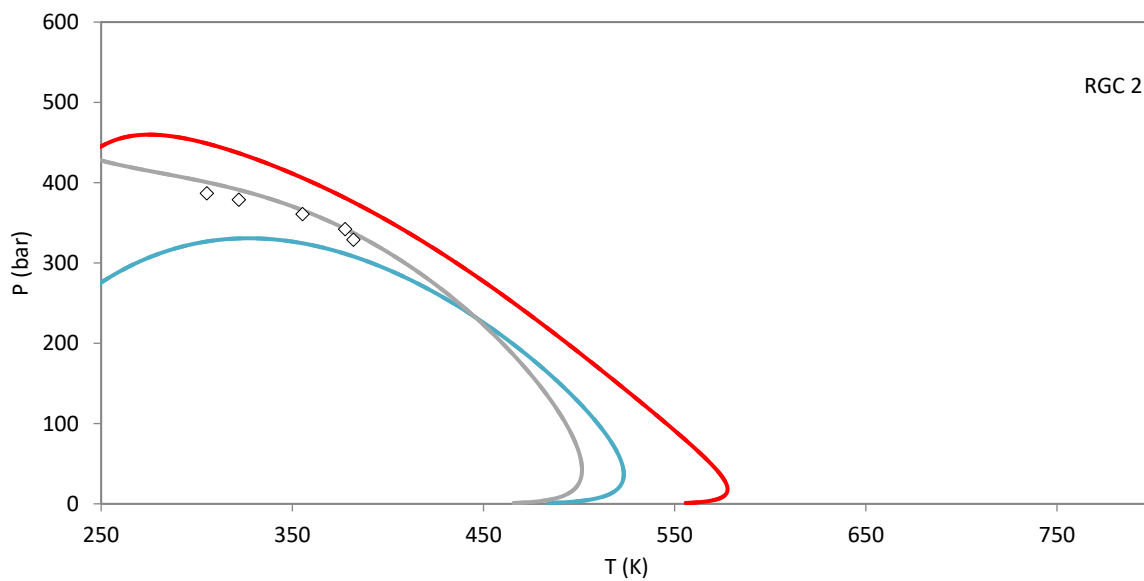
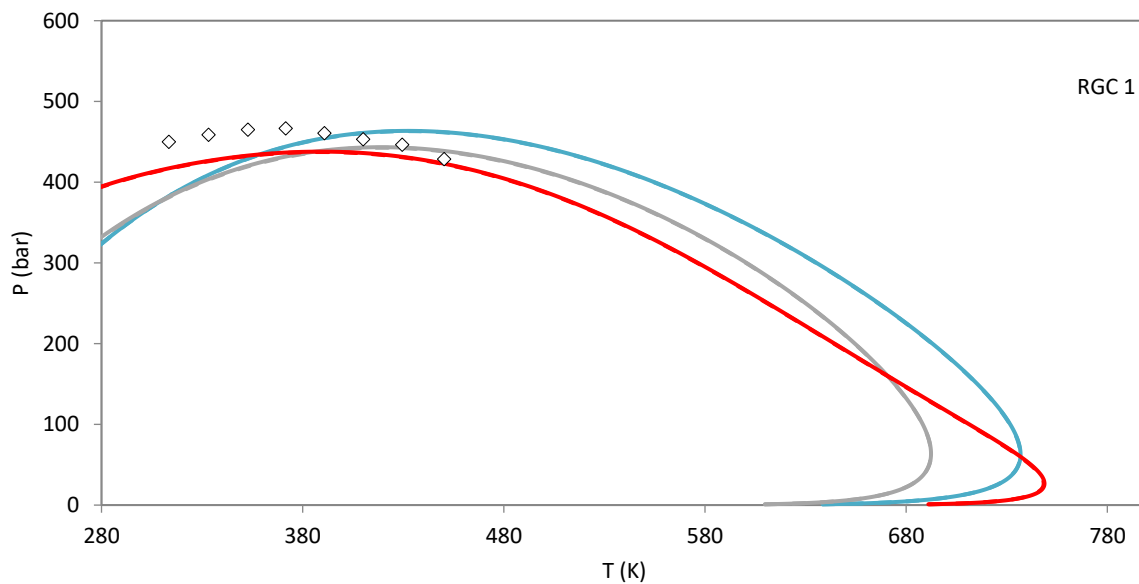
Αέρια Συμπυκνώματα	Pexp	PR, Splitting Pedersen		PR, Splitting Modified Whitson		SRK, Splitting Pedersen		SRK, Splitting Modified Whitson		UMR-PRU, Splitting Pedersen		UMR-PRU, Splitting Modified Whitson	
		Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%
RGC 1	460.7	454,7	1,3	454,4	1,4	439,3	4,6	438,6	4,8	437,8	5,0	437,3	5,1
	453.1	461,0	1,7	460,7	1,7	442,9	2,2	442,3	2,4	436,1	3,8	435,6	3,9
	446.6	463,5	3,8	463,2	3,7	442,8	0,9	442,1	1,0	431,4	3,4	430,9	3,5
	428.8	462,0	7,7	461,7	7,7	438,7	2,3	438,1	2,2	422,9	1,4	422,4	1,5
	313.5	382,8	15,0	382,5	15,0	382,1	15,1	381,3	15,3	417,2	7,3	416,7	7,5
	333.2	408,9	10,9	408,6	11,0	403,8	12,0	403,0	12,2	426,4	7,1	425,9	7,2
	352.8	429,3	7,7	429,0	7,8	420,3	9,7	419,6	9,8	432,9	7,0	432,4	7,1
	371.6	444,1	4,9	443,8	4,9	431,8	7,5	431,1	7,7	436,7	6,5	436,2	6,6
Μέσο Σφάλμα			6,6		6,6		6,8		6,9		5,2		5,3
RGC 2	387.0	326,8	15,6	326,8	15,6	400,5	3,5	400,5	3,5	448,7	16,0	448,7	16,0
	378.7	330,5	12,7	330,5	12,7	391,1	3,3	391,1	3,3	436,8	15,3	436,8	15,3
	360.8	324,5	10,1	324,5	10,1	365,7	1,4	365,7	1,4	405,8	12,5	405,9	12,5
	342.2	311,5	9,0	311,5	9,0	342,6	0,1	342,6	0,1	381,0	11,3	381,0	11,3
	329.1	308,1	6,4	308,1	6,4	337,3	2,5	337,3	2,5	375,6	14,1	375,6	14,1
Μέσο Σφάλμα			10,7		10,7		2,1		2,1		13,8		13,8
RGC 3	414.6	420,4	1,4	420,4	1,4	556,7	34,3	556,7	34,3	602,4	45,3	602,5	45,3
	408.4	426,0	4,3	426,0	4,3	539,7	32,2	539,7	32,2	582,1	42,5	582,1	42,5
	394.6	424,1	7,5	424,1	7,5	503,7	27,7	503,7	27,7	537,8	36,3	537,8	36,3
	382.9	417,1	8,9	417,1	8,9	482,9	26,1	482,9	26,1	513,6	34,1	513,6	34,2
	380.1	414,3	9,0	414,3	9,0	476,5	25,4	476,5	25,4	506,4	33,2	506,4	33,2

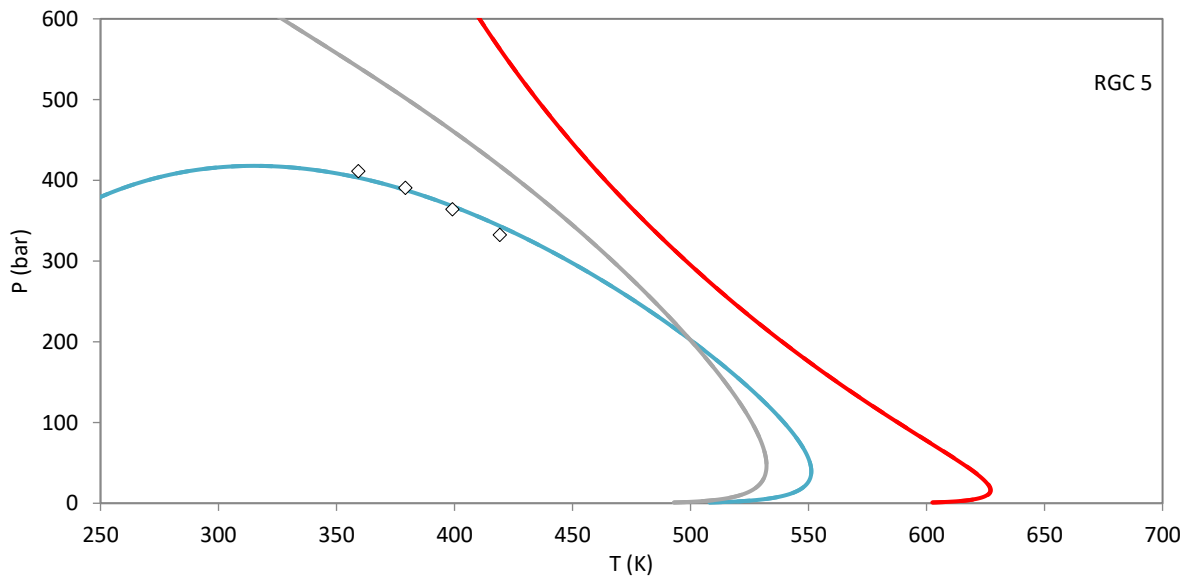
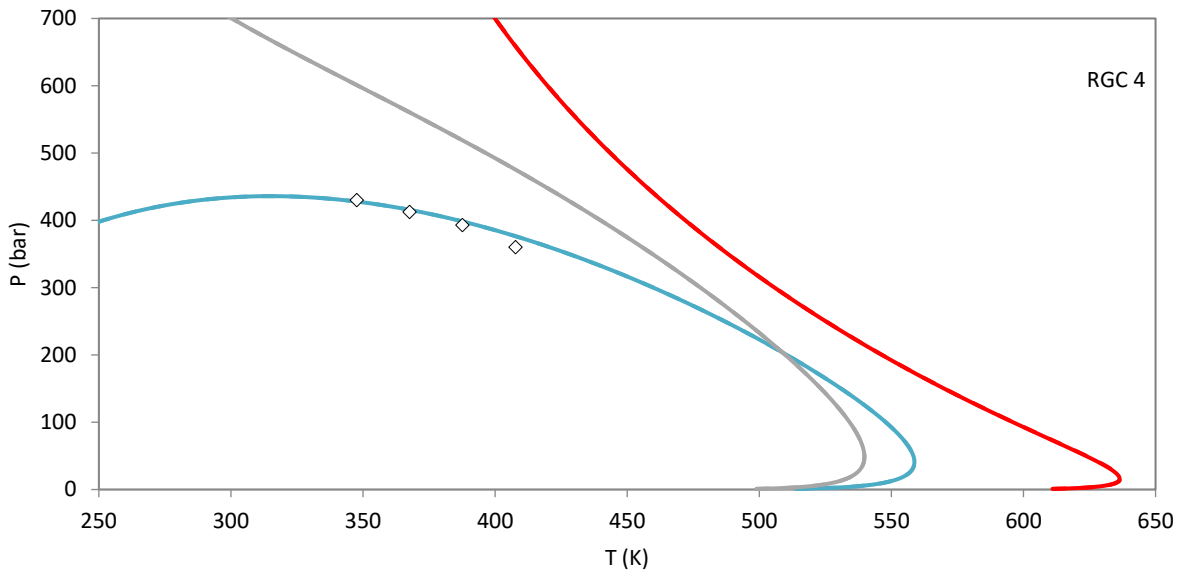
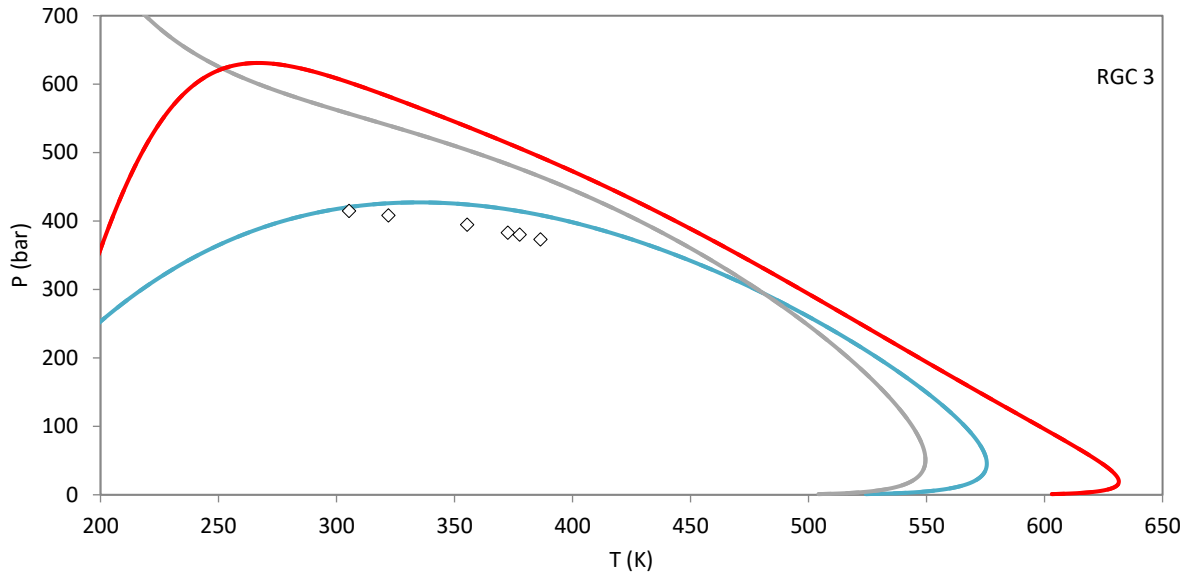
	373.2	408,6	9,5	408,6	9,5	464,7	24,5	464,7	24,5	493,3	32,2	493,3	32,2
Μέσο Σφάλμα			6,8		6,8		28,4		28,4		37,3		37,3
RGC 4	430.2	427,9	0,5	427,9	0,5	600,8	39,7	600,8	39,7	-	-	1088,1	152,9
	412.4	415,6	0,8	415,6	0,8	560,3	35,9	560,3	35,9	911,3	121,0	912,0	121,1
	393.0	398,3	1,4	398,3	1,4	518,8	32,0	518,8	32,0	771,6	96,3	772,1	96,5
	359.9	376,5	4,6	376,5	4,6	475,4	32,1	475,4	32,1	658,7	83,0	659,1	83,1
Μέσο Σφάλμα			1,8		1,8		34,9		34,9		100,1		113,4
RGC 5	411.4	403,3	2,0	403,3	2,0	540,3	31,3	540,3	31,3	892,3	116,9	892,8	117,0
	390.6	388,0	0,7	388,0	0,7	501,8	28,5	501,8	28,5	761,3	94,9	761,7	95,0
	364.1	367,9	1,0	367,9	1,0	461,2	26,7	461,2	26,7	653,4	79,4	653,6	79,5
	332.4	343,3	3,3	343,3	3,3	417,9	25,7	417,9	25,7	562,5	69,2	562,8	69,3
Μέσο Σφάλμα			1,7		1,7		28,0		28,0		90,1		90,2
RGC 6	581.6	502,0	13,7	501,6	13,8	555,8	4,4	553,9	4,8	552,0	5,1	551,2	5,2
	552.6	533,7	3,4	533,2	3,5	568,4	2,9	566,9	2,6	548,2	0,8	547,4	0,9
	522.4	549,8	5,2	549,4	5,2	570,6	9,2	569,3	9,0	538,6	3,1	537,9	3,0
	498.4	553,3	11,0	552,8	10,9	565,0	13,4	563,8	13,1	525,9	5,5	525,1	5,4
Μέσο Σφάλμα			8,3		8,3		7,5		7,4		3,6		3,6
RGC 7	510.1	449,7	11,8	449,3	11,9	470,2	7,8	468,9	8,1	491,9	3,6	491,3	3,7
	502.6	472,0	6,1	471,6	6,2	485,6	3,4	484,4	3,6	495,4	1,4	494,8	1,5
	490.7	489,0	0,3	488,6	0,4	496,8	1,2	495,7	1,0	496,9	1,3	496,3	1,1
	479.4	501,3	4,6	500,9	4,5	503,9	5,1	502,9	4,9	496,3	3,5	495,7	3,4
	471.1	508,9	8,0	508,5	7,9	507,1	7,6	506,1	7,4	493,4	4,7	492,8	4,6
	459.6	512,7	11,5	512,3	11,5	506,8	10,3	505,9	10,1	488,1	6,2	487,5	6,1
	449.8	512,8	14,0	512,4	13,9	503,2	11,9	502,4	11,7	480,1	6,7	479,5	6,6
Μέσο Σφάλμα			8,1		8,0		6,8		6,7		3,9		3,9
RGC 8	491.5	454,5	7,5	454,1	7,6	467,8	4,8	466,6	5,1	485,8	1,2	485,3	1,3
	480.8	474,6	1,3	474,3	1,4	482,0	0,3	480,9	0,0	488,9	1,7	488,3	1,6
	470.8	489,5	4,0	489,2	3,9	491,7	4,4	490,7	4,2	489,7	4,0	489,1	3,9

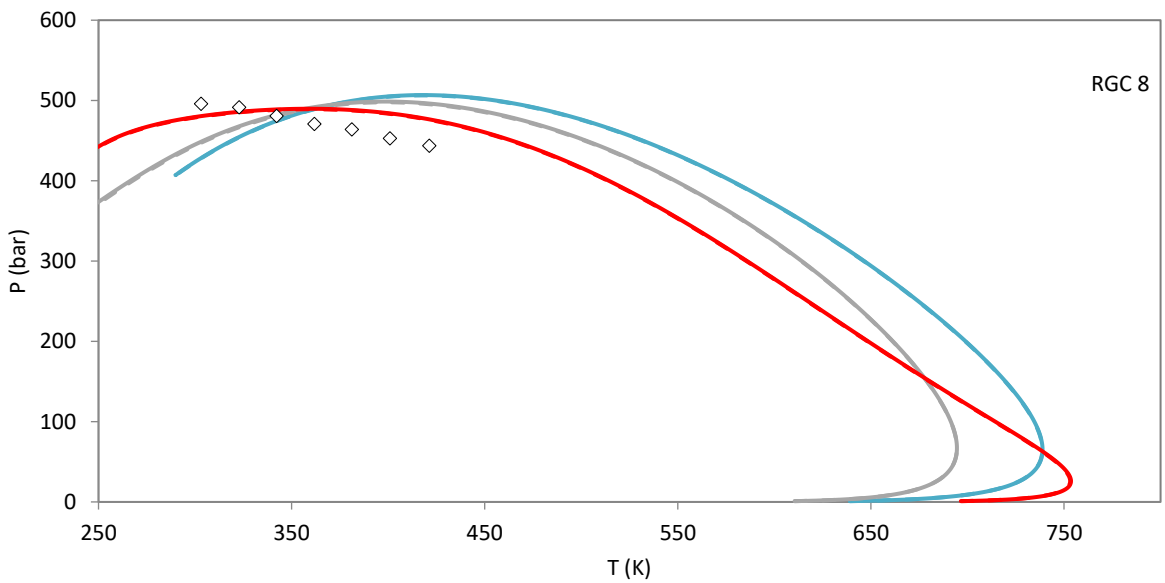
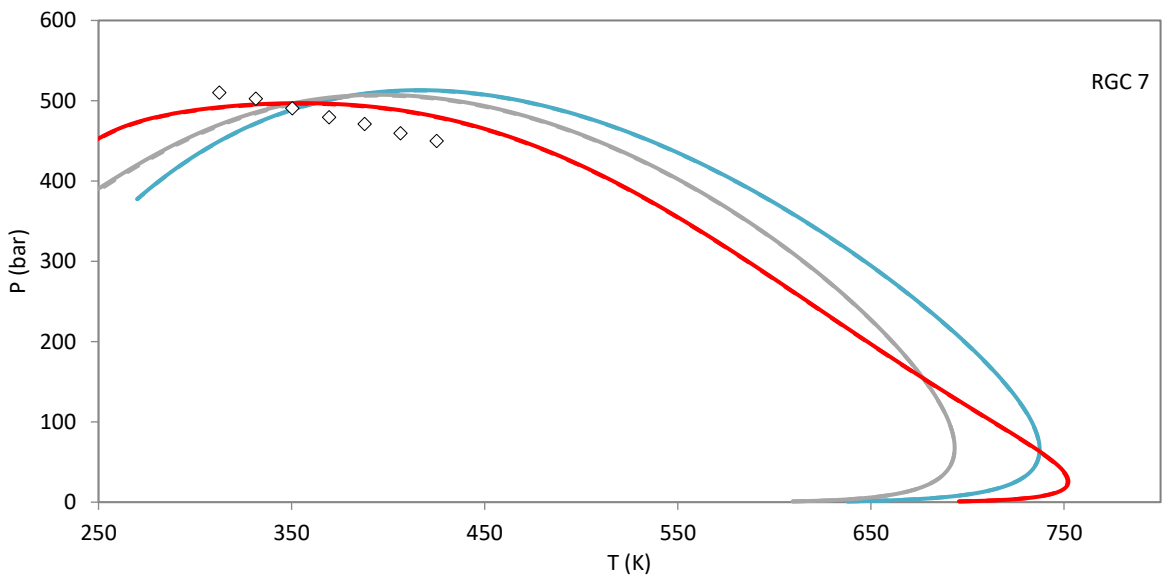
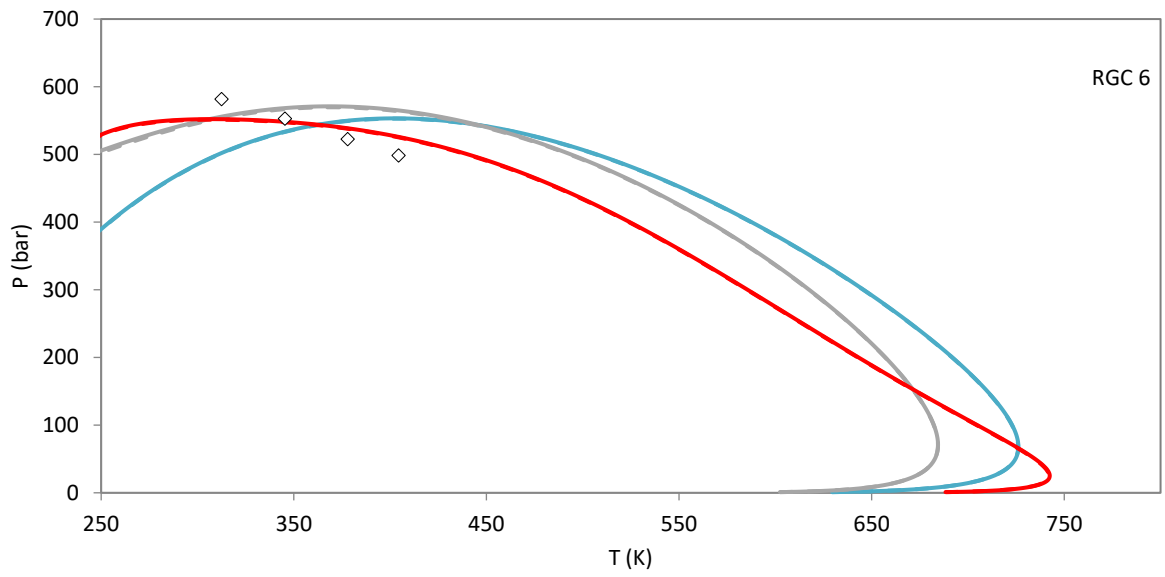
	463.7	499,6	7,7	499,2	7,7	497,2	7,2	496,2	7,0	488,1	5,3	487,5	5,1
	452.8	505,2	11,6	504,9	11,5	498,6	10,1	497,7	9,9	483,9	6,9	483,3	6,7
	443.4	506,7	14,3	506,3	14,2	496,2	11,9	495,3	11,7	476,5	7,5	475,9	7,3
	303.2	428,4	13,6	428,0	13,7	448,7	9,5	447,4	9,8	480,6	3,1	480,0	3,2
Μέσο Σφάλμα			8,6		8,6		6,9		6,8		4,2		4,2
	462.5	477,2	3,2	476,8	3,1	476,2	3,0	475,3	2,8	478,1	3,4	477,5	3,2
	453.4	487,7	7,6	487,3	7,5	482,5	6,4	481,6	6,2	477,4	5,3	476,8	5,2
	444.3	494,0	11,2	493,6	11,1	484,8	9,1	484,0	8,9	474,0	6,7	473,4	6,6
RGC 9	434.8	496,1	14,1	495,7	14,0	483,3	11,1	482,5	11,0	467,5	7,5	467,0	7,4
	303.1	415,0	14,3	415,1	14,3	430,4	11,1	429,3	11,3	466,6	3,6	466,0	3,8
	322.8	441,5	7,5	441,2	7,5	450,7	5,5	449,7	5,7	472,7	0,9	472,1	1,0
	342.3	462,0	1,7	461,7	1,8	465,8	0,9	464,8	1,1	476,5	1,3	475,9	1,2
Μέσο Σφάλμα			8,5		8,5		6,7		6,7		4,1		4,1
	425.0	484,2	13,9	483,8	13,8	469,3	10,4	468,6	10,2	457,0	7,5	456,4	7,4
	303.3	401,1	13,6	400,8	13,6	413,4	10,9	413,4	10,9	451,7	2,7	451,2	2,8
	322.9	427,6	6,8	427,2	6,9	434,0	5,5	435,0	5,4	458,6	0,1	458,1	0,2
RGC 10	342.3	448,2	1,4	447,9	1,5	449,4	1,2	448,6	1,4	463,1	1,8	462,5	1,7
	361.9	463,9	3,1	463,6	3,0	460,5	2,3	459,7	2,1	465,4	3,4	464,9	3,3
	381.3	474,8	7,0	474,5	6,9	467,3	5,3	466,5	5,1	465,4	4,9	464,9	4,8
	401.1	481,5	10,9	481,2	10,8	470,3	8,3	469,5	8,1	462,8	6,6	462,3	6,5
Μέσο Σφάλμα			8,1		8,1		6,3		6,2		3,9		3,8
RGC 11	334.9	334,0	0,3	334,0	0,3	371,5	11,0	371,5	11,0	370,0	10,5	370,0	10,5
RGC 12	235.4	288,1	22,4	288,1	22,4	287,2	22,0	287,2	22,0	301,9	28,2	301,9	28,2
RGC 13	301.6	288,3	4,4	288,2	4,4	284,0	5,8	284,0	5,9	298,8	1,0	298,7	1,0
RGC 14	276.8	305,2	10,3	305,2	10,3	301,5	8,9	301,5	8,9	317,7	14,8	317,7	14,7
RGC 15	281.0	282,1	0,4	282,1	0,4	302,2	7,5	302,2	7,5	319,5	13,7	319,5	13,7
RGC 16	208.6	213,0	2,1	213,0	2,1	219,1	5,1	219,1	5,1	234,0	12,2	234,0	12,2
RGC 17	214.8	224,9	4,7	224,9	4,7	-	-	232,8	8,4	246,1	14,6	246,1	14,6

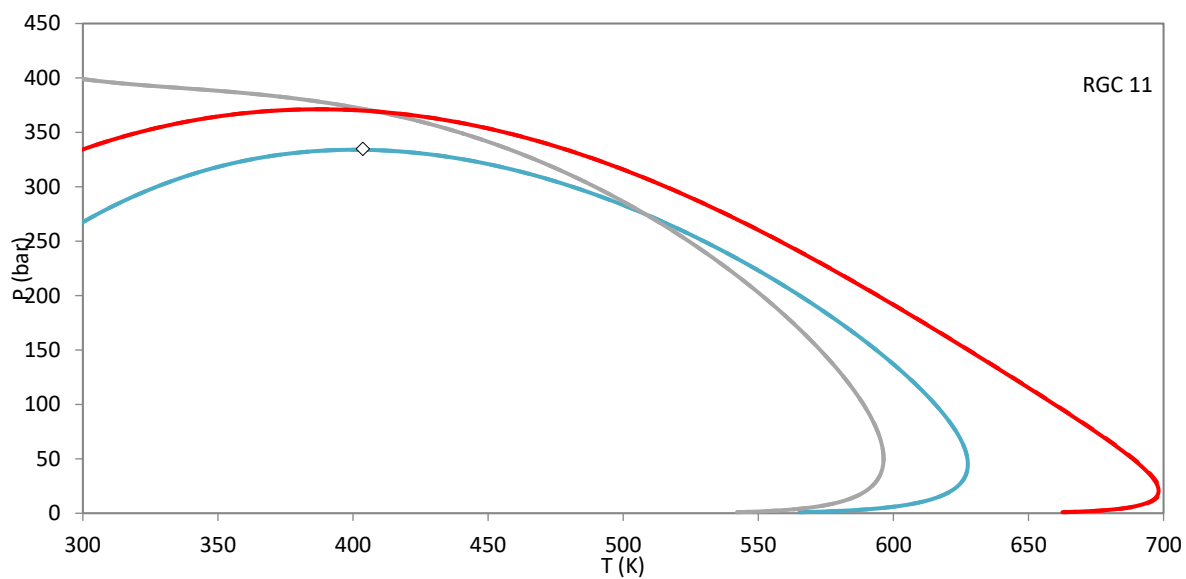
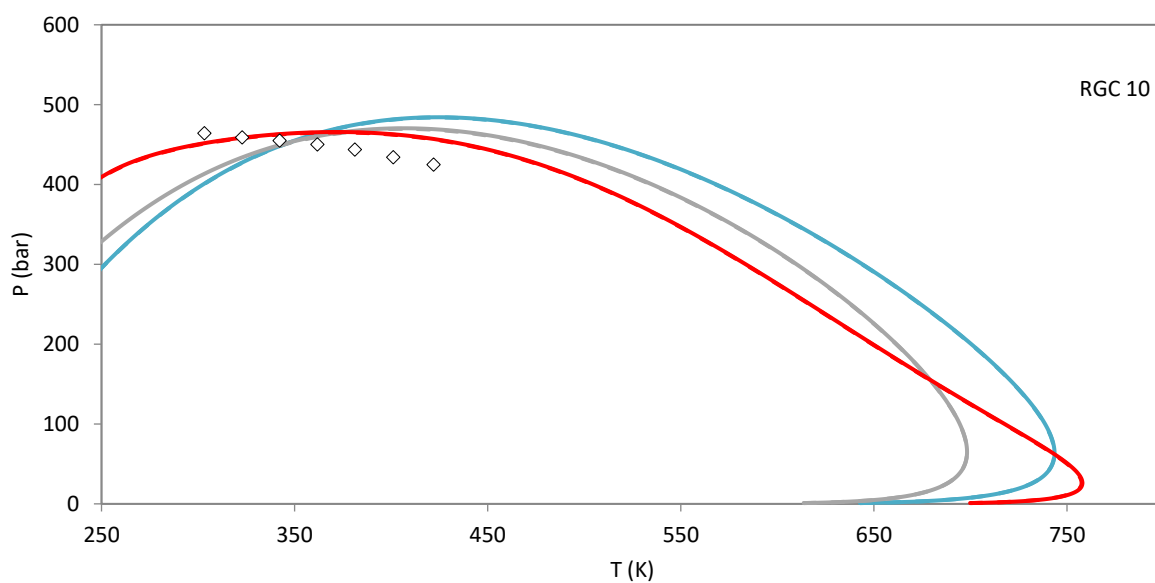
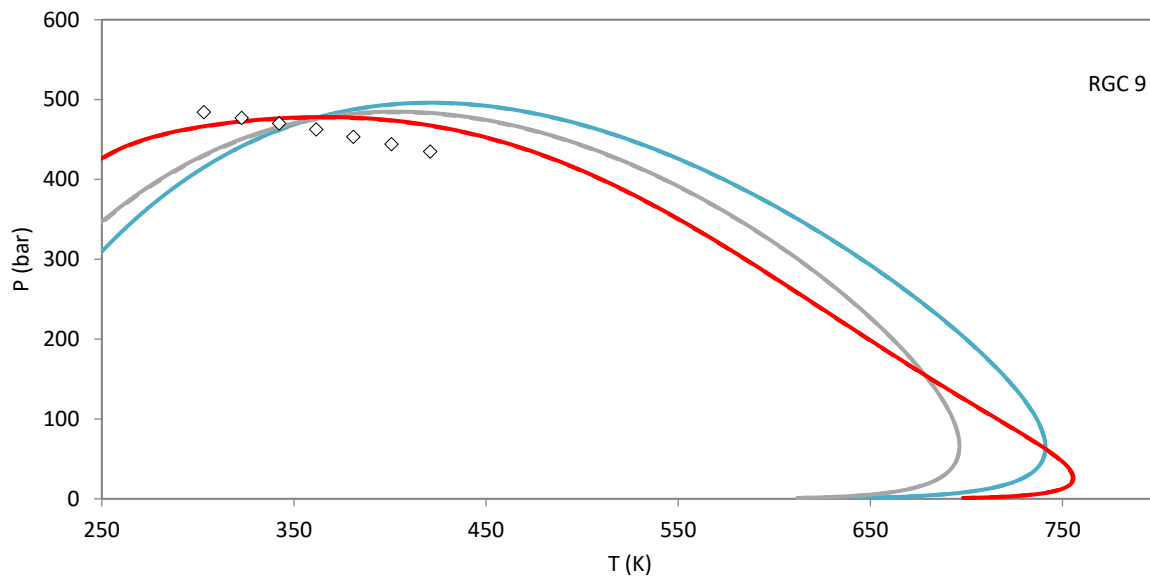
RGC 18	588.8	594,0	0,9	593,9	0,9	-	-	1297,5	120,4	702,7	19,3	703,4	19,5
RGC 19	459.7	548,5	19,3	548,1	19,2	606,3	31,9	604,7	31,5	553,1	20,3	552,4	20,2
RGC 20	233.4	244,1	4,6	244,1	4,6	262,6	12,5	262,6	12,5	267,7	14,7	267,7	14,7
RGC 21	404.7	470,9	16,4	470,9	16,3	535,2	32,2	535,2	32,2	537,6	32,8	537,6	32,8
RGC 22	307.9	275,0	10,7	275,0	10,7	310,9	1,0	310,9	1,0	318,5	3,5	318,6	3,5
RGC 23	263.7	295,8	12,2	295,8	12,1	321,5	21,9	321,5	21,9	389,8	47,8	389,8	47,8
RGC 24	388.0	346,2	10,8	346,2	10,8	346,2	10,8	346,2	10,8	383,9	1,1	384,0	1,0
RGC 25	250.0	253,9	1,6	253,9	1,6	253,9	1,6	253,9	1,6	281,2	12,5	281,2	12,5
RGC 26	301.7	354,8	17,6	354,8	17,6	354,8	17,6	354,8	17,6	580,7	92,5	581,1	92,6
RGC 27	365.4	414,8	13,5	414,8	13,5	414,8	13,5	414,8	13,5	479,4	31,2	479,4	31,2
RGC 28	355.0	370,7	4,4	370,7	4,4	370,7	4,4	370,7	4,4	391,5	10,3	391,5	10,3

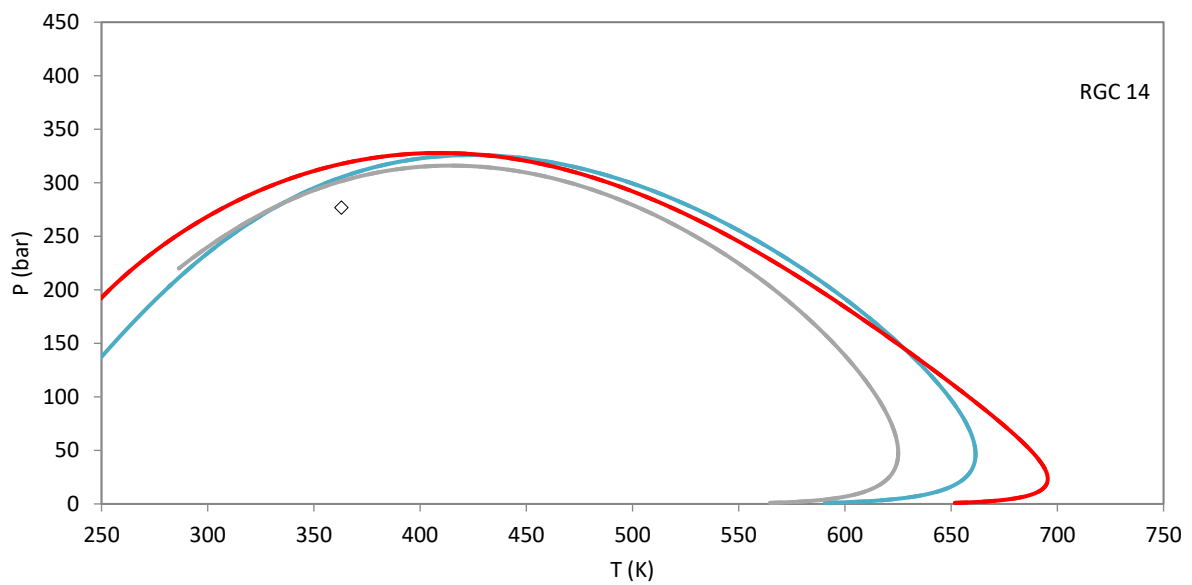
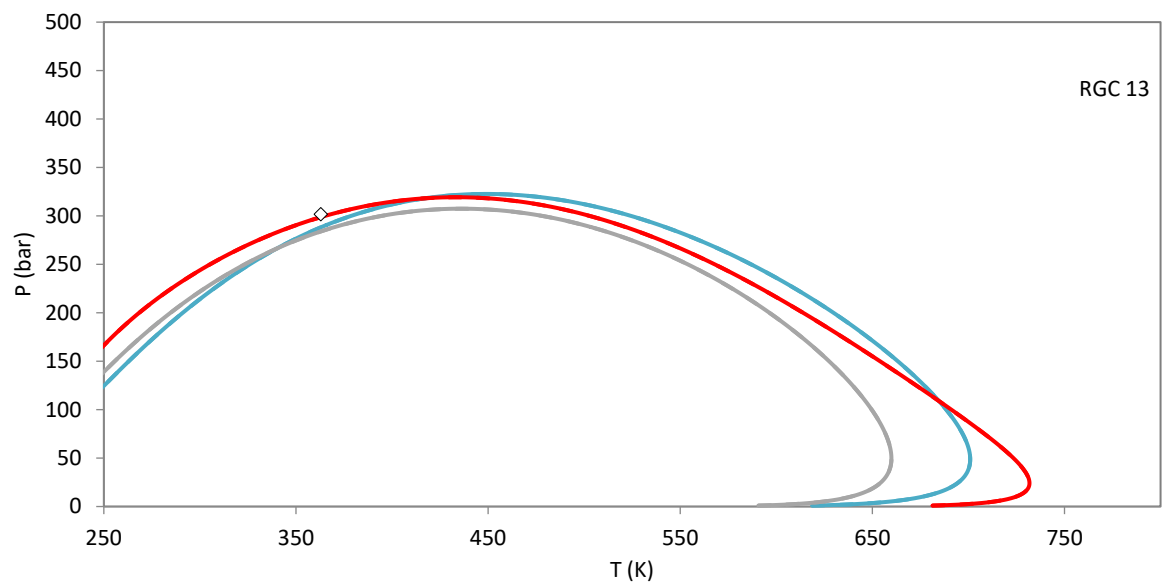
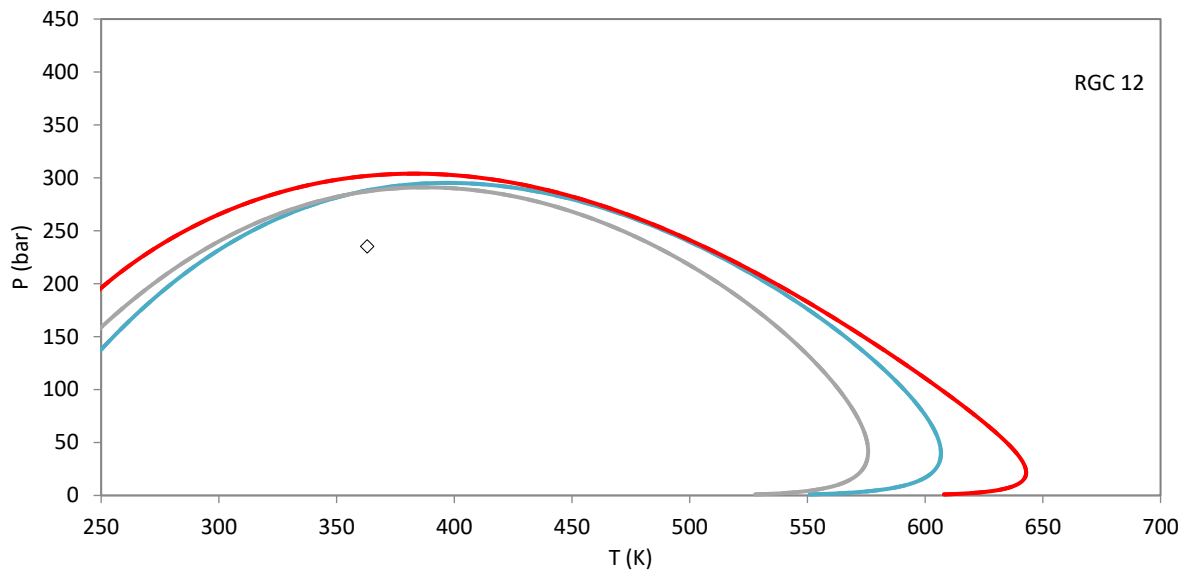
Διαγράμματα φάσεων για τα 80 ψευδοσυστατικά στο σύνολο των ρευστών, το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng Robinson παρουσιάζεται με μπλε χρώμα με γκρι το μοντέλο SRK και με κόκκινο το μοντέλο UMR-PRU.

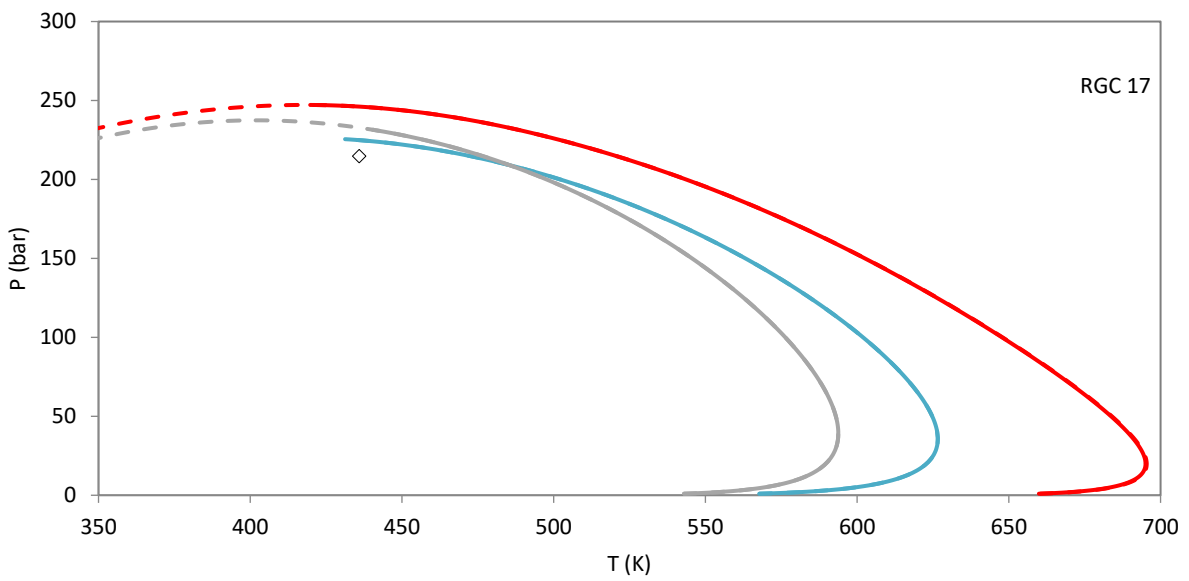
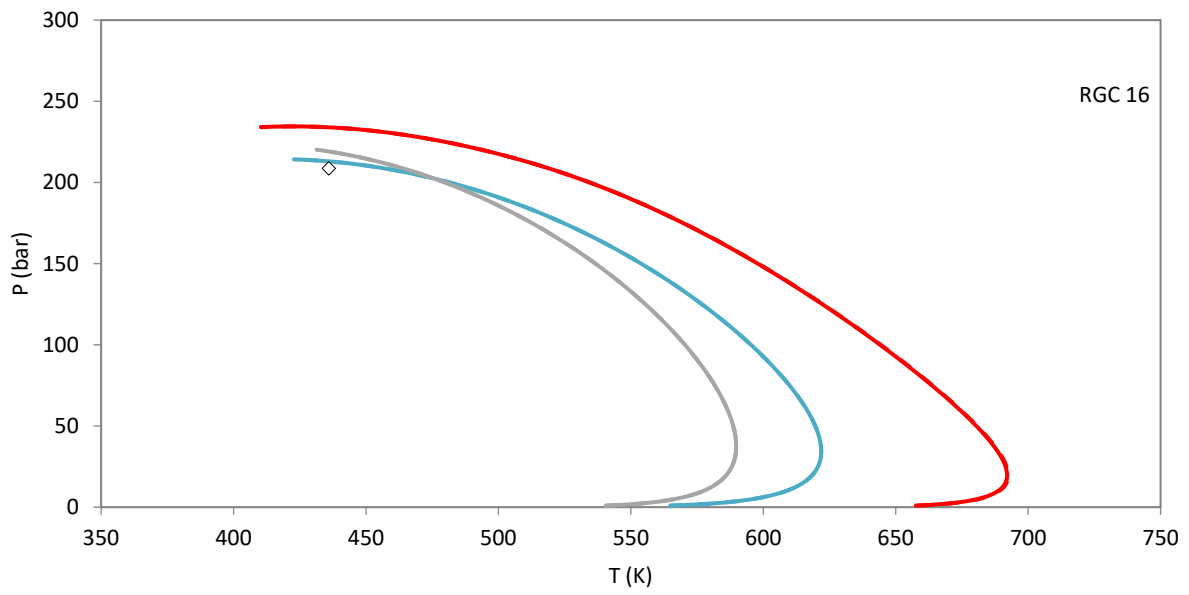
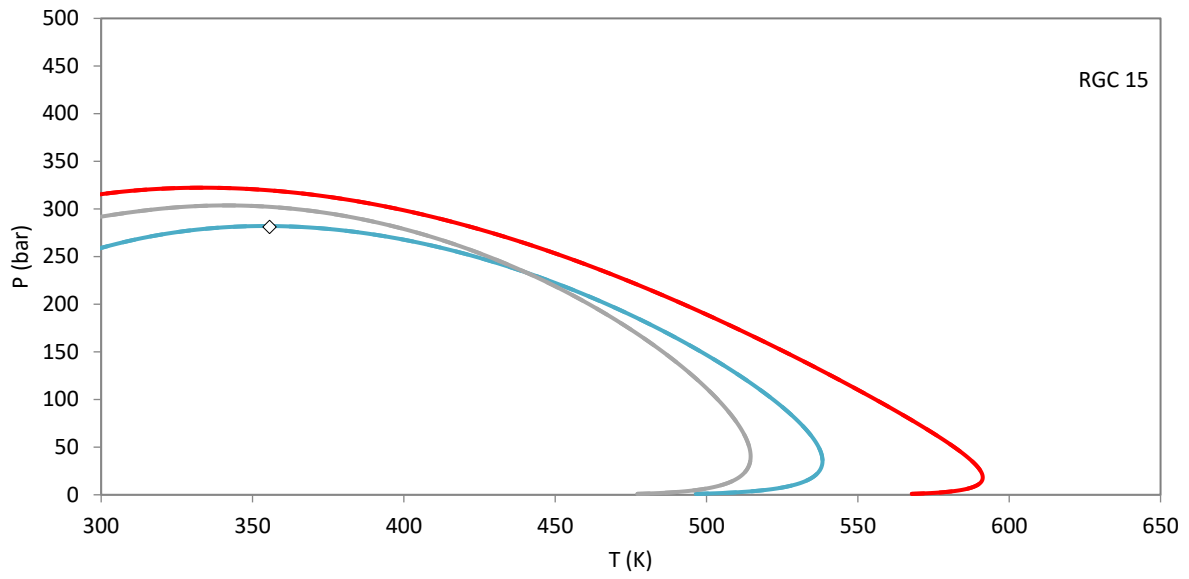


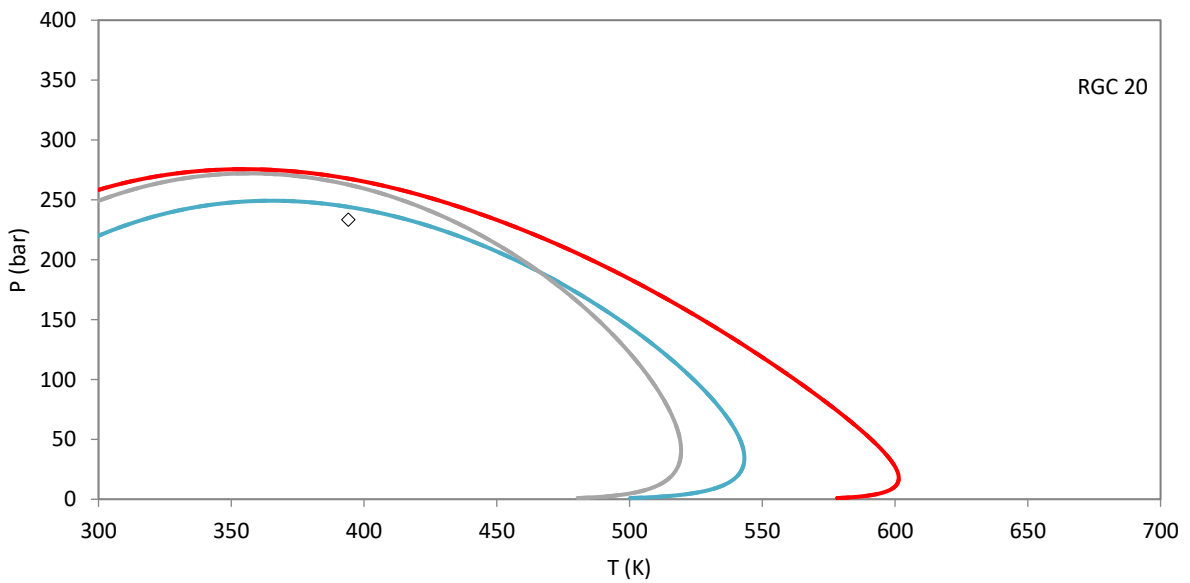
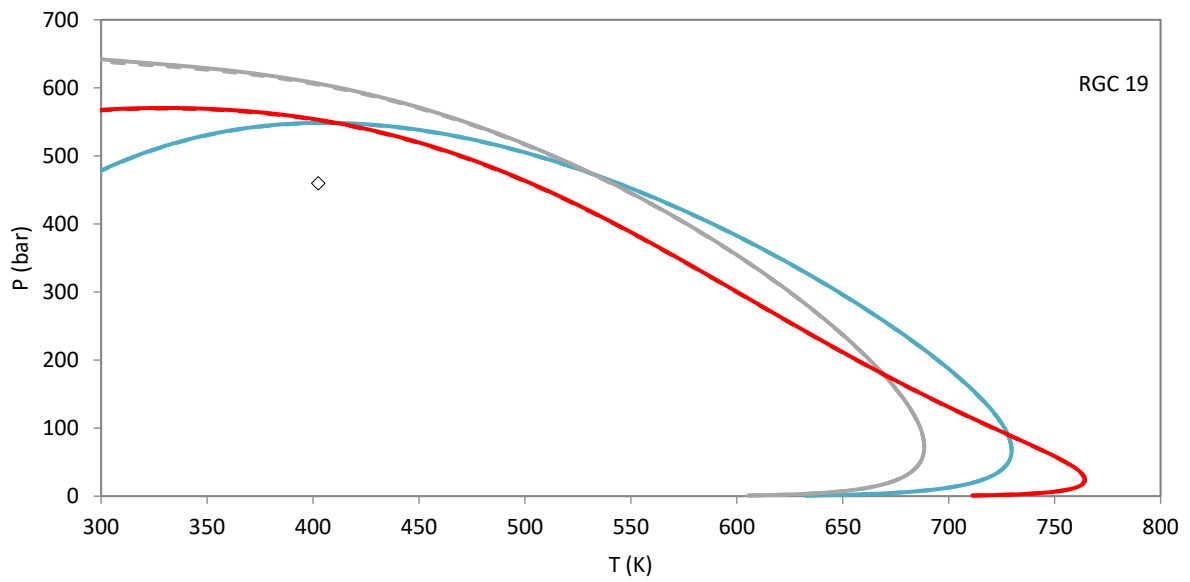
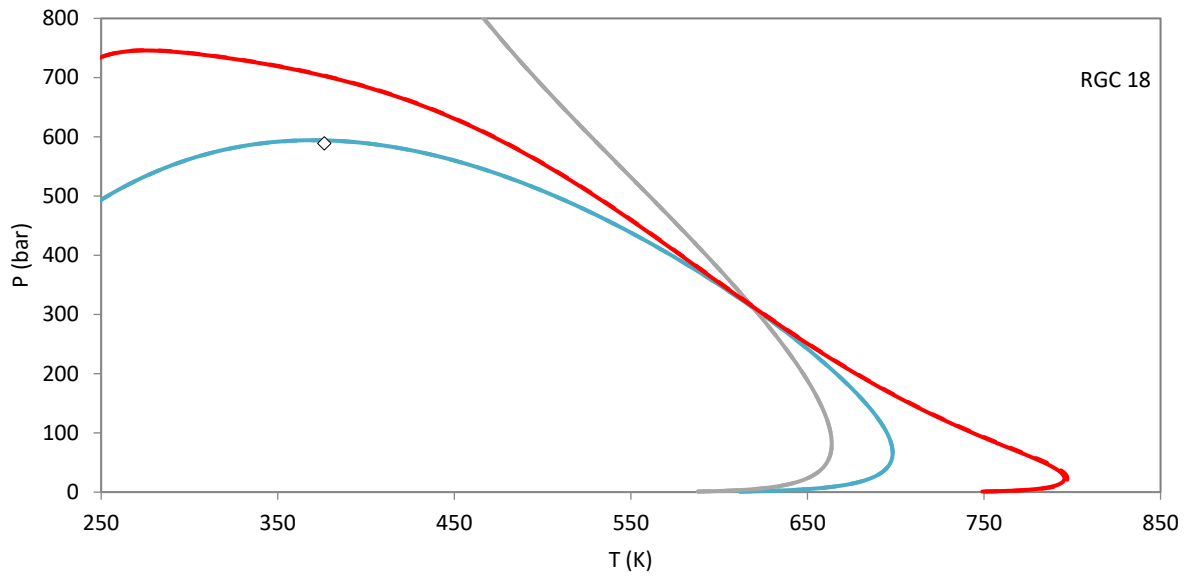


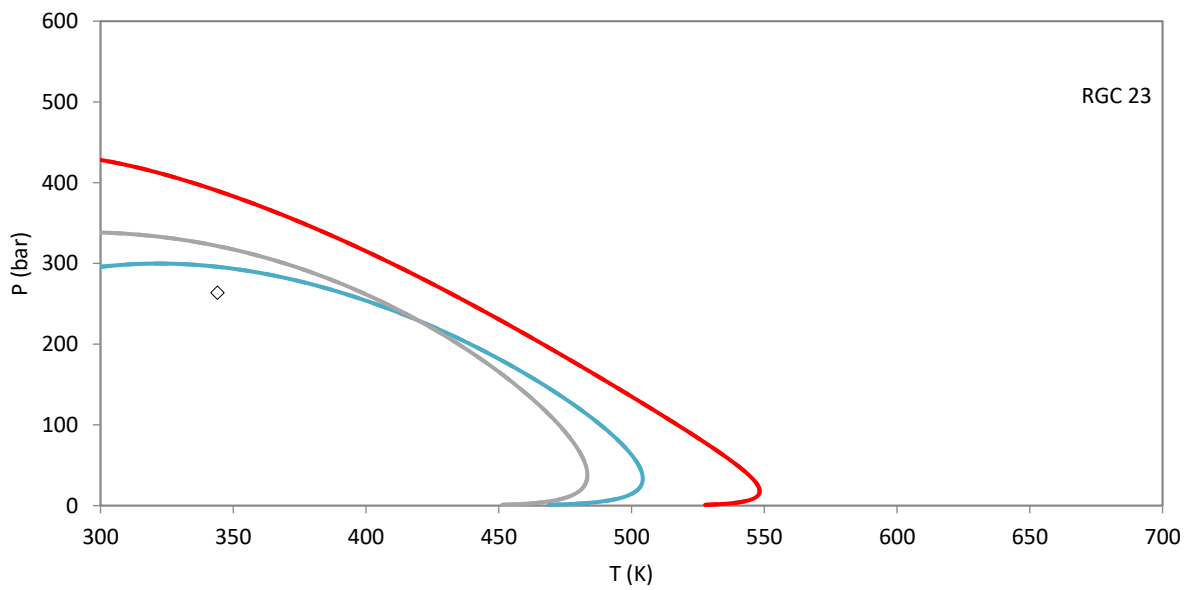
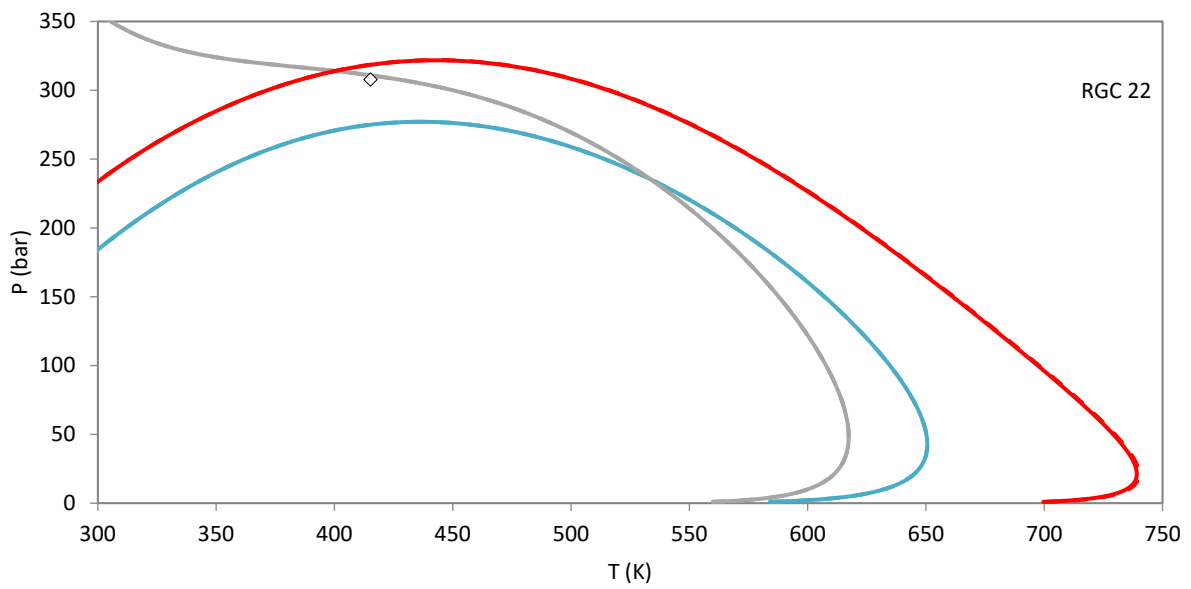
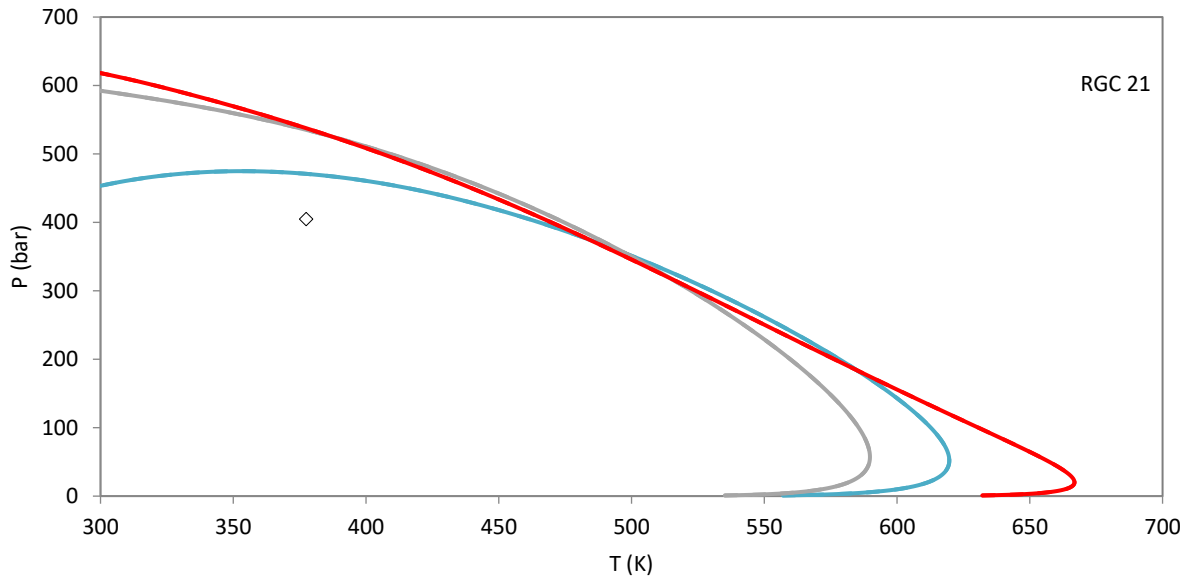


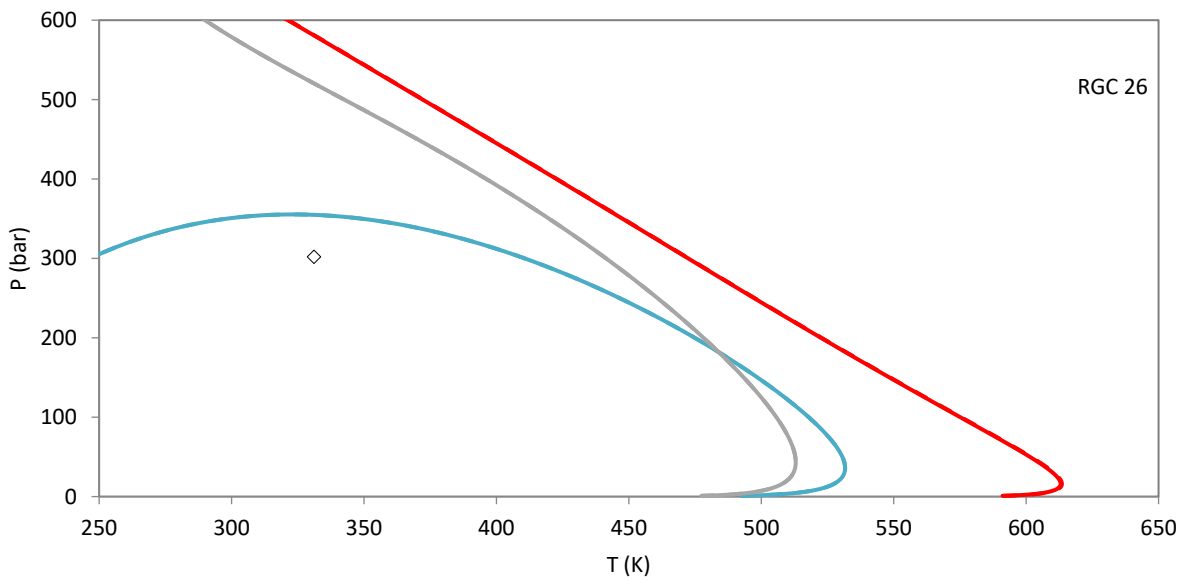
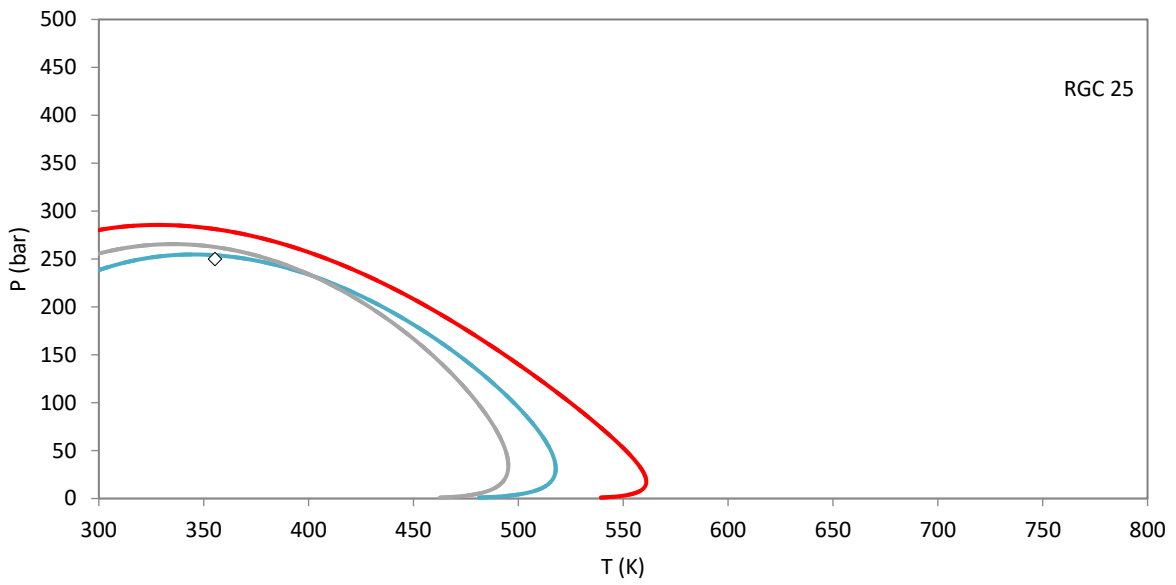
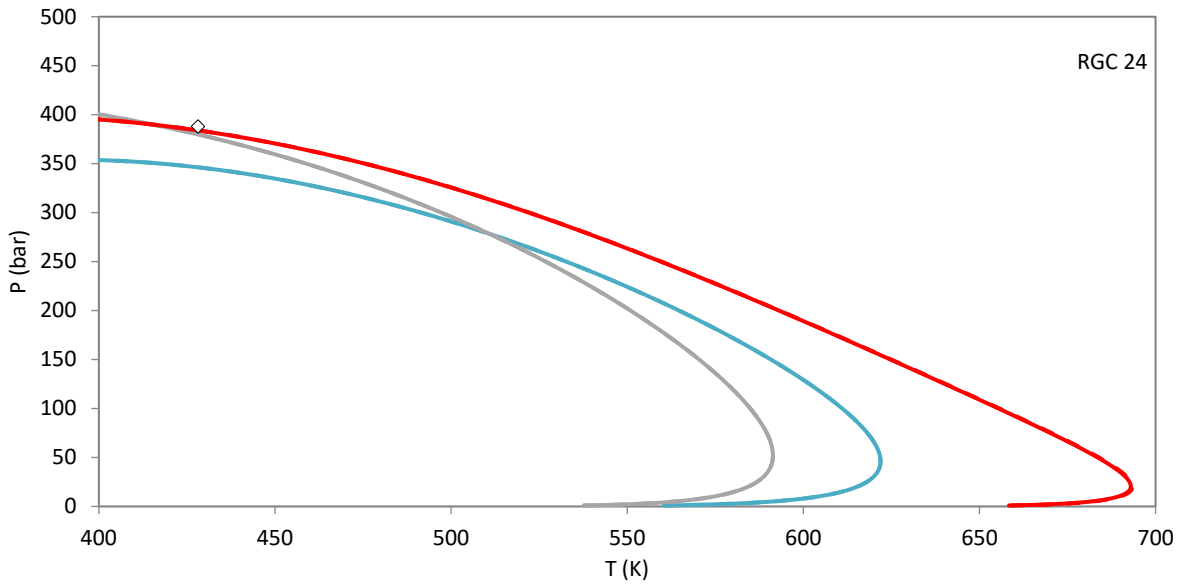


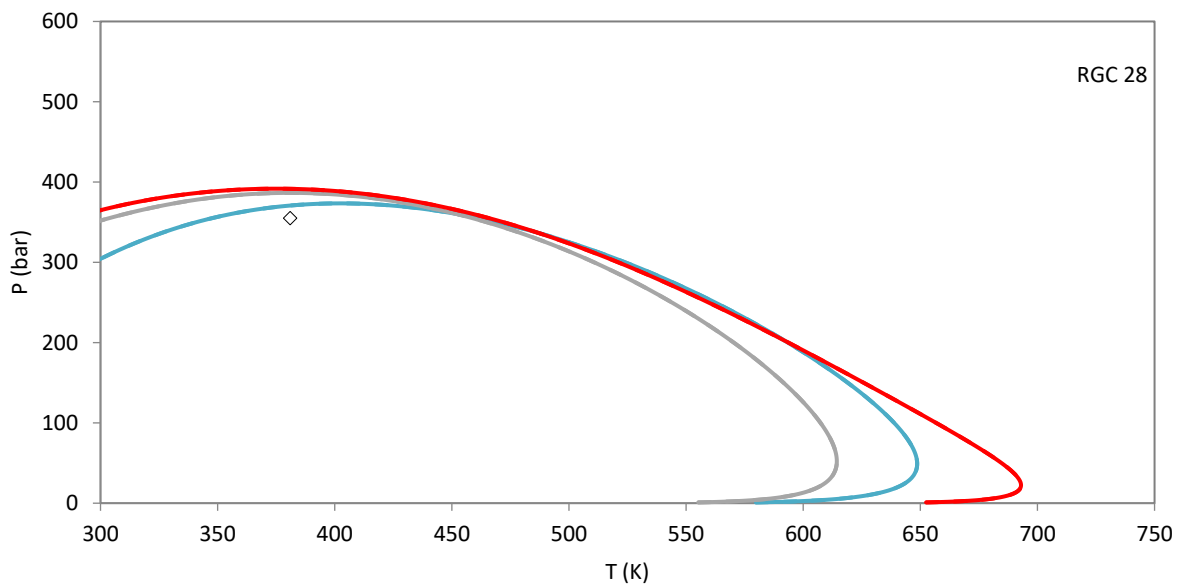
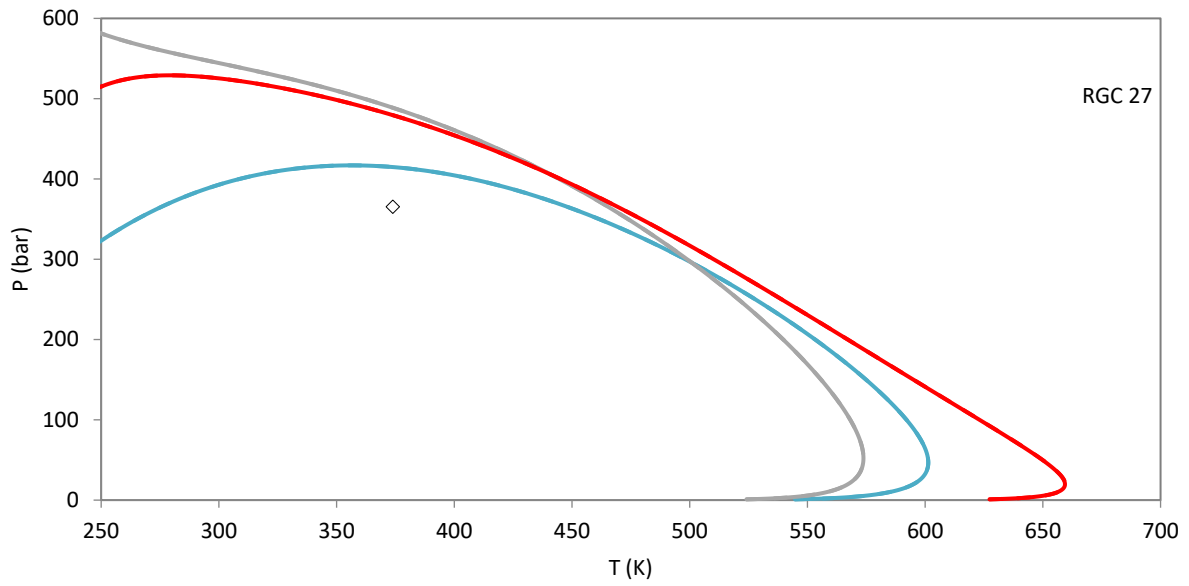




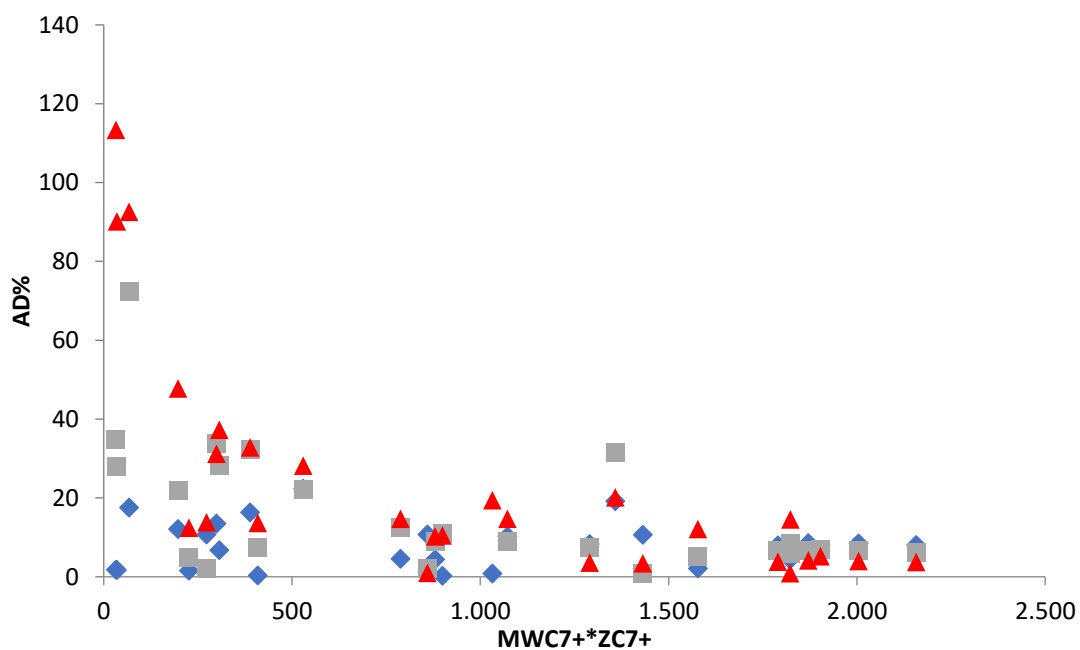
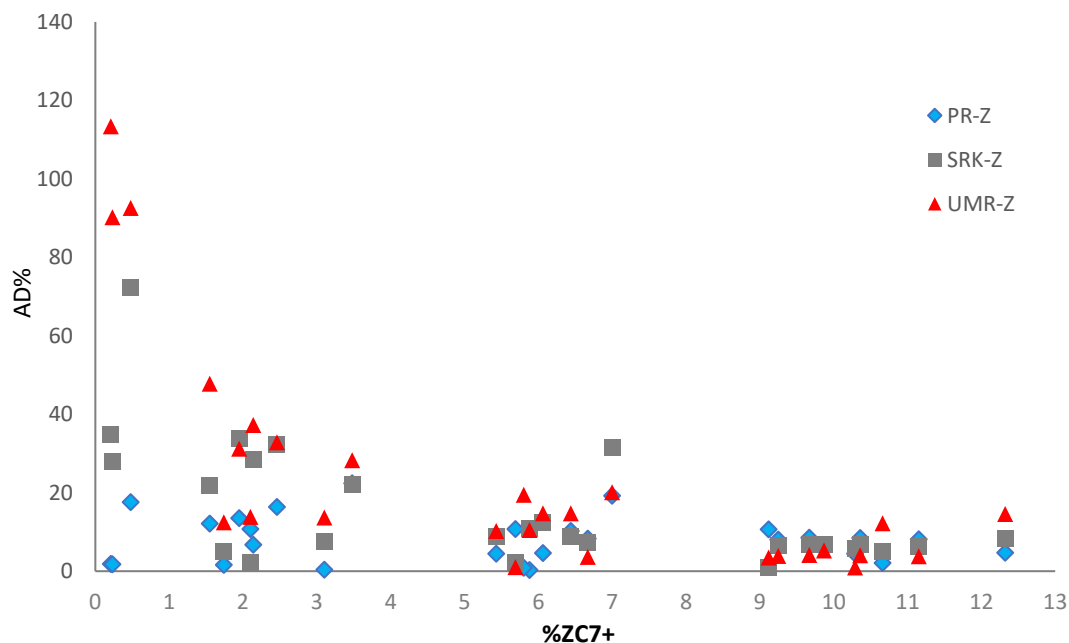








Διάγραμμα Π.16. Διαγράμματα φάσεων για όλα τα αέρια συμπυκνώματα με διακεκομμένη γραμμή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μεθόδου *modified Whitson* και με κανονική της *Pedersen*. Με μπλε το μοντέλο *PR*, γκρι *SRK* και κόκκινο το *UMR-PRU*.



Διάγραμμα Π.Δ17. Μέσο σφάλμα των αέριων συμπυκνωμάτων συναρτήσει της σύστασης του υπολειμματικού μέρους C_7+ και του γινομένου σύστασης μοριακού βάρους, τα μπλε σημεία δείχνουν τα σφάλματα του θερμοδυναμικού μοντέλου PR, τα γκρι του SRK και τα κόκκινα του UMR-PRU.

Π.3.2 Αξιολόγηση διαγραμμάτων φάσεων Generalized Whitson και Whitson

Για την επόμενη σειρά υπολογισμών παρουσιάζονται τα σφάλματα για τα διαγράμματα φάσεων για τον εμπειρικό τρόπο που προτείνει ο Whitson (Whitson.corr) καθώς και για τις γενικευμένες σχέσεις που προκύπτουν από την ελαχιστοποίηση του σφάλματος ρίζα (Whitson-A,η.corrSQRT) για όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα .

ΠίνακαςΠ.8. Πειραματικές πιέσεις προς τις υπολογισμένες για τις διάφορες μεθόδους για το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng-Robinson, το σφάλμα τους καθώς και το μέσο σφάλμα κάθε ρευστού.

PR							
Αέρια Συμπυκνώματα	Modified Whitson			Whitson		Generalized Whitson	
	P _{exp}	P _{calc}	ADP%	P _{calc}	ADP%	P _{calc}	ADP%
RGC 4	430,2	427,9	0,5%	473,1	10,0%	401,3	6,7%
	412,4	415,6	0,8%	461,5	11,9%	387,9	5,9%
	393,0	398,3	1,4%	445,0	13,2%	369,6	6,0%
	359,9	376,5	4,6%	424,0	17,8%	346,6	3,7%
Μέσο Σφάλμα			1,8%		13,2%		5,6%
RGC 6	581,6	501,6	13,8%	533,2	8,3%	483,7	16,8%
	552,6	533,2	3,5%	566,4	2,5%	514,3	6,9%
	522,4	549,4	5,2%	584,2	11,8%	529,6	1,4%
	498,4	552,8	10,9%	589,1	18,2%	532,2	6,8%
Μέσο Σφάλμα			8,3%		10,2%		8,0%
RGC 9	462,5	476,8	3,1%	502,8	8,7%	461,4	0,2%
	453,4	487,3	7,5%	514,7	13,5%	471,1	3,9%
	444,3	493,6	11,1%	522,4	17,6%	476,7	7,3%
	434,8	495,7	14,0%	525,8	20,9%	478,0	9,9%
	484,2	415,1	14,3%	436,5	9,9%	401,7	17,0%
	477,1	441,2	7,5%	464,4	2,7%	427,3	10,4%
	470,2	461,7	1,8%	486,3	3,4%	447,0	4,9%
Μέσο Σφάλμα			8,5%		11,0%		7,7%
RGC 12	235,4	288,1	22,4%	315,0	33,8%	269,9	14,7%
RGC 16	208,6	213,0	2,1%	221,3	6,1%	206,1	1,2%
RGC 18	588,8	593,9	0,9%	651,2	10,6%	565,3	4,0%
RGC 25	250	253,9	1,6%	281,4	12,6%	226,7	9,3%

ΠίνακαςΠ.9. Πειραματικές πιέσεις προς τις υπολογισμένες για τις διάφορες μεθόδους για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK, το σφάλμα τους καθώς και το μέσο σφάλμα κάθε ρευστού.

SRK							
Gas Condensates	Modified Whitson			Whitson		Generalized Whitson	
	P _{exp}	P _{calc}	ADP%	P _{calc}	ADP%	P _{calc}	ADP%
RGC 4	430,2	600,8	39,7%	745,1	73,2%	577,9	34,3%
	412,4	560,3	35,9%	690,7	67,4%	533,6	29,3%
	393,0	518,8	32,0%	638,3	62,4%	488,9	24,4%
	359,9	475,4	32,1%	586,3	62,9%	442,7	23,1%

<i>Μέσο Σφάλμα</i>			34,9%		66,5%		27,8%
<i>RGC 6</i>	581,6	553,9	4,8%	637,5	9,6%	539,1	7,3%
	552,6	566,9	2,6%	643,4	16,4%	549,2	0,6%
	522,4	569,3	9,0%	640,8	22,6%	549,8	5,2%
	498,4	563,8	13,1%	632,4	26,8%	543,3	8,9%
<i>Μέσο Σφάλμα</i>			7,4%		18,9%		5,5%
<i>RGC 9</i>	462,5	475,3	2,8%	525,7	13,7%	461,1	0,29%
	453,4	481,6	6,2%	531,0	17,1%	466,7	2,9%
	444,3	484,0	8,9%	532,9	19,9%	468,3	5,4%
	434,8	482,5	11,0%	531,1	22,1%	466,0	7,1%
	484,2	429,3	11,3%	488,1	0,8%	-	-
	477,1	449,7	5,7%	504,4	5,7%	436,9	8,4%
	470,2	464,8	1,1%	516,9	9,9%	451,4	4,0%
<i>Μέσο Σφάλμα</i>			6,7%		12,6%		4,7%
<i>RGC 12</i>	235,4	287,2	22,0%	333,7	41,8%	270,4	14,8%
<i>RGC 16</i>	208,6	219,1	5,1%	225,8	8,3%	-	-
<i>RGC 18</i>	588,8	1297,5	120,4%		-	-	-
<i>RGC 25</i>	250,0	262,5	5,0%	311,5	24,6%	237,8	4,9%

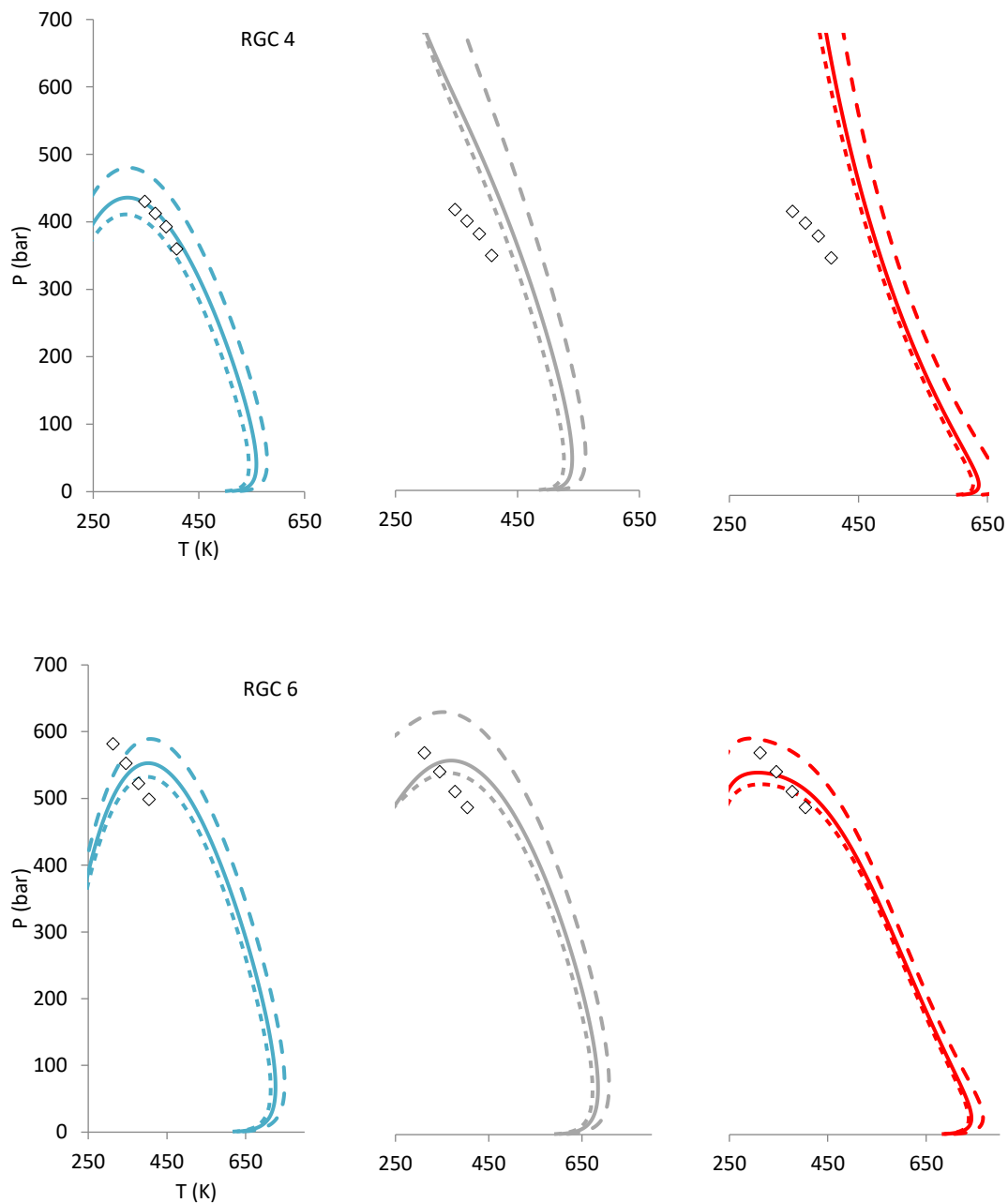
ΠίνακαςΠ.10. Πειραματικές πιέσεις προς τις υπολογισμένες για τις διάφορες μεθόδους για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU, το σφάλμα τους καθώς και το μέσο σφάλμα κάθε ρευστού.

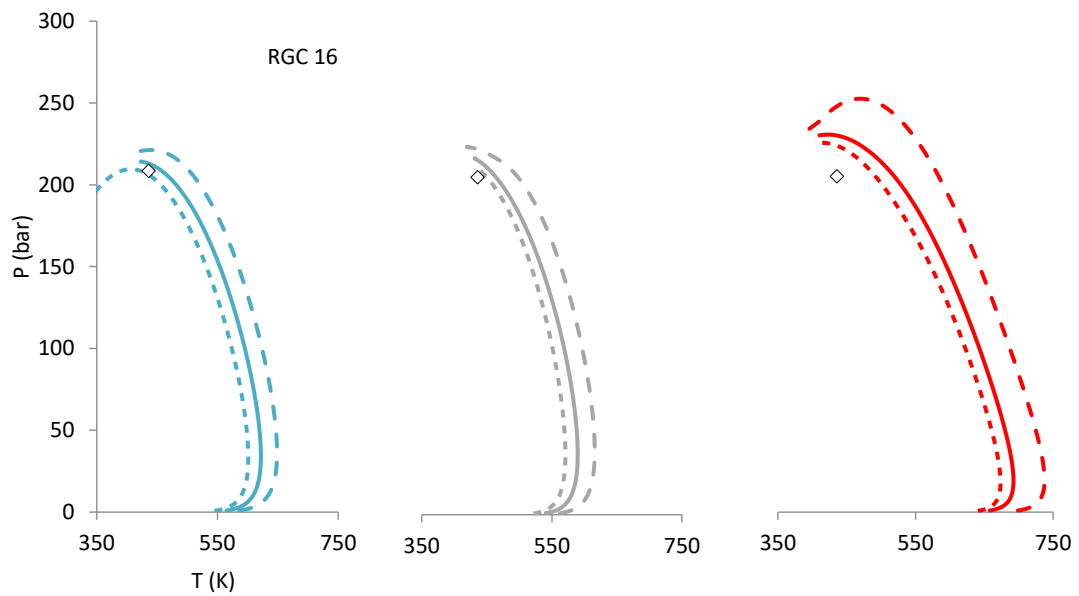
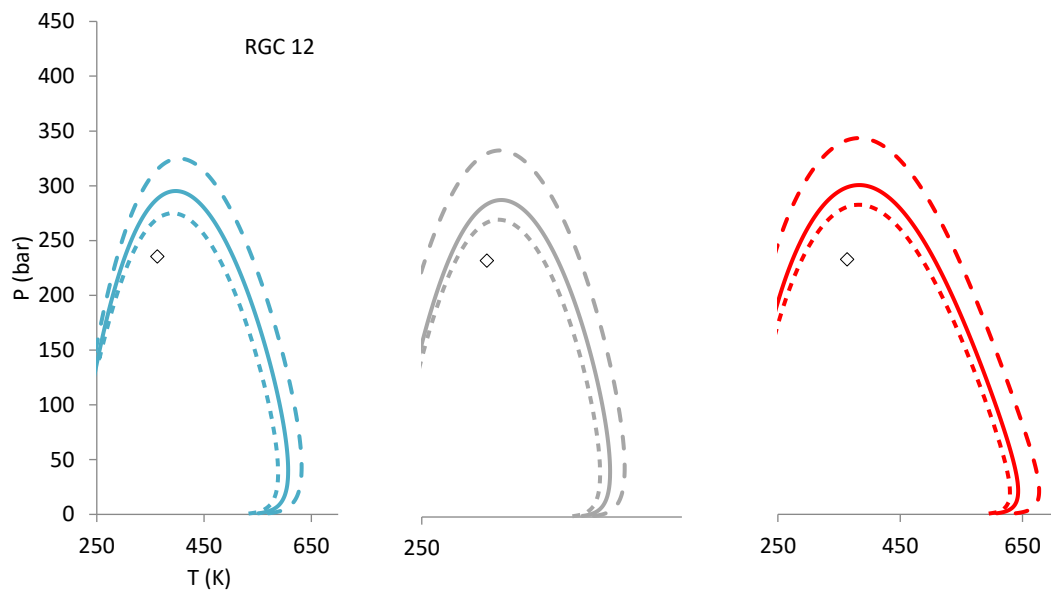
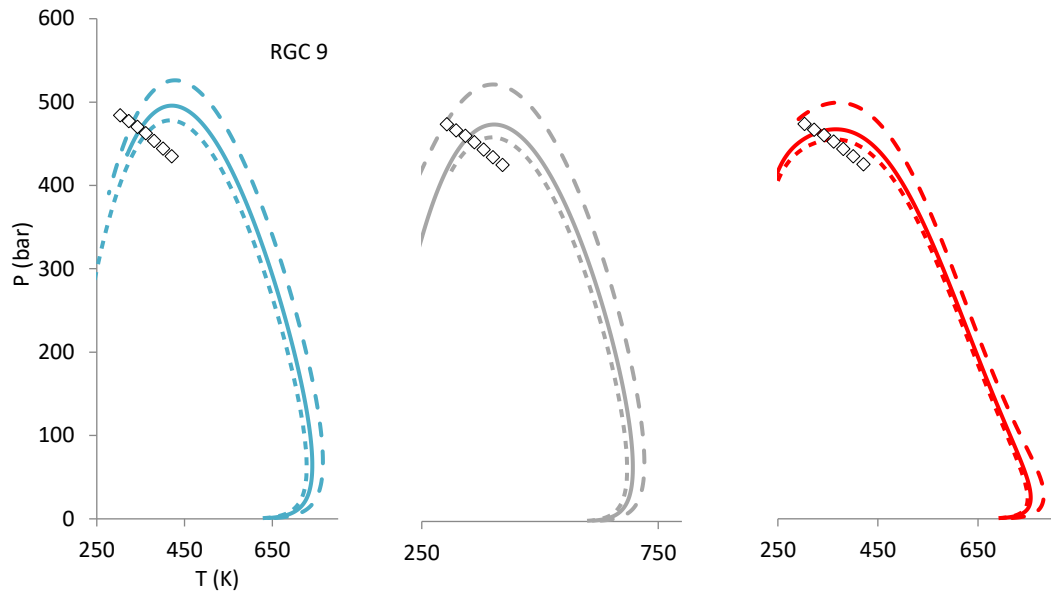
UMR-PRU

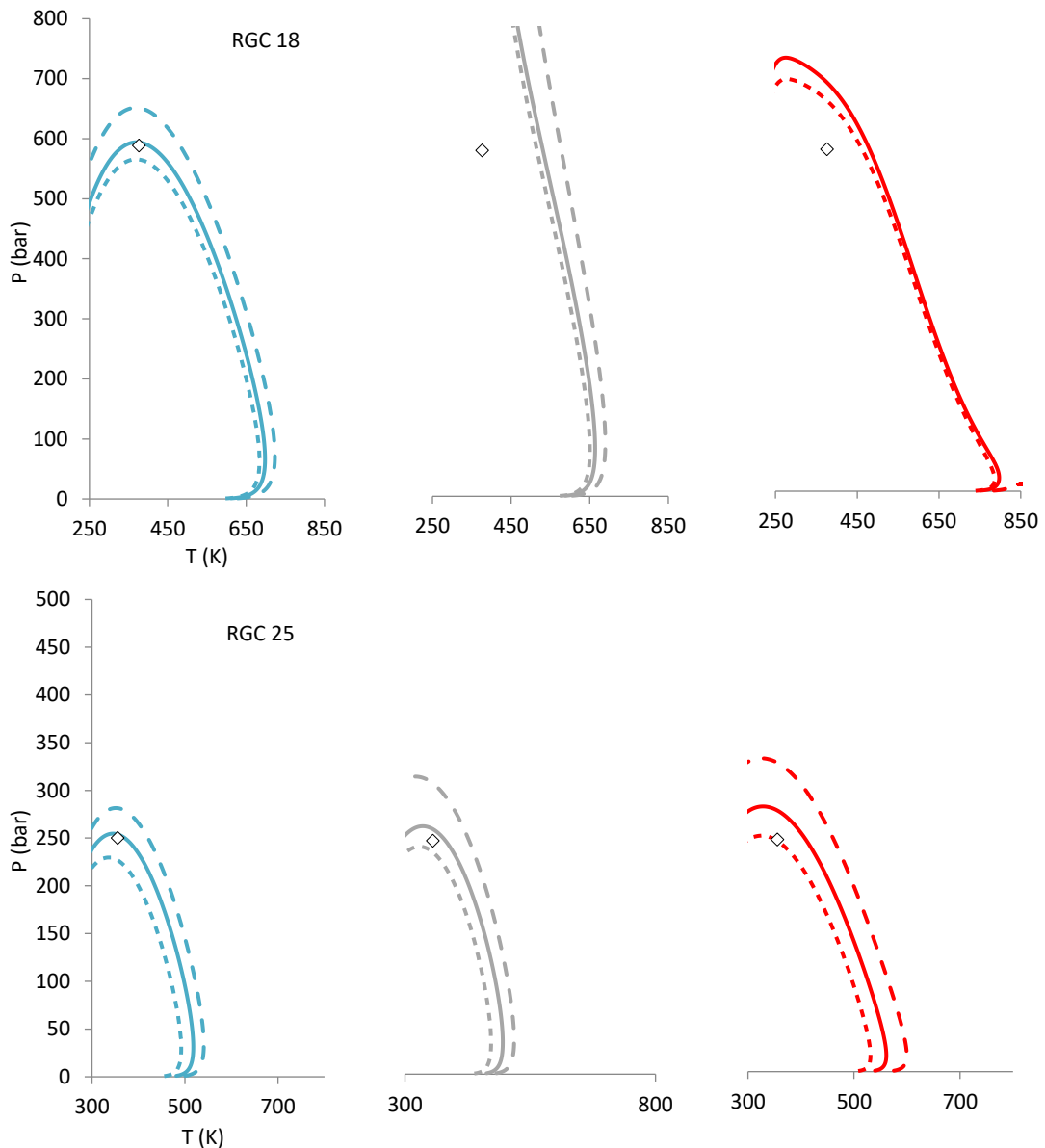
<i>Gas Condensates</i>	Modified Whitson			Whitson		Generalized Whitson	
	Pexp	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%	Pcalc	ADP%
<i>RGC 4</i>	430,2	1088,1	152,9%	-	-	-	-
	412,4	912,0	121,1%	-	-	829,3	101,1%
	393,1	772,1	96,5%	-	-	712,0	81,2%
	359,9	659,1	83,1%	-	-	613,4	70,4%
<i>Μέσο Σφάλμα</i>			113,4%		-		84,2%
<i>RGC 6</i>	581,6	551,2	5,2%	601,9	3,5%	533,6	8,2%
	552,6	547,4	0,9%	595,0	7,7%	530,9	3,9%
	522,4	537,9	3,0%	583,0	11,6%	522,2	0,0%
	498,4	525,1	5,4%	568,7	14,1%	510,1	2,3%
<i>Μέσο Σφάλμα</i>			3,6%		9,2%		3,6%
<i>RGC 9</i>	462,5	477,5	3,2%	510,0	10,3%	465,2	0,6%
	453,4	476,8	5,2%	510,0	12,5%	464,2	2,4%
	444,3	473,4	6,6%	507,1	14,1%	460,7	3,7%
	434,8	467,0	7,4%	501,0	15,2%	454,1	4,4%
	484,2	466,0	3,8%	495,8	2,4%	454,6	6,1%
	477,1	472,1	1,0%	503,0	5,4%	460,4	3,5%
	470,2	475,9	1,2%	507,7	8,0%	463,9	1,3%

Μέσο Σφάλμα			4,1%		9,7%		3,1%
RGC 12	235,4	301,9	28,2%	345,3	46,7%	283,8	20,6%
RGC 16		234,0	12,2%	252,2	20,9%	227,6	9,1%
RGC 18		703,4	19,5%	-	-	672,1	14,1%
RGC 25		281,2	12,5%	332,5	33,0%	248,3	0,7%

Για τα αντίστοιχα διαγράμματα τους με μπλε απεικονίζεται το θερμοδυναμικό μοντέλο PR με γκρι το μοντέλο SRK και με κόκκινο το μοντέλο UMR-PRU. Με συνεχή γραμμή φαίνεται η μέθοδος Modified Whitson με διακεκομμένη η Whitson και με τελείες η μέθοδος Generalized Whitson.





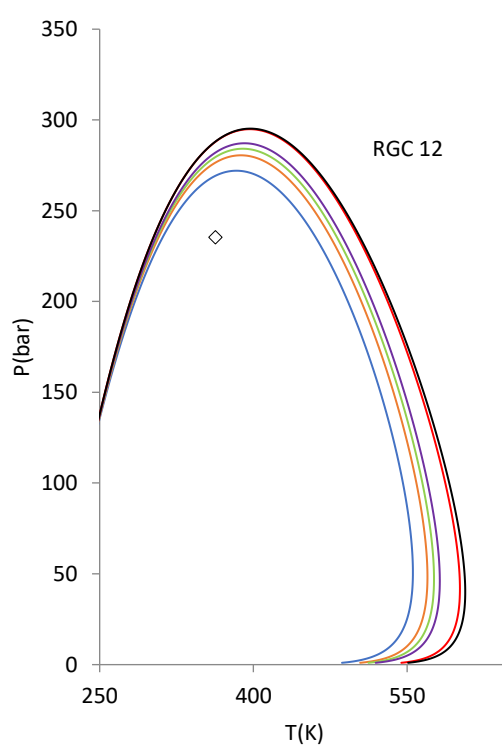
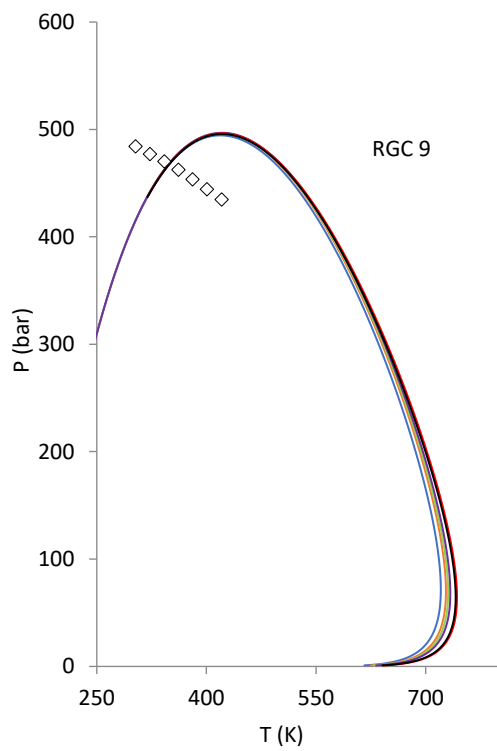
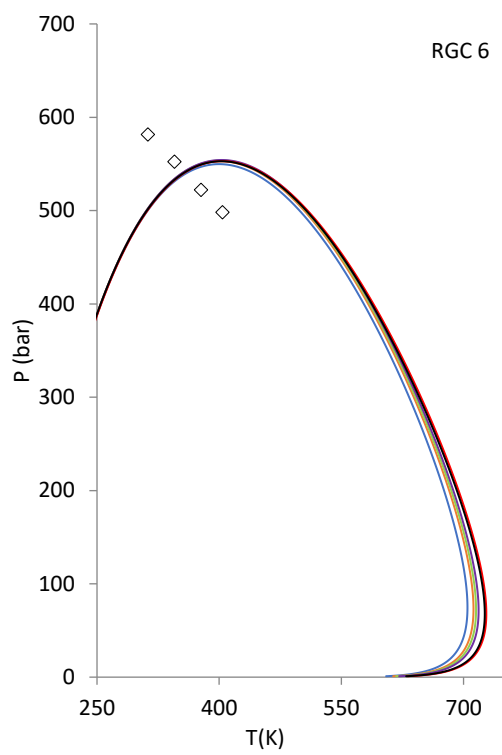
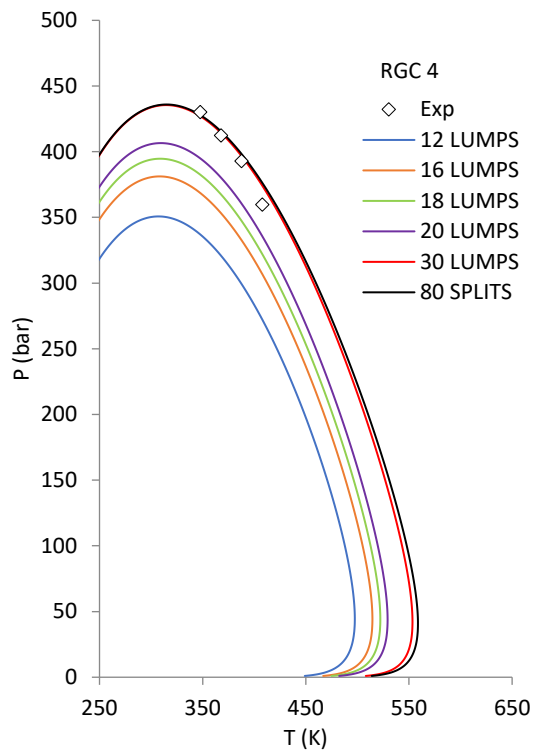


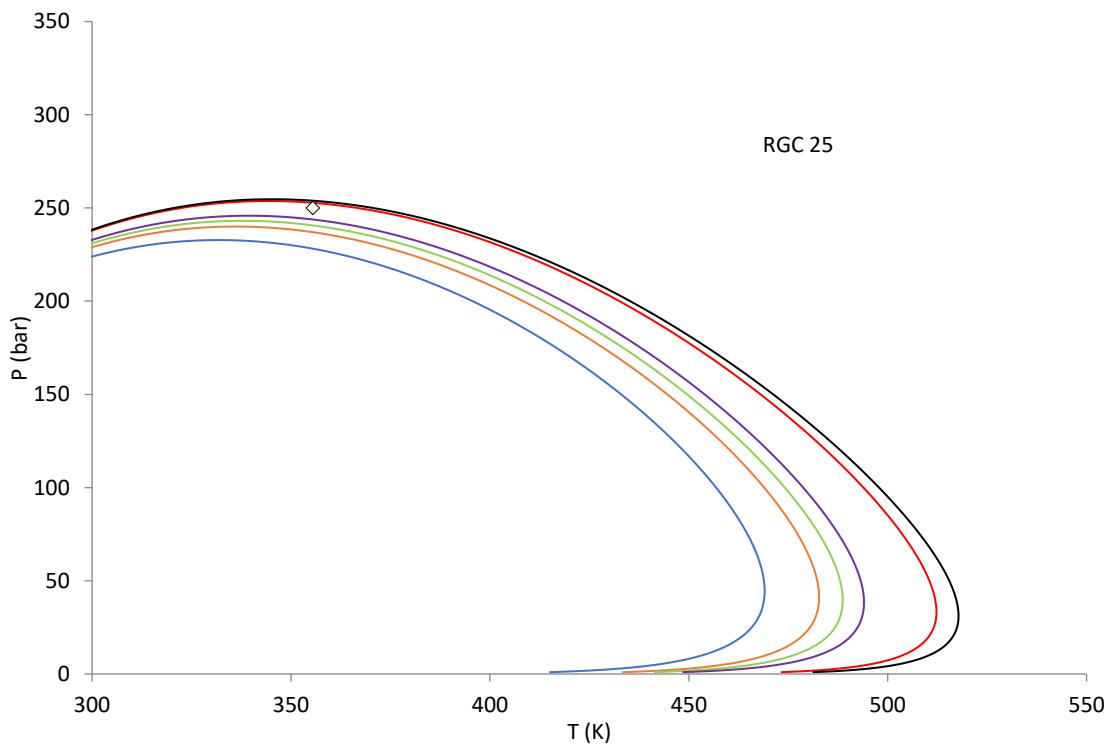
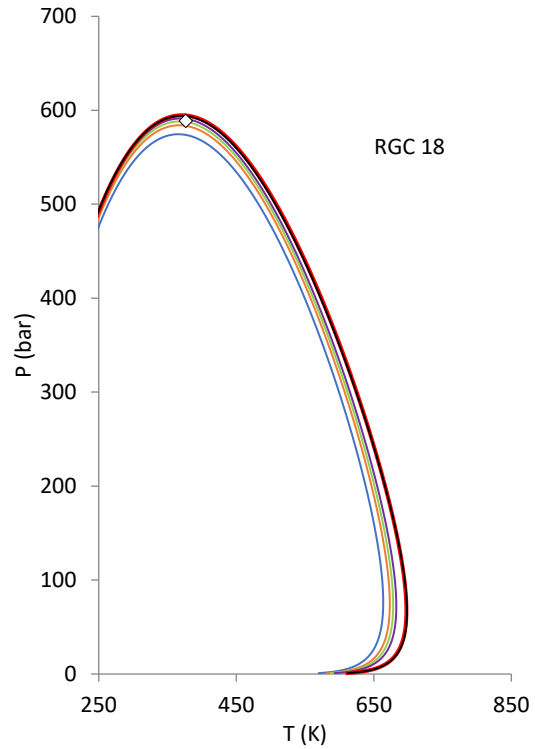
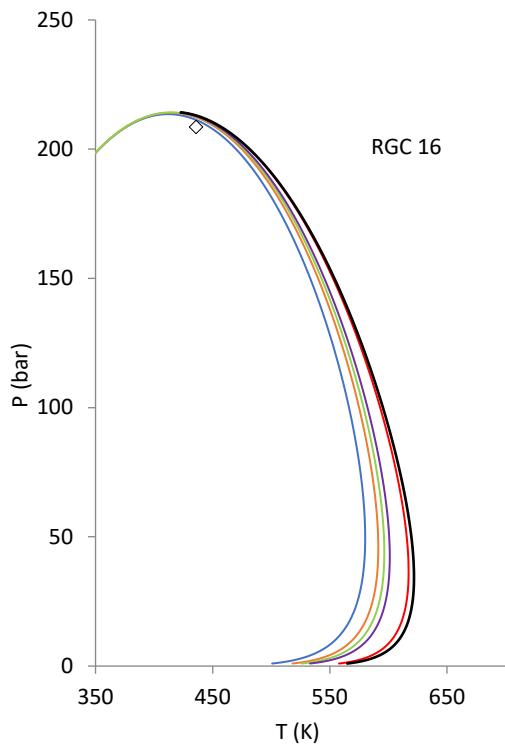
Διάγραμμα Π.Δ18. Αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων των αερίων συμπυκνωμάτων 4,6,9,12,16,18,25 με συνεχή γραμμή εμφανίζεται η μέθοδος Modified Whitson με διακεκομμένη η μέθοδος Whitson καθώς και με τελείες η μέθοδος Generalized Whitson. Με μπλε απεικονίζεται το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng-Robinson, γκρι SRK και με κόκκινο UMR-PRU.

Π.4.1 Αξιολόγηση μεθόδων ομαδοποίησης

Παρατίθενται τα αποτελέσματα των τελικών υπολογισμών για αριθμούς lumps 12,16,18,20 και 30. Με μπλέ απεικονίζονται τα 12 lumps, πορτοκαλί για τα 16, πράσινο τα 18, κόκκινο τα 20, μαύρο τα 30 και γκρι τα αποτελέσματα για τα 80 splits.

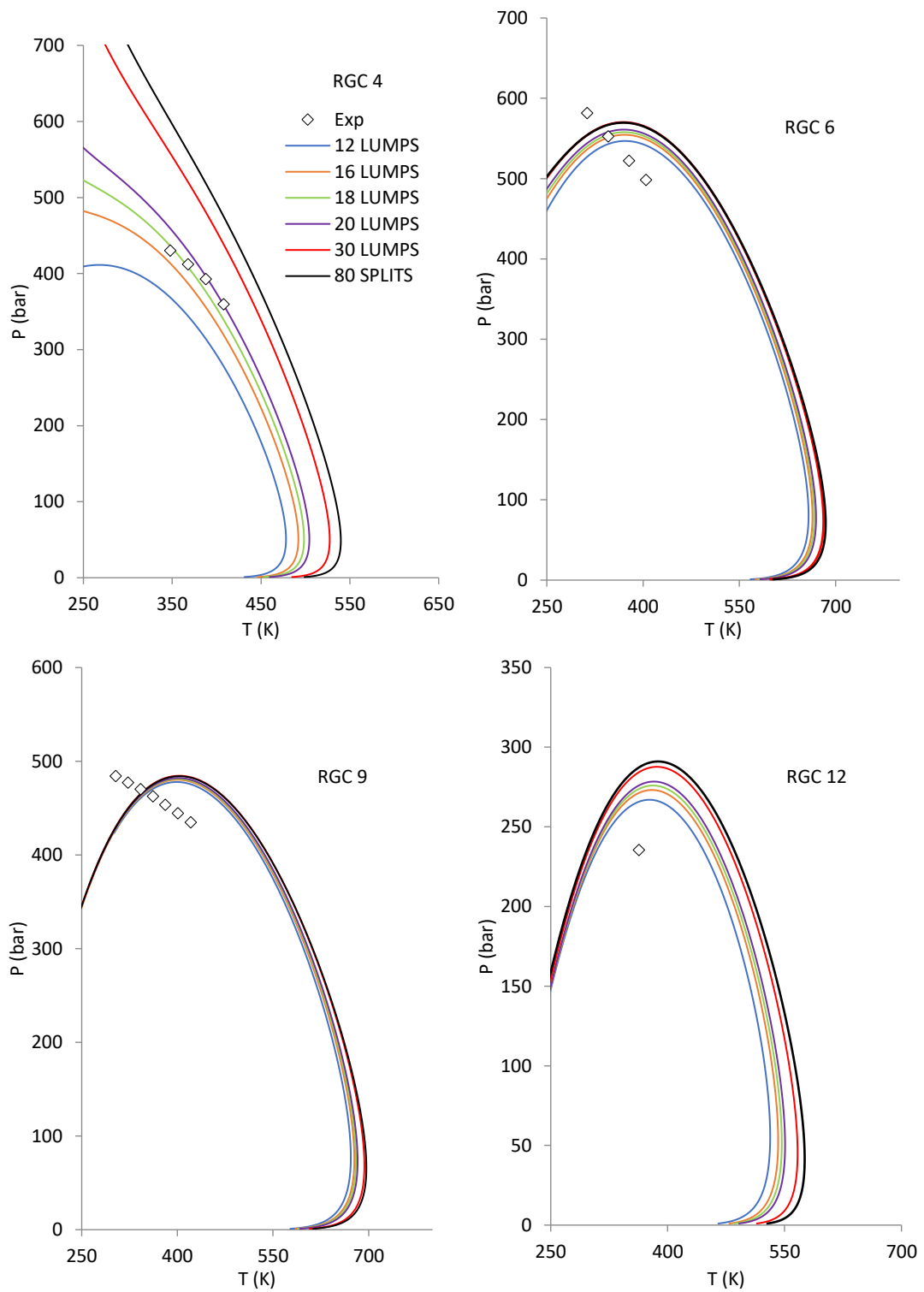
Αρχικά για το θερμοδυναμικό μοντέλο Peng-Robinson:

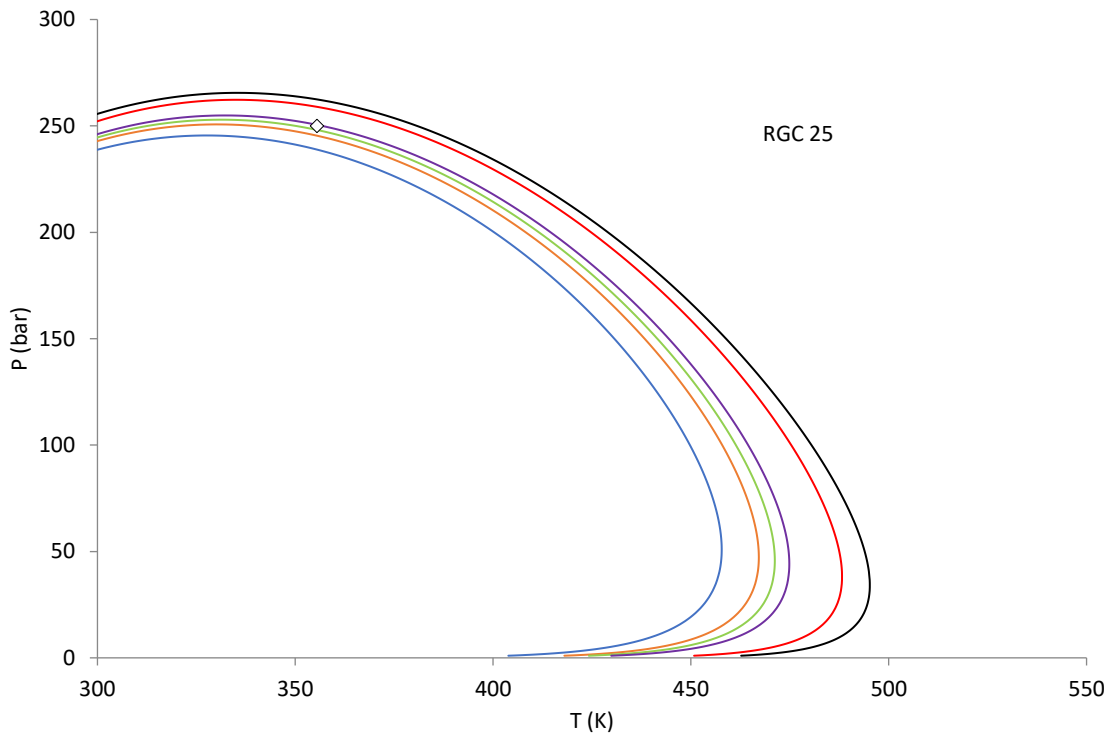
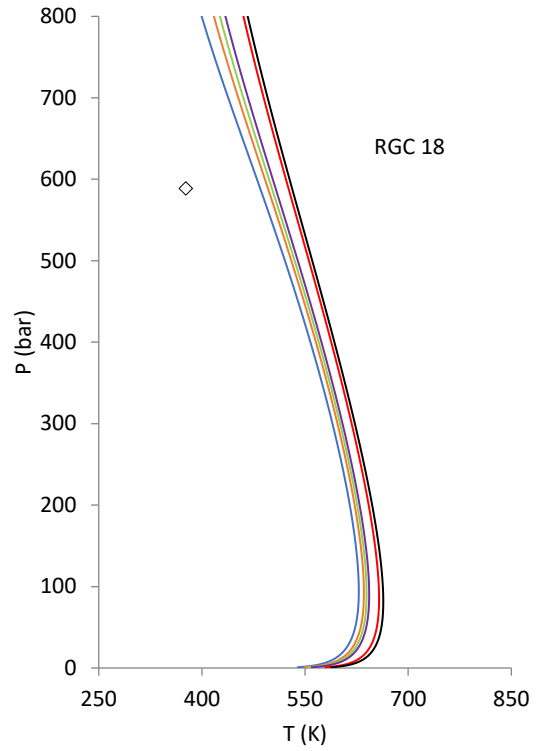
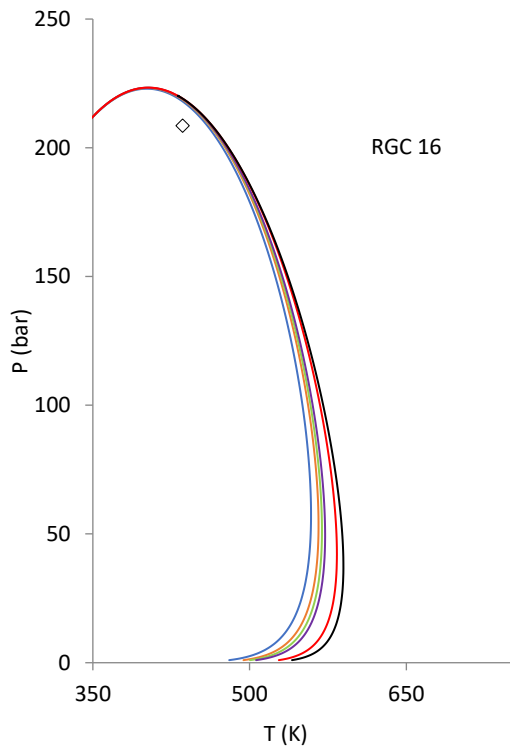




Διάγραμμα Π.Δ19. Διαγράμματα φάσεων αερίων συμπυκνωμάτων για 12,16,18,20,30 lumps και 80 splits με το θερμοδυναμικό μοντέλο PR. Με μπλέ απεικονίζονται τα 12 lumps, , πορτοκαλί για τα 16, πράσινο τα 18, μωβ τα 20, κόκκινο τα 30 και μαύρο τα αποτελέσματα για τα 80 splits.

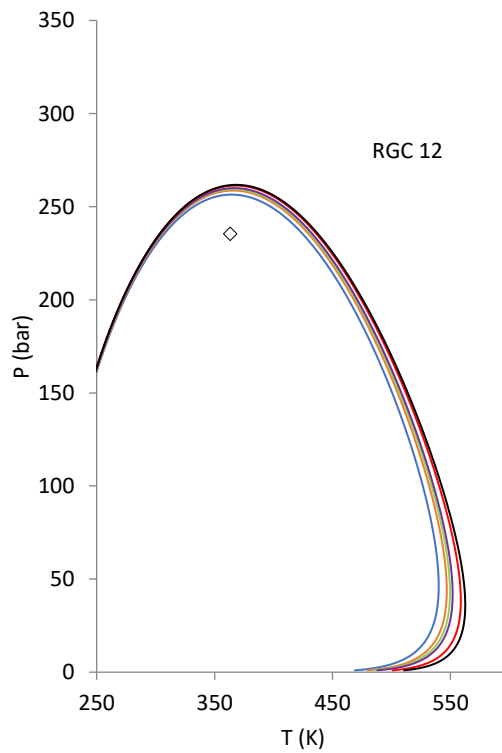
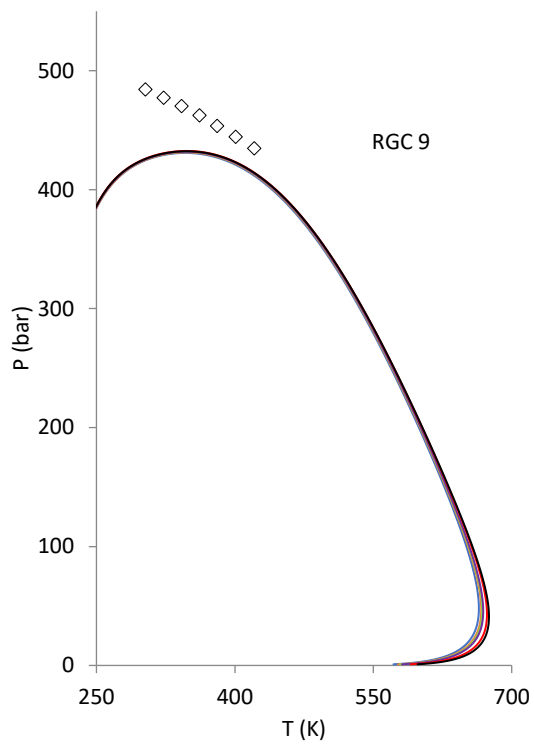
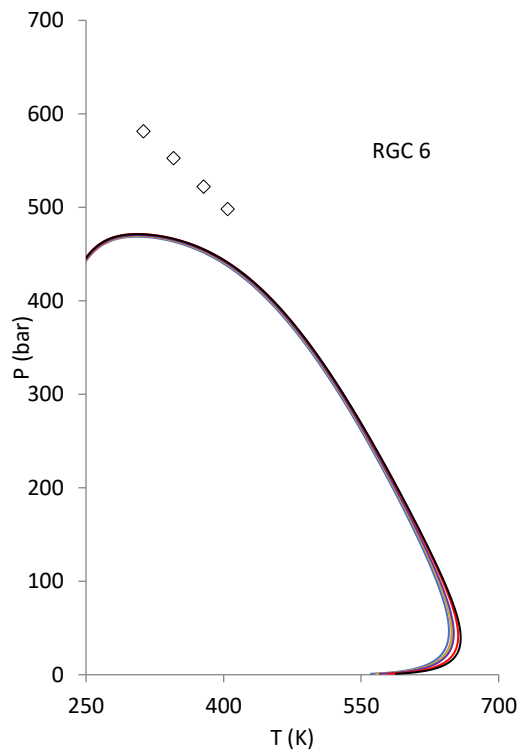
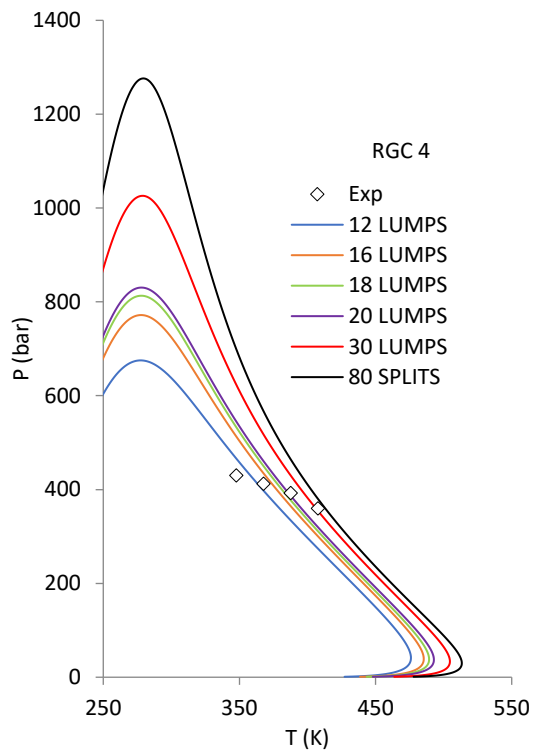
Για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK:

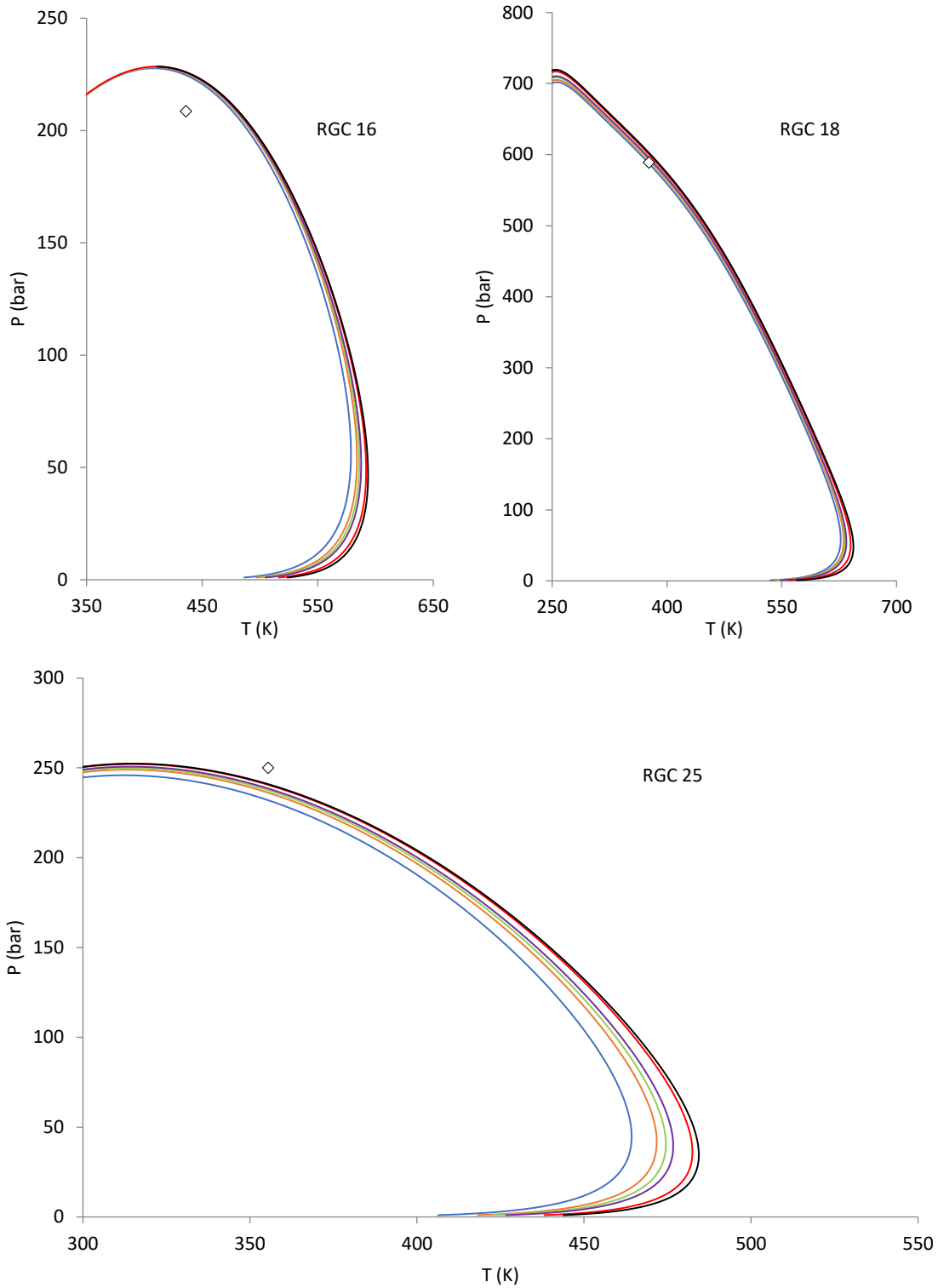




Διάγραμμα Π.Δ20. Διαγράμματα φάσεων αερίων συμπυκνωμάτων για 12,16,18,20,30 lumps και 80 splits με το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK. Με μπλέ απεικονίζονται τα 12 lumps, πορτοκαλί για τα 16, πράσινο τα 18, μωβ τα 20, κόκκινο τα 30 και μαύρο τα αποτελέσματα για τα 80 splits.

Για το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU,twu:





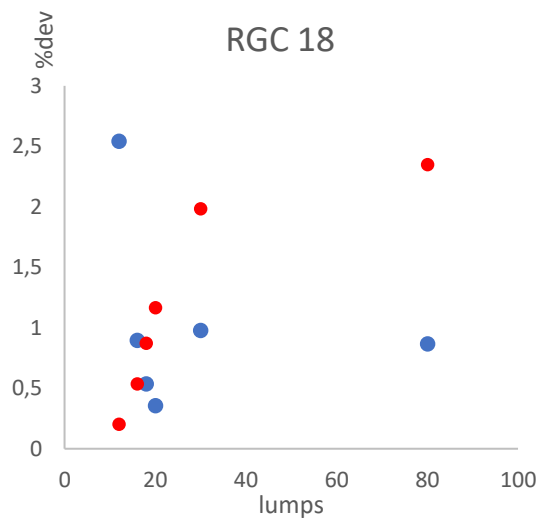
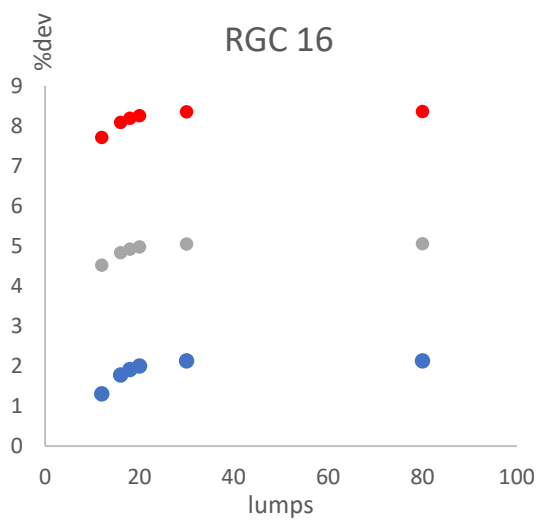
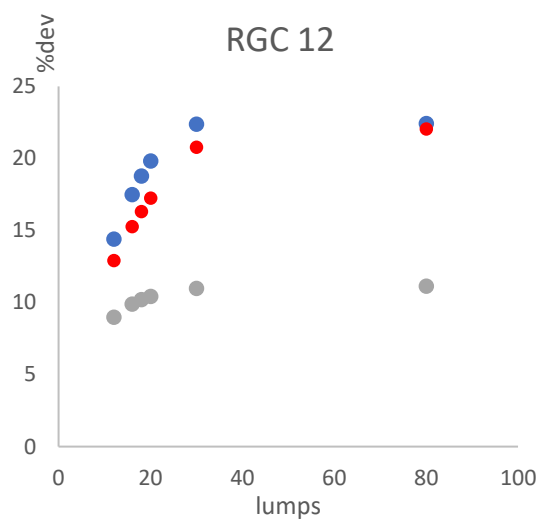
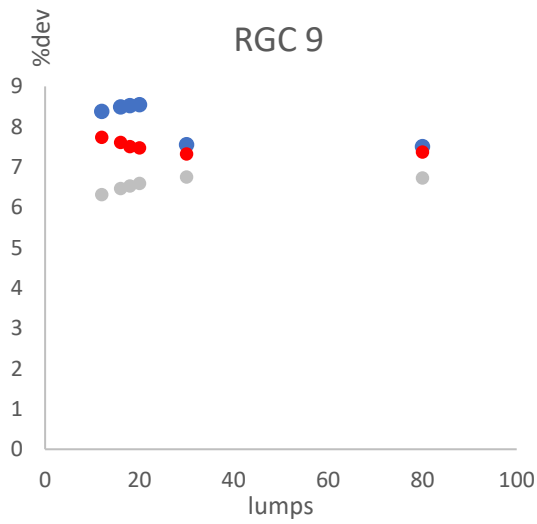
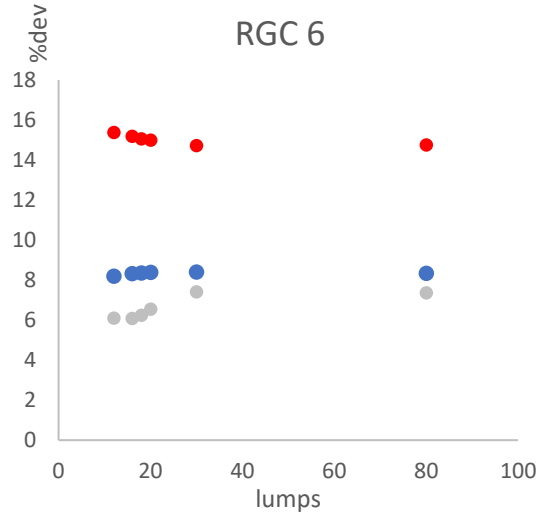
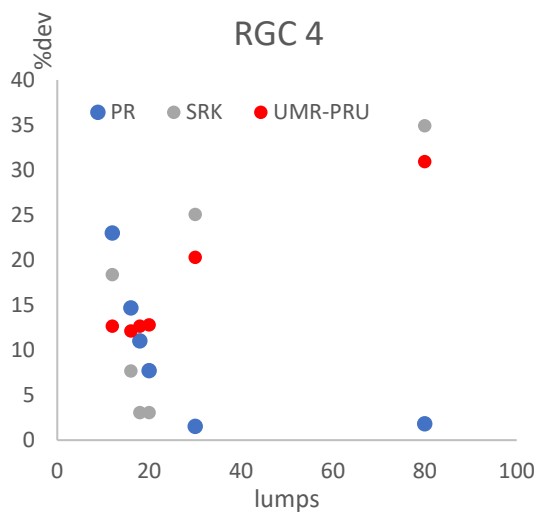
Διάγραμμα Π.Δ21. Διαγράμματα φάσεων αερίων συμπυκνωμάτων για 12,16,18,20,30 lumps και 80 splits με το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU, twu. Με μπλέ απεικονίζονται τα 12 lumps, πορτοκαλί για τα 16, πράσινο τα 18, μωβ τα 20, κόκκινο τα 30 και μαύρο τα αποτελέσματα για τα 80 splits.

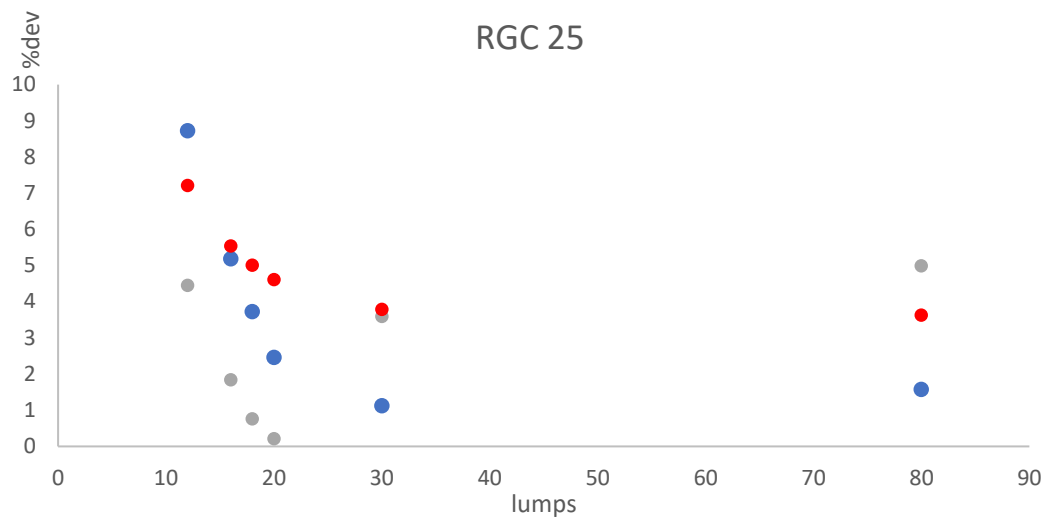
Και τελικά παρουσιάζεται ο πίνακας των μέσων σφαλμάτων των διαγραμμάτων φάσεων των ρευστών.

Πίνακας Π.11. Μέσο σφάλμα αποτελεσμάτων στα διαγραμμάτων φάσεων προς τον αντίστοιχο αριθμό ψευδοστατικών για διαφορετικά θερμοδυναμικά μοντέλα, για τα ελαφριά αέρια συμπυκνώματα.

DEV%	LUMPS	12	16	18	20	30	80
RGC 4	PR	23	14,68	11,01	7,73	1,54	1,82
	SRK	18,4	7,68	3,07	3,05	25,06	34,91
	UMR-PRU	12,67	12,11	12,64	12,79	20,31	30,94
RGC 6	PR	8,19	8,32	8,36	8,39	8,4	8,34
	SRK	6,1	6,08	6,25	6,54	7,41	7,36
	UMR-PRU	15,38	15,18	15,06	14,99	14,72	14,75
RGC 9	PR	8,38	8,49	8,53	8,55	7,55	7,5
	SRK	6,32	6,47	6,53	6,59	6,75	6,73
	UMR-PRU	7,73	7,61	7,51	7,47	7,32	7,37
RGC 12	PR	14,4	17,49	18,78	19,83	22,36	22,41
	SRK	12,92	15,26	16,31	17,25	20,77	22,04
	UMR-PRU	8,97	9,88	10,19	10,42	10,97	11,13
RGC 16	PR	1,3	1,77	1,91	2	2,13	2,13
	SRK	4,52	4,83	4,92	4,97	5,05	5,05
	UMR-PRU	7,71	8,08	8,19	8,25	8,35	8,36
RGC 18	PR	2,54	0,89	0,19	0,36	0,98	0,86
	SRK	47,92	60,6	68,33	76,46	111,42	120,36
	UMR-PRU	0,2	0,54	0,87	1,16	1,98	2,35
RGC 25	PR	8,72	5,18	3,73	2,46	1,12	1,57
	SRK	4,45	1,84	0,76	0,21	3,59	4,98
	UMR-PRU	7,21	5,54	5	4,61	3,78	3,63

Στα διαγράμματα φαίνονται τα σημεία των παραπάνω σφαλμάτων συναρτήσει του αριθμού των lumps για το σύνολο των ρευστών. Με μπλε απεικονίζονται αυτά της PR, γκρι της SRK και κόκκινο της UMR-PRU.





Διάγραμμα Π.Δ22. Μέσο σφάλμα(%) συναρτήσει του αριθμού των lumps. Με μπλε διαγράφεται το μοντέλο της Peng-Robinson, με γκρι της SRK και με κόκκινο το UMR-PRU.

Παράρτημα Β

Περιβάλλον προγραμματισμού και αλγόριθμοι μεθόδων.

Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού γράφτηκαν σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN, για να μπορέσουν να συνδυαστούν με το πρόγραμμα θερμοδυναμικής μοντελοποίησης που συμπεριλαμβάνει πρόβλεψη θερμοφυσικών ιδιοτήτων κανόνες ανάμιξης και καταστατική εξίσωση.

Τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται από τις μεθόδους χαρακτηρισμού είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του υπολειμματικού μέρους C_{7+} ($Z_{C_{7+}}$), το μοριακό του βάρος ($MW_{C_{7+}}$) και πυκνότητα ($d_{C_{7+}}$).

Η μέθοδος Whitson υπολογίζει την κατανομή σύστασης του υπολειμματικού κλάσματος μέσω μιας πιθανοτικής συνάρτησης.

$$p(x) = \frac{(x - \eta)^{A-1} \exp \frac{x-\eta}{\beta}}{\beta^A \Gamma(A)}$$

Ο υπολογισμός της συχνότητας εμφάνισης γίνεται μέσω του ολοκληρώματος της μεταξύ του η και του χ .

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

$$P(r)(X \leq x) = e^{-y} * \sum_{j=0}^{\infty} \frac{y^{A+j}}{\Gamma(A+j+1)!} \rightarrow$$

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

με το άθροισμα να τερματίζεται για $\sum_{j+1} - \sum_j \leq 10^{-6}$

Με $y = \frac{(x-\eta)}{\beta}$ με X το μέγιστο μοριακό βάρος της ομάδας SCN που εξετάζεται.

Ο Whitson ορίζει το « η » ως το ελάχιστο μοριακό βάρος που αναμένεται να υπάρχει μέσα στο υπολειμματικό κλάσμα C_{7+} . Δηλαδή ότι υπάρχει μηδενική πιθανότητα ύπαρξης [$p(x)=0$] συστατικών με μικρότερο μοριακό βάρος. Συνεπώς **$\eta=92$** .

$$A = \frac{0.723 \sqrt{110 * 4,043}}{\eta} - 4,043$$

$$A * \beta = MW_{C_{7+}} - \eta \rightarrow \beta = \frac{MW_{C_{7+}} - \eta}{A}$$

Για τον υπολογισμό του μέγιστου μοριακού βάρους κάθε ψευδοσυστατικού X που θα αποτελέσει το ανώτατο όριο, ορίζεται ως κατώτερο όριο MWI (MWI_{low}) το κατώτερο μοριακό βάρος του προηγούμενου ψευδοσυστατικού συν 14 (14 είναι η διαφορά μεταξύ διαδοχικών παραφινών) και ως ανώτερο όριο (X ή M_i) θέτουμε το κατώτερο μοριακό βάρος του ίδιου ψευδοσυστατικού συν 14. Με το πρώτο MWI ($scn_{min}-1$)= $\eta - 14$

$$MWI (scn_{min} - 1) = \eta - 14$$

$$MWl(scn) = MWl(scn - 1) + 14$$

$$MWh(scn) = MWl(scn) + 14$$

Για $SCN = SCN_{min}$ έως SCN_{max} .

Η συχνότητα εμφάνισης ενός συστατικού με όρια μοριακών βαρών MW_{i-1} και MW_i ισούται με:

$$f_i = \int_{MW_{i-1}}^{MW_i} P(x) dx = P(M \leq MW_i) - P(M \leq MW_{i-1})$$

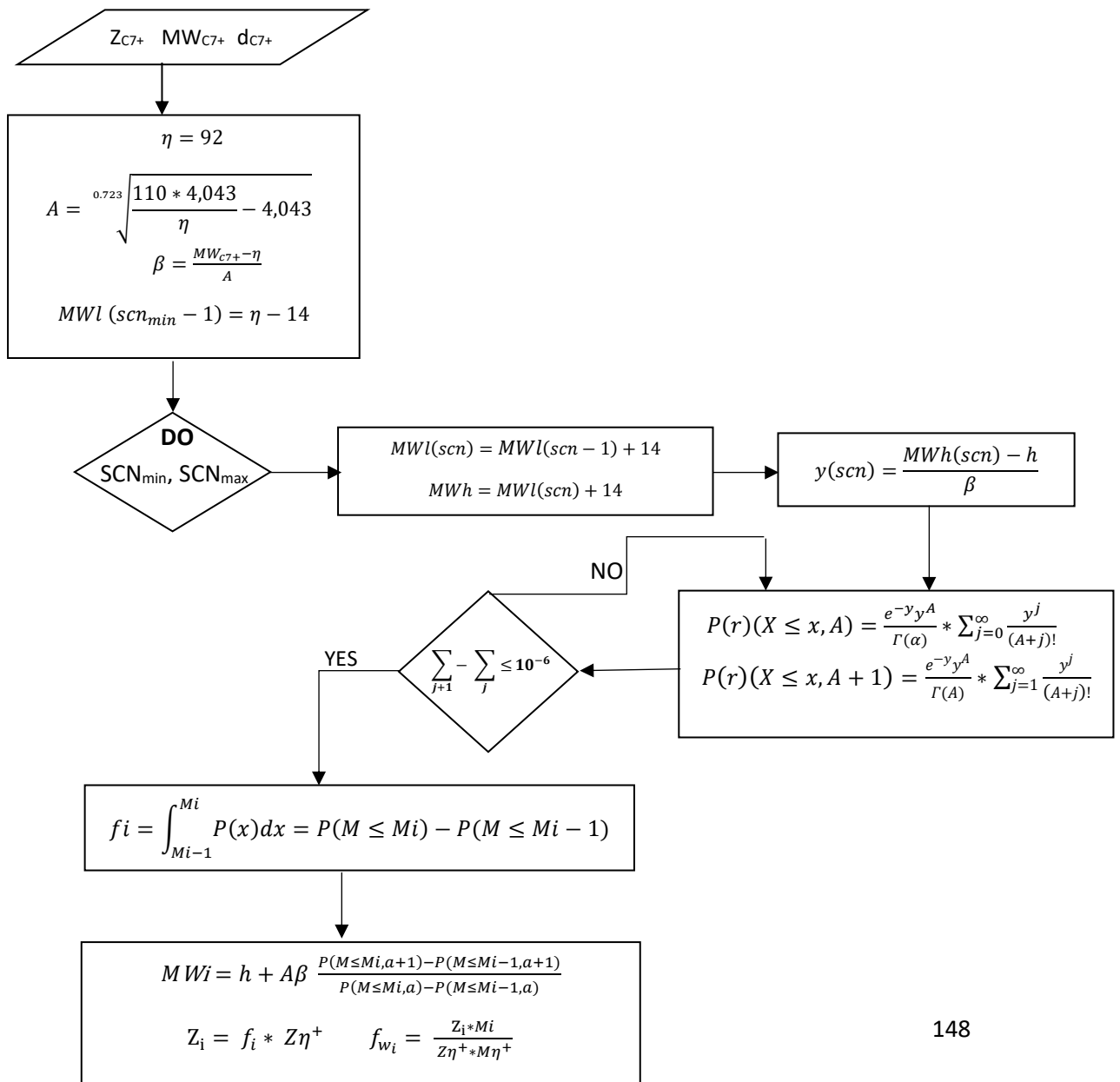
Η συχνότητα εμφάνισης (f_i) του κάθε συστατικού είναι ανάλογη του μοριακού του κλάσματος:

$$Z_i = f_i * Z\eta^+$$

Το μέσο μοριακό βάρος του αντίστοιχου συστατικού δίνεται από τον τύπο.

$$MW_i = h + A\beta \frac{P(M \leq MW_i, A+1) - P(M \leq MW_{i-1}, A+1)}{P(M \leq MW_i, A) - P(M \leq MW_{i-1}, A)}$$

Παρακάτω παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της Whitson



Για την Generalized Whitson ακολουθούμε τα ίδια βήματα με εναλλαγή των εξισώσεων υπολογισμού «A,η»

Για την μέθοδο modified Whitson προκύπτει.

