



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ &
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΒΛΕΨΗΣ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΕΠΠΑ ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΒΟΥΤΣΑΣ ΕΠΑΜΕΙΝΩΝΔΑΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2021

Ευχαριστίες

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Επαμεινώνδα Βουτσά για την ανάθεση του θέματος, τις πολύτιμες συμβουλές του καθώς και για την καθοδήγησή του σε όλο το διάστημα εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας παρά τις δυσκολίες της από απόσταση επικοινωνίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σκούρα - Ηλιόπουλο Ευστάθιο, χημικό μηχανικό της εταιρείας Equinor, τόσο για την παροχή δεδομένων όσο και για τη συνεχή βοήθεια και ανταπόκρισή του για την αντιμετώπιση κωλυμάτων καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Ευχαριστώ ιδιαίτερω την κ. Ειρήνη Πετροπούλου για την αμέριστη στήριξη και για την ουσιαστική συμβολή της αρχικά στην κατανόηση και ύστερα στην ολοκλήρωση της διπλωματικής αυτής εργασίας παρά το επιβαρυσμένο πρόγραμμά της και τον κ. Βασίλη Κουλοχέρη ο οποίος υπήρξε πάντα διαθέσιμος για την επίλυση προβλημάτων και τεχνικών δυσκολιών.

Ευχαριστώ οφείλω επίσης στον κ. Πλέλλη – Τσαλτάκη Κωνσταντίνο, χημικό μηχανικό των Ελληνικών Πετρελαίων Α.Ε., για την παροχή πειραματικών δεδομένων, χωρίς τα οποία η ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής δε θα ήταν εφικτή.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την διαρκή και έμπρακτη υποστήριξη τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Η αυξανόμενη ζήτηση και η παγκόσμια στροφή σε πιο φιλικά προς το περιβάλλον καύσιμα έχει πυροδοτήσει έρευνες οι οποίες εστιάζουν σε συγκεκριμένες ιδιότητες των πετρελαϊκών ρευστών. Η τάση ατμών θεωρείται μία από τις βασικότερες ιδιότητες των μιγμάτων καθώς θεωρείται έκφραση της πτητικότητας των μιγμάτων, δηλαδή της ευκολίας μετάβασης τους από την υγρή σε αέρια φάση. Η επίδραση της υψηλής τάσης ατμών είναι σημαντική για την ασφαλή μεταφορά και αποθήκευση των καυσίμων καθώς υπάρχει συγκεκριμένη προδιαγραφή τόσο σε δεξαμενές όσο και σε αγωγούς.

Τα πετρελαϊκά ρευστά είναι πολυσυστατικά μίγματα, η τάση ατμών των οποίων εκφράζεται μέσω της τάσης ατμών κατά Reid (Reid Vapor Pressure, RVP). Ωστόσο, για τη διασφάλιση της ασφαλούς αποθήκευσης και μεταφοράς των εν λόγω ρευστών είναι απαραίτητη η γνώση της πραγματικής τάσης ατμών του μίγματος (True Vapor Pressure, TVP).

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων πρόρρησης τάσης ατμών σε πετρελαϊκά ρευστά καθώς και η ανάπτυξη μιας αξιόπιστης μεθοδολογίας πρόβλεψης της τάσης ατμών τους. Αρχικά, στο θεωρητικό κομμάτι της εργασίας παρουσιάζονται οι δυο βασικές έννοιες που σχετίζονται με την τάση ατμών, η τάση ατμών κατά Reid (RVP) και η πραγματική τάση ατμών (TVP). Ακολουθεί μια βιβλιογραφική επισκόπηση των μεθόδων μέτρησης RVP καθώς και μια επισκόπηση των συσχετίσεων που υπάρχουν διαθέσιμοι για τον υπολογισμό της TVP. Τα μοντέλα που αξιολογήθηκαν σε σχέση με την ακρίβεια τους στην πρόβλεψη της τάσης ατμών των πετρελαϊκών ρευστών είναι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις Soave-Redlich-Kwong, Peng Robinson και επίσης ένα EoS- G^E μοντέλο το UMR-PRU.

Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιείται μια αξιολόγηση των μοντέλων πρόρρησης RVP σε καύσιμα της βιβλιογραφίας με γνωστή σύσταση σε περιβάλλον UniSim με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων PR και SRK. Τα καύσιμα διαφοροποιούνται ως προς τη σύσταση τους και ως προς την πειραματική μέθοδο μέτρησης RVP που ακολουθείται. Τα αποτελέσματα που εξάγονται από τα μοντέλα είναι σε πολύ καλή συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, με τα αντίστοιχα σχετικά σφάλματα για τα δυο μοντέλα να είναι 4.2% για την SRK και 4.6% για την PR. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ακριβής περιγραφή των συστατικών των καυσίμων συμβάλλει στην καλύτερη πρόβλεψη της τάσης ατμών και πως τα καύσιμα που εμφανίζουν μεγαλύτερη απόκλιση, αποτελούνται από υψηλό ποσοστό βαρύτερων υδρογονανθράκων (Heavy Ends) και θεωρούνται βαριά πετρελαϊκά ρευστά. Η ανακριβής σύσταση ορισμένων βιβλιογραφικών καυσίμων σε συνδυασμό με τη χρήση των προϋπαρχόντων παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} αποδεικνύεται ότι δεν οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα για όλα τα είδη καυσίμων καθώς σε βαρύτερα μίγματα εμφανίζονται αποκλίσεις της τάξεως του 10% από τα πειραματικά σημεία.

Στο επόμενο στάδιο της αξιολόγησης των μοντέλων πρόρρησης της RVP, μελετήθηκαν μίγματα βενζινών των διυλιστηρίων των ΕΛΠΕ με γνωστές πειραματικές μετρήσεις RVP και συστάσεις. Αποδεικνύεται ότι η περιεκτικότητα σε προπάνιο/βουτάνιο αλλά και το ποσοστό του βαρύτερου κλάσματος (C7+) του καυσίμου παίζει σημαντικό ρόλο στην τάση ατμών (RVP), τόσο την πειραματική όσο και αυτήν που υπολογίζεται μέσω των μοντέλων. Έγινε πρόβλεψη της RVP των μιγμάτων με τα θερμοδυναμικά μοντέλα Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng Robinson (PR) καθώς και με ένα μοντέλο, Universal Mixing Rules-Peng Robinson (UMR-PRU), το οποίο συνδυάζει την κυβική καταστατική εξίσωση PR με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμιξης. Συμπεραίνεται ότι η καταστατική εξίσωση SRK οδηγεί σε πολύ καλύτερη πρόβλεψη σε σχέση με την PR με μέσο

σφάλμα 2.6% καθώς και ότι η εφαρμογή προηγμένων κανόνων ανάμιξης (UMR-PRU) οδηγεί σε σημαντική βελτίωση της πρόβλεψης της PR, με το μέσο σφάλμα να μειώνεται στο 3% από 3.9% που υπολογίζει η PR με κλασικούς κανόνες ανάμιξης.

Στη συνέχεια τα θερμοδυναμικά μοντέλα αξιολογούνται στην πρόβλεψη των τάσεων ατμών RVP/TVP καθώς επίσης και των τάσεων ατμών για ορισμένους λόγους όγκων ατμώδους ως προς υγρής φάσης σε θερμοκρασία 30°C σε σταθεροποιημένα πετρέλαια της Equinor (Stabilized Oils). Τα αποτελέσματα όλων των προβλέψεων συγκρίνονται με πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν διαθέσιμα όπως είναι οι μετρήσεις RVP/TVP και οι τάσεις ατμών σε συγκεκριμένες αναλογίες ατμώδους ως προς υγρής φάσης. Ελέγχθηκε η ικανότητα πρόβλεψης της τάσης ατμών των μοντέλων SRK, SRK-Lee Kesler, PR, με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} που χρησιμοποιεί η Equinor καθώς και με χρήση των προϋπαρχόντων παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} της βάσης δεδομένων του UniSim. Η διαφοροποίηση των υπολογισμών με χρήση των προσαρμοσμένων παραμέτρων και των προϋπαρχόντων παραμέτρων της βάσης δεδομένων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την πρόβλεψη της τάσης ατμών των βαριών πετρελαϊκών ρευστών με SRK-LK με τα αντίστοιχα μέσα σφάλματα να είναι στην πρώτη περίπτωση 14% και στη δεύτερη περίπτωση 48% για το TVP ενώ στο 6% και 36% αντίστοιχα για το RVP. Με παρόμοιο τρόπο συμπεριφέρεται και η PR, της οποίας οι υπολογισμοί TVP αποκλίνουν κατά 19% στην πρώτη περίπτωση και 53% στη δεύτερη περίπτωση (χρήση των default k_{ij}) ενώ όσον αφορά την πρόβλεψη RVP η PR οδηγεί σε τιμές με σφάλμα 11% και 41% με χρήση των προσαρμοσμένων και των προϋπαρχόντων k_{ij} . Στη συνέχεια, οι τιμές των προβλέψεων των καταστατικών εξισώσεων συγκρίθηκαν με τους υπολογισμούς τάσεων ατμών με χρήση του μοντέλου προηγμένων κανόνων ανάμιξης, UMR-PRU όπου παρατηρείται ότι η SRK-LK παρουσιάζει λίγο καλύτερη συμπεριφορά στον υπολογισμό RVP από το UMR-PRU με διαφορές στα σφάλματα της τάξεως του 6% για SRK-LK και 10% για UMR-PRU σε αντίθεση με τον υπολογισμό TVP όπου και τα δυο μοντέλα εμφανίζουν παραπλήσιο σφάλμα που κυμαίνεται στο 14.3-14.9%. Ταυτόχρονα, διαπιστώνεται ότι η PR και η SRK με χρήση των k_{ij} της βιβλιογραφίας είναι ακατάλληλες για την πρόβλεψη της συγκεκριμένης ιδιότητας με σφάλματα που φτάνουν το 41% για την πρόβλεψη της RVP. Παρατηρείται ότι το UMR-PRU που χρησιμοποιείται καθαρά ως εργαλείο πρόβλεψης, εμφανίζει ελάχιστα μεγαλύτερο σφάλμα σε σχέση με την SRK-LK η οποία έχει προσαρμοστεί σε PVT δεδομένα για τα συγκεκριμένα υπό μελέτη ρευστά.

Έπειτα έγινε ανάπτυξη μεθοδολογίας πρόβλεψης της τάσης ατμών, με εκ νέου προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} της καταστατικής εξίσωσης SRK-LK με στόχο τη βελτίωση της πρόβλεψης της TVP. Η προσαρμογή αφορά μόνο στα ζεύγη συστατικών με τη μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών, δηλαδή τα ζεύγη του προπανίου-βουτανίου (C₃-C₄), προπανίου-ψευδοσυστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο καύσιμο (C₃-C₁₀₋₁₂*) και προπανίου-βαρύτερου ψευδοσυστατικού στο καύσιμο (C₃-C₅₆₊*). Η ελαχιστοποίηση του αθροίσματος απολύτων σφαλμάτων πίεσης σε αναλογίες ατμού προς υγρού 0.5, 0.2, 0.1 αποτελεί το κριτήριο για την προσαρμογή των συντελεστών αλληλεπίδρασης των τριών αυτών ζευγών συστατικών. Η προσαρμογή αυτών με βάση την περιεκτικότητα του σε προπάνιο και σε Heavy Ends οδηγεί σε καλύτερη πρόβλεψη της τάσης ατμών σε χαμηλούς λόγους γραμμομορίων ατμώδους ως προς υγρής φάσης μειώνοντας σε ικανοποιητικό βαθμό το μέσο σφάλμα πίεσης για την TVP του καυσίμου από 14.3% σε 3.4%.

Στη συνέχεια, έγινε προκαταρκτική μελέτη με στόχο τη βελτίωση της πρόβλεψης της τάσης ατμών με χρήση των προηγμένων κανόνων ανάμιξης, UMR-PRU. Έτσι, έγινε προσαρμογή των κρίσιμων ιδιοτήτων (θερμοκρασίας και πίεσης) καθώς και του ακεντρικού παράγοντα του ψευδοσυστατικού με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα (h_{C_7} *) και του βαρύτερου

ψευδοσυστατικού ($n_{C_{61}^*}$) στα μίγματα. Πιο συγκεκριμένα, η ταυτόχρονη μείωση της κρίσιμης θερμοκρασίας σε συνδυασμό με την αύξηση της κρίσιμης πίεσης και τη μείωση του ακεντρικού παράγοντα του ψευδοσυστατικού $n_{C_7^*}$ στα βέλτιστα ποσοστά οδηγούν σε καλύτερη πρόρρηση της τάσης ατμών για το σύνολο των καυσίμων της Equinor που εξετάστηκαν με μείωση του σφάλματος πίεσης για TVP από 14.9% σε 2.8%. Απαραίτητη είναι και σε αυτήν την περίπτωση η γνώση της περιεκτικότητας σε προπάνιο και σε Heavy Ends των καυσίμων με στόχο την βελτίωση της πρόβλεψης.

Τα αποτελέσματα μετά την προσαρμογή των μεγεθών και για τα δυο μοντέλα υποδεικνύουν ότι οι τάσεις ατμών σε χαμηλές αναλογίες ατμού προς υγρό ($V/L=0.05$ & $V/L=0.1$) προσεγγίζονται με ικανοποιητική ακρίβεια ενώ το σφάλμα πίεσης στο σημείο φυσαλίδας ελαττώνεται αρκετά σε σχέση με τις αρχικές προβλέψεις των μοντέλων. Πολύ καλή πρόβλεψη RVP παρατηρείται τόσο για τη SRK-LK όσο και για το UMR-PRU με χρήση των νέων προσαρμοσμένων k_{ij} και κρίσιμων μεγεθών αντίστοιχα για τα καύσιμα της Equinor. Για την πρόρρηση της TVP ακριβέστερα αποτελέσματα δίνει το UMR-PRU το οποίο προβλέπει με σφάλμα 2.8% ενώ η SRK-LK έχει απόκλιση 3.3% στο συγκεκριμένο σημείο.

Τέλος, έγινε αξιολόγηση των υπολογισμών που προκύπτουν από τα δυο μοντέλα και εξετάστηκε η ακρίβεια τους. Προέκυψε ότι η SRK-LK με χρήση των βέλτιστων συνδυασμών k_{ij} αποτελεί ένα αξιόπιστο και ακριβές εργαλείο πρόρρησης της τάσης ατμών σε stabilized oils σε αναλογίες ατμού προς υγρού υψηλότερες του μηδενός εξασφαλίζοντας χαμηλότερα σφάλματα πιέσεων σε σύγκριση με το UMR-PRU με χρήση των βέλτιστων τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων του συστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και αυτό οφείλεται στο αρχικό χαρακτηρισμό που έχει υποστεί η SRK-LK σε πειραματικά δεδομένα stabilized oils σε αντίθεση με το UMR-PRU που αποτελεί ένα μοντέλο πρόβλεψης που δεν έχει χαρακτηριστεί για να προβλέπει επακριβώς τις ιδιότητες πετρελαϊκών ρευστών της Equinor αλλά αποδεικνύεται ότι ανταποκρίνεται με ικανοποιητική ακρίβεια στους υπολογισμούς τάσεων ατμού και χωρίς προσαρμογές.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Τάση ατμών, Πετρελαϊκά ρευστά, Προσομοίωση, Θερμοδυναμική μοντελοποίηση, Παραμετρική ανάλυση, Κρίσιμες ιδιότητες

Abstract

Growing energy demand and the global shift to more environmentally friendly fuels has sparked research focusing on specific properties of petroleum fluids. Vapor Pressure is considered one of the main properties of mixtures as it is an expression of volatility of mixtures. The accurate prediction of the vapor pressure of the fluids is important for transportation and storage purposes. Petroleum fluids are multicomponent mixtures whose vapor pressure is expressed by Reid Vapor Pressure (RVP). However, to ensure the safe storage and transport of these fluids it is necessary to know the actual vapor pressure of the mixture (True Vapor Pressure, TVP).

The objective of this diploma thesis is the assessment of measurement methods and thermodynamic models for the prediction of vapor pressure in petroleum fluids as well as the development of a methodology for predicting the vapor pressure of petroleum fluids. Firstly, a literature review about the RVP measuring methods as well as an overview of the available correlations for calculating TVP has been conducted. The models that have been evaluated with respect to their accuracy in predicting Reid vapor pressure are the cubic equations of State: Soave-Redlich-Kwong (SRK) and Peng-Robinson (PR) and an EoS- G^E model that incorporates advanced mixing rules in the PR EoS, UMR-PRU.

The first part of this study consists of an evaluation of the RVP measuring methods in fuels from a database with experimental RVPs and known composition in UniSim using the thermodynamic models, PR and SRK. The fuels differ in their composition and in the experimental RVP measurement method. The results obtained from the models are in very good agreement with the experimental data, with the average deviations being 4.2% for SRK and 4.6% for PR. An accurate description of the fuel components can improve the prediction of the vapor pressure. Furthermore, fuels whose predicted vapor pressure shows a larger deviation, consist of a high percentage of heavy components C6+ and this proves that the use of pre-existing interaction parameters k_{ij} does not lead to satisfactory results for all types of fuels.

In the next part of this evaluation of the thermodynamic models, gasoline mixtures of HELPE refinery, of known composition are examined. It turns out that the propane/butane content and the percentage of the heaviest fraction (C6+) of the fuel play an important role in the prediction of RVP. The thermodynamic models that were used for the RVP prediction are Soave-Redlich-Kwong (SRK), Peng Robinson (PR) and Universal Mixing Rules-Peng Robinson (UMR-PRU), which combines the cubic equation PR with the UNIFAC activity coefficient model through advanced mixing rules. It is concluded that SRK leads to a better prediction than PR with an average deviation of 2.6% over 3.9% of PR. Furthermore, the application of advanced mixing rules leads to a significant improvement in the prediction of PR (UMR-PRU), with the average error decreasing to 3% from 3.9% calculated by PR with conventional mixing rules.

Afterwards, the thermodynamic models have been assessed on the basis of their ability to predict RVP/TVP as well as the vapor pressure in specific V/L ratios at 30°C in Equinor's stabilized oils. The prediction results are compared with the available experimental data such as RVP/TVP measurements and vapor pressures at specific V/L ratios. The ability to predict vapor pressure of models such as SRK, SRK-Lee Kesler, PR was tested using the interaction parameters k_{ij} used by Equinor and fitted to PVT data and using the pre-existing k_{ij} of the database of UniSim. The differentiation of the calculations using fitted and pre-existing interaction parameters k_{ij} is very extremely important for the prediction of TVP of heavy

petroleum fluids such as gas condensates, with the average deviation being in the first case 14% and in the second case 48% between experimental and calculated points while for the prediction of RVP they range in the first case to 6% and in the second case 36%. As far as PR is concerned, the average deviation in TVP calculations is 19% in the first case and 53% in the second case and for RVP calculations is 11% and 41% using fitted and pre-existing k_{ij} . The calculations of the RVP predictions of cubic equations were compared with those using advanced mixing rules model, UMR-PRU and it is observed that SRK-LK leads to a slightly better prediction than UMR-PRU with an average error of 6% for SRK-LK and 10% for UMR-PRU while it is shown that PR and SRK-LK using pre-existing k_{ij} are unsuitable for predicting this property with deviations such as 41%. Actually, UMR-PRU performs very satisfactorily if one takes into consideration that is applied as a fully predictive model. SRK-LK instead has been fitted to PVT-experimental data for the studied fluids and thus the characterization and interaction parameters are already optimized for the specific fluids.

The aim of this work is the development of a method for the accurate prediction of the TVP of petroleum fluids. To this purpose, the interaction parameters k_{ij} of the cubic equation SRK-LK, only for the pairs of components with the most important effect on the vapor pressure, such as k_{ij} propane-butane (C_3-C_4), propane-pseudo-component with the highest concentration in the fuel ($C_3-C_{10-12}^*$) and propane-heavier pseudo-component in the fuel ($C_3-C_{56+}^*$) have been refitted. The basic criteria for the selection of these three parameters is the minimization of the sum of absolute pressure errors in vapor to liquid ratios of 0.5, 0.2, 0.1. Fitting k_{ij} based on the percentage of propane and Heavy Ends in the fuel leads to a better prediction of vapor pressure at low vapor to liquid volume ratios, reducing the average pressure error for TVP from 14.3% to 3.4%.

To improve the prediction of the true vapor pressure with the UMR-PRU a preliminary approach has been attempted by refitting, the critical properties (temperature and pressure) as well as the acentric factor of the pseudo-component with the highest content (nC_7^*) and the heavier pseudo-component (nC_{61}^*). More specifically, the simultaneous reduction of the critical temperature in combination with the increase of the critical pressure and the reduction of the acentric factor of the pseudo-component nC_7^* at the optimum percentages leads to a satisfactory and better prediction of TVP for all Equinor's fuels that were tested with an error reduction from 14.9% to 2.8%. In this case, it is necessary to know the content of propane and Heavy Ends of the fuel in order to improve the prediction.

The results after the fitting of the properties with both models indicate that vapor pressures at low vapor to liquid volume ratios are approached with extreme accuracy while the average pressure error at the bubble point is significantly reduced in relation to the initial predictions of the models. It is proved that very good RVP calculations are observed for both SRK-LK and the UMR-PRU models using the new fitted k_{ij} and the adjusted critical properties for Equinor' fuels.

Specifically, SRK-LK using the optimum combinations k_{ij} is a reliable and accurate tool to predict vapor pressure in stabilized oils at vapor to liquid volumes such as 0.5:1 with average deviation at 7.6% as compared to UMR-PRU with the adjusted critical properties of the pseudo-component nC_7^* which predicts vapor pressure at this ratio with an error of 8.3%. However, UMR-PRU gives more accurate results when predicting TVP with an error of 2.8% while SRK-LK has a deviation of 3.3% at this point.

KEY WORDS: Vapor Pressure, Petroleum Fluids, Simulation, Thermodynamic models, Parametric Analysis, Critical Properties

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	2
Περίληψη.....	3
Ευρετήριο Πινάκων	12
Ευρετήριο Διαγραμμάτων.....	14
Εισαγωγή	17
1. Θεωρητικό Μέρος	18
1.1. Προέλευση και σύσταση πετρελαϊκών ρευστών	18
1.2. Ισορροπία Φάσεων	19
1.2.1. Ορισμός και βασικές σχέσεις στην ισορροπία υγρού-ατμού	19
2. Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση	20
2.1. Soave-Redlich-Kwong (SRK).....	20
2.1.1. SRK-Lee Kesler	20
2.2. Peng Robinson (PR)	21
2.3. Επίδραση παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij}	22
2.4. UNIFAC.....	23
3. Κανόνες Ανάμειξης.....	23
3.1. Van der Waals.....	23
3.2. UMR (Universal Mixing Rules).....	24
4. Μεθοδολογία πειραματικής μέτρησης Τάσης ατμών	27
4.1. ASTM D323 (Reid Method).....	27
4.2. ASTM D4953-91.....	27
4.3. ASTM D5191-91.....	28
4.4. ASTM D6377 (Expansion Method)	28
4.5. ASTM D6897-16.....	29
4.6. EN 13016-01	30
5. Βιβλιογραφική Επισκόπηση μεθόδων μέτρησης TVP.....	32
5.1. Πειραματικές Μέθοδοι Μέτρησης TVP	32
5.1.1. Isoteniscope Method.....	32
5.1.2. ASTM D6377 (Expansion Method)	32
5.2. Συσχετίσεις	32
5.2.1. Συσχετίσεις Campbell	32
5.2.2. Συσχέτιση Mahmood Moshfeghian.....	34
6. Αξιολόγηση Θερμοδυναμικών μοντέλων πρόβλεψης RVP σε βιβλιογραφικά καύσιμα στο UniSim.....	36
6.1. Υπολογισμοί-Αποτελέσματα	36

6.1.1.	RVP Καυσίμων Προκαθορισμένης Σύστασης.....	36
6.2.	RVP Καυσίμων με Προκαθορισμένη Σύσταση ανά Τύπο Υδρογονάνθρακα και Αριθμό Ατόμων Άνθρακα.....	38
7.	Πρόβλεψη RVP σε βενζίνες γνωστής σύστασης (ΕΛΠΕ)	43
7.1.	Αξιολόγηση πρόβλεψης RVP και προσομοίωση σε περιβάλλον UniSim με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων PR, SRK, UMR-PRU.....	45
8.	Πρόρρηση RVP-TVP σε καύσιμα της Equinor.....	51
8.1.	Συστάσεις Μιγμάτων.....	51
8.2.	Υπολογισμοί RVP σε περιβάλλον UniSim και Αξιολόγηση Μοντέλων.....	53
8.3.	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων.....	55
8.4.	Υπολογισμοί TVP σε περιβάλλον UniSim και Αξιολόγηση Θερμοδυναμικών Μοντέλων Πρόβλεψης σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα.....	57
9.	Μελέτη της πρόβλεψης TVP σε καύσιμα γνωστής σύστασης με καταστατική εξίσωση και εμπειρικές σχέσεις (ΕΛΠΕ-Equinor)	64
9.1.	Πρόβλεψη TVP στα καύσιμα των ΕΛΠΕ μέσω σχέσεων Campbell	64
9.2.	Πρόβλεψη TVP στα καύσιμα της Equinor μέσω σχέσεων Campbell	65
10.	Ανάπτυξη μοντέλου που βασίζεται στην SRK-LK για πρόβλεψη TVP μιγμάτων Stabilized Oil.....	67
10.1.	Ανάλυση ευαισθησίας στην Σύσταση των Καυσίμων της Equinor	67
10.2.	Επίδραση παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} στην τάση ατμών TVP	69
10.3.	Σύγκριση προϋπαρχουσών παραμέτρων αλληλεπίδρασης Equinor με συνδυασμούς των νέων προσαρμοσμένων τιμών	75
10.4.	Σύνοψη Αποτελεσμάτων.....	80
11.	Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την πρόβλεψη TVP με UMR-PRU.....	81
11.1.	Σύγκριση προϋπαρχουσών τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων με τις νέες προσαρμοσμένες τιμές για χρήση UMR-PRU στα καύσιμα της Equinor.....	82
11.2.	Σύνοψη Αποτελεσμάτων.....	85
12.	Σύγκριση θερμοδυναμικών μοντέλων SRK-LK & UMR-PRU μετά την ανάλυση ευαισθησίας.....	86
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89
	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ	92
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	93
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	96
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α – ΠΙΝΑΚΕΣ ΤΑΣΕΩΝ ΑΤΜΟΥ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ.....	96
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β – PROPERTIES UNISIM.....	100
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ – ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ.....	107
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ	109
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε – ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ EQUINOR.....	112

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ – CAMPBELL.....	114
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η – ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ RVP/TVR (EQUINOR).....	116
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Θ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΕ RVP-TVΡ	121
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι – ΙΔΙΑ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΣΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ EQUINOR.....	124
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Κ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΣΥΣΤΑΙΚΩΝ (ΕΛΠΕ)	127
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Λ – ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ EQUINOR	128

Ευρετήριο Πινάκων

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1: ΤΥΠΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ (PEDERSEN ET AL., 1989)	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 2.1: ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΚΑΤΑΓΡΑΦΗ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΣΧΕΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ SRK & PENG ROBINSON ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΟΙ ΣΧΕΣΕΙΣ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΚΑΝΟΝΕΣ ΑΝΑΜΙΞΗΣ ΕΝΟΣ ΡΕΥΣΤΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΕΙΣ ΠΟΥ ΑΝΕΠΤΥΞΑΝ ΟΙ LEE-KESLER	22
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ Α ΓΙΑ ΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΤΗΣ EQUINOR ΑΝΑ ΧΡΟΝΙΚΗ ΠΕΡΙΟΔΟ ΒΑΣΗ ΤΟΥ ΟΠΟΙΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΖΕΤΑΙ Η RVP ΚΑΤΑ ASTM D323	29
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ (RVP) ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΚΑΤΑ ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS).....	31
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.1: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΠΗΓΕΣ ΤΟΥΣ.....	36
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.2: ΠΡΟΒΛΕΨΗ RVP ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK, PR & ΑΠΟΛΥΤΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΚΑΤΑ ASTM D323 ΓΙΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ 1 & 2	37
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.3 : ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΑΝΑ ΤΥΠΟ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑ ΑΡΙΘΜΟ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ ΣΤΟ ΜΟΡΙΟ ΤΗΣ ΕΝΩΣΗΣ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΣΤΙΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΣΤΟ UNISIM	41
ΠΙΝΑΚΑΣ 6.4: ΠΡΟΒΛΕΨΗ RVP ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK, PR & ΑΠΟΛΥΤΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΤΡΗΣΗ ΚΑΤΑ ASTM D5191-91 ΓΙΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΑ ΚΑΥΣΙΜΑ 3,4,5 & 6	41
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.1: ΤΑΣΕΙΣ ΑΤΜΩΝ ΚΑΙ ΑΠΟΛΥΤΟ ΣΦΑΛΜΑ ΑΝΑ ΕΝΩΣΗ ΓΙΑ ΤΙΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΕΣ ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ PR ΚΑΙ SRK ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΤΑΣΕΙΣ ΑΤΜΩΝ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΗΝ ΕΞΙΣΩΣΗ DIPPR	44
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.2: ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΒΕΝΖΙΝΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΤΩΝ ΕΛΠΕ (MASS FRACTION)	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 7.3: ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΒΛΕΨΕΩΝ RVP ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ PR, SRK, UMR-PRU ΓΙΑ ASTM D5191-91 ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ	48
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.1: ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΕΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΕΣ ΑΝΑ ΟΜΑΔΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΤΗΣ EQUINOR	51
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΕΣ ΤΙΜΕΣ RVP ΚΑΙ ΜΕ ΤΑ 4 ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ UNISIM ΚΑΙ ΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ.....	53
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.3: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΤΙΜΕΣ RVP ΣΤΟ UNISIM ΓΙΑ RVP ΚΑΤΑ ASTM D323 ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ EQUINOR ΚΑΙ ΤΑ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ.....	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.4: ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΤΗΣ EQUINOR ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΗΤΗΚΟΤΗΤΑ(RVP) ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (ASTM D6377 & ASTM D323) ΚΑΙ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ (SRK-LK & UMR-PRU)	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.5: ΤΑΣΕΙΣ ΑΤΜΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΝΟΝΩΝ ΑΝΑΜΙΞΗΣ UMR-PRU ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΟΠΟΙΗΣΕΩΝ (LUMPS) ΠΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ PEDERSEN (OIL 2)	58
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.6: ΤΑΣΕΙΣ ΑΤΜΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΚΑΝΟΝΩΝ ΑΝΑΜΙΞΗΣ UMR ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΩΝ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΟΜΑΔΟΠΟΙΗΣΕΩΝ (LUMPS) ΠΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑΙ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ PEDERSEN (OIL 3)	58
ΠΙΝΑΚΑΣ 8.7: ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΤΗΣ EQUINOR ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΗΤΗΚΟΤΗΤΑ (TVR) ΓΙΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (ASTM D6377) ΚΑΙ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ (SRK-LK & UMR-PRU)	63
ΠΙΝΑΚΑΣ 9.1: ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΩΝ TVR ΜΕΣΩ ΣΥΣΧΕΤΙΣΗΣ CAMPBELL ΚΑΙ ΜΕΣΩ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK,PR.....	64
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.1: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ TVR ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ V/L ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΤΗΣ EQUINOR (KIJ FITTED), ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΜΗΔΕΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ KIJ (ΕΞΑΙΡΟΥΝΤΑΙ ΚΙJ ΑΕΡΙΩΝ) ΚΑΙ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΟΥ UNISIM (KIJ DEFAULT)	69
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.2: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΚΑΙ DEFAULT ΤΙΜΕΣ ΤΗΣ EQUINOR	70

ΠΙΝΑΚΑΣ 10.3: ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ (DEFAULT) ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΟ ΚΑΥΣΙΜΟ ΤΗΣ EQUINOR ΓΙΑ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΕΣ ΜΕΤΑΒΟΛΕΣ ΤΩΝ K_{ij} ΜΕ ΤΗ ΣΗΜΑΝΤΙΚΟΤΕΡΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΣΕ ΚΑΘΕ ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ.....	72
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.4: ΚΑΤΗΓΟΡΙΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΕ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΣΕ ΠΡΟΠΑΝΙΟ ΚΑΙ ΒΑΡΥΤΕΡΟ ΚΛΑΣΜΑ	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.5: DEFAULT ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΙ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΙ ΤΙΜΩΝ ΤΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ TVP ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ SRK-LK ΣΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΤΗΣ EQUINOR.....	77
ΠΙΝΑΚΑΣ 10.6: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ RVP ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΕΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ K_{ij} (OPTIMUM) ΓΙΑ ΚΑΘΕ OIL ΜΕ ΤΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ, ΜΕ ΤΙΣ ΤΙΜΕΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΤΙΜΩΝ K_{ij} (DEFAULT) ΚΑΙ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΔΙΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ K_{ij} ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΑ 5 ΚΑΥΣΙΜΑ (GENERALISED)	79
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.1: ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ (DEFAULT) ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΨΕΥΔΟΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ NC7* ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΟΜΑΔΑ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΩΝ ΚΑΥΣΙΜΟ ΤΗΣ EQUINOR.....	82
ΠΙΝΑΚΑΣ 11.2: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ RVP ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΕΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΤΙΜΩΝ ΤΩΝ ΚΡΙΣΙΜΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (OPTIMUM) ΓΙΑ ΚΑΘΕ OIL ΜΕ ΤΙΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ, ΜΕ ΤΙΣ ΤΙΜΕΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΤΙΜΩΝ (DEFAULT) ΚΑΙ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΔΙΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΤΙΜΩΝ ΚΑΙ ΓΙΑ ΤΑ 5 ΚΑΥΣΙΜΑ (GENERALISED)	84
ΠΙΝΑΚΑΣ 12.1: ΜΕΣΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΤΑΣΕΩΝ ΑΤΜΩΝ ΓΙΑ ΟΛΑ ΤΑ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΑ OILS ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΑΤΜΩΔΟΥΣ ΠΡΟΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ (V/L) ΓΙΑ ΤΑ ΔΥΟ ΒΕΛΤΙΩΜΕΝΑ ΜΟΝΤΕΛΑ UMR_FITTED ΚΑΙ SRK_FITTED ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΑ ΑΡΧΙΚΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΧΩΡΙΣ ΤΙΣ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΕΣ	88

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.1: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΥΣΤΑΣΕΩΝ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ (FUEL 1 & 2)	37
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.2: ΣΥΣΤΑΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΤΗΓΟΡΙΠΟΙΗΜΕΝΗ ΑΝΑ ΟΜΑΔΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΘΡΑΚΩΝ (ΠΑΡΑΦΙΝΕΣ, ΙΣΟΠΑΡΑΦΙΝΕΣ, ΝΑΦΘΕΝΙΑ, ΑΡΩΜΑΤΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ, ΟΛΕΦΙΝΕΣ).....	39
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 6.3: ΣΥΣΤΑΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΑΡΙΘΜΟ ΑΤΟΜΩΝ ΑΝΘΡΑΚΑ (C4, C5, HEAVY ENDS)	39
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.1: ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΕΛΠΕ ΑΝΑ ΟΜΑΔΑ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ (INTERMEDIATE COMPONENTS-HEAVY ENDS).....	45
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.2: ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ C3-C5 ΤΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ ΤΩΝ ΕΛΠΕ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥΣ.....	47
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.3: ΤΑΣΕΙΣ ΑΤΜΩΝ ΚΑΤΑ REID ΓΙΑ ΤΑ FUELS ΤΩΝ ΕΛΠΕ (EXPERIMENTAL & PREDICTED IN UNISIM).....	49
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 7.4: ΑΠΟΛΥΤΑ ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΠΙΕΣΕΩΝ ΚΑΤΑ REID ΓΙΑ ΤΑ ΘΕΜΡΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ PR,SRK,UMR-PRU	49
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.1: ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΤΩΝ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΣΕ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (%ADP) ΤΩΝ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ EQUINOR	54
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.2: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30°C ΣΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ V/L ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΒΛΕΨΕΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ OIL 1	60
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.3: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30°C ΣΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ V/L ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΒΛΕΨΕΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ OIL 3	61
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.4: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30°C ΣΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ V/L ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΒΛΕΨΕΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ OIL 2	61
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.5: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30°C ΣΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ V/L ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΒΛΕΨΕΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ OIL 4	61
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.6: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30°C ΣΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ V/L ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΒΛΕΨΕΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ OIL 5	61
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.7: ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΤΑΣΗΣ ΑΤΜΩΝ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 30°C ΣΕ ΣΥΓΚΕΚΡΙΜΕΝΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ V/L ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΒΛΕΨΕΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΕΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ ΓΙΑ OIL 7	62
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 8.8: ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΑ ΜΟΝΤΕΛΑ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ ΣΤΟ UNISIM ΓΙΑ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ V/L	63
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.1: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΜΠΕΙΡΙΚΩΝ ΣΧΕΣΕΩΝ CAMPBELL ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ PR, SRK ΓΙΑ ΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΤΩΝ ΕΛΠΕ.....	65
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 9.2: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΕΜΠΕΙΡΙΚΩΝ ΣΧΕΣΕΩΝ CAMPBELL ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK-LK & UMR-PRU ΜΕ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΒΑΣΕΙ ASTM D6377 ΓΙΑ ΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΤΗΣ EQUINOR	66
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.1: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ LIGHT ENDS ΣΤΗ RVP ΚΑΙ TVP ΓΙΑ ΤΟ OIL 4	67
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.2: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑΣ ΑΥΞΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ INTERMEDIATE COMPONENTS ΣΤΗ RVP ΚΑΙ TVP ΓΙΑ ΤΟ OIL 4	68
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.3: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ K_{ij} ΣΕ ΤΙΜΕΣ [0-0.8] ΓΙΑ ΚΑΘΕ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ (OIL 1)	71
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.4: ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΗΣ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ K_{ij} ΤΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ ΜΕ ΤΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΚΑΙ ΤΟΥ ΒΑΡΥΤΕΡΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ ΣΕ ΤΙΜΕΣ [0-0.8] (OIL 1)	72
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.5: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΤΟΥ OIL 1	73

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.6: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΤΟΥ OIL 2	74
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.7: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΤΟΥ OIL 3	74
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.8: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΤΟΥ OIL 7	74
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.9: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΜΕ ΤΗ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΗΝ ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΤΟΥ OIL 4	74
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.10: ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΑΝΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ (LIGHT ENDS, INTERMEDIATE COMPONENTS, HEAVY ENDS).....	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.11: ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑ ΜΟΛ ΣΕ ΠΡΟΠΑΝΙΟ ΓΙΑ ΤΑ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΑ ΜΙΓΜΑΤΑ	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.12: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΓΙΑ ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ SRK-LK ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ K_{ij} ΤΗΣ EQUINOR (OIL1).....	77
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.13: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΓΙΑ ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ SRK-LK ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ K_{ij} ΤΗΣ EQUINOR (OIL3).....	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.14: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΓΙΑ ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ SRK-LK ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ K_{ij} ΤΗΣ EQUINOR (OIL2).....	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.15: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΓΙΑ ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ SRK-LK ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ K_{ij} ΤΗΣ EQUINOR (OIL4).....	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.16: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΓΙΑ ΤΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ SRK-LK ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΥΣ K_{ij} ΤΗΣ EQUINOR (OIL7).....	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 10.17: ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ RVP ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ K_{ij} ΤΗΣ EQUINOR (RVP_DEFAULT) ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΕΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΤΙΜΩΝ K_{ij} (RVP_OPTIMUM) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ SRK-LK	79
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11.1: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ TC,PC,Ω ΓΙΑ UMR-PRU ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (UMR_DEFAULT) (OIL1)	82
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11.2: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ TC,PC,Ω ΓΙΑ UMR -PRU ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (UMR_DEFAULT) (OIL3)	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11.3: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ TC,PC,Ω ΓΙΑ UMR -PRU ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (UMR_DEFAULT) (OIL2)	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11.4: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ TC,PC,Ω ΓΙΑ UMR -PRU ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (UMR_DEFAULT) (OIL4)	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11.5: TVPS ΓΙΑ ΒΕΛΤΙΣΤΟ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ TC,PC,Ω ΓΙΑ UMR-PRU ΣΥΓΚΡΙΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ ΜΕ ΤΙΣ ΠΡΟΫΠΑΡΧΟΥΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ (UMR_DEFAULT) (OIL7)	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 11.6: ΣΦΑΛΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΩΝ RVP ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ DEFAULT TC,PC,Ω ΤΗΣ ΒΑΣΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ (RVP_DEFAULT) ΚΑΙ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΝΕΩΝ ΒΕΛΤΙΣΤΩΝ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ (RVP_OPTIMUM) ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ UMR-PRU	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12.1: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΘΡΟΙΣΤΙΚΩΝ ΑΠΟΛΥΤΩΝ ΣΦΑΛΜΑΤΩΝ ΠΙΕΣΕΩΝ ΣΕ ΛΟΓΟΥΣ V/L (0.5:1, 0.2:1, 0.1:1) ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΝΕΟΥΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥΣ ΚΑΙ ΣΤΑ ΔΥΟ ΜΟΝΤΕΛΑ SRK-LK & UMR-PRU	86
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12.2: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK-LK ΚΑΙ UMR-PRU ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (OIL 1)	86
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12.3: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK-LK ΚΑΙ UMR-PRU ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (OIL 2)	87

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12.4: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK-LK ΚΑΙ UMR-PRU ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (OIL 3)	87
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12.5: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK-LK ΚΑΙ UMR-PRU ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (OIL 7)	87
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 12.6: ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΠΡΟΣΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΤΙΜΕΣ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ ΜΕΓΕΘΩΝ ΤΩΝ ΜΟΝΤΕΛΩΝ SRK-LK ΚΑΙ UMR-PRU ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΚΑΙ ΜΕ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ (OIL 4)	87

Εισαγωγή

Η τάση ατμών των πετρελαϊκών μιγμάτων είναι σημαντική ιδιότητα για την παραγωγή, αποθήκευση, μεταφορά του καυσίμου όπως επίσης και για την εξασφάλιση της ομαλής λειτουργίας κάθε μονάδας μιας πετρελαϊκής βιομηχανίας. Τα πετρελαϊκά ρευστά από την εξόρυξη έως τη διανομή τους υπόκεινται σε διαδοχικές μεταβολές πίεσης και θερμοκρασίας και η γνώση συγκεκριμένων θερμοφυσικών ιδιοτήτων κρίνεται απαραίτητη. Σε αυτές τις ιδιότητες συγκαταλέγεται η τάση ατμών του μίγματος η οποία εξαρτάται άμεσα από τη σύσταση του, από τη θερμοκρασία και από την αναλογία όγκων ατμώδους προς υγρής φάσης.

Η παρούσα διπλωματική εργασία αποσκοπεί στην ανάπτυξη μεθοδολογίας πρόβλεψης της τάσης ατμών που βασίζεται σε θερμοδυναμικά εργαλεία με στόχο την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων μεταξύ πειραματικών μετρήσεων και υπολογισμών. Πρωταρχικός στόχος είναι η πληρέστερη κατανόηση των μεθόδων μέτρησης τάσης ατμών κατά Reid (RVP) καθώς επίσης και των συσχετίσεων και των εμπειρικών σχέσεων για τον υπολογισμό της πραγματικής πίεσης των ρευστών (TVP).

Το υπολογιστικό στάδιο περιλαμβάνει την αξιολόγηση των μοντέλων πρόβλεψης τάσης ατμών κατά Reid και των πιέσεων στο σημείο φυσαλίδας TVP με εφαρμογή των θερμοδυναμικών μοντέλων PR, SRK, UMR-PRU, SRK-LK σε βιβλιογραφικά καύσιμα και σε βενζίνες του διυλιστηρίου των ΕΛΠΕ γνωστών συστάσεων και σε σταθεροποιημένα πετρέλαια της εταιρείας Equinor σε περιβάλλον UniSim. Σε κάθε περίπτωση, αναλύονται οι συστάσεις των μιγμάτων, υπολογίζονται οι τάσεις ατμών RVP/TVP με χρήση των αντίστοιχων μοντέλων οι οποίες συγκρίνονται με πειραματικές μετρήσεις και καταγράφονται τα σφάλματα πιέσεων με στόχο την εύρεση του καλύτερου μοντέλου πρόρρησης τάσης ατμών.

Στο τέλος της εργασίας, συνοψίζονται και συγκρίνονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν και από τα δύο μοντέλα και εξάγονται συμπεράσματα από τη συνολική μελέτη της πρόρρησης τάσεων ατμού σε πετρελαϊκά μίγματα διαφορετικών συστάσεων.

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1. Προέλευση και σύσταση πετρελαϊκών ρευστών

Τόσο το πετρέλαιο όσο και το φυσικό αέριο αποτελούν πολυσυστατικά μίγματα υδρογονανθράκων που αντλούνται από ταμιευτήρες. Τα ρευστά αυτά αποτελούνται κυρίως από κορεσμένες παραφινικές, ναφθενικές και αρωματικές ενώσεις, από ευγενή αέρια όπως το άζωτο και το αργό, από όξινα αέρια όπως το υδρόθειο και διοξείδιο του άνθρακα και μέταλλα όπως ο υδράργυρος. Η σύσταση και η περιεκτικότητα τους διαφέρει από κοίτασμα σε κοίτασμα και από περιοχή σε περιοχή και μπορεί να μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου.

Ο βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει την τάση ατμών είναι η σύσταση του μίγματος. Τα συστατικά ομαδοποιούνται σε παραφίνες, ισοπαραφίνες, ναφθένια, αρωματικές ενώσεις και ολεφίνες. Πιο συγκεκριμένα, παραφίνες ή αλλιώς αλκάνια είναι οι κορεσμένες γραμμικές αλυσίδες υδρογονανθράκων και χαρακτηρίζονται από σταθερότητα ενώ ισοπαραφίνες ονομάζονται οι κορεσμένες διακλαδισμένες αλυσίδες υδρογονανθράκων, δηλαδή τα ισομερή των αλκανίων. Στην κατηγορία των ναφθενίων, συμπεριλαμβάνονται οι κυκλικές κορεσμένες ενώσεις υδρογονανθράκων ή αλλιώς τα κυκλοαλκάνια. Οι αρωματικές ενώσεις είναι ακόρεστοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες που αποτελούνται από ένα ή περισσότερους βενζολικούς δακτυλίους όπως το βενζόλιο και το τολουόλιο. Τέλος, ολεφίνες ονομάζονται οι ακόρεστοι υδρογονάνθρακες ανοικτής αλυσίδας, με έναν ή περισσότερους διπλούς δεσμούς στο μόριό τους. Παρόλα αυτά τέτοιες ενώσεις δεν υπάρχουν σε φυσικά κοιτάσματα, αλλά αποτελούν παράγωγα διεργασιών μετατροπής όπως η καταλυτική πυρόλυση. (Campbell, 2013)

Τα πετρελαϊκά ρευστά ενός ταμιευτήρα χωρίζονται στα φυσικά αέρια (Natural Gas), στα αέρια ταμιευτήρα (Gas Condensate), στα μίγματα κοντά στο κρίσιμο σημείο ή πτητικά μίγματα (Volatile Oil) και στα βαρύτερα μίγματα (Black Oil). Η πιο κοινή ταξινόμηση των πετρελαϊκών ρευστών βασίζεται στη σύσταση και στις ιδιότητες των μιγμάτων και ομαδοποιούνται στις 4 κατηγορίες όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. (K.S Pedersen, 1989)

Πίνακας 1.1: Τυπική σύσταση πετρελαϊκών ρευστών (Pedersen et al., 1989)

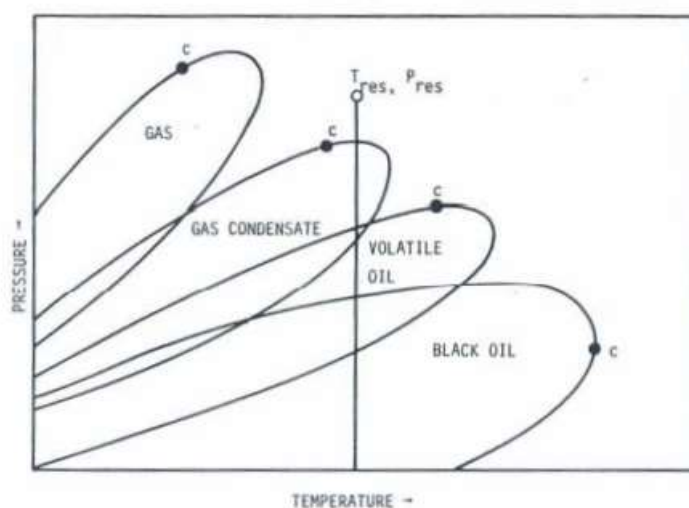
Component	Gas	Gas Condensate	Volatile Oil	Black Oil
N ₂	0.30	0.71	1.27	0.67
CO ₂	1.10	8.65	2.18	2.11
C ₁	90.00	70.86	60.51	34.93
C ₂	4.90	8.53	7.52	7.00
C ₃	1.90	4.95	4.74	7.82
C ₄	1.10	2.00	4.12	5.48
C ₅	0.40	0.81	2.97	3.80
C ₆₊	0.30	3.50	16.29	38.19

Το φυσικό αέριο είναι ένα ορυκτό καύσιμο το οποίο αποτελείται από μίγμα αέριων υδρογονανθράκων με βασικό συστατικό το μεθάνιο και θεωρείται το ελαφρύτερο πετρελαϊκό μίγμα. Η εξόρυξη, η επεξεργασία, η αποθήκευση και η διανομή του είναι καίρια για την παγκόσμια οικονομία καθώς αποτελεί καύσιμο ευρείας βιομηχανικής χρήσης. Λόγω της μεγάλης καθαρότητας του, της ευκολίας καύσης του και της εύκολης μεταφοράς του με

αγωγούς αποτελεί την πιο *πράσινη* ενεργειακή πηγή σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά καύσιμα.

Τα αέρια ταμιευτήρα (Gas Condensates) είναι πολυσυστατικά μίγματα υδρογονανθράκων που συναντώνται σε αέρια μορφή και αποτελούνται κυρίως από μεθάνιο αλλά και βαρύτερους υδρογονάνθρακες με έως και 40 άτομα άνθρακα και είναι βαρύτερα από το φυσικό αέριο. Από την Εικόνα 1.1 παρατηρείται ότι κατά την μείωση της πίεσης σε δεδομένη θερμοκρασία T_{res} του ταμιευτήρα, το φυσικό αέριο παραμένει σε αέρια φάση ενώ στο gas condensate θα δημιουργηθεί δεύτερη υγρή φάση.

Σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ταμιευτήρα (T_{res} , P_{res}), τα πτητικά μίγματα (Volatile Oils) και τα βαρύτερα μίγματα (Black Oils) βρίσκονται σε υγρή φάση και με τη συνεχή πτώση της πίεσης λόγω μετακίνησης του ρευστού έξω από τον ταμιευτήρα παρατηρείται εμφάνιση διφασικής περιοχής. Αν η δεύτερη φάση είναι αέρια τότε πρόκειται για Volatile Oil ενώ αν η δεύτερη φάση είναι υγρή το ρευστό χαρακτηρίζεται ως Gas Condensate. Στα Black Oils, η πτώση της πίεσης συνεπάγεται δημιουργία δεύτερης αέριας φάσης (Εικόνα 1.1).



Εικόνα 1.1: Διάγραμμα φάσεων πετρελαϊκών ρευστών (Pedersen et al., 1989)

1.2. Ισορροπία Φάσεων

1.2.1. Ορισμός και βασικές σχέσεις στην ισορροπία υγρού-ατμού

Ένα διφασικό σύστημα θεωρείται ότι βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας όταν η ολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας λαμβάνει τη μικρότερη τιμή της. Αυτό οδηγεί στην ισότητα των τάσεων διαφυγής για κάθε συστατικό i στις δυο φάσεις και επιτυγχάνεται διφασική ισορροπία υγρού ατμού η οποία εκφράζεται από την εξίσωση 1.1:

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad (1.1)$$

Ο δείκτης i αναφέρεται στο συστατικό i ενώ οι δείκτες l και v αντιστοιχούν στην υγρή (liquid) και ατμώδη (vapor) φάση αντίστοιχα. (Tassios, 2001)

Η τάση διαφυγής εκφράζεται ως συνάρτηση της πίεσης και του συντελεστή τάσης διαφυγής σύμφωνα με την εξίσωση:

$$f_i = z_i \phi_i P \quad (1.2)$$

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

Στην ισορροπία φάσεων σε υψηλές πιέσεις, η επίδραση της πίεσης είναι σημαντική και στις δύο φάσεις και γίνεται εντονότερη κοντά στο κρίσιμο σημείο.

2. Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση

Ο υπολογισμός της ισορροπίας φάσεων (VLE) είναι απαραίτητος για το σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση φυσικών και χημικών διεργασιών και σε υψηλές πιέσεις και μη-πολικά ρευστά όπως είναι τα πετρελαϊκά, συνήθως γίνεται μέσω κυβικών καταστατικών εξισώσεων.

Οι σημαντικότερες και ευρέως διαδεδομένες καταστατικές εξισώσεις είναι η PR (Peng Robinson) και η SRK (Soave-Redlich-Kwong) που αποτελούν βελτιωμένα μοντέλα της καταστατικής εξίσωσης van der Waals και καθιερώθηκαν σταδιακά ως το κυριότερο εργαλείο για την περιγραφή της ισορροπίας φάσεων μη πολικών μιγμάτων όπως είναι τα πετρελαϊκά ρευστά.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, για τους υπολογισμούς γίνεται χρήση των καταστατικών εξισώσεων Peng Robinson και Soave-Redlich-Kwong με τους κανόνες ανάμιξης van der Waals του ενός ρευστού και του μοντέλου UMR-PRU με προηγμένους κανόνες ανάμιξης.

2.1. Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Οι Soave-Redlich-Kwong (1972) (Soave, 1972) εισήγαγαν στην καταστατική εξίσωση τον ελκτικό όρο « a » ο οποίος είναι θερμοκρασιακά εξαρτημένος και τον ακεντρικό παράγοντα « ω » και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την καλύτερη πρόρρηση της τάσης ατμών για μη πολικές ενώσεις. Η εξίσωση 2.1 παρουσιάζει την καταστατική εξίσωση SRK:

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

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης αποτελεί τον ελκτικό όρο πίεσης και ο δεύτερος τον απωστικό όρο πίεσης. Οι εξισώσεις που περιγράφουν τη SRK με κανόνες ανάμιξης van der Waals ενός ρευστού (van der Waals-one fluid) παρουσιάζονται εκτενέστερα στον Πίνακα 2.1.

2.1.1. SRK-Lee Kesler

Οι Lee-Kesler [1975] ανέπτυξαν μια αναλυτική συσχέτιση βασιζόμενη στη σχέση Pitzer των 3 παραμέτρων με στόχο τους υπολογισμούς εντροπιών και ενθαλπιών με μεγαλύτερη ακρίβεια και σε μεγαλύτερο εύρος ανηγμένων πιέσεων και θερμοκρασιών στις διεργασίες υδρογονανθράκων. Οι αρχικές συσχετίσεις των Pitzer et al. (Pitzer K.S., 1955) περιορίζονται στους υπολογισμούς του συντελεστή συμπίεσότητας συναρτήσεως του ακεντρικού παράγοντα για ανηγμένη θερμοκρασία μέχρι 0.8.

Οι Lee-Kesler ανέπτυξαν μια συσχέτιση όπου η συμπίεστικότητα του ρευστού μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της συμπίεστικότητας του ρευστού ($Z^{(0)}$), της συμπίεστικότητας του ρευστού αναφοράς ($Z^{(1)}$) και του ακεντρικού παράγοντα (ω) και δίνεται από τη σχέση:

$$Z = Z^{(0)} + \frac{\omega}{\omega^r} (Z^{(r)} - Z^{(0)}) \quad (2.2)$$

Ως ρευστό αναφοράς έχει επιλεγθεί το κ-οκτάνιο καθώς είναι ο βαρύτερος υδρογονάνθρακας για τον οποίον υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα P-V-T και ενθαλπίας σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών. Παρόμοιες προσεγγίσεις χρησιμοποιούνται και για τον υπολογισμό άλλων θερμοδυναμικών ιδιοτήτων όπως η τάση διαφυγής, η ενθαλπία, εντροπία και οι θερμοχωρητικότητες στα ιδανικά αέρια. (Lee Byung Ik, 1975)

Η συσχέτιση Lee-Kesler οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα από την εξίσωση SRK και την Peng Robinson στην πρόβλεψη της εντροπίας υπέρθερμου ατμού για ένα μεγάλο εύρος συστατικών για αυτό και επιλέγεται σαν μέθοδος για τον υπολογισμό ενθαλπίας πολικών συστημάτων. (Honeywell, 2017) Οι προηγούμενες καταστατικές εξισώσεις τροποποιήθηκαν σύμφωνα με την εξίσωση Lee-Kesler.

2.2. Peng Robinson (PR)

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng Robinson προτάθηκε το 1976 και εκφράζει ιδιότητες ρευστών σε σχέση με τις κρίσιμες ιδιότητες τους και τον ακεντρικό παράγοντα των συστατικών που απαρτίζουν το ρευστό. Οι ομώνυμοι επιστήμονες εισήγαγαν τον όρο $b^*(v-b)$ στον ελκτικό όρο με στόχο την καλύτερη περιγραφή των ελκτικών δυνάμεων όπως φαίνεται στην εξίσωση (2.3) (Tassios, 2001).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (2.3)$$

Οι αναλυτικές εξισώσεις της καταστατικής εξίσωσης PR και οι διαφοροποιήσεις συγκρίσει με την SRK παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Συνοπτική Καταγραφή όλων των σχέσεων για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK & Peng Robinson καθώς και οι σχέσεις για τους κανόνες ανάμιξης ενός ρευστού και οι συσχετίσεις που ανέπτυξαν οι Lee-Kesler

	<i>Soave-Redlich-Kwong</i>	<i>Peng Robinson</i>
	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$	$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}$
Όπου:		
a	$a = a_c * a(T)$	$a = a_c * a(T)$
a_c	$a_c = 0.42748 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$	$a_c = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$
$a(T)$	$a(T) = [1 + m(1 + T_r)^{0.5}]^2$	$a(T) = [1 + m(1 + T_r)^{0.5}]^2$
m	$m = 0.48508 + 1.55171\omega - 0.15613\omega^2$	$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$
b_i	$b_i = 0.08664 \frac{RT_c}{P_c}$	$b_i = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$
<i>Van der Waals – One Fluid</i>		
α	$\sum_i \sum_j x_i x_j (\alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$	$\sum_i \sum_j x_i x_j (\alpha_i \alpha_j)^{0.5} (1 - k_{ij})$
b	$\sum_{i=1}^N x_i b_i$	$\sum_{i=1}^N x_i b_i$

2.3. Επίδραση παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij}

Στις καταστατικές εξισώσεις (όπως SRK ή PR), η εύρεση των τάσεων διαφυγής προϋποθέτει να είναι γνωστή η σύσταση, η θερμοκρασία και η πίεση της καταστατικής εξίσωσης. Απαιτούμενες είναι οι τιμές:

- των a_{ii} και b_i , που υπολογίζονται με γνώση των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα των συστατικών του μίγματος, καθώς και της θερμοκρασίας του συστήματος.
- των a_{ij} ($i \neq j$), που υπολογίζονται από τα a_{ii}, a_{jj} και τους συντελεστές αλληλεπίδρασης k_{ij}

Συνεπώς, απαραίτητες είναι οι κρίσιμες ιδιότητες του ρευστού καθώς και ο ακεντρικός παράγοντας ενώ πρέπει να είναι γνωστοί και οι συντελεστές αλληλεπίδρασης όλων των ζευγών του μίγματος. Οι συντελεστές αυτοί δεν μπορούν να θεωρηθούν μηδέν όταν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο μέγεθος και στον τύπο των μορίων του μίγματος.

Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης είναι χρήσιμοι σε μη πολικά συστήματα, απαραίτητοι στα πολικά και καθοριστικής σημασίας στα συστήματα που εμφανίζονται δεσμοί υδρογόνου. (Tassios, 2001)

Ικανοποιητικά αποτελέσματα λαμβάνονται για συστήματα υδρογονανθράκων, ακόμα και με μηδενικούς συντελεστές ενώ είναι απαραίτητοι σε μίγματα που περιέχουν μεθάνιο, άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα δηλαδή σε συστήματα που περιέχουν αέρια, για ακριβή πρόρρηση ιδιοτήτων. Αν οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες των μη υδρογονανθρακικών ενώσεων είναι μέχρις 1.5% κατά mol, τότε ο μηδενισμός των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} επιφέρει μεταβολή της τάξεως του 1% στην πρόβλεψη θερμοφυσικών ιδιοτήτων. (Pedersen K.S., 1983)

2.4. UNIFAC

Η UNIFAC [Fredenslund et al. 1975] αποτελεί ένα μοντέλο G^E τοπικής σύστασης και βασίζεται στην εξίσωση UNIQUAC.

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης υπολογίζουν τις αλληλεπιδράσεις ενός μορίου ως το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων με τα γειτονικά του μόρια και αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι είτε μεταξύ όμοιων είτε ανόμοιων μορίων. Επιπλέον, καθώς κάθε μόριο μπορεί να έχει γύρω του ένα διαφορετικό συνδυασμό όμοιων και ανόμοιων μορίων, θεωρείται ότι το σύνολο των αλληλεπιδράσεων για ένα τύπο μορίου αποτελεί το άθροισμα των τοπικών αλληλεπιδράσεων σε διάφορα σημεία του ρευστού τα οποία έχουν διαφορετικές τοπικές συστάσεις από τη σύσταση του συνόλου του μίγματος. (Tassios, 2001)

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης χρησιμοποιούν δυαδικές παραμέτρους οι οποίες προκύπτουν από πειραματικά δεδομένα κάθε φορά που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και επειδή αρκετές φορές τα δεδομένα αυτά δεν είναι διαθέσιμα, εφαρμόζονται τεχνικές για την εκτίμησή τους οι οποίες στηρίζονται στη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων. Η βασική παραδοχή που γίνεται είναι ότι οι ιδιότητες ενός ρευστού μπορούν να προσεγγιστούν από το άθροισμα των συνεισφορών των χαρακτηριστικών ομάδων των μορίων του.

Η εξίσωση της UNIQUAC [Abrams and Prausnitz, 1975] λαμβάνει υπόψη τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων. Για ένα πολυσυστατικό μείγμα, ο συντελεστής ενεργότητας ενός συστατικού γ_i μπορεί να αποδοθεί με δύο όρους:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2.4)$$

όπου γ_i^C είναι το συνδυαστικό τμήμα που αντανακλά τις διαφοροποιήσεις στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων του μίγματος και γ_i^R είναι το υπολειμματικό τμήμα που αντανακλά τις διαφορές της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ μορίων του μίγματος.

Σύμφωνα με το μοντέλο UNIFAC, η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για ένα μίγμα δίνεται ως άθροισμα των δυο όρων όπως φαίνεται στην σχέση παρακάτω:

$$G^E = G_{AC}^{E,Comb} + G_{AC}^{E,RES} \quad (2.5)$$

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

Ο συνδυαστικός όρος μπορεί να γραφτεί ως το άθροισμα των συνεισφορών Florry-Huggins (FH) και των συνεισφορών Stavermann-Guggenheim (SG).

$$G_{AC}^{E,Comb} = G_{AC}^{E,FH} + G_{AC}^{E,SG} \quad (2.6)$$

3. Κανόνες Ανάμειξης

3.1. Van der Waals

Χρησιμοποιούνται οι γενικοί κανόνες ανάμειξης Van der Waals.

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} (1 - k_{ij}) \quad (3.1.1)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.1.2)$$

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{0.5} \quad (3.1.3)$$

Η παραπάνω σχέση υπολογισμού παραμέτρων a και b των καταστατικών εξισώσεων χρησιμοποιείται σε μη πολικά μείγματα υδρογονανθράκων παρόμοιου μεγέθους. Για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων και την εφαρμογή σε μείγματα που διαφέρουν σημαντικά ως προς το είδος των αλληλεπιδράσεων και το μέγεθος των μορίων χρησιμοποιούνται οι παραπάνω εξισώσεις αλλά συνδυάζονται σε αυτήν:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{0.5} \quad (3.1.4)$$

Ο συντελεστής k_{ij} ονομάζεται συντελεστής αλληλεπίδρασης και στοχεύει στη βελτίωση των αποτελεσμάτων. Οι τιμές του λαμβάνονται από προσαρμογή πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων του δυαδικού μίγματος των i και j , και η τιμή τους διαφέρει για κάθε καταστατική εξίσωση. (Tassios, 2001)

3.2. UMR (Universal Mixing Rules)

Οι Universal Mixing Rules (UMR) ανήκουν στην κατηγορία EoS/ G^E και συνδυάζουν μία καταστατική εξίσωση με ένα μοντέλο υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας G_E μέσω ενός κατάλληλου κανόνα ανάμειξης. Η ανάπτυξη αυτών των μοντέλων βασίζεται στην εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μέσω της καταστατικής εξίσωσης στη θερμοκρασία του συστήματος και μία πίεση αναφοράς συνήθως ίση με το μηδέν, με αυτήν που προκύπτει από ένα μοντέλο του συντελεστή ενεργότητας στην ίδια θερμοκρασία.

Το μοντέλο UMR προσφέρει τη δυνατότητα εφαρμογής της καταστατικής εξίσωσης για τη πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων ακόμα και σε συστήματα με μεγάλες ασυμμετρίες. Ο κανόνας ανάμειξης UMR προτείνει τη χρήση μόνο του όρου $G_{ac}^{E,SG}$ στον υπολογισμό του συνδυαστικού όρου της UNIFAC για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, χωρίς τον όρο $G_{ac}^{E,FH}$ λόγω της ανακρίβειας του σε ασύμμετρα συστήματα, και εκφράζεται από τις εξής εξισώσεις:

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,RES}}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad (3.2.1)$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (3.2.2)$$

$$b_{ij} = \frac{(b_i^s + b_j^s)^s}{2} \quad (3.2.3)$$

όπου

x_i γραμμομοριακό κλάσμα υγρής φάσης συστατικού i , α, b ελκτική και απωστική παράμετρος καταστατικής εξίσωσης μίγματος, a_i, b_i ελκτική και απωστική παράμετρος για καθαρά

συστατικά, b_{ij} απωστική παράμετρος αλληλεπίδρασης δυο συστατικών i και j , R παγκόσμια σταθερά αερίων, s σταθερά, η οποία συνήθως έχει την τιμή $s=2$, A παράμετρος που αναφέρεται στην καταστατική εξίσωση $A=-0.53$ για Peng Robinson

$G_{AC}^{E,SG}$: όρος Staverman- Guggenheim (SG)

$G_{AC}^{E,RES}$: υπολειμματικό τμήμα της UNIFAC

Οι όροι $G_{AC}^{E,SG}$ και $G_{AC}^{E,RES}$ υπολογίζονται από τη UNIFAC μέσω των εξισώσεων:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\Phi_i} \right) \quad (3.2.4)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (3.2.5)$$

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (3.2.6)$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i R_k \quad (3.2.7)$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i Q_k \quad (3.2.8)$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (3.2.9)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (3.2.10)$$

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_n x_n Q_n} \quad (3.2.11)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^j x_j}{\sum_j \sum_n v_n^j x_j} \quad (3.2.12)$$

$$\Psi_{mk} = \exp \left[- \frac{A_{mk} + B_{mk}(T - 298.15) + C_{mk}(T - 298.15)^2}{T} \right] \quad (3.2.13)$$

όπου:

m, n, k : όροι που αναφέρονται στις ομάδες UNIFAC v_k^i ακέραιος αριθμός των ομάδων τύπου k στο μόριο i , x_i γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i , X_m γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μείγμα, Q_k , R_k παράμετρος επιφάνειας και όγκου van der Waals της ομάδας k , Γ_k συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k , Γ_k^i συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα αναφοράς, θ_m κλάσμα επιφάνειας ομάδας m , θ_i κλάσμα επιφάνειας συστατικού i , Φ_i κλάσμα όγκου συστατικού i , q_i , r_i παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους των καθαρών

συστατικών, υπολογιζόμενες από το άθροισμα των παραμέτρων επιφάνειας (Q_k) και όγκου (R_k) των ομάδων που τα απαρτίζουν. ψ_{mk} παράμετρος αλληλεπίδρασης μεταξύ ομάδων m και k .

Στο μοντέλο UMR_PRU χρησιμοποιούνται οι κανόνες ανάμιξης UMR σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση PR χρησιμοποιώντας την έκφραση των Mathias-Corperman (εξισώσεις 3.2.14-15) για τον υπολογισμό του ελκτικού όρου της εξίσωσης.

$$\text{Για } T_r < 1: \quad a = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2 \quad (3.2.14)$$

$$\text{Για } T_r \geq 1 \quad a = 1 + c_1(1 - \sqrt{T_r})^2 \quad (3.2.15)$$

Όπου c_1, c_2, c_3 είναι σταθερές οι οποίες είναι προκύπτουν από προσαρμογή πειραματικών δεδομένων θερμοκρασίας και τάσεων ατμών για κάθε συστατικό. Στην περίπτωση που βιβλιογραφικά δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για τις σταθερές αυτές τότε οι συντελεστές c_2 και c_3 θεωρούνται μηδενικοί και η σταθερά c_1 υπολογίζεται από τη σχέση του Soave (εξ. 2.2.16):

$$c_1 = 0.37464 + 1.54226 * \omega - 0.26992 * \omega^2 \quad (3.2.16)$$

4. Μεθοδολογία πειραματικής μέτρησης Τάσης ατμών

Τα πετρελαϊκά ρευστά είναι μίγματα πολλών συστατικών και η τάση ατμών τους δεν μπορεί να προσδιορισθεί όπως στα καθαρά συστατικά. Η πρότυπη μέθοδος μέτρησης ατμών των καυσίμων είναι η μέθοδος κατά Reid σύμφωνα με την ASTM D323 σύμφωνα με την οποία ένα δείγμα βενζίνης τοποθετείται σε θάλαμο σε θερμοκρασία 37.8°C και σε αναλογία ατμών προς υγρό ίση με 4:1. Σύμφωνα με τη μέθοδο, ένα μέρος του υγρού έχει εξατμιστεί για να γεμίσει ο χώρος του ατμού του δοχείου και συγχρόνως το υγρό να χάσει μερικούς από τους ελαφριούς υδρογονάνθρακες του. Επομένως, η πίεση που προσδιορίζεται μέσω της μεθόδου Reid (RVP) είναι μικρότερη από την πραγματική πίεση του υγρού, δηλαδή την πίεση στο σημείο φουσαλίδας.

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί εναλλακτικές μέθοδοι της ASTM D323, οι οποίες δίνουν αποτελέσματα συμβατά με την πρότυπη μέθοδο αλλά διαφοροποιούνται σε κάποια σημεία της πειραματικής διαδικασίας υπολογίζοντας πάντα την τάση ατμών σε θερμοκρασία 37.8°C και λόγο ατμού προς υγρό 4:1. (Nadkarni, 2007)

4.1. ASTM D323 (Reid Method)

Η πρότυπη μέθοδος που χρησιμοποιείται για τη μέτρηση τάσης ατμών κατά Reid των βενζινών είναι η ASTM D323 (ASTM, 1996). Στη μέθοδο αυτή ο λόγος ατμού προς υγρό είναι 4:1, και η θερμοκρασία 37.8°C (100°F). Το δείγμα υγρών υδρογονανθράκων κορένεται με αέρα στους 0-1°C (33°F) και πίεση 1atm. Ο αέρας που χρησιμοποιείται είναι κορεσμένος με νερό διότι δεν ορίζεται στη διαδικασία ότι το δείγμα οφείλει να είναι ξηρό. Το ρεύμα με τον κορεσμένο υδρογονάνθρακα αναμειγνύεται με ξηρό αέρα αφού έχει ψυχθεί στους 0-1°C, τοποθετείται σε μεταλλικό υποδοχέα και συνδέεται με το θάλαμο της αέριας φάσης που είναι συνδεδεμένος με μανόμετρο. Η συσκευή τοποθετείται σε θερμοστατημένο λουτρό και ανακινείται περιοδικά μέχρι να σταθεροποιηθεί η ένδειξη η οποία αναφέρεται και σαν τάση ατμών κατά Reid.

Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της τάσης ατμών στους 37.8°C για πτητικά πετρελαϊκά προϊόντα και για αργό πετρέλαιο με αρχικό σημείο βρασμού πάνω από 0°C και είναι ακατάλληλη για υγροποιημένα αέρια πετρελαίου (LPG) ή για πετρελαϊκά μίγματα που περιέχουν οξυγονούχα συστατικά με εξαίρεση του τριτοταγούς-μεθυλβουτυλαιθέρα (MTBE). Επιπλέον, η μέθοδος αυτή είναι ακατάλληλη για μίγματα τα οποία στερεοποιούνται στην αρχική ψύξη του δείγματος στους 0-1°C.

Αν και η τάση ατμών κατά Reid είναι παραπλήσια με την απόλυτη πίεση του ρευστού σε αρκετές περιπτώσεις, πρέπει να σημειωθεί ότι η τάση ατμών κατά Reid είναι χαμηλότερη λόγω της απώλειας ελαφρών συστατικών κατά την επεξεργασία του δείγματος και λόγω της παρουσίας νερού. Ο χαρακτηρισμός Reid υποδεικνύει τη μέθοδο που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της τάσης ατμών στους 37.8°C και σε λόγο V/L=4. (ASTM, 1996)

4.2. ASTM D4953-91

Η μέθοδος αυτή αφορά στη μέτρηση τάσης ατμών σε βενζίνες που περιέχουν οξυγονούχα πρόσθετα με τάση που κυμαίνεται από 35kPa μέχρι 100kPa (5psi to 15psi) και είναι μια τροποποίηση της μεθόδου ASTM D323-82 με τη μόνη διαφοροποίηση ότι η μέτρηση γίνεται σε ξηρή βάση και ο αέρας δεν είναι κορεσμένος με νερό. Η τάση ατμών αυτή διαφέρει από την πραγματική τάση ατμών του δείγματος, δηλαδή από την πίεση σε λόγο V/L=0, λόγω της εξάτμισης μιας μικρής ποσότητας του δείγματος. Η τιμή της πίεσης για RVP θα είναι

χαμηλότερη από την πραγματική πίεση του ρευστού στους 37.8°C, δηλαδή την πίεση στο σημείο φυσαλίδας. (ASTM, 2015)

4.3. ASTM D5191-91

Αυτή η μέθοδος αναπτύχθηκε για τη βενζίνη και για μίγματα βενζίνης και οξυγονούχων πρόσθετων ως εναλλακτική μέθοδος της ASTM D4953-91. Είναι κατάλληλη για τον υπολογισμό της τάσης ατμών σε οξυγονούχα μίγματα καθώς μέσω μιας συσχέτισης προκύπτει η ισοδύναμη τάση ατμών επί ξηρού (Dry Vapor Pressure Equivalent-DVPE) της οποίας η τιμή προσεγγίζει με σχετική ακρίβεια την τιμή που δίνει η μέθοδος ASTM D4953. Επιπλέον, αφορά σε μίγματα τα οποία έχουν σημεία βρασμού πάνω από 0°C και τάση ατμών 7-130kPa στους 37.8°C(100°F) με λόγο ατμού/υγρού 4:1. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ποσότητα μίγματος που εισάγεται στο δοχείο είναι 10mL ενώ στις προηγούμενες μεθόδους (ASTM D323, ASTM D4953) είναι 100mL.

Δείγμα υδρογονανθράκων γνωστού όγκου κορένεται με ξηρό αέρα σε λουτρό στους 0-1°C και εισάγεται σε δοχείο υπό κενό με τον πενταπλάσιο όγκο του δείγματος ώστε να επιτευχθεί λόγος V/L 4:1. Στη συνέχεια αναμειγνύεται το ρεύμα αέρα με πίεση 0.1kPa(0.01psi) και 100°F με το ρεύμα υδρογονανθράκων με πίεση 1atm και 33°F και εκτονώνονται σε θερμοκρασία 37.8°C. Η πίεση που καταγράφεται αφότου ισορροπήσει το σύστημα είναι η ολική πίεση δηλαδή το άθροισμα της μερικής πίεσης του δείγματος και της μερικής πίεσης του διαλυμένου αέρα. Η ολική πίεση μετατρέπεται σε DVPE μέσω της παρακάτω συσχέτισης. (ASTM, 2017)

$$DVPE = 0.965 \times X - A \quad (4.1)$$

όπου:

X= Ολική πίεση σε kPa (ή psi)

A= 3.78kPa (ή 0.548psi)

4.4. ASTM D6377 (Expansion Method)

Η μέθοδος ASTM D6377 (ASTM, 2017) αναφέρεται στη χρήση οργάνων για αυτοματοποιημένο προσδιορισμό τάσης ατμών υπό κενό σε αργό πετρέλαιο και είναι κατάλληλη για δείγματα τα οποία ασκούν τάση ατμών ανάμεσα στα 25kPa και 180kPa στους 37.8°C σε λόγο ατμού προς υγρό από 4:1 ως 0.02:1. Η τάση ατμών αργού πετρελαίου (Vapor Pressure Crude Oil) μπορεί να μετρηθεί για οποιαδήποτε θερμοκρασία η οποία θα κυμαίνεται από 0°C έως 100°C χωρίς να έχει προηγηθεί προετοιμασία του δείγματος όπως στην πρότυπη μέθοδο ASTM D323.

Σε δοχείο με ενσωματωμένο έμβολο τοποθετείται το δείγμα σε θερμοκρασία 20°C και αφού σφραγιστεί το δοχείο, το έμβολο μετακινείται ώστε να επιτευχθεί ο απαιτούμενος λόγος ατμού/υγρού σε κάθε περίπτωση. Μόλις επέλθει ισορροπία πίεσης σε θερμοκρασία 37.8°C καταγράφεται η πίεση ως VPCR_x του δείγματος. Ο τελικός όγκος του δοχείου θα πρέπει να είναι πενταπλάσιος του δείγματος (V/L=4:1) και θερμοκρασία 37.8°C έτσι ώστε η τιμή κατά ASTM D6377 να είναι συγκρίσιμη με την τιμή ASTM D323. Σε αυτήν τη μέθοδο, δεν πραγματοποιείται κορεσμός με αέρα ώστε να αποφευχθεί η απώλεια ατμών.

Η τάση ατμών που προσδιορίζεται με την παρούσα μέθοδο για λόγο ατμού/υγρού 4:1 σε θερμοκρασία 37.8°C μπορεί να συσχετιστεί με την τάση ατμών κατά Reid όπως προκύπτει από την πρότυπη μέθοδο ASTM D323. Η συσχέτιση αυτή δίνεται από την εξίσωση :

$$RVPE = A \times VPCR_4(37.8^\circ C) \quad (4.2)$$

Όπου:

RVPE = Ισοδύναμη τάση ατμών κατά Reid

A=Συντελεστής

VPCR₄(37.8°C) = Vapor Pressure Crude Oil for V/L=4 at 37.8°

Η μέτρηση της τάσης ατμών κατά Reid με τη μέθοδο ASTM D6377 πραγματοποιείται με τη χρήση του οργάνου Erapar Vapor Pressure Tester το οποίο χρησιμοποιείται από την Equinor για τον καθημερινό έλεγχο της τάσης ατμών RVP των καυσίμων τους. Η RVP με την Πρότυπη Μέθοδο ASTM D323 δεν μετριέται καθημερινά αλλά ανά τακτά χρονικά διαστήματα και με βάση τη μέτρηση προκύπτει ένας συντελεστής A σύμφωνα με τον οποίο υπολογίζονται οι τάσεις ατμών κατά ASTM D323 για όλα τα καύσιμα με χρήση της εξίσωσης (4.2). Η RVP με τη μέθοδο ASTM D6377 είναι υψηλότερη σε σχέση με εκείνη της μεθόδου ASTM D323 και η διαφορά αυτή οφείλεται στον διαφορετικό τρόπο διεξαγωγής της πειραματική διαδικασίας καθώς η ASTM D323 περιλαμβάνει κορεσμό με αέρα σε αντίθεση με την ASTM D6377 όπου το δείγμα τοποθετείται στο θάλαμο χωρίς καμία προετοιμασία. Η συσχέτιση μεταξύ των δυο αυτών τιμών εξαρτάται από το συντελεστή A που μεταβάλλεται ανά τρίμηνο και παίρνει τιμές όπως φαίνονται στον Πίνακα 4.1.

Πίνακας 4.1: Μεταβολές του συντελεστή A για τα καύσιμα της Equinor ανά χρονική περίοδο βάση του οποίου υπολογίζεται η RVP κατά ASTM D323

Equinor	A
OILS 1,2,3,4	0.779
OIL 5	0.769
OIL 6	0.801
OIL 7	0.84

Σχετικά με τους συντελεστές A που θα χρησιμοποιηθούν, παρατηρείται ότι για τα πρώτα 4 Oils η τιμή του A παραμένει σταθερή και αυτό συμβαίνει καθώς οι προσομοιώσεις των 4 αυτών καυσίμων προέρχονται από το ίδιο τρίμηνο, συγκεκριμένα 10/2019-12/2019, για το οποίο ο συντελεστής A είχε μετρηθεί και υπολογιστεί ως 0.779. Στη συνέχεια, μεταβάλλεται λόγω αλλαγής χρονικής περιόδου της προσομοίωσης για το Oil 5 (1/2020-3/2020) και τέλος υπόκεινται πάλι σε αλλαγή καθώς τα δύο τελευταία καύσιμα Oil 6,7 αποτελούν μίγματα προσομοιώσεων αρχείων εαρινής περιόδου (5/2020-7/2020 & 8/2020-10/2020).

4.5. ASTM D6897-16

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της τάσης ατμών υγροποιημένων πετρελαϊκών αερίων (LPG) σε θερμοκρασία 37.8°C και λόγο ατμού προς υγρό 0.05/1. Το εύρος των πιέσεων που υπολογίζει κυμαίνεται από 200 έως 1550kPa και το δείγμα που εισέρχεται στη πειραματική διαδικασία είναι 3.33mL. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει έκπλυση του δοχείου με ποσότητα δείγματος 3 φορές. Στη συνέχεια, 3.33mL δείγματος εισάγονται στο δοχείο με το έμβολο σε θερμοκρασία 5°C και με τη μετακίνηση του εμβόλου στην κατάλληλη θέση επιτυγχάνεται ο λόγος ατμού προς υγρό 0.5:1.

Στον Πίνακα 4.2, παρουσιάζονται όλες οι μέθοδοι μέτρησης Τάσης ατμών διαφόρων πετρελαϊκών ρευστών στους 37.8°C σύμφωνα με την ASTM (American Society for Testing Materials) και είναι εμφανείς οι διαφορές τους και οι ομοιότητες τους. Ως Πρότυπη Μέθοδος μέτρησης Τάσης Ατμών κατά Reid ή αλλιώς Reid Method εφαρμόζεται η ASTM D323.

4.6. EN 13016-01

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228 καθορίζει τις απαιτήσεις και τις μεθόδους δοκιμής για βενζίνη αμόλυβδη που διατίθεται στο εμπόριο. Η πτητικότητα της βενζίνης ελέγχεται από τον Ευρωπαϊκό Οργανισμό Τυποποίησης (CEN) μέσω του EN 228, που θέτει τα όρια για την τάση ατμών για τη χειμερινή και καλοκαιρινή περίοδο. Με βάση λοιπόν, το ευρωπαϊκό πρότυπο EN 228, η τάση ατμών προσδιορίζεται με τη μέθοδο EN 13016-1. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στη μέτρηση της τάσης ατμών σε συνθήκες κενού και θα μπορούσε να συγκριθεί με την μέθοδο ASTM D5191-91. Κατά την πειραματική διαδικασία της μεθόδου, γίνεται έκπλυση του θαλάμου εισαγωγής 3 φορές με το ίδιο δείγμα και στη συνέχεια εισάγεται 1mL και εκτονώνεται με τη βοήθεια του εμβόλου και υπό κενό στα 1.7mL, στα 2.5mL και τέλος στα 5mL καταγράφοντας κάθε φορά τη μερική πίεση. Στο τέλος της πειραματικής διαδικασίας, το όργανο εμφανίζει δυο τιμές, την ASVP και την DVPE για θερμοκρασία 37.8°C και λόγο V/L=4:1. Σημαντικό να αναφέρουμε ότι υπάρχει διαφοροποίηση των αποτελεσμάτων ανάλογα την κατάσταση του δείγματος. Αν το δείγμα έχει ψυχθεί και κορεστεί με αέρα τότε ισχύει η σχέση:

$$DVPE = 0.965ASVP - 3.78 \text{ (kPa)} \quad (4.3)$$

Αν το δείγμα δεν έχει υποβληθεί σε κάποια προετοιμασία πριν την εισαγωγή του στο θάλαμο τότε ισχύει η σχέση:

$$DVPE = 1.000 \times P_{tot} - 1.000 \times P_{gas} - 1.005 \text{ (kPa)} \quad (4.4)$$

όπου

ASVP= πίεση ατμών κορεσμένων με αέρα (Air Saturation Vapor Pressure)

P_{tot} : συνολική πίεση ατμών στο θάλαμο δοκίμων

P_{gas} : πίεση ατμών του διαλυμένου αερίου (αέρα)

Η γνώση της τιμής DVPE είναι απαραίτητη για τις προδιαγραφές της βενζίνης σύμφωνα με το πρότυπο EN 228. Το όργανο που χρησιμοποιείται για τις πειραματικές μετρήσεις σύμφωνα με τη μέθοδο EN 13016-1 είναι το MINIVAP VPXpert της Grabner Instruments. (Καρώνης, 2011)

Πίνακας 4.2: Σύγκριση των μεθόδων υπολογισμού της τάσης ατμών (RVP) των πετρελαϊκών ρευστών κατά ASTM (American Society for Testing Materials)

ASTM Standard	Test Method	Προετοιμασία Δείγματος	Όγκος Δείγματος (mL)	Εύρος Υπολογισμού RVP	Καταλληλότητα	Συσχετίσεις	Dry Method
ASTM D323	Reid Method	Ψύξη δείγματος σε 0°C (32°F) Κορεσμός με αέρα που περιλαμβάνει H ₂ O	100mL	35-100kPa	Μίγματα βενζινών χωρίς οξυγονούχα πρόσθετα (εκτός MTBE)	-	
ASTM D4953-91	Dry Air Method	Ψύξη δείγματος σε 0°C (32°F) Κορεσμός με ξηρό αέρα	100mL	35-100kPa	Οξυγονούχα Μίγματα Βενζίνης	-	✓
ASTM D5191-91	Mini method, automatic, vacuum	Ψύξη δείγματος σε 0°C (32°F) Κορεσμός με ξηρό αέρα, Εισαγωγή σε δοχείο υπό κενό	1-10mL	7-130kPa	Οξυγονούχα Μίγματα Βενζίνης	$DVPE = 0.965X - A$ X=Ολική Τάση Ατμών A=3.78kPa (ή 0.548psi)	
ASTM D6377	Expansion Method	Δεν περιλαμβάνει προετοιμασία δείγματος	5-15mL	28-180kPa	Αργό Πετρέλαιο	$RVPE = A \times VPCR_x$ A=Συντελεστής VPCR=Vapor Pressure of Crude Oil at x vapor liquid ratio	
ASTM D6897-16	LPG Expansion Method	Έκπλυση του δοχείου με ποσότητα δείγματος 3 φορές, Εισαγωγή δείγματος σε 5°C σε δοχείο με έμβολο και μετακίνηση εμβόλου σε λόγο V/L=0.5:1	3.33mL	200-1550kPa	Υγροποιημένα Πετρελαϊκά Αέρια (LPG)	-	

5. Βιβλιογραφική Επισκόπηση μεθόδων μέτρησης TVP

Η πραγματική τάση ατμών (True Vapor Pressure) ενός υγρού είναι η πίεση στο σημείο φυσαλίδας του μίγματος σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία. Η πίεση αυτή είναι δύσκολο να μετρηθεί και εξαρτάται άμεσα από την αναλογία ατμού προς υγρού. Εάν ο λόγος ατμού προς υγρό ισούται με το μηδέν, τότε η πίεση σε μια καθορισμένη θερμοκρασία ισοδυναμεί με την πίεση σημείου φυσαλίδας και είναι η υψηλότερη πίεση για το υγρό. Κατά την αύξηση του λόγου V/L, δηλαδή κατά την αύξηση της ποσότητας του ατμού στο σημείο μέτρησης, παρατηρείται μείωση της TVP. Η σύσταση του μίγματος είναι σημαντική για τη σχέση της TVP και του λόγου V/L. Πιο συγκεκριμένα για μίγματα καθαρών συστατικών, ο λόγος V/L δεν έχει μεγάλη επίδραση στην τάση ατμών σε αντίθεση με μίγματα υδρογονανθράκων όπως το αργό πετρέλαιο και τα συμπυκνώματα όπου παίζει καθοριστικό ρόλο. Οι προδιαγραφές των καυσίμων για TVP πρέπει πάντα να αναφέρονται σε μια θερμοκρασία η οποία, συνήθως κυμαίνεται μεταξύ των 30-50°C.

5.1. Πειραματικές Μέθοδοι Μέτρησης TVP

5.1.1. Isoteniscope Method

Η TVP μπορεί να μετρηθεί με τη χρήση της μεθόδου Isoteniscope σύμφωνα με τη μέθοδο ASTM D2879-18 η οποία είναι κατάλληλη για τη μέτρηση της τάσης ατμών καθαρών συστατικών ή μιγμάτων με πίεση από 133Pa έως 101.3kPa. Τα μίγματα αυτά θα πρέπει να είναι συμβατά με το βοριοπυριτικό γυαλί. Η πίεση μετριέται αφού επέλθει ισορροπία μεταξύ της ατμώδους φάσης του δείγματος και ενός αδρανούς αερίου και ο λόγος ατμού προς υγρό είναι 2/3. Η βασική προϋπόθεση για να χρησιμοποιηθεί αυτή η μέθοδος είναι η TVP του μίγματος να μην υπερβαίνει τα 133Pa σε θερμοκρασία 50°C. (ASTM, 2018)

Η μέθοδος αυτή αποτελεί κυρίως εργαστηριακό τρόπο μέτρησης τάσης ατμών καθαρών συστατικών και δυαδικών μιγμάτων.

5.1.2. ASTM D6377 (Expansion Method)

Με τη μέθοδο ASTM D6377 όπως έχει προαναφερθεί, υπολογίζεται η τάση ατμών σε δεδομένη θερμοκρασία και λόγο ατμού προς υγρό. Ωστόσο η μέθοδος αυτή δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της τάσης ατμών και σε άλλους λόγους V/L εκτός του καθορισμένου V/L=4 που προϋποθέτει ο υπολογισμός της RVP σύμφωνα με ASTM D323. Το εύρος των τιμών που μπορούν να δοθούν για V/L κυμαίνεται από 0.02 έως 4 και οι θερμοκρασίες από 0°C έως 100°C. (ASTM, 2017)

Ωστόσο η TVP είναι η πίεση στο σημείο φυσαλίδας του μίγματος σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και σε λόγο ατμού προς υγρό ίσο με μηδέν. Το όργανο μέτρησης της τάσης ατμών της Evapor που χρησιμοποιεί τη μέθοδο ASTM D6377 δεν υπολογίζει τάση ατμών σε V/L=0 οπότε για τον υπολογισμό της TVP ακολουθείται η τεχνική της γραμμικής παρεμβολής.

5.2. Συσχετίσεις

5.2.1. Συσχετίσεις Campbell

Ο ακριβής προσδιορισμός της τάσης ατμών σε αέρια καύσιμα και αργό πετρέλαιο είναι κρίσιμης σημασίας καθώς όλες οι προδιαγραφές είναι εκφρασμένες σε RVP/TVP. Ο υπολογισμός της τιμής της TVP είναι δύσκολος και απαιτεί πολύ χαμηλούς λόγους V/L και αμελητέα ποσότητα αέρα. Η TVP ορίζεται ως η πίεση στο σημείο φυσαλίδας δηλαδή για λόγο ατμού προς υγρό ίσο με μηδέν. Όσο αυξάνεται ο λόγος V/L, δηλαδή όσο αυξάνεται η ποσότητα της αέριας φάσης στο μίγμα, μειώνεται η τάση ατμών και αυτό οφείλεται στην

εξάρτηση της TVP από τη σύσταση του μίγματος. Πιο συγκεκριμένα, για πολυσυστατικά μίγματα όπως τα πετρελαϊκά ρευστά, η σύσταση και ο λόγος V/L παίζουν καθοριστικό ρόλο στον υπολογισμό της TVP σε δεδομένη θερμοκρασία.

Για αυτό το λόγο, η πρόβλεψη της τάσης ατμών TVP έχοντας δεδομένη την τιμή της τάσης ατμών κατά Reid προκύπτει από τις παρακάτω σχέσεις με βάση τη σύσταση του καυσίμου.

Συσχέτιση για Βενζίνη

Για τη μετατροπή της RVP μετρημένη με τη πρότυπη μέθοδο της ASTM D323 σε TVP για βενζίνη και για υγροποιημένο φυσικό αέριο (C₅₊,NGLs) σε διάφορες θερμοκρασίες χρησιμοποιείται το νομογράφημα που παρουσιάζει την κατά προσέγγιση σχέση μεταξύ των δυο τιμών αυτών.

Συνήθως χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του RVP σε TVP σε σημεία φόρτωσης, εκφόρτωσης, αποθήκευσης όπου οι προδιαγραφές των καυσίμων έχουν οριστεί για TVP ενώ οι μετρήσεις δίνουν RVP. Για την ανάπτυξη των συγκεκριμένων συσχετίσεων μετατροπής RVP σε TVP και αντίστροφα, εξετάστηκαν 127 μίγματα (76 καύσιμα βενζίνης και 51 μίγματα C₅₊,NGLs) και σύμφωνα με το Γράφημα από το Παράρτημα για βενζίνη προκύπτουν οι παράμετροι των εξισώσεων. Το κλάσμα C₅₊ αναφέρεται ως Natural Gasoline στη Βόρεια Αμερική, γνωστό και ως νάφθα ή συμπύκνωμα σε άλλες περιοχές. Οι συσχετίσεις για τη μετατροπή της τάσης ατμών κατά Reid (RVP) σε πραγματική τάση ατμών (TVP) καταγράφονται στις εξισώσεις 5.1.1 έως 5.1.3. (Campbell, 2013)

Μετατροπή RVP σε TVP:

$$A = A_1 - A_2 \ln(RVP)$$

$$B = B_1 - B_2 \ln(RVP)$$

$$TVP = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right)$$

Μετατροπή TVP σε RVP:

$$A = A_1 - A_2 \ln(TVP) \quad (5.1.1)$$

$$B = B_1 - B_2 \ln(TVP) \quad (5.1.2)$$

$$RVP = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right) \quad (5.1.3)$$

όπου:

T=Θερμοκρασία (°C)

RVP= Reid Vapor Pressure (kPa,psi)

TVP=True Vapor Pressure(kPa,psi)

Οι Πίνακες του Παραρτήματος Ε περιλαμβάνουν τις βέλτιστες τιμές των παραμέτρων των εξισώσεων 5.1-5.3 (A₁,A₂,B₁,B₂,C) για μετατροπή RVP σε TVP και αντίστροφα για τις τρεις κατηγορίες όπου η πρώτη αναφέρεται και στα 127 δείγματα καυσίμων της βάσης δεδομένων της API2517, η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει μόνο τα 76 δείγματα βενζίνης και η τρίτη αφορά ειδικά τα 51 δείγματα NGLs (Natural Gas Liquids) όπου αποτελούνται κυρίως από αιθάνιο και βαρύτερους υδρογονάνθρακες.

Συσχέτιση για Αργό πετρέλαιο

Για τις συσχετίσεις που αφορούν δείγματα αργού πετρελαίου, επεξεργάστηκαν 196 δείγματα και προκύπτουν οι παρακάτω εξισώσεις 5.1.4 έως 5.1.9. Οι τιμές των παραμέτρων (A₁,A₂,A₃,B₁,B₂,B₃,C) παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα.

Μετατροπή RVP σε TVP:

$$A = A_1 - A_2 \ln(RVP) \quad (5.1.4)$$

$$B = B_1 - B_2 \ln(RVP) \quad (5.1.5)$$

$$TVP = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right) \quad (5.1.6)$$

Μετατροπή TVP σε RVP:

$$A = A_1 - A_2 \ln(TVP) - A_3(T + C) \quad (5.1.7)$$

$$B = B_1 - B_2 \ln(TVP) - B_3(\ln(TVP))^2 \quad (5.1.8)$$

$$RVP = \exp\left(A - \frac{B}{T + C}\right) \quad (5.1.9)$$

5.2.2. Συσχέτιση Mahmood Moshfeghian

Οι συσχετίσεις που προαναφέρθηκαν, προϋποθέτουν τον υπολογισμό της τάσης ατμών κατά Reid σύμφωνα με την Πρότυπη μέθοδο ASTM D323 και στη συνέχεια μέσω των συσχετίσεων και των νομογραφημάτων υπολογίζεται η TVP σε δεδομένη θερμοκρασία.

Η μέθοδος ASTM D6377 επιτρέπει τη μέτρηση της τάσης ατμών υπό κενό για δείγματα καυσίμων των οποίων η τάση ατμών κυμαίνεται από 25kPa έως 180kPa σε 37.8°C και σε λόγο V/L από 4:1 έως 0.02:1. Για τον προσδιορισμό όμως της TVP, της πίεσης στο σημείο φυσαλίδας, απαιτείται γραμμική παρεμβολή σε V/L=0.

Για τον προσδιορισμό της TVP, πραγματοποιήθηκε η προσομοίωση στο πρόγραμμα ProMax της σύνθεσης ενός συμπυκνώματος φυσικού αερίου και υπολογίζεται η τάση ατμών σε 4 λόγους ατμού προς υγρό (4:1, 3:1, 2:1, 1:1) σε θερμοκρασία ίση με 37.8°C με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου Soave Redlich Kwong (Moshfeghian M., 2016). Η τάση ατμών μπορεί να εκφραστεί με δυο τρόπους:

- Δευτεροβάθμια Εξίσωση

$$VP = a + bX + cX^2$$

όπου X ο λόγος ατμού προς υγρό, a, b, c οι σταθερές παράμετροι για το συμπύκνωμα που εξετάζεται. Οι παράμετροι a, b, c προκύπτουν κάθε φορά σύμφωνα με τις τιμές των πιέσεων που υπολογίζονται για τους ενδεικτικούς λόγους V/L οπότε διαφοροποιούνται από μίγμα σε μίγμα.

- Εκθετική Εξίσωση

$$VP = \alpha e^{\beta X}$$

όπου X ο λόγος ατμού προς υγρό, α, β οι σταθερές παράμετροι για το συμπύκνωμα που εξετάζεται. Και σε αυτή την περίπτωση οι παράμετροι α, β εξαρτώνται άμεσα από τις τιμές των πιέσεων σε συγκεκριμένους λόγους V/L που έχουν υπολογιστεί για το εκάστοτε μίγμα και δεν υπάρχει καθορισμένη τιμή. Συμπεραίνεται ότι η τετραγωνική εξίσωση θα δίνει

καλύτερα αποτελέσματα από την εκθετική λόγω των 3 παραμέτρων (a,b,c) σε σύγκριση με τις 2 της εκθετικής (a,b) .

6. Αξιολόγηση Θερμοδυναμικών μοντέλων πρόβλεψης RVP σε βιβλιογραφικά καύσιμα στο UniSim

Το πρώτο βήμα για την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων στην ακρίβεια πρόρρησης RVP είναι η συλλογή βιβλιογραφικών δεδομένων για μίγματα καυσίμων των οποίων η σύσταση δίνεται είτε αναλυτικά είτε ανά ομάδα υδρογονάνθρακα (παραφίνες, ισοπαραφίνες, ναφθένια) και η τάση ατμών κατά Reid είχε μετρηθεί πειραματικά σύμφωνα με μία από τις μεθόδους ASTM. Η βάση δεδομένων για τα μίγματα παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.1 παραθέτοντας τη βιβλιογραφική πηγή.

Πίνακας 6.1: Βιβλιογραφικά μελετούμενα καύσιμα με τις αντίστοιχες πηγές τους

	AUTHORS
FUEL 1	Hatzioannidis I. et.al.
FUEL 2	Choudhury H.A. et.al
FUEL 3 & 4	Silva R. et.al.
FUEL 5 & 6	Dabbagh H.A. et.al.

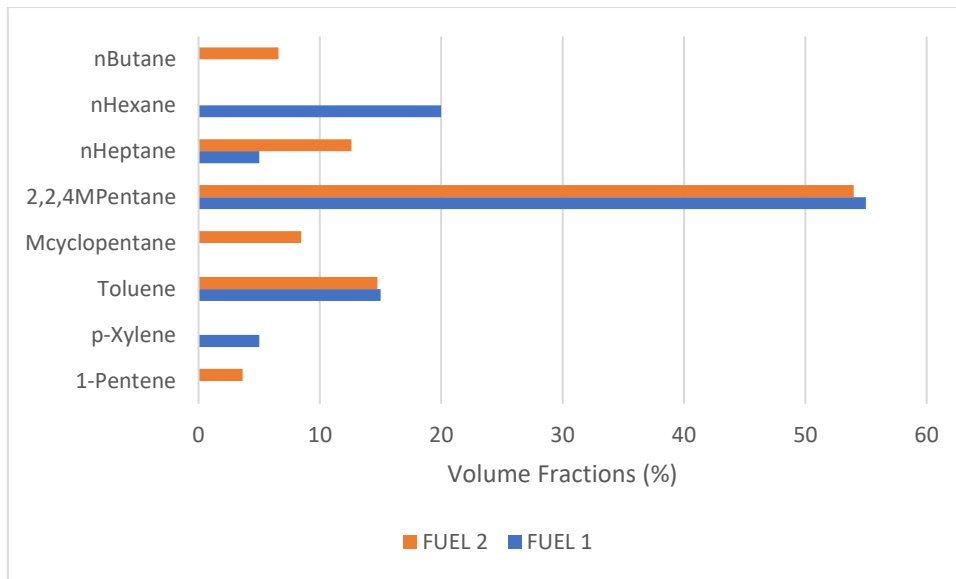
Για να διαπιστωθεί η αξιοπιστία των ιδιοτήτων πρόβλεψης RVP που παρέχει το πρόγραμμα προσομοίωσης UniSim καθώς και η δυνατότητα πρόβλεψης της τάσης ατμών βάσει των θερμοδυναμικών μοντέλων, αρχικά μελετήθηκαν μίγματα καυσίμων γνωστής σύστασης και τάσης ατμών κατά Reid παλαιότερων δημοσιεύσεων. Στο παρόν κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων σε περιβάλλον UniSim Design R460.2 της Honeywell τα οποία συγκρίνονται με τα υπάρχοντα πειραματικά δεδομένα των δημοσιεύσεων. Οι καταστατικές εξισώσεις, βάσει των οποίων διεκπεραιώνονται οι υπολογισμοί, είναι η SRK και η Peng Robinson. Οι υπολογισμοί χωρίστηκαν σε δύο μέρη. Στο πρώτο μέρος μελετήθηκαν τα καύσιμα των οποίων τα συστατικά είναι καθορισμένα και κατ' επέκταση και οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες τους και στο δεύτερο μέρος τα μίγματα των οποίων η σύσταση είναι ασαφής και των οποίων οι περιεκτικότητες προσδιορίζονται με βάση τον αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο και τον τύπο του υδρογονάνθρακα.

6.1. Υπολογισμοί-Αποτελέσματα

6.1.1. RVP Καυσίμων Προκαθορισμένης Σύστασης

Για τα δύο πρώτα καύσιμα που μελετήθηκαν (Fuel 1 - Fuel 2), διατίθεται ακριβής περιγραφή των χημικών ενώσεων που τα συνθέτουν η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά στο Διάγραμμα 6.1. Τα καύσιμα 1 και 2 αποτελούν μίγματα που συντέθηκαν σε εργαστηριακό περιβάλλον και για αυτό έχουν συγκεκριμένες συστάσεις. (Ioannis Hatzioannidis, 1998) (H.A. Choudhury, 2017)

Το καύσιμο 1 (Fuel 1) αποτελείται από 80% παραφινικές ενώσεις (κ-εξάνιο, κ-επτάνιο, 2,2,3Τριμέθυλοπεντάνιο) και 20% αρωματικές ενώσεις ενώ το καύσιμο 2 αποτελείται από 73.17% παραφινικές ενώσεις (κ-βουτάνιο, κ-εξάνιο, 2,2,4Τριμεθυλοπεντάνιο), 14.73% αρωματικές ενώσεις, 8.47% ναφθενικές ενώσεις και 3.63% ολεφίνες. Οι διαφορές στην σύσταση των δυο καυσίμων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.1. Οι μετρήσεις των RVP πραγματοποιήθηκαν με εφαρμογή της Πρότυπης μεθόδου ASTM D323 η οποία περιλαμβάνει κορεσμό με αέρα που περιλαμβάνει νερό και η θερμοκρασία είναι ορισμένη στους 37.8°C και ο λόγος ατμού προς υγρό ίσος με 4:1. Πιο αναλυτικά, οι συστάσεις παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.



Διάγραμμα 6.1: Σύγκριση Συστασεων βιβλιογραφικών μιγμάτων (Fuel 1 & 2)

Μελετώντας τις περιεκτικότητες των μιγμάτων και τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.2, διαπιστώνεται ότι οι τάσεις ατμών κατά Reid διαφέρουν σε μεγάλο βαθμό και αυτό οφείλεται κυρίως στη διαφορετική σύσταση των δυο μιγμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το fuel 2 εμφανίζει υψηλότερη τάση ατμών από το fuel 1 το οποίο οφείλεται στην παρουσία ελαφρύτερων ενώσεων στη σύσταση του fuel 2 όπως το βουτάνιο το οποίο έχει $TVP@ (37.8^{\circ}C)$ ίση με 356kPa όπως φαίνεται και στους Πίνακες του Παραρτήματος Α με τις τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών. Η περιεκτικότητα και των δυο καυσίμων σε ισοοκτάνιο (2,2,4Τριμεθυλοπεντάνιο) και σε τολουόλιο είναι παραπλήσια. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί ότι το fuel 1 απαρτίζεται από μεγάλο ποσοστό παραφινικών ενώσεων σε σχέση με το fuel 2 οι οποίες έχουν χαμηλότερη τάση ατμών σε σύγκριση με τις ισοπαραφινικές.

Κατά την προσομοίωση των μιγμάτων σε περιβάλλον UniSim, συστάθηκαν αντίστοιχα μίγματα με τις ποσοστιαίες περιεκτικότητες που έχουν τα μίγματα της βιβλιογραφίας και υπολογίστηκε η τάση ατμών κατά ASTM D323-82 που διαθέτει το πρόγραμμα προσομοίωσης με τη χρήση δυο θερμοδυναμικών μοντέλων SRK και Peng Robinson, χρησιμοποιώντας τις προκαθορισμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του UniSim. Η ASTM D323-82 αποτελεί μια μεθοδολογία προσομοίωσης της ASTM D323 σε περιβάλλον UniSim καθώς δεν περιλαμβάνει τις αναδεύσεις και την απώλεια των πτητικών όπως συμβαίνει στην πειραματική διαδικασία της Πρότυπης μεθόδου.

Πίνακας 6.2: Πρόβλεψη RVP με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων SRK, PR & Απόλυτα σφάλματα σε σύγκριση με την πειραματική μέτρηση κατά ASTM D323 για βιβλιογραφικά καύσιμα 1 & 2

	FUEL 1					FUEL 2				
	EXP	SRK	%ADP	PR	%ADP	EXP	SRK	%ADP	PR	%ADP
ASTM D323-82 (kPa)	17	17.05	0.29	16.62	2.24	51	48.97	3.98	49.05	3.82

Η αξιοπιστία των θερμοδυναμικών μοντέλων ως προς την πρόρρηση της τάσης ατμών των μιγμάτων εξετάζεται μέσω του σφάλματος πίεσης για τη δεδομένη θερμοκρασία σύμφωνα με τον εξίσωση (6.1).

$$\%ADP = \frac{P - P_{exp}}{P_{exp}} * 100 \quad (6.1)$$

όπου ADP (Absolute Deviation of Pressure) το απόλυτο επί τοις εκατό σφάλμα, P η τάση ατμών όπως υπολογίστηκε από τις καταστατικές εξισώσεις, και P_{exp} η πειραματική τιμή της τάσης ατμών όπως μετρήθηκε εργαστηριακά.

Η SRK συμπεριφέρεται αρκετά καλά στην περίπτωση του fuel 1 με σφάλμα 0.29% σε σχέση με την πειραματική μέτρηση ενώ για το fuel 2 οι προβλέψεις και των δύο μοντέλων είναι παραπλήσιες και έχουν σφάλμα 4% από την πειραματική μέτρηση. Στην περίπτωση του Fuel 2 τα μοντέλα υποεκτιμούν την τάση ατμών όπως συμβαίνει και για το Fuel 1 με χρήση της PR ενώ με χρήση της SRK προβλέπεται με εξαιρετική ακρίβεια η RVP. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση του FUEL 1 η τιμή RVP που υπολογίζεται με SRK έχει χαμηλότερη απόκλιση από την τιμή που υπολογίζεται με PR ενώ για το FUEL 2 ισχύει το αντίστροφο. Τέλος, στη σύγκριση των τιμών για κάθε μοντέλο διαπιστώνεται ότι για το FUEL 1 η τιμή της SRK είναι υψηλότερη από την τιμή της PR σε αντίθεση με το FUEL 2 όπου ισχύει το αντίστροφο. Η μελέτη των υπόλοιπων βιβλιογραφικών καυσίμων θα οδηγήσει σε ακριβέστερη κατανόηση τόσο των μεθόδων μέτρησης RVP όσο και στην αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων SRK-PR που εφαρμόζονται στα αρχεία προσομοιώσεων.

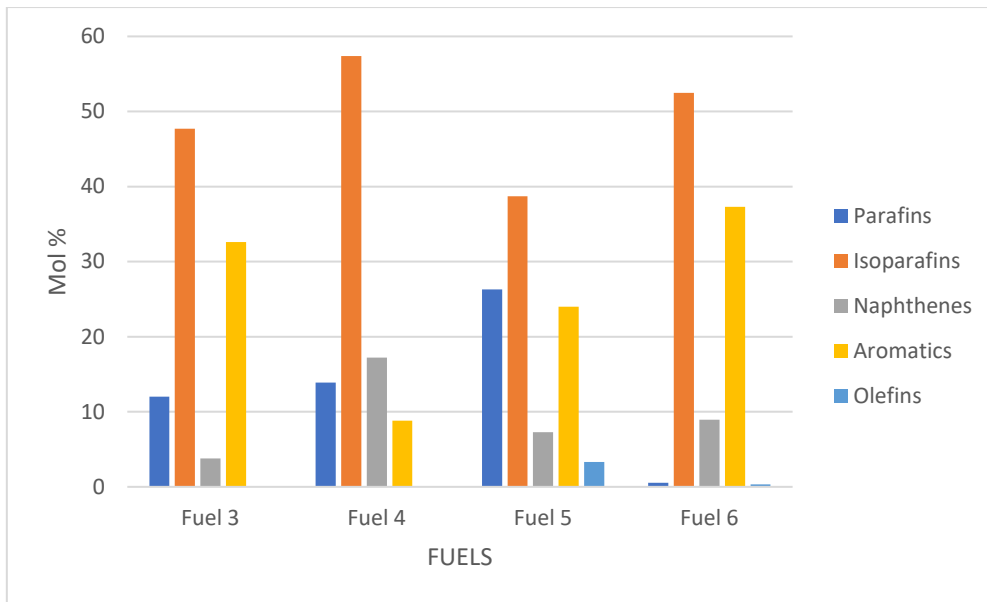
6.2. RVP Καυσίμων με Προκαθορισμένη Σύσταση ανά Τύπο Υδρογονάνθρακα και Αριθμό Ατόμων Άνθρακα

Στη συνέχεια, μελετήθηκαν τα επόμενα 4 βιβλιογραφικά καύσιμα των οποίων οι αναλυτικές συστάσεις κατά mol παρουσιάζονται στο Παράρτημα Γ. Τα καύσιμα 3 και 4 (Fuel 3,4) (da Silva Rosangela, 2005) απαρτίζονται κυρίως από ενώσεις με αριθμό ατόμων άνθρακα από C4 έως και C11 και περιλαμβάνουν ενώσεις παραφινικές, ισοπαραφινικές, ναφθενικές και αρωματικές. Τα καύσιμα 5 και 6 (Fuel 5,6) (H.A. Dabbagh, 2012) αποτελούνται από συστατικά με αριθμό ατόμων άνθρακα από C4 έως C11 και αυτά τα συστατικά χαρακτηρίζονται ως παραφίνες, ισοπαραφίνες, ναφθένια, αρωματικές ενώσεις και ολεφίνες. Η σύσταση των συγκεκριμένων μιγμάτων δεν είναι ακριβής αλλά έχει χαρακτηριστεί ανά ομάδα υδρογονάνθρακα (Παραφίνες, Ισοπαραφίνες, Ναφθένια, Αρωματικές Ενώσεις, Ολεφίνες) και ανά αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της ένωσης.

Στο Παράρτημα Α, παρουσιάζονται οι χημικές ενώσεις που διατίθενται στη βάση δεδομένων του UniSim ανά ομάδα Υδρογονάνθρακα και ανά αριθμό ατόμων άνθρακα καθώς και οι αντίστοιχες τάσεις ατμών τους σε θερμοκρασία 37.8°C και σε λόγο γραμμομορίων ατμών προς υγρή φάση ίσο με μηδέν. Η κατάταξη πτητικότητας ακολουθεί την παρακάτω σειρά:

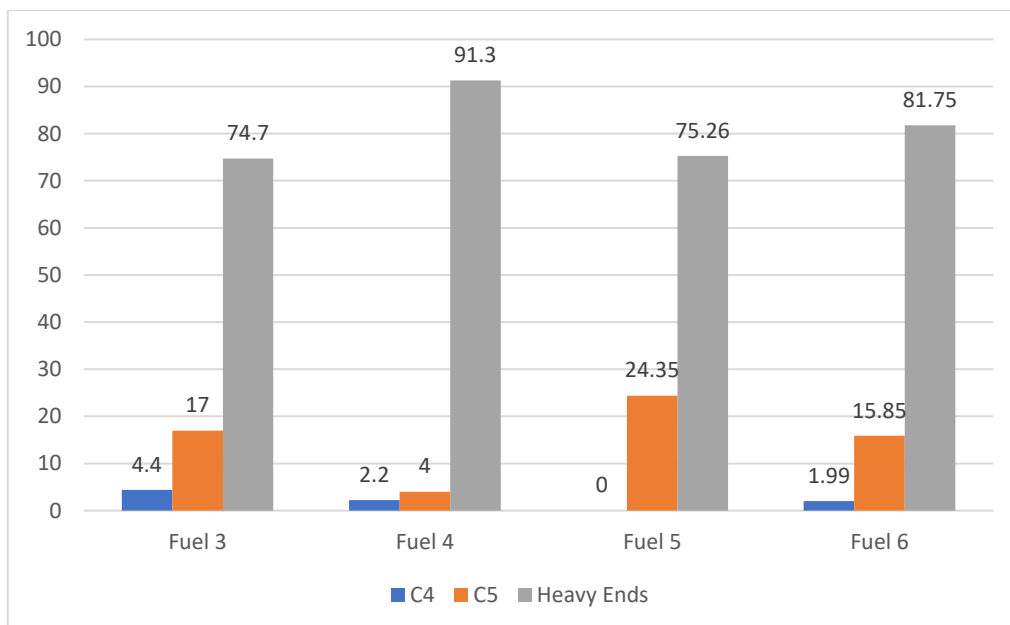
Ισοπαραφίνες > Ολεφίνες > Παραφίνες > Ναφθένια > Αρωματικές Ενώσεις

Σύμφωνα με αυτή την κατηγοριοποίηση των συστατικών και τις αντίστοιχες περιεκτικότητες που υπάρχουν στο Παράρτημα Γ για κάθε μίγμα, οι συνθέσεις των καυσίμων παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.2.



Διάγραμμα 6.2: Σύσταση βιβλιογραφικών μιγμάτων κατηγοριοποιημένη ανά ομάδα υδρογοναθράκων (Παραφίνες, Ισοπαραφίνες, Ναφθένια, Αρωματικές ενώσεις, Ολεφίνες)

Σύμφωνα με το Διάγραμμα 6.2, παρατηρείται ότι το Fuel 6 έχει το μικρότερο ποσοστό παραφινών σε αντίθεση με τα υπόλοιπα μίγματα των οποίων το ποσοστό σε παραφινικές ενώσεις κυμαίνεται από 12% έως 26% άρα αναμένεται να είναι πτητικότερο από τα άλλα τρία. Τα καύσιμα 3 και 5 αποτελούνται από παραπλήσιες συστάσεις με μόνη διαφοροποίηση ότι το Fuel 5 έχει 3.3% σε ολεφίνες. Τέλος, το Fuel 4 έχει το υψηλότερο ποσοστό σε ισοπαραφίνες και αρκετά χαμηλά ποσοστά σε αρωματικές ενώσεις και παραφίνες.



Διάγραμμα 6.3: Σύσταση βιβλιογραφικών μιγμάτων ανά αριθμό ατόμων άνθρακα (C4, C5, Heavy Ends)

Στο Διάγραμμα 6.3 παρουσιάζεται πιο συγκεκριμένα η κατανομή των συστάσεων με βάση τον αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο. Ως κλάσμα Heavy Ends, ορίζονται τα βαρύτερα συστατικά του μίγματος τα οποία έχουν παραπάνω από 6 άτομα άνθρακα στο μόριο τους όλων των ομάδων υδρογονανθράκων. Ως C4, ορίζονται όλες οι ενώσεις με 4 άτομα άνθρακα και ως C5 οι ενώσεις με 5 άτομα άνθρακα. Είναι εμφανές ότι το Fuel 4 έχει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε C4, C5 και ταυτόχρονα την υψηλότερη περιεκτικότητα σε βαρύ κλάσμα (Heavy Ends) γεγονός που το καθιστά βαρύτερο μίγμα από τα υπόλοιπα. Οι συστάσεις των καυσίμων 3 και 4 είναι παραπλήσιες καθώς αθροιστικά η περιεκτικότητα των C4, C5 είναι παρεμφερής. Σχετικά με το Fuel 6, διαπιστώνεται ότι παρά την χαμηλή περιεκτικότητα σε C4, C5 στο Διάγραμμα 6.3, αποτελείται από ελάχιστο συνολικά ποσοστό παραφινών και χαμηλό ποσοστό ναφθενίων σύμφωνα με το Διάγραμμα 6.1. Επομένως, κρίνεται αναγκαία η γνώση των χημικών ενώσεων που συνθέτουν τα καύσιμα για τον ακριβή προσδιορισμό της τάσης ατμών και δεν επαρκεί ο γενικός προσδιορισμός με βάση τον τύπο υδρογονάνθρακα και τον αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της κάθε ένωσης.

Στο πλαίσιο αυτού του χαρακτηρισμού, πραγματοποιήθηκε μια ανάλυση ευαισθησίας κατά την οποία κατατάχθηκαν οι ομάδες υδρογονανθράκων με βάση την πτητικότητα τους και διαπιστώθηκε ότι υψηλότερη τάση ατμών στους 37.8°C και σε λόγο ατμού προς υγρό ίσο με μηδέν έχουν οι ισοπαραφίνες και οι ολεφίνες και χαμηλότερη τα ναφθένια. Στη συνέχεια, μελετήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί χημικών ενώσεων με στόχο την ακριβέστερη πρόβλεψη της τάσης ατμών των βιβλιογραφικών καυσίμων, εκ των οποίων ο πρώτος συνδυασμός περιλάμβανε όλες τις χημικές ενώσεις με τις μέγιστες τάσεις ατμών ανά carbon number και group type και ο δεύτερος συνδυασμός όλες τις χημικές ενώσεις με τις ελάχιστες τάσεις ατμών ανά συστατικό. Στο Παράρτημα Γ, παρουσιάζονται οι συνδυασμοί των συστατικών ανά ομάδα Υδρογονάνθρακα (Παραφίνες, Ισοπαραφίνες, Ναφθένια, Αρωματικές ενώσεις, Ολεφίνες) βάσει των οποίων υπολογίζονται οι μέγιστες, οι ελάχιστες και οι βέλτιστες τάσεις ατμών RVP για τα Fuels 3, 4, 5 και 6. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των δοκιμών και στα 4 καύσιμα, διαπιστώνεται πως οι χημικές ενώσεις του Πίνακα 6.3 δίνουν τη βέλτιστη τιμή RVP και για τα 4 καύσιμα στις αντίστοιχες θέσεις και περιεκτικότητες και αυτός είναι ο χαρακτηρισμός που ακολουθείται σε αυτά τα βιβλιογραφικά καύσιμα με την ασαφή σύσταση. Στη θέση των ισοπαραφινών για C11, δεν αντιστοιχίζεται ένωση καθώς στη βάση δεδομένων του UniSim δεν διατίθεται κάποιο ισομερές για το ενδεκάνιο. Στην περίπτωση που το καύσιμο περιλαμβάνει περιεκτικότητα σε ισοπαραφίνες για C11, τότε αυτή προστίθεται στην περιεκτικότητα των παραφινών για C11 όπως συμβαίνει για το Fuel 3 καθώς οι διαφορές στις τάσεις ατμών σε αυτές τις βαριές ενώσεις είναι αμελητέες. Οι αναλυτικές συστάσεις των καυσίμων 3,4,5 και 6 παρατίθενται στο Παράρτημα Γ.

Πίνακας 6.3 : Βέλτιστες Ενώσεις Υδρογονανθράκων ανά Τύπο Υδρογονάνθρακα και ανά Αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της ένωσης που χρησιμοποιήθηκαν στις προσομοιώσεις στο UniSim

COMPONENTS					
	n-Parafins	i-Parafins	Aromatics	Naphthenes	Olefins
C4	nbutane	Mpropane	-	cyclobutane	1butene
C5	npentane	ipentane	-	cyclopentane	1pentene
C6	nhexane	2,2Mbutane	benzene	cyclohexane	1hexene
C7	nheptane	3,3Mpentane	toluene	Mcyclohexane	3M-1hexene
C8	noctane	2,2,4Mpentane	pxylene	ecyclohexane	1octene
C9	nnonane	2,2Mheptane	propylbenzene	cyclononane	1nonene
C10	ndecane	2,3,3Mheptane	1,2Ebenzene	1M-4Pcyclohexane	1decene
C11	nundecane	-	Mnaphthalene	2,2-4Pcyclohexane	1undecene

Οι βέλτιστες τιμές και για τα 4 καύσιμα υπολογίζονται σύμφωνα με τα συστατικά του Πίνακα 6.3 των οποίων οι τάσεις ατμών των καθαρών συστατικών στους 37.8°C παρουσιάζονται στο Παράρτημα Α όπως υπολογίζονται με τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK και Peng Robinson καθώς και τα σημεία βρασμού τους.

Η τάση ατμών κατά Reid των 4 καυσίμων μετρήθηκε κατά ASTM D5191-91. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μέθοδος αυτή ενδείκνυται για τον υπολογισμό RVP σε οξυγονούχα μίγματα και μίγματα βενζίνης και η οποία προβλέπει κορεσμό του δείγματος με ξηρό αέρα και εισαγωγή σε δοχείο υπό κενό. Δε θεωρείται σκόπιμο να παρουσιαστούν όλοι οι υπολογισμοί που παρέχει για RVP το UniSim καθώς υπάρχει η δυνατότητα της επιλογής της ιδιότητας που ανταποκρίνεται στην πειραματική μέθοδο που ακολουθείται. Είναι γνωστό ότι για υπολογισμό τάσης ατμών κατά Reid ο λόγος ατμού προς υγρό ισούται με 4:1 (V/L=4:1) και η θερμοκρασία είναι καθορισμένη στους 37.8°C. Τα μίγματα περιέχουν πλήθος χημικών ενώσεων και σε διαφορετικές περιεκτικότητες οι οποίες έχουν διαφορετική επίδραση στην συνολική τάση ατμών του καυσίμου. Οι αναλυτικές ποσοστιαίες περιεκτικότητες των Fuels 3,4,5,6 παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β. Στον Πίνακα 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα όπως προκύπτουν από τις προσομοιώσεις στο UniSim.

Πίνακας 6.4: Πρόβλεψη RVP με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων SRK, PR & Απόλυτα σφάλματα σε σύγκριση με την πειραματική μέτρηση κατά ASTM D5191-91 για βιβλιογραφικά καύσιμα 3,4,5 & 6

[kPa]	Experimental ASTM D5191-91	Predicted in UniSim			
		SRK	%ADP	Peng Robinson	%ADP
FUEL 3	47	46.81	0.40	46.6	0.85
FUEL 4	28	30.21	7.89	30.55	9.11
FUEL 5	47.5	46.71	1.66	46.94	1.18
FUEL 6	56	49.9	10.89	50.03	10.66

Στον Πίνακα 6.4 διαπιστώνουμε πολύ καλή πρόβλεψη της τάσης ατμών κατά Reid για τα Fuels στις προσομοιώσεις σε περιβάλλον UniSim. Τα πειραματικά δεδομένα τα οποία έχουν ληφθεί από τη βιβλιογραφία προσεγγίζονται για τα Fuels 3,4,5 με απόκλιση μικρότερη του 10% ενώ για το Fuel 6 και τα δύο θερμοδυναμικά μοντέλα υποεκτιμούν την τάση ατμών με απόκλιση μεγαλύτερη του 10%. Επίσης γίνεται αντιληπτό ότι τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK και Peng Robinson υποεκτιμούν την πίεση στα καύσιμα 3,5 και 6 ενώ υπερεκτιμούν την τάση στο καύσιμο 4. Το καύσιμο 4 είναι το λιγότερο πτητικό και αυτό οφείλεται στην υψηλή

περιεκτικότητα του σε βαρύτερες ενώσεις, δηλαδή σε υδρογονάνθρακες που έχουν περισσότερα από 6 άτομα άνθρακα στο μόριο τους καθώς και τη χαμηλή περιεκτικότητα του σε βουτάνιο-πεντάνιο όπως έχει ήδη προαναφερθεί.

Αξίζει να σημειωθεί πως σε καλύτερη πρόβλεψη της τάσης ατμών RVP οδηγεί η SRK με μέσο σφάλμα 4.19% ενώ η PR υπολογίζει με σφάλμα 4.64%. Συμπεραίνεται ότι όταν οι συστάσεις των καυσίμων είναι σαφείς και χαρακτηρίζονται από συγκεκριμένες χημικές ενώσεις τότε τα μοντέλα προβλέπουν με μεγαλύτερη ακρίβεια την τάση ατμών (Fuel 1,2) ενώ όταν οι συστάσεις είναι ασαφείς και απαιτούν χαρακτηρισμό τότε το σφάλμα που υπολογίζεται μεταξύ πειραματικών και τιμών πρόβλεψης αυξάνεται (Fuel 3,4,5 και 6). Τέλος, σημαντικό να αναφερθεί είναι το γεγονός ότι τα καύσιμα 4 και 6 τα οποία εμφανίζουν τις υψηλότερες αποκλίσεις από τις πειραματικές μετρήσεις τους και με τα δυο μοντέλα πρόβλεψης αποτελούνται από υψηλό ποσοστό βαρύτερων υδρογονανθράκων (Heavy Ends) όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.3 και αυτό τα καθιστά βαρύτερα πετρελαϊκά ρευστά σε σχέση με τα υπόλοιπα και κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση αυτού του είδους καυσίμων.

7. Πρόβλεψη RVP σε βενζίνες γνωστής σύστασης (ΕΛΠΕ)

Για να διαπιστωθεί η αξιοπιστία των παραπάνω θερμοδυναμικών μοντέλων σε υπολογισμούς RVP/TVP για βιομηχανικές εφαρμογές μελετήθηκε η πρόβλεψη της τάσης ατμών κατά Reid (RVP) σε μίγματα βενζίνης των ΕΛΠΕ. Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση advanced mixing rules, με την εφαρμογή του μοντέλου UMR-PRU. Η βάση δεδομένων που μελετάται αποτελείται από 18 μίγματα βενζινών των οποίων οι RVP κυμαίνονται από 84.18kPa έως 117.83kPa, μετρημένες με τη μέθοδο ASTM D5191-91.

Αρχικά ελέγχθηκε η ικανότητα πρόβλεψης της τάσης ατμών των καταστατικών εξισώσεων PR, SRK των καθαρών συστατικών που συνθέτουν τα εξεταζόμενα μίγματα των ΕΛΠΕ σε θερμοκρασία 37.8°C και αναλογία όγκων ατμώδους προς υγρή φάση ίση με μηδέν. Οι συστάσεις των καυσίμων δε διαφοροποιούνται σε μεγάλο βαθμό αλλά συγκρίνονται μεταξύ τους και μελετάται η επίδραση των συστατικών στην τάση ατμών.

Τάσεις Ατμών Καθαρών Συστατικών

Βασική προϋπόθεση για την ανάπτυξη ενός θερμοδυναμικού μοντέλου που θα πραγματοποιεί ακριβείς υπολογισμούς για την πρόβλεψη της τάσης ατμών σε πολυσυστατικά μίγματα βενζινών σε συγκεκριμένη θερμοκρασία είναι η ικανοποιητική πρόρρηση ιδιοτήτων σε καθαρά συστατικά. Ειδικότερα, ενδιαφέρει η ικανότητα πρόρρησης, κυρίως, των τάσεων ατμών πολλών ενώσεων υδρογονάνθρακα τα οποία είναι και τα κυριότερα συστατικά των μιγμάτων μας.

Για τις ενώσεις αυτές, αντλήθηκαν συσχετίσεις πειραματικών δεδομένων τάσεων ατμών από τη βάση δεδομένων του [Daubert et. al.,1994] συναρτήσεως της θερμοκρασίας και η σχέση που χρησιμοποιήθηκε από το DIPPR για την εξαγωγή των τάσεων ατμών δίνεται παρακάτω:

$$P^S(T) = \exp \left(A + \frac{B}{T} + C \ln(T) + DT^E \right) \quad (7.1)$$

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

Οι σταθερές A, B, C, D, E καταγράφονται στο Παράρτημα Α για κάθε χημική ένωση που περιέχεται στα συγκεκριμένα καύσιμα. Με χρήση της εξίσωσης (7.1) υπολογίστηκαν οι τάσεις ατμών στους 37.8°C για 33 ενώσεις. Στον Πίνακα 7.1 παρατίθενται τα αποτελέσματα των εξισώσεων του DIPPR καθώς και οι υπολογισμοί που έγιναν μέσω UniSim με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων SRK και Peng Robinson και τα αντίστοιχα σφάλματα των μοντέλων.

Πίνακας 7.1: Τάσεις ατμών και Απόλυτο σφάλμα ανά ένωση για τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK σε σύγκριση με τις τάσεις ατμών που προκύπτουν από την εξίσωση DIPPR

COMPONENTS	DIPPR	TVP @ 37.8 [kPa]			
		Peng Robinson	%ADP	SRK	%ADP
METHANE	-	-	-	-	-
ETHANE	-	-	-	-	-
PROPANE	1302.7	1304	0.10	1319	1.25
iBUTANE	504.6	497.8	1.35	504.9	0.06
N-BUTANE	356.3	354	0.65	357	0.20
2.2 DMPROPANE	252.9	251.9	0.40	253.5	0.24
iPENTANE	141.2	140.7	0.35	134.3	4.89
N-PENTANE	107.5	106.8	0.65	107.1	0.37
CYCLOPENTANE	68.4	70.03	2.38	68.87	0.69
2.2 DMBUTANE	68	68.27	0.40	67.69	0.46
2.3 DMBUTANE	51.2	51.27	0.14	50.62	1.13
2 MPENTANE	46.6	46.72	0.26	46.13	1.01
3 MPENTANE	42.1	41.86	0.57	41.23	2.07
N-HEXANE	34	34.12	0.35	33.52	1.41
MCC5	31.1	30.61	1.58	29.84	4.05
CYCLOHEXANE	22.7	23.19	2.16	22.41	1.28
2.2 DMPENTANE	24.1	23.15	3.94	22.62	6.14
BENZENE	22.2	22.9	3.15	22.03	0.77
2.4 DMPENTANE	22.7	22.61	0.40	22.08	2.73
1.1 DMCC5	17.8	17.08	4.04	16.51	7.25
2.3 DMPENTANE	16.2	15.82	2.35	15.33	5.37
trans1,3DMCC5	15.2	15.54	2.24	14.99	1.38
cis1,3DMCC5	15.5	15.25	1.61	14.71	5.10
2 MHEXANE	15.7	15.21	3.12	14.74	6.11
trans1,2DMCC5	15.1	15.13	0.20	14.59	3.38
3 MHEXANE	14.7	14.65	0.34	14.18	3.54
MCC6	11.1	11.74	5.77	11.24	1.26
N-HEPTANE	11.1	11.39	2.61	10.93	1.53
ECC5	9.7	9.41	2.99	8.99	7.32
TOLUENE	7.1	7.53	6.06	7.12	0.28
N-OCTANE	3.7	3.819	3.22	3.628	1.95
N-NONANE	1.2	1.331	10.92	1.199	0.08
N-DECANE	0.4	0.473	18.25	0.4084	2.10

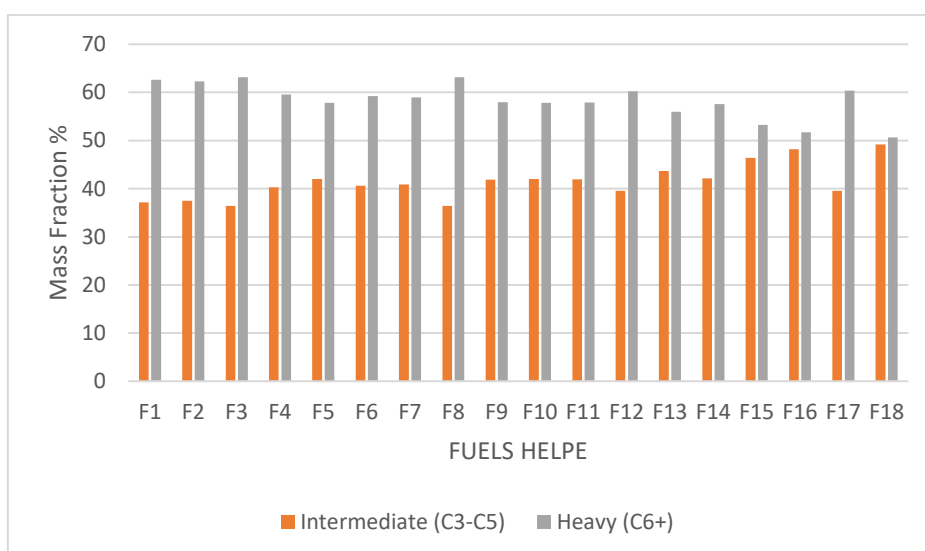
Η Peng Robinson παρουσιάζει υψηλά σφάλματα σε βαρύτερες ενώσεις όπως το κ-εννιάνιο ή το κ-δεκάνιο γεγονός που την καθιστά ακατάλληλη για τους υπολογισμούς τάσεων ατμών βαρύτερων υδρογονανθράκων. Σε αντίθεση με την SRK η οποία παρουσιάζει πολύ χαμηλότερο σφάλμα πρόρρησης τάσης ατμών για τα βαριά συστατικά των μιγμάτων. Για ενώσεις με έως και 7 άτομα άνθρακα, τα αποτελέσματα είναι παραπλήσια, ενώ για μεγαλύτερα μόρια η διαφοροποίηση γίνεται ευδιάκριτη. Η SRK οδηγεί σε καλύτερη πρόβλεψη σε σχέση με την PR με μέσο σφάλμα να είναι 2.28% για την SRK και 2.51% για την PR.

7.1. Αξιολόγηση πρόβλεψης RVP και προσομοίωση σε περιβάλλον UniSim με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων PR, SRK, UMR-PRU

Σύσταση Καυσίμων

Τα συγκεκριμένα μίγματα απαρτίζονται από ένα σύνολο παραφινικών, ναφθениκών και αρωματικών υδρογονανθράκων με αρκετά κοντινές συστάσεις που όμως διαφοροποιούν τις τάσεις ατμών τους. Για το σκοπό αυτό, τα συστατικά ομαδοποιούνται σε 3 κατηγορίες: τα Light Ends που περιλαμβάνουν τις χημικές ενώσεις του μεθανίου, αιθανίου, διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου, τα Intermediate Components που περιλαμβάνουν όλες τις ενώσεις υδρογονανθράκων με 3 έως 5 άτομα άνθρακα στο μόριο τους και τα Heavy Ends ή αλλιώς το βαρύτερο κλάσμα του μίγματος, δηλαδή όλες τις ενώσεις με άτομα άνθρακα C6+. Τα καύσιμα επιλέχθηκαν από ένα εύρος μιγμάτων με κριτήριο τη διαφοροποίηση τόσο στη σύσταση όσο και στην τάση ατμών κατά Reid.

Στον Πίνακα 7.2, γίνεται αντιληπτό πως η περιεκτικότητα σε Light Ends, δηλαδή σε ελαφριές ενώσεις (μεθάνιο, αιθάνιο) είναι μηδενική καθώς και η περιεκτικότητα του προπανίου με εξαίρεση το F16 και το F18 όπου υπάρχει 0.01% σύσταση. Καθοριστικής σημασίας είναι λοιπόν η ποσοστιαία περιεκτικότητα σε βουτάνιο η οποία κυμαίνεται από 0 έως 3.5% για την πλειοψηφία των μιγμάτων με εξαίρεση τα F16, F17, F18 όπου φτάνει το 12.1%. Στο Διάγραμμα 8.1, αποτυπώνεται η ποσοστιαία σύσταση κατά μάζα για τις δυο κατηγορίες συστατικών (Intermediate Components, Heavy Ends) για τα 18 μίγματα που επεξεργάστηκαν. Διαπιστώνεται πως τα μίγματα μεταξύ τους έχουν μικρές διαφορές αναφορικά με συνολικές ποσότητες Intermediate Components και Heavy Ends. Αξίζει να σημειωθεί πως το F18 έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα σε Intermediate Components καθώς και τη χαμηλότερη σε Heavy Ends συγκριτικά με τα υπόλοιπα καύσιμα γεγονός που το καθιστά πιο πτητικό. Σε αντίθεση με το F18, τα F1, F2, F3 φαίνεται να έχουν υψηλό ποσοστό σε βαρύ κλάσμα και χαμηλό ποσοστό σε ελαφρύ και αυτό συνεπάγεται με μείωση της πτητικότητας. Πιο αναλυτικά δίνονται οι συστάσεις όλων των χημικών ενώσεων για τα καύσιμα στον Πίνακα 7.2.

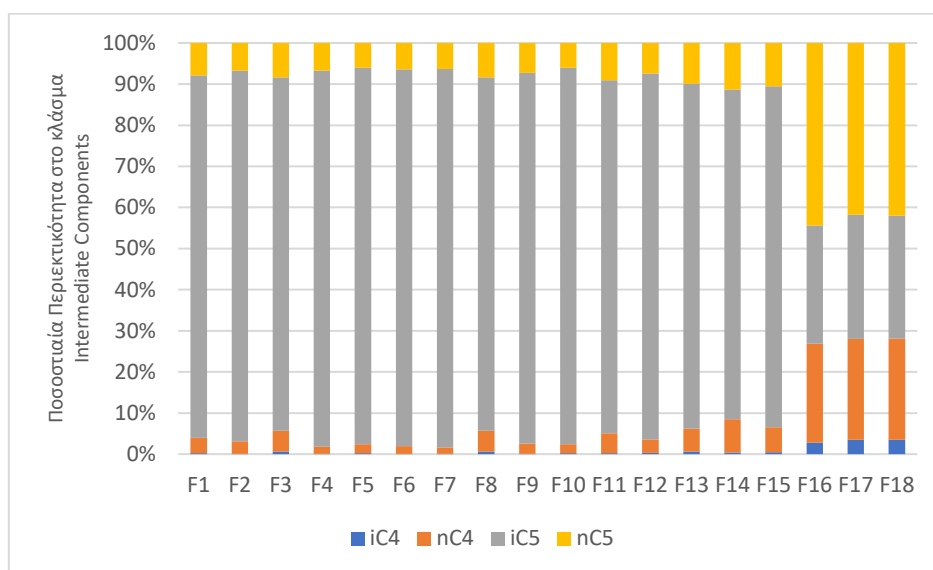


Διάγραμμα 7.1: Συστάσεις καυσίμων ΕΛΠΕ ανά ομάδα Υδρογονανθράκων (Intermediate Components-Heavy Ends)

Πίνακας 7.2: Συστάσεις Βενζινών με βάση δεδομένα Αέριας Χρωματογραφίας των ΕΛΠΕ (mass fraction)

COMPONENTS	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18
METHANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ETHANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
PROPANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01
Ibutane	0.08	0.04	0.22	0.03	0.10	0.03	0.03	0.22	0.04	0.10	0.10	0.12	0.28	0.18	0.23	1.37	1.38	1.71
N-BUTANE	1.39	1.14	1.84	0.68	0.93	0.77	0.65	1.84	1.05	0.93	2.04	1.31	2.45	3.40	2.81	11.57	9.71	12.10
iPENTANE	32.72	33.77	31.33	36.86	38.41	37.19	37.60	31.33	37.73	38.41	36.03	35.18	36.57	33.79	38.49	13.85	11.94	14.71
N-PENTANE	2.94	2.52	3.05	2.70	2.54	2.61	2.59	3.05	3.04	2.54	3.80	2.94	4.34	4.78	4.89	21.39	16.51	20.63
1.1 DMCC5	0.14	0.13	0.23	0.09	0.08	0.09	0.09	0.23	0.08	0.08	0.07	0.10	0.16	0.12	0.15	0.00	0.00	0.00
2.2 DMPROPANE	0.09	0.08	0.07	0.09	0.11	0.10	0.10	0.07	0.10	0.11	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.08	0.08	0.08
2.2 DMBUTANE	8.81	8.96	7.94	10.28	10.29	10.25	10.26	7.94	10.25	10.29	9.47	10.01	8.28	7.93	7.81	0.51	0.54	0.34
2.2 DMPENTANE	0.12	0.10	0.13	0.06	0.06	0.06	0.06	0.13	0.06	0.06	0.07	0.08	0.15	0.13	0.12	0.39	0.43	0.25
2.3 DMBUTANE	4.79	5.18	3.67	5.57	5.47	5.46	5.50	3.67	5.57	5.47	5.54	5.67	4.93	4.72	4.79	1.20	1.41	1.43
2.3 DMPENTANE	0.06	0.04	0.08	0.03	0.03	0.03	0.03	0.08	0.03	0.03	0.03	0.04	0.06	0.04	0.06	0.01	0.00	0.09
2.4 DMPENTANE	0.04	0.03	0.07	0.02	0.02	0.02	0.03	0.07	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05	0.04	0.05	0.72	0.84	0.67
CIS1,3DMCC5	0.22	0.20	0.34	0.13	0.12	0.14	0.14	0.34	0.12	0.12	0.11	0.16	0.25	0.19	0.22	0.00	0.00	0.02
trans1,3DMCC5	0.21	0.19	0.33	0.13	0.12	0.14	0.14	0.33	0.12	0.12	0.10	0.15	0.24	0.18	0.21	0.00	0.00	0.01
trans1,2DMCC5	0.28	0.26	0.47	0.18	0.16	0.19	0.19	0.47	0.16	0.16	0.13	0.20	0.33	0.25	0.29	0.00	0.00	0.01
2 MPENTANE	17.41	17.83	15.81	19.16	18.82	18.82	18.97	15.81	19.06	18.82	19.06	19.08	16.39	15.75	15.27	8.08	9.81	9.01
2 MHEXANE	0.14	0.11	0.21	0.07	0.07	0.08	0.08	0.21	0.07	0.07	0.07	0.10	0.15	0.11	0.15	0.02	0.02	0.23
3 MPENTANE	11.45	11.72	10.36	12.58	12.36	12.37	12.46	10.36	12.47	12.36	12.55	12.75	10.57	10.09	10.04	5.60	6.34	6.53
3 MHEXANE	0.15	0.12	0.24	0.08	0.07	0.08	0.09	0.24	0.07	0.07	0.07	0.10	0.16	0.12	0.16	0.00	0.00	0.05
BENZENE	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01	3.61	4.10	2.08
CYCLOPENTANE	2.57	1.98	3.44	1.54	1.69	1.78	1.72	3.44	1.42	1.69	1.44	1.65	1.77	1.84	1.86	1.81	2.05	1.59
CYCLOHEXANE	3.11	3.03	3.73	1.78	1.57	1.80	1.69	3.73	1.52	1.57	1.66	1.86	2.08	3.08	2.07	7.00	8.34	5.09
ECC5	0.11	0.10	0.18	0.07	0.06	0.07	0.07	0.18	0.06	0.06	0.06	0.09	0.13	0.09	0.11	0.00	0.00	0.00
MCC5	10.38	9.97	12.13	5.92	5.21	5.97	5.61	12.13	5.04	5.21	5.47	6.13	6.28	9.40	6.32	6.72	7.91	5.88
MCC6	0.92	0.86	1.45	0.57	0.52	0.60	0.60	1.45	0.53	0.52	0.47	0.69	1.09	0.84	0.99	0.00	0.00	0.00
N-HEXANE	0.69	0.53	0.91	0.61	0.52	0.56	0.55	0.91	0.76	0.52	1.01	0.67	1.33	1.54	1.42	15.95	18.46	17.25
N-HEPTANE	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
TOLUENE	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
HEAVY COMPOUNDS	0.90	0.85	1.33	0.59	0.51	0.61	0.57	1.33	0.47	0.51	0.41	0.58	1.46	1.00	1.05	0.00	0.00	0.02
TOTAL	99.72	99.76	99.56	99.82	99.84	99.82	99.82	99.56	99.84	99.84	99.88	99.79	99.62	99.72	99.68	99.89	99.87	99.79
RVP [kPa]	84.18	85.29	85.49	88.05		88.25		88.39	89.70	90.67		92.53	93.70	93.90	95.14	109.28	110.73	117.83

Για τον υπολογισμό της τάσης ατμών κατά Reid καθοριστικό ρόλο παίζουν τα Intermediate Components και στην περίπτωση των καυσίμων των ΕΛΠΕ αναφερόμαστε στο κ-βουτάνιο, ισοβουτάνιο, κ-πεντάνιο και ισοπεντάνιο. Στο Διάγραμμα 7.2 παρουσιάζεται αναλυτικότερα η ποσοστιαία περιεκτικότητα του κάθε συστατικού στο μίγμα και δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των συστάσεων των 18 καυσίμων που μελετώνται. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τα καύσιμα F1 έως F15 η ποσότητα του ισοπεντανίου κυμαίνεται στα 31 με 39% ενώ για τα F16,F17,F18 κυμαίνεται σε πολύ χαμηλότερα ποσοστά της τάξης του 11% με 15%. Συγχρόνως, τα τρία τελευταία καύσιμα αποτελούνται από 9-12% κ-βουτάνιο το οποίο έχει μεγάλη επίδραση στην τάση ατμών κατά Reid όντας το πιο πτητικό από όλα τα συστατικά. Επομένως, αναμένεται αυτά τα μίγματα να είναι πιο πτητικά αφού η περιεκτικότητα σε ελαφριά συστατικά είναι μεγαλύτερη από τα άλλα μίγματα.



Διάγραμμα 7.2: Αναλυτική σύσταση του κλάσματος C3-C5 των καυσίμων των ΕΛΠΕ και σύγκριση των περιεκτικότητων τους

Προσομοίωση στο UniSim

Η σύσταση που δόθηκε από τα δεδομένα της Αέριας Χρωματογραφίας των ΕΛΠΕ περιλαμβάνει ένα ποσοστό βαριού κλάσματος το οποίο εκφράζεται ως Heavy Compounds. Για την προσομοίωση των μιγμάτων σε περιβάλλον UniSim, επιτακτική ήταν η ανάγκη αντιστοίχιας αυτού του κλάσματος με κάποια χημική ένωση όπως το κ-οκτάνιο, κ-εννιάνιο και κ-δεκάνιο. Πραγματοποιήθηκε μια ανάλυση ευαισθησίας ανάμεσα σε αυτά τα 3 αλκάνια και διαπιστώθηκε ότι αμελητέες διαφορές εμφανίζουν τα αποτελέσματα όπως φαίνεται στο Παράρτημα Κ. Οι παρακάτω υπολογισμοί πραγματοποιούνται με χρήση του κ-δεκανίου ως συστατικό για το βαρύ κλάσμα των μιγμάτων.

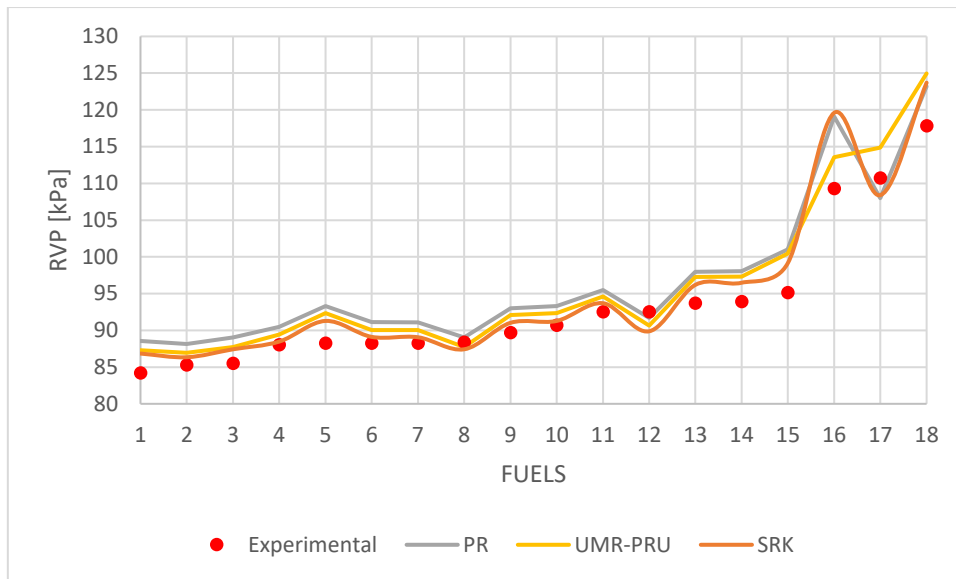
Για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK και PR, χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης που υπάρχουν στη βάση δεδομένων του UniSim. Για τους υπολογισμούς με το θερμοδυναμικό μοντέλο του UMR-PRU, δημιουργήθηκε νέα λίστα συστατικών στο CAPE OPEN. Κάποιες από τις ενώσεις που των μιγμάτων όπως ενώσεις 1,1διμέθυλοκυκλοπεντάνιο, cis-1,3διμέθυλοκυκλοπεντάνιο, trans-1,3διμέθυλοκυκλοπεντάνιο, cis-1,2διμέθυλοκυκλοπεντάνιο δε βρέθηκαν στη βάση δεδομένων του CAPE OPEN οπότε έγινε η παραδοχή ότι οι περιεκτικότητες αυτών των συστατικών θα προστεθούν στην περιεκτικότητα του Αιθυλοκυκλοπεντανίου.

Στον Πίνακα 7.3, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών σε περιβάλλον UniSim για RVP κατά ASTM D5191-91 με χρήση των μοντέλων Peng Robinson, SRK, UMR-PRU καθώς και τα αντίστοιχα απόλυτα σφάλματα τους σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις του διυλιστηρίου.

Πίνακας 7.3: Αναλυτικά Αποτελέσματα προβλέψεων RVP με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων PR, SRK, UMR-PRU για ASTM D5191-91 και σύγκριση των επιμέρους σφαλμάτων

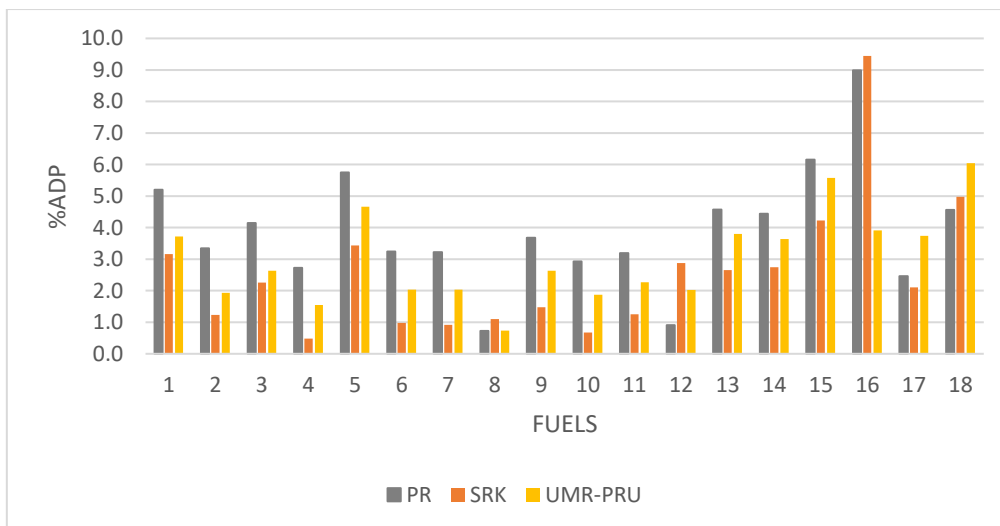
RVP [kPa]	Experimental	Predicted			%ADP		
		PR	SRK	UMR-PRU	PR	SRK	UMR-PRU
F1	84.18	88.56	86.84	87.31	5.20	3.16	3.72
F2	85.29	88.14	86.34	86.94	3.34	1.23	1.94
F3	85.49	89.03	87.42	87.74	4.14	2.26	2.64
F4	88.05	90.45	88.47	89.41	2.73	0.48	1.54
F5	88.25	93.32	91.28	92.36	5.75	3.43	4.66
F6		91.11	89.11	90.05	3.24	0.97	2.04
F7		91.09	89.06	90.05	3.22	0.92	2.03
F8	88.39	89.03	87.42	87.74	0.72	1.10	0.73
F9	89.70	93.00	91.02	92.06	3.68	1.47	2.64
F10	90.67	93.32	91.28	92.36	2.92	0.67	1.87
F11	92.53	95.48	93.69	94.63	3.19	1.25	2.27
F12		91.69	89.87	90.65	0.91	2.87	2.03
F13	93.70	97.98	96.19	97.26	4.57	2.66	3.80
F14	93.90	98.07	96.48	97.31	4.44	2.75	3.63
F15	95.14	101.00	99.16	100.45	6.16	4.23	5.58
F16	109.28	119.10	119.60	113.56	8.99	9.44	3.92
F17	110.73	108.00	108.40	114.87	2.47	2.10	3.74
F18	117.83	123.20	123.70	124.96	4.56	4.98	6.05

Στο σημείο αυτό υπολογίζονται οι RVPs κατά ASTM D5191-91 με εφαρμογή των μοντέλων SRK, PR και χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του UniSim καθώς και με το UMR-PRU μέσω του CAPE-OPEN. Το Διάγραμμα 7.3 απεικονίζει την πρόβλεψη των τάσεων ατμών RVP με τα τρία μοντέλα ενώ αναλυτικά οι τάσεις ατμών και τα αντίστοιχα σφάλματα δίνονται στον Πίνακα 7.3.



Διάγραμμα 7.3: Τάσεις ατμών κατά Reid για τα Fuels των ΕΛΠΕ (Experimental & Predicted in UniSim)

Παρατηρείται ότι η SRK οδηγεί σε καλύτερη πρόβλεψη σε σχέση με την PR η οποία συστηματικά υπερεκτιμά την πρόβλεψη της RVP. Ωστόσο, η εφαρμογή προηγμένων κανόνων ανάμιξης, UMR-PRU, οδηγεί σε βελτίωση της πρόβλεψης συγκρίσει των υπολογισμών με κλασικούς κανόνες ανάμιξης van der Waals που χρησιμοποιεί η PR. Στη συνέχεια, παρουσιάζεται ένα ραβδόγραμμα (Διάγραμμα 7.4) στο οποίο καταγράφονται τα απόλυτα σφάλματα πιέσεων για κάθε καύσιμο και για κάθε μοντέλο όπου και επιβεβαιώνεται ότι πως πιο αξιόπιστα αποτελέσματα δίνει η SRK λόγω των μικρών αποκλίσεων που παρουσιάζει σε σχέση τα άλλα μοντέλα.



Διάγραμμα 7.4: Απόλυτα σφάλματα πιέσεων κατά Reid για τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR,SRK,UMR-PRU

Όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα προσεγγίζουν τις πειραματικές μετρήσεις αλλά ικανοποιητικότερη συμπεριφορά παρουσιάζει η SRK. Σύμφωνα με τα Διαγράμματα 7.3 και 7.4, τα σφάλματα των αποτελεσμάτων της SRK είναι σταθερά μικρότερα από εκείνα του UMR-PRU και της Peng Robinson. Αμέσως καλύτερη συμπεριφορά εμφανίζει το UMR-PRU και τέλος μεγάλες αποκλίσεις φαίνεται να έχει η Peng Robinson όπως αποτυπώθηκε και στην

αξιολόγηση των μεθόδων για βιβλιογραφικά καύσιμα. Αναλυτικότερα οι τιμές της RVP για κάθε καύσιμο και με τη χρήση κάθε μοντέλου φαίνονται στον Πίνακα 7.3. Οι προβλέψεις των μοντέλων φαίνεται να υπερεκτιμούν τις τάσεις ατμών των καυσίμων εκτός από το F12 και το F17 που οι τάσεις ατμών κατά Reid είναι χαμηλότερες από τις πειραματικές μετρήσεις και αυτό ίσως οφείλεται σε ανακρίβεια της πειραματικής μέτρησης. Για το F12 όλα τα μοντέλα υποεκτιμούν την τιμή RVP ενώ για F17 το μοντέλο UMR-PRU υπερεκτιμά την RVP και τα άλλα δυο την υποεκτιμούν με μικρότερο σφάλμα. Με γνώμονα τα απόλυτα σφάλματα και των 3 μοντέλων, παρατηρείται ότι κυμαίνονται από 0.48% έως 6%. Εξαιρέση αποτελεί το F16 όπου τα μοντέλα υπερεκτιμούν την τάση ατμών και αποκλίνουν κατά 9% η PR, 9.5% η SRK και 4% το UMR-PRU.

Σχολιασμός Αποτελεσμάτων για Πρόβλεψη RVP

Αναφορικά με τις συστάσεις των καυσίμων και σύμφωνα τον Πίνακα 7.2 και τα Διαγράμματα 7.2-7.3-7.4, μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα καύσιμα F5,F6,F7 και F11,F12 διότι χαρακτηρίζονται από ίδια RVP μετρημένη πειραματικά σύμφωνα με την ASTM D5191-91 αλλά κατά την προσομοίωση των καυσίμων στο πρόγραμμα εντοπίζεται ότι διαφοροποιούνται στη σύσταση και στις τάσεις ατμών κατά Reid που υπολογίζονται. Αυτό οφείλεται κυρίως στη διαφορετική σύσταση των μιγμάτων και στη διαφορετική επίδραση κάθε συστατικού στην τάση ατμών. Παρατηρείται επίσης ότι μικρές μεταβολές στη σύσταση των βαρύτερων ενώσεων δεν επιφέρει μεγάλη αλλαγή στην τάση ατμών, όπως συμβαίνει για τα F6 και F7.

Στο παρόν κεφάλαιο, επίσης, υπολογίστηκαν οι τάσεις ατμών κατά Reid με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου του UniSim-Design και μελετήθηκαν τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK με κανόνες ανάμιξης vdW-one fluid και από την εφαρμογή του UMR-PRU με προηγμένους κανόνες ανάμιξης. Για την καλύτερη αξιολόγηση των μοντέλων, υπολογίστηκαν τα απόλυτα σφάλματα πίεσης μεταξύ πειραματικών και υπολογισμένων σημείων. Μελετώντας τους Πίνακες και τα Διαγράμματα, διαπιστώνεται πως το UMR-PRU προβλέπει την τάση ατμών των καυσίμων με απόκλιση σταθερά χαμηλότερη από 5%. Εξαιρείται το Fuel 15 και 18 για τα οποία υπολογίζεται σφάλμα 5.6% και 6% αντίστοιχα. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως η SRK παρουσιάζει σταθερά χαμηλότερα σφάλματα στην πλειοψηφία των καυσίμων σε σύγκριση με τα άλλα δυο μοντέλα. Βέβαια θα πρέπει να τονιστεί ότι με την αύξηση της πτητικότητας των καυσίμων υπάρχει και αύξηση των αποκλίσεων των μοντέλων κατά την πρόβλεψη της RVP και αυτό αποδεικνύεται από τα σφάλματα που αντιστοιχούν στα πιο πτητικά μίγματα που μελετήθηκαν δηλαδή στα F15,F16,F17,F18.

Συμπερασματικά μικρότερα σφάλματα παρουσιάζουν οι υπολογισμοί τάσεων ατμών κατά Reid με τη χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου SRK και χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} που υπάρχουν στη βάση δεδομένων του προγράμματος με μέσο σφάλμα να κυμαίνεται στο 2.55% και μετά ακολουθεί το μοντέλο UMR-PRU με σφάλμα 3.05% ενώ η χρήση της PR οδηγεί σε υπολογισμούς με σφάλμα 3.9%. Οι μεγάλες αποκλίσεις που εμφανίζουν οι υπολογισμοί με PR-vdW one fluid οδηγούν στο συμπέρασμα πως οι βελτιωμένοι κανόνες ανάμιξης που χρησιμοποιούνται στο UMR-PRU συμβάλλουν σημαντικά στην ακριβέστερη πρόβλεψη της τάσης ατμών των πετρελαϊκών ρευστών σε αντίθεση με τους κλασικούς κανόνες που εφαρμόζονται στην περίπτωση της PR. Τέλος, παρατηρείται ότι οι προβλέψεις τάσεων ατμών με SRK και PR και χρήση των προϋπαρχόντων παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} που παρέχει το UniSim δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα μείγματα βενζινών των ΕΛΠΕ.

8. Πρόρρηση RVP-TVP σε καύσιμα της Equinor

Αφού ολοκληρώθηκε η αξιολόγηση της ακρίβειας πρόβλεψης τάσης ατμών με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων για τα μίγματα βενζινών των ΕΛΠΕ γνωστών συστάσεων, πραγματοποιήθηκε αντίστοιχη αξιολόγηση σε μίγματα Stabilized Oil από το εργοστάσιο της Equinor στο Kårstø της Νορβηγίας. Η σύσταση των ρευστών δεν έχει προσδιοριστεί πειραματικά, έχει υπολογιστεί μέσω προσομοίωσης με την SRK-Lee Kesler (SRK-LK). Για αυτόν το λόγο, στη συγκεκριμένη περίπτωση, έναντι της κλασσικής SRK χρησιμοποιείται η SRK-LK. Καθώς η μεθοδολογία των LK επηρεάζει κατά κύριο λόγο την πρόρρηση της ενθαλπίας δε αναμένονται σημαντικές διαφοροποιήσεις στην πρόβλεψη της RVP.

8.1. Συστάσεις Μιγμάτων

Οι αναλυτικές συστάσεις κατά mol για όλα τα καύσιμα της Equinor παρουσιάζονται στο Παράρτημα Δ. Και σε αυτή την περίπτωση, οι ενώσεις κατηγοριοποιούνται σε βασικές ομάδες συστατικών, τα Light Ends περιλαμβάνουν το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα, μεθάνιο και αιθάνιο και θεωρούνται τα ελαφρύτερα συστατικά του μίγματος, τα Intermediate Components όπου συγκαταλέγονται οι χημικές ενώσεις με 3 έως 5 άτομα άνθρακα στο μόριο τους, δηλαδή στην παρούσα μελέτη είναι το προπάνιο, το κ-βουτάνιο, το ισοβουτάνιο, το κ-πεντάνιο και το ισοπεντάνιο (μεθυλοβουτάνιο) και στα Heavy Ends όπου περιλαμβάνονται τα βαρύτερα συστατικά του μίγματος, δηλαδή οι ενώσεις με C6+ άτομα άνθρακα. Οι χημικές ενώσεις αυτές αποτελούν ψευδοσυστατικά του μίγματος και είναι εμφανές ότι οι βαρύτερες ενώσεις που υπάρχουν σε αυτά τα καύσιμα έχουν χαρακτηριστεί ως ενώσεις με C56+. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα συγκεκριμένα καύσιμα υπάρχει περιεκτικότητα σε νερό η οποία έχει σημαντική επίδραση στην τάση ατμών όπως θα μελετηθεί παρακάτω.

Με βάση αυτή την κατηγοριοποίηση και σύμφωνα με τις συστάσεις κατά mol των μιγμάτων, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.1 οι περιεκτικότητες σε Light Ends, Intermediate Components, Heavy Ends και σε νερό. Είναι εμφανές πως οι συστάσεις είναι πανομοιότυπες και δεν υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις στα ποσοστά αλλά και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει μεγάλη διαφοροποίηση στις τάσεις ατμών των μελετούμενων μιγμάτων.

Πίνακας 8.1: Ποσοστιαίες Περιεκτικότητες ανά ομάδα συστατικών των καυσίμων της Equinor

Group	OIL 1	OIL 2	OIL 3	OIL 4	OIL 5	OIL 6	OIL 7
Light Ends	0.32	0.39	0.44	0.65	0.63	0.44	0.46
Intermediate Components	13.88	14.02	13.41	13.87	14.09	14.00	14.03
Heavy Ends	85.81	85.02	85.60	84.93	84.74	85.01	84.95
H2O	0.00	0.57	0.55	0.55	0.54	0.55	0.55
RVP [kPa]	70.40	82.60	79.11	79.30	76.80	82.00	74.80
TVP@(30°C) [kPa]	97.27	115.20	111.70	117.30	100.20	-	171.70

Αρχικά παρατηρείται ότι η ποσοστιαία περιεκτικότητα των καυσίμων σε νερό κυμαίνεται μέχρι 0.57% γεγονός που επηρεάζει κυρίως τον υπολογισμό της TVP και όχι της RVP. Η περιεκτικότητα των καυσίμων σε Heavy Ends κυμαίνεται στο 85% και αυτό τα καθιστά αυτόματα βαριά μίγματα υδρογονανθράκων. Τέλος, τα Light Ends και τα Intermediate Components θα διερευνηθούν πιο διεξοδικά στη συνέχεια καθώς παίζουν καθοριστικό ρόλο στον υπολογισμό των τάσεων ατμών RVP-TVP στα συγκεκριμένα Oils.

Κατά την προσομοίωση των μιγμάτων αυτών σε περιβάλλον UniSim επιλέγεται πρώτα το θερμοδυναμικό μοντέλο που θα χρησιμοποιηθεί, έπειτα ο τρόπος υπολογισμού της πυκνότητας και τέλος ο αριθμός των φάσεων κατά την εκτόνωση. Στο Παράρτημα Z, μελετήθηκαν τα αποτελέσματα που δίνονται σε πιθανές αλλαγές στον τρόπο υπολογισμού της πυκνότητας (μέσω Καταστατικών εξισώσεων είτε μέσω συσχετίσεων) καθώς και η επίδραση του αριθμού των φάσεων στο Flash στην τάση ατμών του καυσίμου. Συμπεραίνεται ότι κατά τον υπολογισμό της πυκνότητας μέσω καταστατικών εξισώσεων (EoS Density) και μέσω συσχετίσεων (Smooth Liquid density) με χρήση του μοντέλου SRK-LK, SRK και PR η RVP και TVP παραμένουν σταθερές και στα τρία μοντέλα. Όσον αφορά τα αποτελέσματα με ύπαρξη 2 ή 3 φάσεων κατά την εκτόνωση, διαπιστώνεται ότι με χρήση SRK-LK και 2 Phase Flash υπολογίζεται υψηλότερη τάση ατμών RVP/TVP σε σύγκριση με 3 Phase Flash. Με χρήση SRK και PR με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του UniSim παρατηρείται αύξηση της RVP/TVP όταν πραγματοποιείται 2 Phase Flash σε σχέση με το 3 Phase Flash. Τέλος, κατά την αλλαγή αυτή η RVP που υπολογίζεται με εφαρμογή θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU παραμένει σταθερή ενώ αμελητέα μεταβολή εμφανίζουν τα αποτελέσματα για TVP.

Για τις προσομοιώσεις, επιλέγεται η χρήση του Default Phase Flash το οποίο συμπίπτει με τον τρόπο υπολογισμού τάσης ατμών στα αρχεία προσομοιώσεων της Equinor και υπολογίζει στη συγκεκριμένη περίπτωση την ίδια τιμή με το 3Phase Flash.

Χαρακτηρισμός Pedersen

Για την εφαρμογή του θερμοδυναμικού μοντέλου UMR-PRU ήταν απαραίτητη η εφαρμογή μιας μεθόδου χαρακτηρισμού, καθώς τα ψευδοσυστατικά που εφαρμόζονται για την SRK-LK δεν αντιστοιχίζονται σε συγκεκριμένη δομή ενώσεων. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε η μέθοδος χαρακτηρισμού Pedersen (Nefeli Novak, 2018) σύμφωνα με την οποία κάθε ψευδοσυστατικό αντιστοιχίζεται με ένα αλκάνιο με κοντινό μοριακό βάρος. Ο χαρακτηρισμός αυτός απαιτεί τη γνώση των μοριακών βαρών και πυκνοτήτων των ψευδοσυστατικών με C7+. Έπειτα ακολουθεί ο διαχωρισμός (Splitting) και η ομαδοποίηση (Lumping) των συστατικών σε αλκάνια με C7 έως C80. Η διαδικασία της ομαδοποίησης έχει ως στόχο τη μείωση του αριθμού των ψευδοσυστατικών που προκύπτουν από το διαχωρισμό (Single Carbon Number Fractions) και για αυτό το λόγο ομαδοποιούνται βάσει βάρους (Multiple Carbon Number Fractions). Για την παρούσα εργασία, τα ψευδοσυστατικά ομαδοποιήθηκαν σε 12 ομάδες αλκανίων. (Karen Schou Pedersen, 1992).

Όσον αφορά στα μίγματα της Equinor, τα ψευδοσυστατικά που υπάρχουν στη σύσταση ξεκινούν με C6 και το βαρύτερο συστατικό προσδιορίζεται ως C56+. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το συστατικό C6 να πρέπει να καταχωρηθεί ως χημική ένωση που υπάρχει στη βάση δεδομένων του CAPE-OPEN και όχι ως ψευδοσυστατικό καθώς ο χαρακτηρισμός Pedersen αφορά το κλάσμα C7+. Στην περίπτωση αυτή, το κλάσμα C6 χαρακτηρίζεται ως 40% κ-εξάνιο, 40% 2Μεθυλοπεντάνιο και 20% 3Μεθυλοπεντάνιο. Στη συνέχεια, καταγράφονται τα μοριακά βάρη, οι πυκνότητες καθώς και το συνολικό μοριακό κλάσμα από C7-C56+ όπως προκύπτει από τα αρχεία προσομοιώσεων της Equinor και με χρήση των εξισώσεων 8.1 και 8.2, υπολογίζεται το συνολικό μοριακό βάρος και η πυκνότητα του κλάσματος C7+ που απαιτείται για το χαρακτηρισμό Pedersen.

$$MW_{C7+} = \frac{\sum_{SCN=7}^{80} Z_{scn} MW_{SCN}}{\sum_{SCN=7}^{80} Z_{scn}} \quad (8.1)$$

$$\rho_{C7+} = \frac{\sum_{SCN=7}^{80} Z_{scn} MW_{SCN}}{\sum_{SCN=7}^{80} \frac{Z_{scn} MW_{SCN}}{\rho_{SCN}}} \quad (8.2)$$

όπου:

MCN: Multiple Carbon Number Fractions

SCN: Single Carbon Number Fractions

Z_{SCN}: γραμμομοριακό κλάσμα του ψευδοστατικού

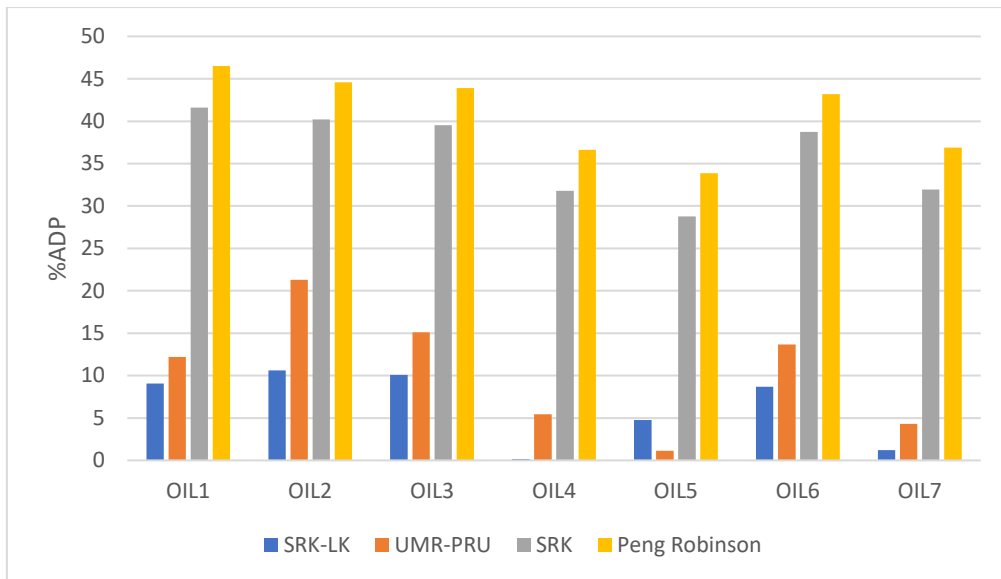
8.2. Υπολογισμοί RVP σε περιβάλλον UniSim και Αξιολόγηση Μοντέλων

Οι τιμές που υπολογίζονται για RVP σε περιβάλλον UniSim με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης kij που χρησιμοποιεί η Equinor οι οποίες προκύπτουν από προσαρμογή που έχουν κάνει στα καύσιμα τους. Στα πλαίσια της αξιολόγησης της πρόβλεψης RVP και με άλλα θερμοδυναμικά μοντέλα, μελετάται η χρήση της Peng Robinson, του UM-PRU καθώς επίσης και της SRK-LK αλλά με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που υπάρχουν στη βάση δεδομένων του UniSim. Τα αποτελέσματα και τα σφάλματα των υπολογισμών παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.2 και στο Διάγραμμα 8.1 σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις της RVP κατά ASTM D6377.

Αξίζει να σημειωθεί πως η σύγκριση των πειραματικών τιμών κατά ASTM D6377 με τις τιμές που υπολογίζονται στις προσομοιώσεις γίνεται μέσω της ιδιότητας ASTM D323-73/79 που παρέχει το UniSim. Θεωρείται σκόπιμο να παρουσιαστούν μόνο τα αποτελέσματα κατά ASTM D323-73/79 καθώς προσεγγίζεται με μεγαλύτερη ακρίβεια η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται στη μέθοδο ASTM D6377. Επιπλέον, η ASTM D323-73/79 διαφοροποιείται από την ASTM D6377 στην προετοιμασία του δείγματος καθώς στην πρώτη περίπτωση προηγείται κορεσμός του δείγματος με ξηρό αέρα ενώ στη δεύτερη περίπτωση το δείγμα εισέρχεται απευθείας στο θάλαμο.

Πίνακας 8.2: Πειραματικές και Προβλεπόμενες τιμές RVP και με τα 4 θερμοδυναμικά μοντέλα σε περιβάλλον UniSim και τα αντίστοιχα σφάλματα των μοντέλων

RVP [kPa]	Experimental (ASTM D6377)	Predicted in UniSim							
		SRK-LK		UMR-PRU		SRK (kij default)		PR (kij default)	
		RVP	ADP%	RVP	ADP%	RVP	ADP%	RVP	ADP%
OIL1	70.40	64.01	9.08	61.82	12.18	41.11	41.60	37.64	46.53
OIL2	82.60	73.84	10.61	65.01	21.30	49.39	40.20	45.76	44.60
OIL3	79.11	71.14	10.08	67.15	15.12	47.83	39.54	44.37	43.91
OIL4	79.30	79.42	0.15	74.99	5.44	54.10	31.77	50.25	36.64
OIL5	76.80	80.45	4.75	75.92	1.14	54.70	28.77	50.78	33.88
OIL6	82.00	74.88	8.68	70.78	13.68	50.25	38.72	46.57	43.21
OIL7	74.80	75.71	1.22	71.58	4.31	50.91	31.94	47.19	36.91



Διάγραμμα 8.1: Σφάλματα των θερμοδυναμικών μοντέλων σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα (%ADP) των μελετούμενων μιγμάτων της Equinor

Στον Πίνακα 8.3, παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις των καυσίμων κατά ASTM D323 και οι τιμές που υπολογίζονται στις προσομοιώσεις σύμφωνα με τη συσχέτιση ASTM D323-82 με το μοντέλο SRK-LK και χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} της Equinor.

Πίνακας 8.3: Πειραματικές μετρήσεις και τιμές RVP στο UniSim για RVP κατά ASTM D323 μελετούμενων μιγμάτων της Equinor και τα αντίστοιχα σφάλματα

[kPa]		OIL1	OIL2	OIL3	OIL4	OIL5	OIL6	OIL7
Experimental	ASTM D323	54.84	64.35	61.63	61.77	59.06	65.68	62.83
Predicted	ASTM D323-82	63.99	73.72	70.99	79.02	80.05	74.72	75.49
%ADP		16.69	14.56	15.19	27.91	35.53	13.76	20.15

Αποδεικνύεται ότι η πειραματική μέτρηση και η προβλεπόμενη τιμή για ASTM D323 έχουν μέση απόκλιση της τάξεως του 20.5% για τα καύσιμα της Equinor. Αυτό οφείλεται κυρίως στον τρόπο με τον οποίο προκύπτουν πειραματικά οι τιμές για ASTM D323 καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 4, οι τιμές προκύπτουν μέσω συσχέτισης και εξαρτώνται άρρηκτα από το συντελεστή A ο οποίος υπολογίζεται ανά τακτά χρονικά διαστήματα.

8.3. Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Μελετώντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 8.2 καθώς και το Διάγραμμα 8.1, διαπιστώνεται ότι η SRK-LK με τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} της Equinor οδηγεί σε καλύτερη πρόβλεψη σε σχέση με την PR και οι αποκλίσεις της από τις πειραματικές τιμές κυμαίνονται μέχρι το 10%. Αμέσως επόμενη καλύτερη πρόβλεψη φαίνεται να παρουσιάζει η εφαρμογή προηγμένων κανόνων ανάμιξης, UMR-PRU, καθώς τα σφάλματα που υπολογίζονται κυμαίνονται από 1% έως 21%. Με τη χρήση προηγμένων κανόνων ανάμιξης υποεκτιμώνται οι τάσεις ατμών κατά Reid όλων των καυσίμων. Ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί πως τα δύο μοντέλα SRK-LK και UMR-PRU δίνουν την ίδια σειρά πτητικότητας για τα 7 καύσιμα της Equinor, δηλαδή πτητικότερο φαίνεται να είναι το Oil 5, στη συνέχεια υψηλές τιμές τάσης ατμών εμφανίζουν τα Oil 4, Oil 7 και Oil 6, ακολουθούν τα Oils 2 και 3 με μικρές διαφορές και λιγότερο πτητικό από όλα είναι το Oil 1 όπως φαίνεται παρακάτω σε αντίθεση με την κατάταξη που ακολουθούν τα μίγματα για τις πειραματικές μετρήσεις ASTM D6377 όπου ελαφρύτερο από όλα εμφανίζεται να είναι το Oil 2, μετά ακολουθεί το Oil 6 και τέλος το Oil 1 είναι και εδώ το βαρύτερο μίγμα όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.4.

Πίνακας 8.4: Κατάταξη των καυσίμων της Equinor με βάση την πτητικότητα(RVP) για τα πειραματικά δεδομένα (ASTM D6377 & ASTM D323) και με χρήση των μοντέλων (SRK-LK & UMR-PRU)

RANKING RVP	
ASTM D6377	OIL 2 > OIL 6 > OIL 4 > OIL 3 > OIL 5 > OIL 7 > OIL 1
ASTM D323	OIL 5 > OIL 2 > OIL 7 > OIL 4 > OIL 3 > OIL 5 > OIL 1
UniSim [SRK-LK]	OIL 5 > OIL 4 > OIL 7 > OIL 6 > OIL 2 > OIL 3 > OIL 1
UniSim[UMR-PRU]	OIL 5 > OIL 4 > OIL 7 > OIL 6 > OIL 2 > OIL 3 > OIL 1

Από τον Πίνακα 8.2, γίνεται εμφανές ότι η διαφορά των μοντέλων SRK-LK και SRK είναι τεράστια και αυτό οφείλεται στις διαφορετικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} που χρησιμοποιούνται στις δυο περιπτώσεις. Επομένως, η SRK-LK προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια την RVP με χρήση προσαρμοσμένων k_{ij} ακολουθεί το UMR-PRU που δίνει πολύ καλές προσεγγίσεις και τέλος η SRK και η PR οι οποίες με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του UniSim, αποκλίνουν αρκετά από τις πειραματικές μετρήσεις.

Όσον αφορά την μετρημένη RVP με ASTM D323, διαπιστώνεται ότι είναι χαμηλότερη από την RVP με ASTM D6377 και αυτό οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο διεξαγωγής του πειράματος υπολογισμού της τάσης ατμών στους 37.8°C σε αναλογία ατμών προς υγρού 4:1. Η υψηλότερη τάση ατμών κατά ASTM D6377 οφείλεται στην ύπαρξη ελαφρύτερων ενώσεων οι οποίες κατά την ASTM D323 απομακρύνονται από το δείγμα με αναδεύσεις και απομακρύνσεις πτητικών ουσιών. Συγκρίνοντας τις πειραματικές τάσεις ατμών κατά Reid με ASTM D323 με τις τάσεις όπως προβλέπονται στο UniSim με χρήση της ιδιότητας ASTM D323-82, που προσομοιάζει σε μεγάλο βαθμό την πειραματική διαδικασία, παρατηρούμε ότι οι υπολογιζόμενες RVP είναι υψηλότερες και έχουν μεγάλη απόκλιση ειδικά στην περίπτωση του μίγματος 4 και 5 (Oil 4 & 5). Σύμφωνα με την κατάταξη του Πίνακα 8.4 και σύμφωνα με την πρότυπη μέθοδο Reid (ASTM D323), πτητικότερο καύσιμο θεωρείται το Oil 6 και αμέσως επόμενο το Oil 2. Είναι φανερό, λοιπόν, ότι οι κατατάξεις πτητικότητας των ASTM δε συμπίπτουν σε αντίθεση με αυτές των μοντέλων που δίνουν την ίδια σειρά πτητικότητας με μικρές διαφορές. Βασικοί παράγοντες που μπορούν να οδηγήσουν σε αυτή την ασάφεια

είναι η αβεβαιότητα των πειραματικών δεδομένων και η ακρίβεια με την οποία εκτελείται κάθε φορά η μέτρηση καθώς και η αστοχία υπολογισμού της πειραματικής τιμής της RVP με ASTM D323 με χρήση προκαθορισμένου συντελεστή A που ισχύει για μια συγκεκριμένη χρονική περίοδο αλλά για αρκετά καύσιμα ανεξαρτήτου σύστασης.

Συμπερασματικά, καλύτερη πρόρρηση RVP πραγματοποιείται με την καταστατική εξίσωση SRK-LK με μέσο σφάλμα 6.4% καθώς έχει προηγηθεί προσαρμογή των k_{ij} σε δεδομένα PVT-sim των καυσίμων της Equinor με στόχο την καλύτερη πρόβλεψη των ιδιοτήτων των καυσίμων αυτών. Στη συνέχεια, το UMR-PRU υπολογίζει RVP με το μέσο σφάλμα να κυμαίνεται στο 10.46% γεγονός που αποδεικνύει την ικανοποιητική πρόρρηση τάσης ατμών ενός μοντέλου το οποίο δεν έχει υποστεί χαρακτηρισμό και προσαρμογές σε πειραματικά δεδομένα. Τέλος, οι καταστατικές εξισώσεις SRK, PR με χρήση των προϋπαρχόντων k_{ij} θεωρούνται ακατάλληλες για την πρόβλεψη RVP καθώς αποκλίνουν από τις πειραματικές μετρήσεις κατά 36.1% και 40.8% αντίστοιχα.

8.4. Υπολογισμοί TVP σε περιβάλλον UniSim και Αξιολόγηση Θερμοδυναμικών Μοντέλων Πρόβλεψης σε σύγκριση με πειραματικά δεδομένα

Αφού μελετήθηκε η δυνατότητα πρόβλεψης RVP με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων σε περιβάλλον UniSim, στο παρόν κεφάλαιο ερευνάται η δυνατότητα πρόβλεψης της πραγματικής τάσης ατμών των μιγμάτων της Equinor. Είναι σαφές πως η τάση ατμών κατά Reid αποτελεί τη βασική ένδειξη πτητικότητας των καυσίμων και αναφέρεται συγκεκριμένα στην τάση ατμών των μιγμάτων στους 37.8°C και σε λόγο V/L=4:1 αλλά είναι διαφορετική από την πραγματική τάση ατμών των καυσίμων (TVP) η οποία αποτελεί την πίεση στο σημείο φυσαλίδας για συγκεκριμένη θερμοκρασία. Γενικά, η RVP είναι χαμηλότερη από την TVP λόγω της μικρής εξάτμισης των πτητικών ουσιών και της ύπαρξης διαλυμένου αέρα και υδρατμών στο χώρο του θαλάμου. (Riazi M. R., 2005)

Οι μετρήσεις TVP των μελετούμενων καυσίμων της Equinor πραγματοποιήθηκαν σε καθορισμένη θερμοκρασία 30°C η οποία αποτελεί προδιαγραφή μέτρησης τάσης ατμών καθώς θεωρείται η υψηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να υπάρξει το καύσιμο κατά τη διαδικασία της εξαγωγής, μεταφοράς, αποθήκευσης στο διυλιστήριο. Η γνώση της TVP σε συγκεκριμένες συνθήκες δίνει τη δυνατότητα αποφυγής σχηματισμού φυσαλίδας εξαλείφοντας το κίνδυνο δαπανηρών ζημιών.

Αρχικά καταγράφονται οι πειραματικές μετρήσεις VP που διατίθενται για τα καύσιμα σε θερμοκρασία 30°C και σε λόγους ατμού προς υγρό 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1 μέσω του οργάνου Eravap Vapor Pressure Tester το οποίο εφαρμόζει την μέθοδο ASTM D6377. Πρέπει να σημειωθεί ότι η TVP για V/L=0 υπολογίζεται μέσω παρέκτασης (Extrapolation) καθώς το όργανο παρέχει τη δυνατότητα μετρήσεων σε λόγους V/L σε εύρος από 0.02 έως 1. Ακολούθησε η προσομοίωση των μιγμάτων στο UniSim με χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων SRK-LK (με τις προσαρμοσμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} που χρησιμοποιεί η Equinor), UMR-PRU, SRK και PR (με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του UniSim). Οι υπολογισμοί στο UniSim πραγματοποιούνται με χρήση των εργαλείων Spreadsheet και Adjust όπως παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β.

Από τα 7 καύσιμα των προσομοιώσεων, μελετήθηκαν ως προς την πρόβλεψη της τάσης ατμών τα 6 από αυτά σε διαφόρους λόγους V/L με χρήση των μοντέλων SRK-LK, UMR-PRU, PR, SRK καθώς για το OIL 6 δεν παρέχονται πειραματικά δεδομένα για να πραγματοποιηθεί η σύγκριση των αποτελεσμάτων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για τους υπολογισμούς με UMR-PRU, το οποίο δεν υπάρχει εγγενώς στο πρόγραμμα προσομοίωσης, τα καύσιμα συστάθηκαν με τη βοήθεια της πλατφόρμας CAPE-OPEN με χρήση της μεθόδου χαρακτηρισμού Pedersen (C7+ Characterization). Οι συστάσεις παρουσιάζονται αναλυτικότερα στο Παράρτημα Η. Στα πλαίσια της μελέτης των διαφόρων παραγόντων που επηρεάζουν την τάση ατμών, εξετάστηκε και η αλλαγή των ομάδων (lumps) που ορίζει η μέθοδος χαρακτηρισμού. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί στο OIL 2 και OIL 3 με χρήση 10, 12 και 14 lumps διατηρώντας σταθερό το μοριακό βάρος, την πυκνότητα και το γραμμομοριακό κλάσμα του C7+ κλάσματος. Η σημαντική διαφοροποίηση έγκειται κυρίως στην κατανομή των περιεκτικότητων στα ψευδοσυστατικά του C7+ κλάσματος καθώς με χρήση 10 lumps το συστατικό με τη μέγιστη συγκέντρωση φαίνεται να είναι το nC8* ενώ το βαρύτερο συστατικό το nC59*, με χρήση 12 lumps μέγιστη συγκέντρωση έχει το nC7* και βαρύτερο συστατικό

είναι το nC61* και τέλος με χρήση 14 lumps το nC7* έχει την υψηλότερη περιεκτικότητα ενώ το nC63* αποτελεί το βαρύτερο κλάσμα. Οι ακριβείς συστάσεις των καυσίμων (OIL3-4) για αυτές τις μεταβολές εμφανίζονται στο Παράρτημα Η. Κατόπιν, καταγράφηκαν οι τάσεις ατμών σε διαφόρους λόγους V/L σε θερμοκρασία 30°C και συγκρίθηκαν με τις πειραματικές μετρήσεις για τα αντίστοιχα καύσιμα και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.5 και 8.6.

Πίνακας 8.5: Τάσεις ατμών με χρήση προηγμένων κανόνων ανάμιξης UMR-PRU σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις συναρτήσει των διαφορετικών ομαδοποιήσεων (Lumps) που ορίζονται κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού Pedersen (OIL 2)

OIL 2	VAPOR PRESSURE @(30°C) [kPa]					
V/L	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1
Experimental	115.20	110.91	107.66	103.02	93.66	85.42
UMR[14lumps]	91.70	90.12	88.64	86.27	81.36	76.00
UMR[12lumps]	91.69	90.10	88.64	86.25	81.33	75.98
UMR[10lumps]	91.67	90.06	88.59	86.22	81.29	75.93

Πίνακας 8.6: Τάσεις ατμών με χρήση προηγμένων κανόνων ανάμιξης UMR σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις συναρτήσει των διαφορετικών ομαδοποιήσεων (Lumps) που ορίζονται κατά τη μέθοδο χαρακτηρισμού Pedersen (OIL 3)

OIL 3	VAPOR PRESSURE @(30°C) [kPa]					
V/L	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1
Experimental	111.70	107.90	104.78	99.90	89.41	81.41
UMR[14lumps]	92.08	90.21	88.43	85.58	79.94	74.11
UMR[12lumps]	92.06	90.20	88.40	85.58	79.92	74.08
UMR[10lumps]	92.04	90.16	88.39	85.53	79.88	74.03

Παρατηρείται ότι οι μεταβολές του αριθμού των ομάδων στα οποία διαχωρίζονται τα συστατικά του κλάσματος C7+ των μελετούμενων καυσίμων, δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τον υπολογισμό της τάσης ατμών και οι διαφορές που εντοπίζονται θεωρούνται αμελητέες. Επομένως, επισημαίνεται ότι η αλλαγή των lumps δεν επιδρά στον υπολογισμό της τάσης ατμών αλλά στην κατανομή των ψευδοσυστατικών από C7-C80. Στην παρούσα εργασία, τα ψευδοσυστατικά ομαδοποιήθηκαν σε 12 Lumps.

OIL 1

Το πρώτο καύσιμο που μελετήθηκε είναι το OIL 1 του οποίου η σύσταση αναφέρεται στον Πίνακα 8.1 και πιο αναλυτικά στο Παράρτημα Δ και οι τάσεις ατμών σε διαφόρους λόγους V/L φαίνονται στο Διάγραμμα 8.2. Παρατηρείται ότι τα μοντέλα υποεκτιμούν την τάση ατμών σε όλους τους λόγους V/L που εξετάζονται και σαφώς καλύτερη προσέγγιση παρουσιάζει η SRK-LK με χρήση των προσαρμοσμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης της Equinor και αμέσως μετά ακολουθεί το UMR-PRU. Η πρόβλεψη της τάσης ατμών με χρήση SRK και PR με παραμέτρους αλληλεπίδρασης της βάσης δεδομένων του UniSim θεωρείται ακατάλληλη για το OIL 1.

OIL 2

Το επόμενο καύσιμο που μελετήθηκε είναι το OIL 2 για το οποίο διαπιστώνεται μεγαλύτερη απόκλιση των μοντέλων SRK-LK και UMR-PRU από τις πειραματικές τιμές σε σχέση με το OIL 1. Φαίνεται ότι και σε αυτή την περίπτωση τα μοντέλα υποεκτιμούν την τάση ατμών σε όλους τους λόγους V/L που εξετάζονται και καλύτερη πρόβλεψη παρουσιάζει η SRK-LK με χρήση των προσαρμοσμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης της Equinor και αμέσως μετά ακολουθεί το UMR-PRU. Τέλος, εξαιρετικά χαμηλές τιμές πιέσεων υπολογίζουν τα μοντέλα SRK και PR με παραμέτρους αλληλεπίδρασης της βάσης δεδομένων του UniSim για το OIL 2. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Διάγραμμα 8.3.

OIL 3

Το καύσιμο 3 παρουσιάζει παραπλήσια αποτελέσματα με το OIL 2 με καλύτερη προσέγγιση να δίνουν τα μοντέλα SRK-LK και UMR-PRU και μεγάλο σφάλμα τιμών σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα να εμφανίζει η SRK και η PR όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 8.4. Είναι εμφανές πως και σε αυτό το καύσιμο οι τάσεις ατμών που προβλέπονται από το UniSim είναι χαμηλότερες από τις πειραματικές μετρήσεις.

OIL 4

Το επόμενο καύσιμο που μελετήθηκε είναι το OIL 4 το οποίο εμφανίζει μια διαφοροποίηση σε σχέση με τα προηγούμενα μίγματα. Για το OIL 4, οι τάσεις ατμών στους λόγους V/L = 1, V/L=0.5 και V/L=0.2 υπερεκτιμώνται με χρήση των μοντέλων SRK-LK και UMR-PRU ενώ υποεκτιμώνται σε χαμηλότερους λόγους V/L μικρή σχετικά απόκλιση. Αξίζει να σημειωθεί πως τα μοντέλα προβλέπουν σε αυτήν την περίπτωση αρκετά καλά την τάση ατμών σε μεγάλες αναλογίες ατμού προς υγρού και αρχίζουν να αποκλίνουν σε χαμηλότερες αναλογίες. Η πρόβλεψη με PR και σε αυτήν την περίπτωση θεωρείται ακατάλληλη όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 8.5.

OIL 5

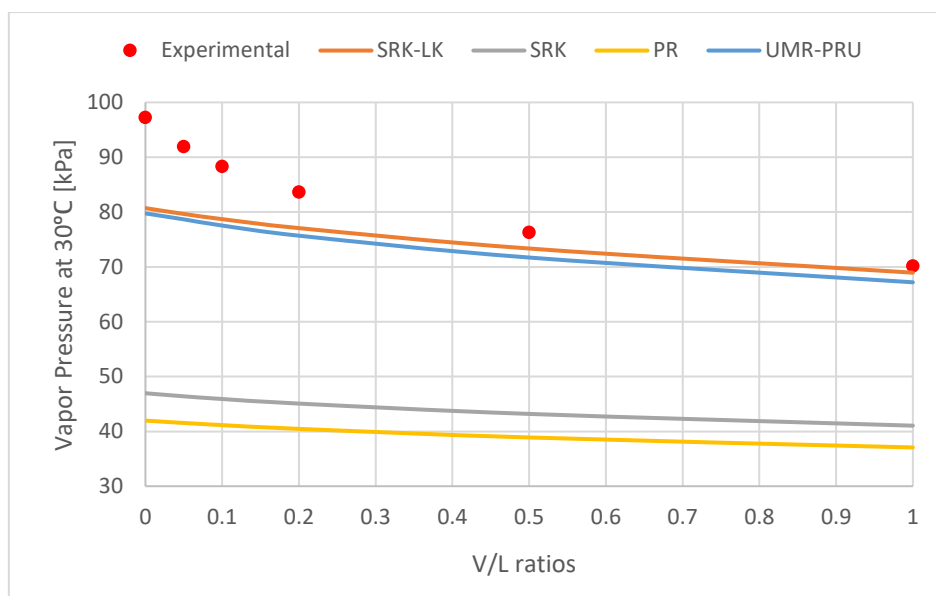
Στο Διάγραμμα 8.6 παρατηρείται ότι η SRK-LK και το UMR-PRU υπερεκτιμούν τις τάσεις ατμών σε όλους τους προκαθορισμένους λόγους V/L που μελετώνται. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει αστοχία στις πειραματικές μετρήσεις αυτού του καυσίμου καθώς η σύσταση που έχει καταγραφεί και παρουσιάζεται και στον Πίνακα 8.1 αναφέρεται σε ένα μίγμα αρκετά πτητικό καθώς έχει τη μέγιστη περιεκτικότητα σε προπάνιο και ταυτόχρονα την ελάχιστη περιεκτικότητα σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες C6+ (Heavy Ends) σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μελετούμενα μίγματα. Σύμφωνα με τη σύσταση και τις πειραματικές μετρήσεις που υπάρχουν διαθέσιμες, συμπεραίνεται ότι υπάρχει αστοχία στην λήψη των πειραματικών

μετρήσεων και συνεπώς δεν θεωρείται κατάλληλο για τη μελέτη αξιοπιστίας των θερμοδυναμικών μοντέλων για την πρόρρηση της τάσης ατμών.

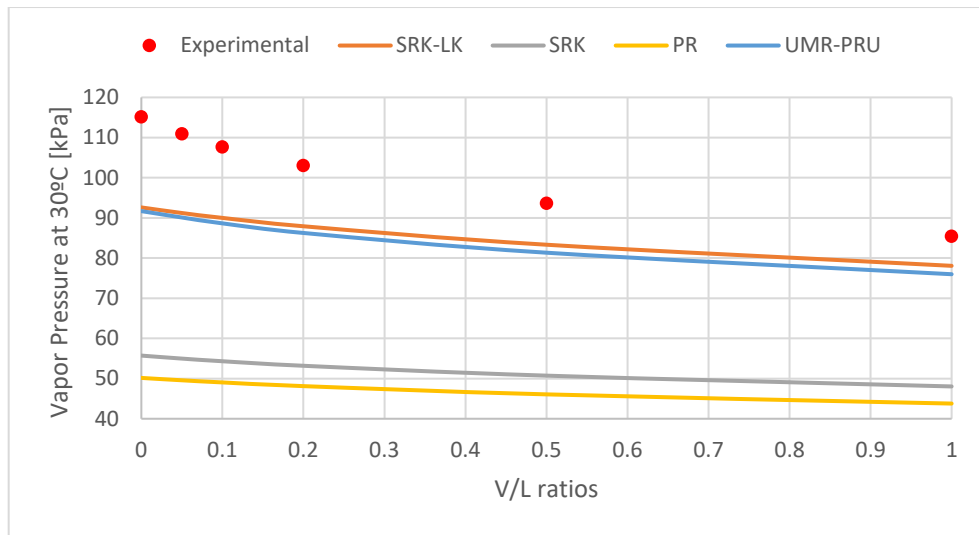
OIL 7

Το τελευταίο καύσιμο που μελετήθηκε είναι το OIL 7 για το οποίο τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται στο Διάγραμμα 8.7. Παρατηρείται ότι για $V/L=0$ δεν καταγράφεται TVP από την πειραματική διαδικασία και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η τάση ατμών που υπάρχει διαθέσιμη ισούται με 171.1kPa, η οποία λαμβάνεται ως άκυρη εξαιτίας της υπερβολικά υψηλής τιμής της για τα δεδομένα των oils που επεξεργαζόμαστε και μάλιστα σε θερμοκρασία 30°C. Ωστόσο, διαπιστώνεται ότι τα μοντέλα SRK-LK και UMR-PRU υποεκτιμούν τις τάσεις ατμών όπως παρατηρήθηκε και στα OILs 1,2,3 σε όλους τους λόγους V/L . Μεγάλες αποκλίσεις εμφανίζουν τα μοντέλα SRK και PR με χρήση των k_{ij} default της βάσης δεδομένων του UniSim για ακόμη μια φορά.

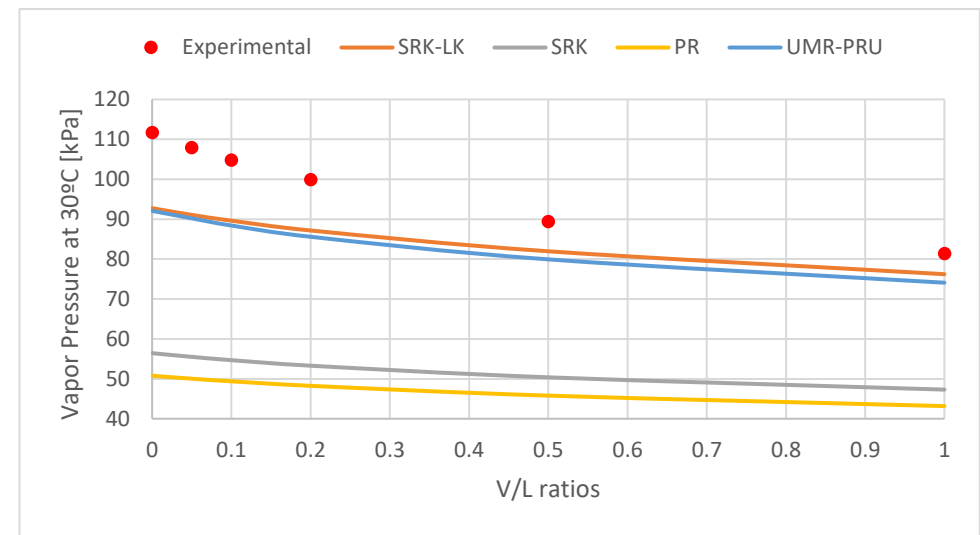
Διαγράμματα



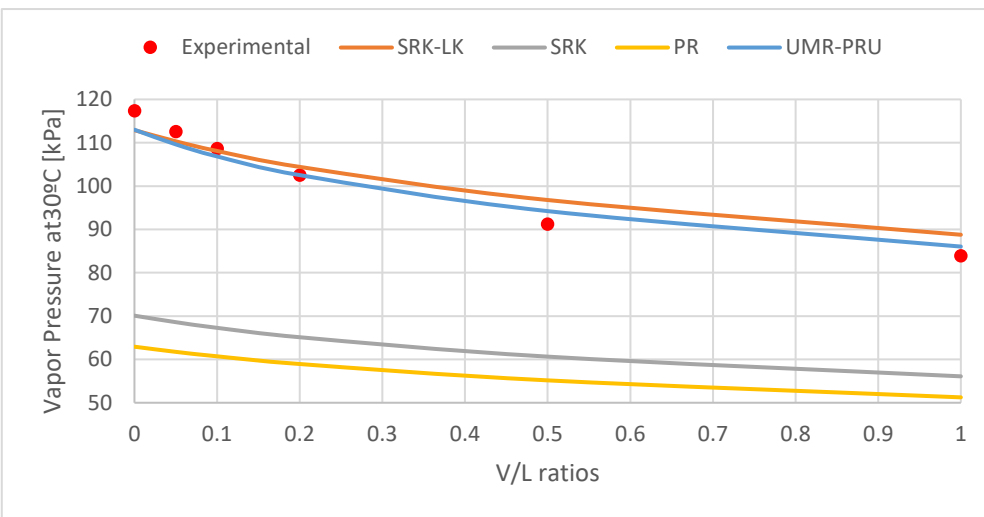
Διάγραμμα 8.2: Υπολογισμοί Τάσης Ατμών σε θερμοκρασία 30°C σε συγκεκριμένους λόγους V/L με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων και σύγκριση προβλέψεων με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για OIL 1



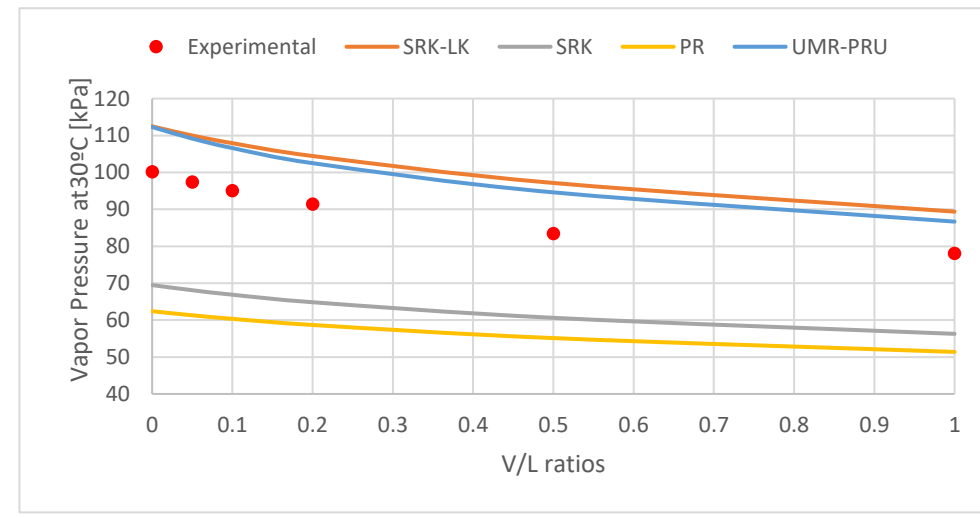
Διάγραμμα 8.4: Υπολογισμοί Τάσης Ατμών σε θερμοκρασία 30°C σε συγκεκριμένους λόγους V/L με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων και σύγκριση προβλέψεων με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για OIL 2



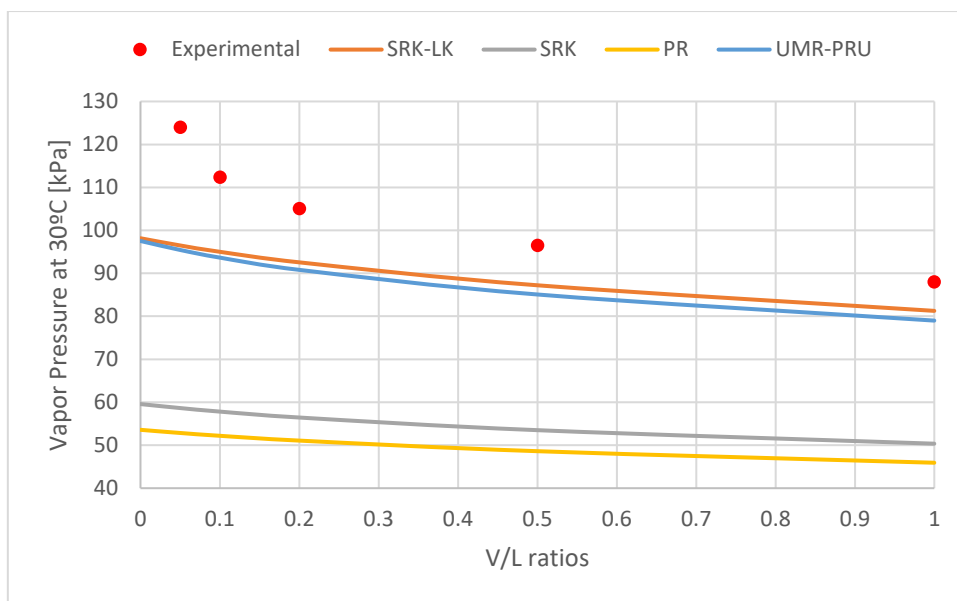
Διάγραμμα 8.3: Υπολογισμοί Τάσης Ατμών σε θερμοκρασία 30°C σε συγκεκριμένους λόγους V/L με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων και σύγκριση προβλέψεων με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για OIL 3



Διάγραμμα 8.5: Υπολογισμοί Τάσης Ατμών σε θερμοκρασία 30°C σε συγκεκριμένους λόγους V/L με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων και σύγκριση προβλέψεων με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για OIL 4



Διάγραμμα 8.6: Υπολογισμοί Τάσης Ατμών σε θερμοκρασία 30°C σε συγκεκριμένους λόγους V/L με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων και σύγκριση προβλέψεων με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για OIL 5



Διάγραμμα 8.7: Υπολογισμοί Τάσης Ατμών σε θερμοκρασία 30°C σε συγκεκριμένους λόγους V/L με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων και σύγκριση προβλέψεων με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές για OIL 7

Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο εξετάζεται η εφαρμογή των θερμοδυναμικών μοντέλων με στόχο την πρόβλεψη της τάσης ατμών στους 30°C σε διάφορους λόγους ατμών προς υγρής φάσης σε σύγκριση με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα που υπάρχουν διαθέσιμα.

Αρχικά αξίζει να σημειωθεί ότι η εφαρμογή του θερμοδυναμικού μοντέλου SRK-LK δεν παρουσιάζει καμία διαφοροποίηση στην πρόρρηση της TVP σε σχέση με το μοντέλο SRK καθώς οι σχέσεις των Lee-Kesler αφορούν κυρίως υπολογισμούς εντροπίας-ενθαλπίας. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης παρουσιάζονται εκτενέστερα στο Παράρτημα Η όπου διαπιστώνεται ότι οι τιμές TVP για SRK-LK είναι παραπλήσιες με τις τιμές για SRK. Επιπλέον, εξέχουσας σημασίας είναι οι υπολογισμοί που προκύπτουν με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} της Equinor και εκείνοι με χρήση του πακέτου k_{ij} που προϋπάρχουν διαθέσιμες στη βάση δεδομένων του προγράμματος UniSim οι οποίοι εμφανίζουν αξιοσημείωτες αποκλίσεις. Πιο συγκεκριμένα, με χρήση προσαρμοσμένων k_{ij} της Equinor η SRK προβλέπει TVP με μέσο σφάλμα 14.3% ενώ με χρήση των προϋπαρχόντων k_{ij} που διατίθενται στη βιβλιογραφία 48.3%. Ομοίως και για την PR, κατά την οποία οι υπολογισμοί με το set των k_{ij} της Equinor το μέσο σφάλμα κυμαίνεται στο 19.4% ενώ με τα προϋπάρχοντα k_{ij} είναι στο 53.6%.

Όσον αφορά την αξιολόγηση των μοντέλων, διαπιστώνεται ότι σαφώς καλύτερη προσέγγιση εμφανίζει η SRK-LK με χρήση των προσαρμοσμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} για το σύνολο των καυσίμων και ακολουθεί το μοντέλο UMR-PRU. Οι SRK και PR εμφανίζουν αρκετά μεγαλύτερες αποκλίσεις στον υπολογισμό της τάσης ατμών σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα οι οποίες εμφανίζονται στον Πίνακα 8.2. Αυτό οφείλεται στις παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} οι οποίες έχουν σημαντική επίδραση στην τάση ατμών και για αυτό η χρήση των μοντέλων SRK,PR με default k_{ij} θεωρείται ακατάλληλη για τα μελετούμενα καύσιμα της Equinor.

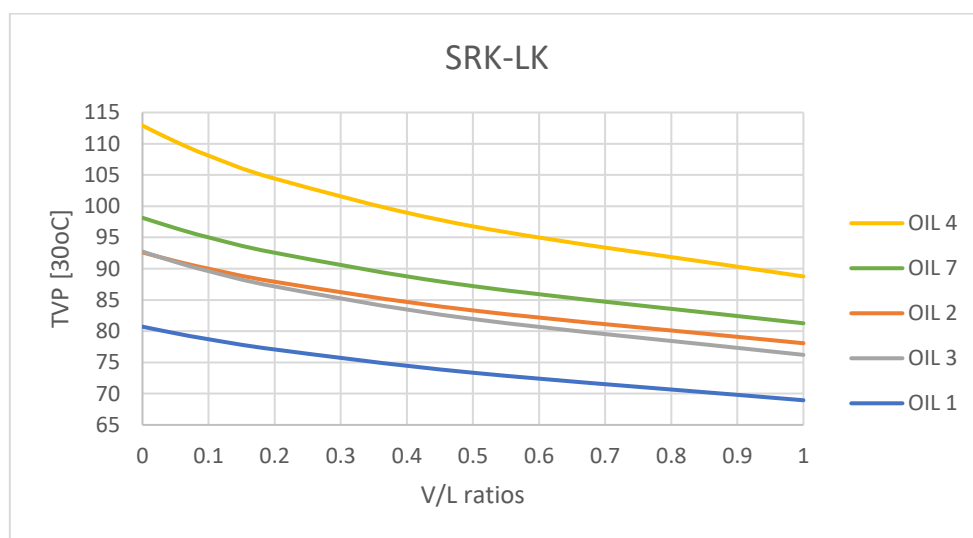
Όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα υποεκτιμούν τις τάσεις ατμών σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα με μοναδική εξαίρεση το OIL 4 στο οποίο η SRK-LK υπερεκτιμά την πίεση σε V/L=1,

V/L=0.5, V/L=0.2 και το OIL 5 στο οποίο η SRK-LK και το UMR-PRU υπολογίζουν αρκετά υψηλότερες τιμές από τις πειραματικές. Πρέπει να επισημανθεί ότι λόγω της μεγάλης απόκλισης των θερμοδυναμικών μοντέλων και των πειραματικών μετρήσεων το OIL 5 θεωρείται ακατάλληλο για την μετέπειτα ανάλυση ευαισθησίας.

Τέλος, με βάση τους υπολογισμούς και τα δεδομένα προκύπτουν οι κατατάξεις πτητικότητας για τα καύσιμα της Equinor. Πιο συγκεκριμένα, κατατάσσονται σε φθίνουσα σειρά πτητικότητας τα καύσιμα 1,2,3 και 4. Μελετώντας τους Πίνακες 8.4 και 8.5, προκύπτει ότι οι πειραματικές μετρήσεις και τα μοντέλα SRK-LK και UMR-PRU παρουσιάζουν ως πτητικότερο καύσιμο το OIL 4 και βαρύτερο το OIL 1. Αυτό οφείλεται στην αβεβαιότητα των πειραμάτων και στα σφάλματα που ίσως προκύπτουν. Στο Διάγραμμα 8.8 παρουσιάζονται οι υπολογισμοί TVP σε διαφόρους λόγους V/L όπως προκύπτουν με χρήση των μοντέλων και επαληθεύεται ότι κατατάσσουν με την ίδια σειρά πτητικότητας τα καύσιμα.

Πίνακας 8.7: Κατάταξη των καυσίμων της Equinor με βάση την πτητικότητα (TVP) για τα πειραματικά δεδομένα (ASTM D6377) και με χρήση των μοντέλων (SRK-LK & UMR-PRU)

RANKING TVP	
ASTM D6377	OIL 4 > OIL 2 > OIL 3 > OIL 1
UniSim [SRK-LK]	OIL 4 > OIL 5 > OIL 7 > OIL 3 > OIL 2 > OIL 1
UniSim [UMR-PRU]	OIL 4 > OIL 5 > OIL 7 > OIL 3 > OIL 2 > OIL 1



Διάγραμμα 8.8: Κατάταξη μιγμάτων για τα μοντέλα σύμφωνα με τις προσομοιώσεις στο UniSim για διάφορους λόγους V/L

Συμπερασματικά, διαπιστώνεται ότι μεγάλη επίδραση στον υπολογισμό της τάσης ατμών έχουν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης k_{ij} που χρησιμοποιούνται κάθε φορά στον περιβάλλον προσομοίωσης και αυτό φαίνεται στη μεγάλη διαφορά που έχουν μεταξύ τους οι τιμές με SRK-LK με προσαρμοσμένες k_{ij} από την Equinor και με SRK με k_{ij} default από το UniSim δεδομένου ότι οι Lee-Kesler τροποποιούν αποκλειστικά τις τιμές ενθαλπίας και εντροπίας και όχι την τάση ατμών. Αυτό μας οδηγεί στην διαπίστωση ότι η SRK-LK με τις παραμέτρους της Equinor προσεγγίζει καλύτερα τις πειραματικές τιμές δεδομένου του χαρακτηρισμού που έχει προηγηθεί και ακολουθεί το UMR-PRU το οποίο υπολογίζει με ικανοποιητική ακρίβεια (14.9%) TVP θεωρώντας ότι δεν έχει προσαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα.

9. Μελέτη της πρόβλεψης TVP σε καύσιμα γνωστής σύστασης με καταστατική εξίσωση και εμπειρικές σχέσεις (ΕΛΠΕ-Equinor)

Η αξιολόγηση των μοντέλων πρόβλεψης RVP με χρήση SRK, PR, UMR-PRU σε καύσιμα γνωστής σύστασης δείχνει ότι τα μοντέλα προβλέπουν την τάση ατμών κατά Reid με ικανοποιητική ακρίβεια και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η RVP είναι η πίεση του ρευστού σε θερμοκρασία 37.8°C και σε λόγο ατμού προς υγρό ίσο με 4:1. Αυτό σημαίνει ότι ο όγκος του ατμού είναι αρκετός οπότε η πειραματική μέτρηση έχει μικρότερη αβεβαιότητα σε σχέση με την τάση ατμών σε χαμηλότερους λόγους V/L. Για την πρόβλεψη των τάσεων ατμού TVP παρατηρήθηκε ότι σε καλή πρόβλεψη οδηγεί τόσο η SRK-LK όσο και η εφαρμογή των προηγμένων κανόνων ανάμιξης, UMR-PRU. Ωστόσο, υπάρχουν διαθέσιμες εμπειρικές σχέσεις και η χρήση των οποίων είναι αρκετά διαδεδομένη στη βιομηχανία (Campbell). Στο παρόν κεφάλαιο θα μελετηθούν τα αποτελέσματα TVP των σχέσεων Campbell στην περίπτωση των καυσίμων των ΕΛΠΕ και στην περίπτωση των καυσίμων της Equinor στα οποία διατίθενται και πειραματικά δεδομένα για TVP.

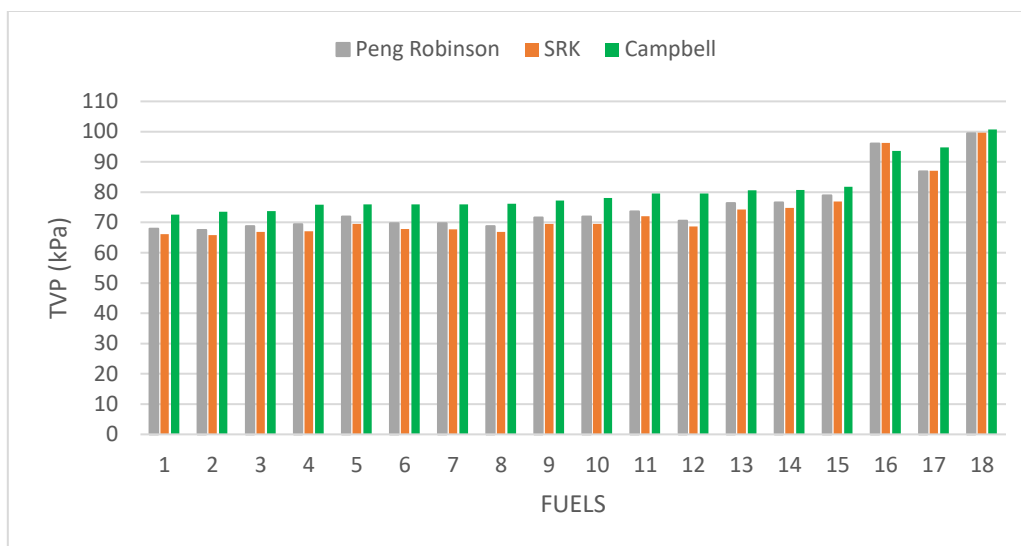
9.1. Πρόβλεψη TVP στα καύσιμα των ΕΛΠΕ μέσω σχέσεων Campbell

Το πρώτο βήμα είναι η μελέτη των παραμέτρων που είναι διαθέσιμες στη βιβλιογραφία και η αξιολόγηση τους με βάση τα μίγματα βενζίνης των ΕΛΠΕ. Έγιναν υπολογισμοί και για τις 3 κατηγορίες παραμέτρων και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ε. Δεν διατίθενται πειραματικά δεδομένα για την TVP σε θερμοκρασία 30°C για τα καύσιμα των ΕΛΠΕ. Συγκρίνοντας τα απόλυτα σφάλματα των πιέσεων συγκρίσει των τιμών που προβλέπονται από το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK, το οποίο έχει την καλύτερη συμπεριφορά στην πρόρρηση τάσεων ατμών φαίνεται πως οι TVP που προκύπτουν χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους της στήλης ALL έχουν τη μικρότερη διαφορά από τις TVP του μοντέλου SRK.

Πίνακας 9.1: Συγκριτικά αποτελέσματα των TVP μέσω συσχέτισης Campbell και μέσω θερμοδυναμικών μοντέλων SRK,PR

FUELS HELPE [kPa]	TVP @(30°C)		
	Campbell	Predicted	
		Peng Robinson	SRK
F1	72.61	67.91	66.10
F2	73.54	67.48	65.84
F3	73.71	68.76	66.88
F4	75.86	69.41	67.09
F5	76.03	71.90	69.49
F6	76.03	69.75	67.82
F7	76.03	69.69	67.76
F8	76.14	68.76	66.88
F9	77.24	71.66	69.48
F10	78.06	71.90	69.49
F11	79.61	73.70	72.01
F12	79.61	70.61	68.68
F13	80.59	76.38	74.32
F14	80.76	76.63	74.81
F15	81.80	78.96	76.90
F16	93.62	96.11	96.28
F17	94.83	86.90	87.05
F18	100.74	99.46	99.68

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 9.1 και από το Διάγραμμα 9.1, οι TVPs από Campbell είναι υψηλότερες από τις TVPs που προβλέπουν τα μοντέλα με εξαίρεση τα δύο τελευταία καύσιμα όπου ισχύει το αντίστροφο. Η διαφορά των TVP κυμαίνεται από 1 έως 9kPa μεταξύ των τιμών TVP του Campbell και των τιμών της PR ενώ από 1kPa έως 11kPa για τις τιμές της SRK και τις τιμές Campbell. Σταθερά χαμηλότερη τιμή υπολογίζεται με χρήση του μοντέλου SRK, αμέσως μεγαλύτερη είναι η τιμή για PR και τέλος υψηλότερη TVP καταγράφεται μέσω των συσχετίσεων.

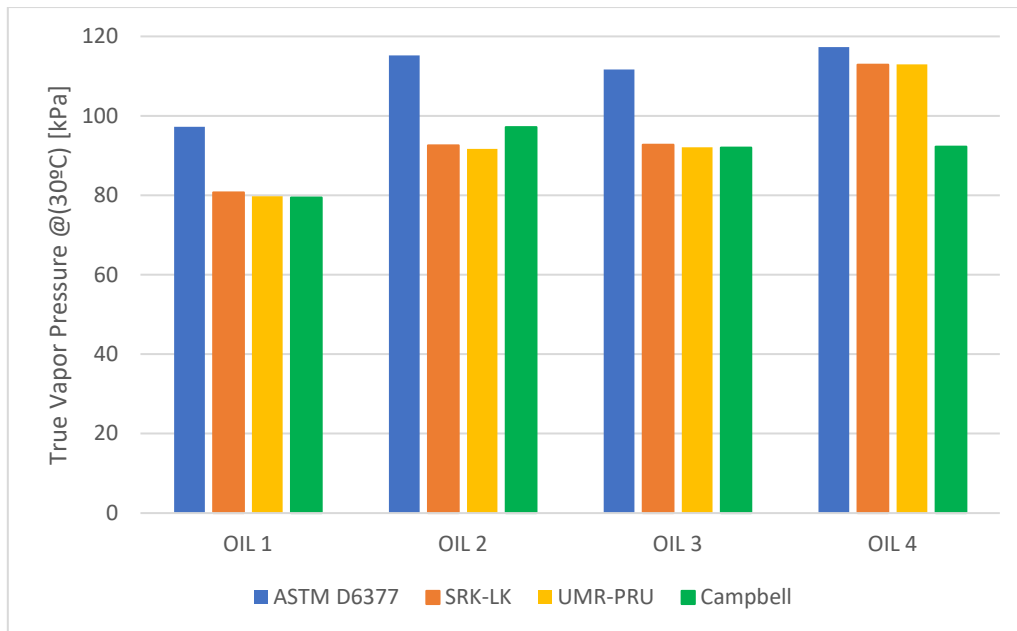


Διάγραμμα 9.1: Σύγκριση αποτελεσμάτων εμπειρικών σχέσεων Campbell και θερμοδυναμικών μοντέλων PR, SRK για τα καύσιμα των ΕΛΠΕ

Διαπιστώνεται, λοιπόν, ότι δεν υπάρχει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των προβλέψεων των μοντέλων SRK και PR και των υπολογισμών μέσω συσχετίσεων Campbell για TVP σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και με γνωστές πειραματικές μετρήσεις RVP. Για να ολοκληρωθεί η αξιοπιστία τόσο των συσχετίσεων όσο και των μοντέλων θα πραγματοποιηθεί η ίδια μελέτη και για τα καύσιμα της Equinor όπου υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα για TVP στους 30°C.

9.2. Πρόβλεψη TVP στα καύσιμα της Equinor μέσω σχέσεων Campbell

Σημαντικό κομμάτι αυτής της μελέτης είναι και ο υπολογισμός των τάσεων ατμών TVP των καυσίμων της Equinor με χρήση των σχέσεων του Campbell καθώς σε αυτήν την περίπτωση υπάρχουν διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις κατά ASTM D6377. Ομοίως και για τα καύσιμα της Equinor υπολογίστηκαν οι TVPs σε καθορισμένη θερμοκρασία 30°C και με λόγο V/L=0 συναρτήσει της πειραματικής μέτρησης RVP που έχει μετρηθεί. Η εμπειρικές σχέσεις καθώς και οι παράμετροι εμφανίζονται στο Παράρτημα Ε και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9.2. Αναλυτικότερα οι υπολογισμοί και τα αντίστοιχα σφάλματα υπάρχουν στο Παράρτημα Ε. Αξίζει να σημειωθεί ότι με τη χρήση των σχέσεων του Campbell υπολογίζεται αποκλειστικά η πίεση στο σημείο φυσαλίδας μέσω της μετατροπής της RVP σε TVP. Αυτό σημαίνει ότι οι τάσεις ατμών σε άλλους λόγους V/L δεν μπορούν να υπολογιστούν.



Διάγραμμα 9.2: Σύγκριση αποτελεσμάτων εμπειρικών σχέσεων Campbell και θερμοδυναμικών μοντέλων SRK-LK & UMR-PRU με τα πειραματικά δεδομένα βάσει ASTM D6377 για τα καύσιμα της Equinor

Στο παρόν κεφάλαιο δίνεται η δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων της συσχέτισης του Campbell με πειραματικές μετρήσεις. Είναι εμφανές πως οι πιέσεις που προκύπτουν από τις μετατροπές των RVP σε TVP είναι χαμηλότερες από τις πειραματικές μετρήσεις και από τις TVPs που προκύπτουν από τα μοντέλα με εξαίρεση το OIL 2.

Μελετώντας το Διάγραμμα 9.2 και τα αποτελέσματα των Πινάκων του Παραρτήματος Ε, διαπιστώνεται ότι οι υπολογισμοί των τάσεων ατμών μέσω των συσχετίσεων του Campbell δίνουν μια καλή εκτίμηση για τις TVPs παρά το γεγονός ότι δε λαμβάνουν υπόψη τη σύσταση του μίγματος αλλά μόνο την RVP και τη θερμοκρασία. Συγκρίνοντας τις τιμές των μοντέλων με τις τιμές του Campbell φαίνεται ότι για τα OILs 1,2,3 και 4 υπάρχουν μικρές διαφορές στις TVPs και οι αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα κυμαίνονται στο 10-20%.

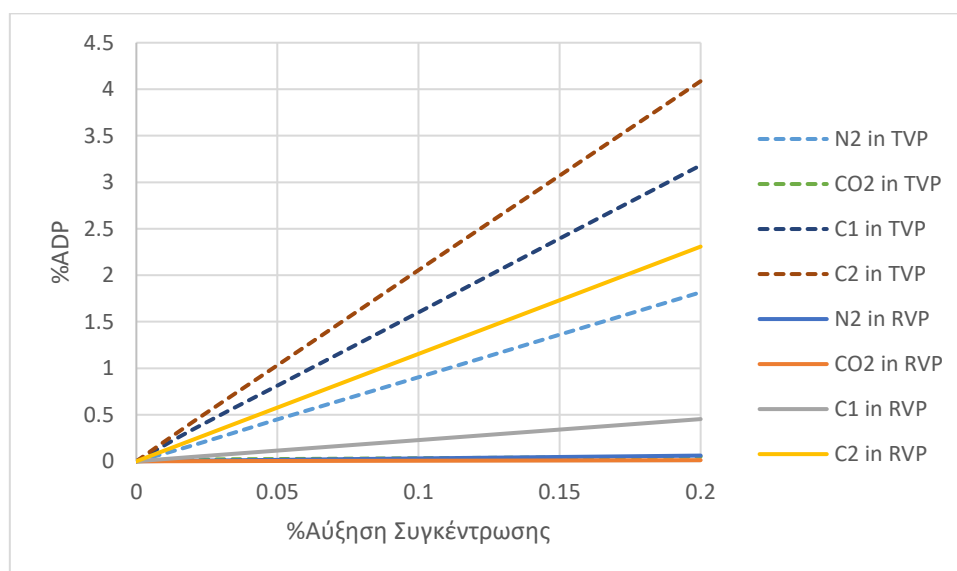
10. Ανάπτυξη μοντέλου που βασίζεται στην SRK-LK για πρόβλεψη TVP μιγμάτων Stabilized Oil

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας για την βελτίωση της πρόβλεψης της τάσης ατμών RVP/TVP με τη χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου SRK-LK που χρησιμοποιείται κυρίως στις προσομοιώσεις της Equinor. Στα πλαίσια αυτής της μελέτης παρατηρήθηκε ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης k_{ij} που χρησιμοποιούνται παίζουν καθοριστικό ρόλο στον υπολογισμό της πίεσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και αναλογία ατμού προς υγρού. Ως εκ τούτου, στο συγκεκριμένο κεφάλαιο πραγματοποιείται μια εκτενής ανάλυση ευαισθησίας για την εύρεση των συστατικών με τη μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών RVP/TVP καθώς και των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που επηρεάζουν περισσότερο την τιμή της πίεσης.

10.1. Ανάλυση ευαισθησίας στην Σύσταση των Καυσίμων της Equinor

Ένας από τους βασικούς παράγοντες που επηρεάζουν την τάση ατμών ενός μίγματος είναι η σύστασή του. Για αυτό το λόγο, στο παρόν κεφάλαιο θα παρουσιαστεί η ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε στο OIL 4 με στόχο το διαχωρισμό των συστατικών που επιδρούν στην RVP και εκείνων που επιδρούν στην TVP.

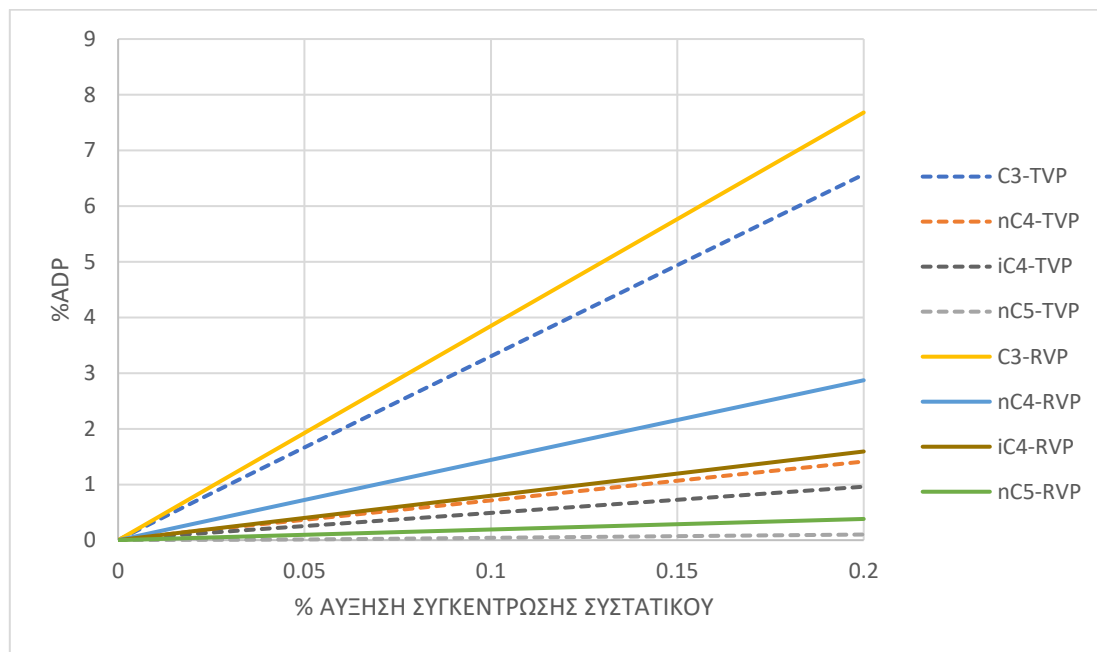
Η μεθοδολογία που ακολουθείται περιλαμβάνει σταδιακή αύξηση 2%,5%,10%,15% και 20% των περιεκτικότητων των Light Ends και των Intermediate Components μεταβάλλοντας κάθε φορά ένα συστατικό και διατηρώντας τις υπόλοιπες συστάσεις σταθερές και ίσες με τις αρχικές. Στην περίπτωση του N_2 , γίνεται διαδοχική προσθήκη 2,5,10,15 και 20ppm καθώς είναι αμελητέα η περιεκτικότητά του. Όλες οι δοκιμές έγιναν σε περιβάλλον UniSim με χρήση θερμοδυναμικού μοντέλου SRK-LK και παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} προσαρμοσμένες στα καύσιμα της Equinor.



Διάγραμμα 10.1: Επίδραση της ποσοστιαίας αύξησης της συγκέντρωσης των Light Ends στη RVP και TVP για το OIL 4

Διαπιστώνεται ότι τα Light Ends και συγκεκριμένα το άζωτο, το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο και το αιθάνιο έχουν μεγαλύτερη επίδραση στην TVP από ότι στη RVP. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς στην περίπτωση της RVP τα συστατικά αυτά έχουν απομακρυνθεί μέσω των διαδοχικών εκτονώσεων. Στο Διάγραμμα 10.1 απεικονίζεται η επίδραση της αύξησης της

συγκέντρωσης στην TVP (διακεκομμένες γραμμές) και στην RVP (συνεχείς γραμμές), με τη μεταβολή της συγκέντρωσης των ελαφριών συστατικών (N_2 , CO_2 , methane, ethane). Αξίζει να σημειωθεί πως το διοξείδιο του άνθρακα επηρεάζει ελάχιστα τις τάσεις ατμών κατά την αύξησή του. Σημαντική μεταβολή φαίνεται να επιφέρει το αιθάνιο και το μεθάνιο με αύξηση της τάσης ατμών έως και 4% για αύξηση περιεκτικότητας ίση με 20%.



Διάγραμμα 10.2: Επίδραση της ποσοστιαίας αύξησης της συγκέντρωσης των Intermediate Components στη RVP και TVP για το OIL 4

Στο Διάγραμμα 10.2, παρουσιάζεται η επίδραση των Intermediate Components στις τάσεις ατμών που μελετώνται δηλαδή στην RVP και TVP. Στα Intermediate Components συγκαταλέγονται όλες οι ενώσεις των μιγμάτων με C3 έως C5 άτομα άνθρακα στο μόριο τους. Κατά την ανάλυση ευαισθησίας και κατά τις διαδοχικές αυξήσεις των συγκεντρώσεων των συστατικών, παρατηρείται ότι η επίδραση του κάθε συστατικού στην αύξηση της RVP είναι μεγαλύτερη από την επίδραση του ίδιου συστατικού στην TVP. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το προπάνιο όπου η μεταβολή που προκαλεί στην RVP φτάνει έως και 8% ενώ για TVP μέχρι 6.5%. Διαπιστώνεται ότι όλες οι χημικές ενώσεις των Intermediate Components επηρεάζουν περισσότερο την RVP και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με τη μέθοδο Reid δηλαδή σε αναλογία ατμού προς υγρού ίση με 4:1 έχει προηγηθεί μια εξάτμιση των ελαφριών συστατικών του μίγματος οπότε η μέτρηση εξαρτάται κυρίως από ενώσεις με C3, C4, C5. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι στο Διάγραμμα 10.2 δε συμπεριλαμβάνεται η μεταβολή που προκαλεί η αύξηση συγκέντρωσης του iC5 τόσο στην RVP όσο και στην TVP καθώς είναι αμελητέα.

Στο Παράρτημα Θ εμφανίζονται πιο αναλυτικά οι υπολογισμοί και τα αντίστοιχα σφάλματα για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για την ανεξάρτητη αύξηση συγκέντρωσης του κάθε συστατικού.

10.2. Επίδραση παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} στην τάση ατμών TVP

Για την ανάπτυξη ενός μοντέλου πρόβλεψης τάσης ατμών σε διάφορους λόγους ατμού προς υγρό σε θερμοκρασία 30°C, διαπιστώθηκε πως πολύ σημαντικό ρόλο έχουν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των διαφόρων συστατικών των μιγμάτων. Οι προηγούμενοι υπολογισμοί σε περιβάλλον UniSim πραγματοποιήθηκαν με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} που χρησιμοποιεί η Equinor (fitted) για το μοντέλο SRK-LK ενώ για το μοντέλο PR χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης k_{ij} που προϋπάρχουν στο πρόγραμμα (default). Στα πλαίσια της μελέτης αυτής πραγματοποιήθηκαν και υπολογισμοί τάσεων ατμών TVP με χρήση μηδενικών παραμέτρων k_{ij} με εξαίρεση τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης των αέριων συστατικών που υπάρχουν στα καύσιμα όπως του αζώτου, του διοξειδίου του άνθρακα, του μεθανίου και αιθανίου όπου αυτές διατηρούνται σταθερές. Οι ποσοστιαίες περιεκτικότητες κατά mol των N_2, CO_2, CH_4 δεν ξεπερνούν το 1% οπότε δεν επηρεάζεται άμεσα η ισορροπία φάσεων και τα σημεία κορεσμού κατά την αλλαγή των k_{ij} . (Pedersen, 1985)

Αναλυτικότερα οι υπολογισμοί αυτοί παρουσιάζονται στον Πίνακα 10.1.

Πίνακας 10.1: Αποτελέσματα TVP σε διάφορους λόγους V/L με χρήση παραμέτρων αλληλεπίδρασης της Equinor (k_{ij} fitted), με χρήση μηδενικών παραμέτρων k_{ij} (εξαιρούνται k_{ij} αερίων) και με χρήση προϋπάρχοντων παραμέτρων του UniSim (k_{ij} default)

[kPa]	V/L RATIOS	0	0.05	0.1	0.2	0.5	1
OIL 1	k_{ij} fitted	80.72	79.66	78.71	77.07	73.35	68.94
	$k_{ij}=0$	80.68	79.61	78.66	77.02	73.32	68.91
	k_{ij} default	46.96	46.40	45.91	45.07	43.19	41.04
OIL 2	k_{ij} fitted	92.60	91.22	90.00	87.92	83.32	78.07
	$k_{ij}=0$	92.55	91.17	89.93	87.87	83.28	78.03
	k_{ij} default	55.72	54.97	54.32	53.18	50.73	48.04
OIL 3	k_{ij} fitted	92.74	91.07	89.61	87.16	81.95	76.21
	$k_{ij}=0$	92.69	91.02	89.56	87.10	81.89	76.18
	k_{ij} default	56.42	55.50	54.67	53.29	50.38	47.30
OIL 4	k_{ij} fitted	112.90	110.34	108.10	104.42	96.78	88.77
	$k_{ij}=0$	112.87	110.27	108.01	104.36	96.72	88.72
	k_{ij} default	70.09	68.60	67.29	65.12	60.64	56.09
OIL 5	k_{ij} fitted	112.48	110.00	107.93	104.45	97.15	89.39
	$k_{ij}=0$	112.40	109.93	107.83	104.38	97.09	89.34
	k_{ij} default	69.49	68.09	66.88	64.84	60.62	56.28
OIL 7	k_{ij} fitted	98.16	96.48	95.01	92.56	87.22	81.26
	$k_{ij}=0$	98.11	96.41	94.95	92.50	87.15	81.21
	k_{ij} default	59.57	58.65	57.82	56.44	53.50	50.35

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι προβλεπόμενες TVP με χρήση των παραμέτρων της Equinor και οι τιμές TVP με μηδενικές παραμέτρους k_{ij} είναι παραπλήσιες και σε όλους τους λόγους V/L οι τιμές για TVP με μηδενικά k_{ij} είναι ελάχιστα χαμηλότερες από τις TVP με προσαρμοσμένα k_{ij} .

Για την εκτενέστερη ανάλυση ευαισθησίας επιλέχθηκαν οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του Πίνακα 10.1 διότι τα ελαφριά συστατικά του μίγματος επηρεάζουν περισσότερο την τάση ατμών σε σχέση με τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Επιπλέον, επιλέγεται και η παράμετρος αλληλεπίδρασης του μεθανίου, αιθανίου και προπανίου με το συστατικό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και με το βαρύτερο συστατικό στο μίγμα που στην προκειμένη

περίπτωση είναι τα ψευδοστατικά C10-12* και C56+*. Στη συγκεκριμένη ανάλυση, δεν μελετήθηκαν οι επιδράσεις των μεταβολών των k_{ij} των υπολοίπων ψευδοστατικών του καυσίμου με C12 έως C56 καθώς οι χαρακτηρισμοί των υδρογονανθράκων ποικίλλουν και δεν αντιστοιχούν κάθε φορά στις ίδιες ενώσεις. Στον Πίνακα 10.2 παρουσιάζονται τα k_{ij} τα οποία μεταβάλλονται κατά την ανάλυση ευαισθησίας και οι τιμές τους σύμφωνα με την προσαρμογή της Equinor.

Πίνακας 10.2: Παράμετροι Αλληλεπίδρασης για την ανάλυση ευαισθησίας και default τιμές της Equinor

Equinor's k_{ij}	
C1-C4	0.0123
C1-C5	0.0179
C2-C4	0.0041
C2-C5	0.0076
C3-C4	0.0008
C3-C5	0.0027
C1-C10-12*	0.0753
C2-C10-12*	0.0
C3-C10-12*	0.0
C1-C56+*	-0.1
C2-C56+*	0.0
C3-C56+*	0.0

Για τον εντοπισμό των k_{ij} με τη μεγαλύτερη επίδραση στο καύσιμο, αρχικά μεταβλήθηκαν όλα τα k_{ij} στις ίδιες τιμές και στα 5 καύσιμα που εξετάζονται (OIL 1, OIL 2, OIL 3, OIL 4, OIL7). Το εύρος των τιμών των k_{ij} το οποίο μελετήθηκε περιλαμβάνει τιμές από 0.1 έως 0.8 έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικές και να μην επηρεάζουν άλλη ιδιότητα του ρευστού. Υπολογίστηκαν οι τάσεις ατμών σε όλους τους λόγους ατμού προς υγρό, δηλαδή σε αναλογία V/L 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 και 1 και τα απόλυτα σφάλματα αυτών των τάσεων συγκρίσει με τα πειραματικά δεδομένα αλλά ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στους λόγους 0.1, 0.2, 0.5 καθώς με τις αναλογίες αυτές προσεγγίζεται καλύτερα ο λόγος V/L=0 όπου είναι και ο στόχος της παρούσας ανάλυσης. Δε δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην τιμή της TVP σε V/L=1 καθώς απέχει από τους χαμηλούς λόγους οι οποίοι έχουν σημαντικό ενδιαφέρον στην παρούσα εργασία και σε V/L=0.05 και V/L=0 διότι υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα στις πειραματικές μετρήσεις λόγω της διαδικασίας που ακολουθείται κατά ASTM D6377.

Η επίδραση των παραμέτρων k_{ij} στο μίγμα προκύπτει από τον υπολογισμό του αθροίσματος των απόλυτων σφαλμάτων πίεσης για δεδομένο λόγο ατμού προς υγρό και δεδομένη θερμοκρασία 30°C :

$$\sum ADP\% = ADP_{0.1} + ADP_{0.2} + ADP_{0.5} \quad (10.1)$$

όπου $ADP_{0.1}$ το σφάλμα των πιέσεων σε V/L=0.1, $ADP_{0.2}$ το σφάλμα σε V/L=0.2 και $ADP_{0.5}$ το σφάλμα σε V/L=0.5.

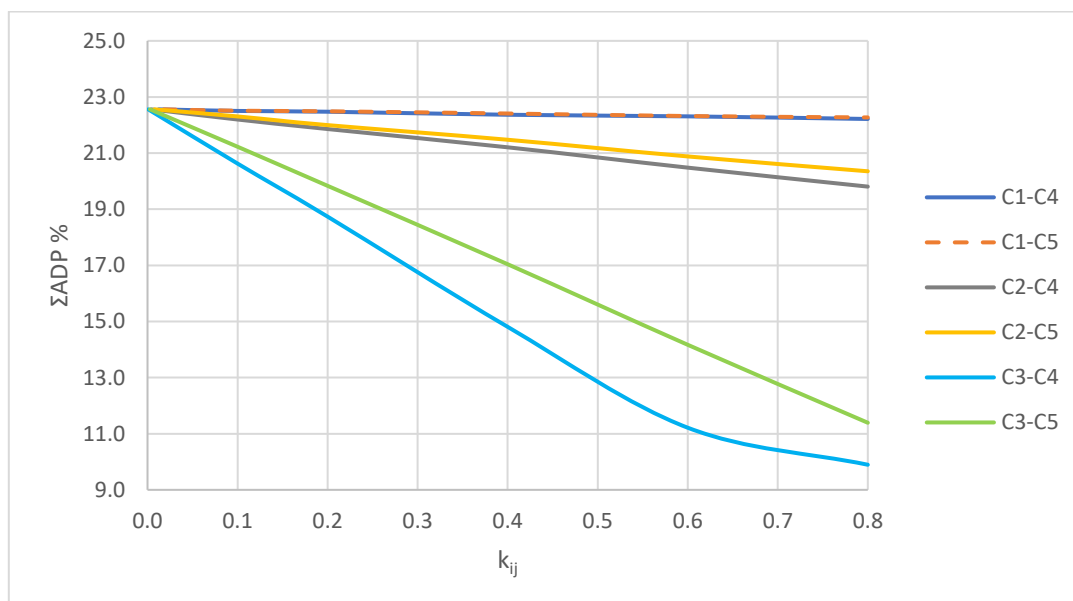
Κατά τους υπολογισμούς στα 5 καύσιμα, διαπιστώθηκε ότι η επίδραση των παραμέτρων των συστατικών C1-C4, C1-C5, C2-C4, C2-C5, C1-C10-12*, C1-C56+* και C2-C56+* είναι αμελητέα διότι με τη μεταβολή των τιμών τους δεν προσεγγίζονται τα πειραματικά δεδομένα. Παρατηρείται επίσης ότι κατά τις ανεξάρτητες μεταβολές των k_{ij} του συστατικού C3-C10-12* επιτυγχάνεται ελάχιστο συνολικό απόλυτο σφάλμα σύμφωνα με το οποίο για τις τιμές πριν

το σημείο του ελάχιστου σφάλματος γίνεται υποτίμηση των TVP και μετά το σημείο γίνεται υπερεκτίμηση των TVP για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK. Στο Διάγραμμα 10.3 και 10.4 απεικονίζονται τα συνολικά απόλυτα σφάλματα για τους τρεις λόγους V/L που μελετώνται και πιο συγκεκριμένα στο Διάγραμμα 11.3 αναπαρίστανται τα συνολικά σφάλματα συναρτήσει των μεταβολών των τιμών k_{ij} για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης C1-C4, C1-C5, C2-C4, C2-C5, C3-C4, C3-C5 ενώ στο Διάγραμμα 10.4 αναπαρίστανται τα αντίστοιχα σφάλματα για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} του συστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση C1-C10-12*, C2-C10-12*, C3-C10-12* και του βαρύτερου συστατικού C1-C56+*, C2-C56+* και C3-C56+*.

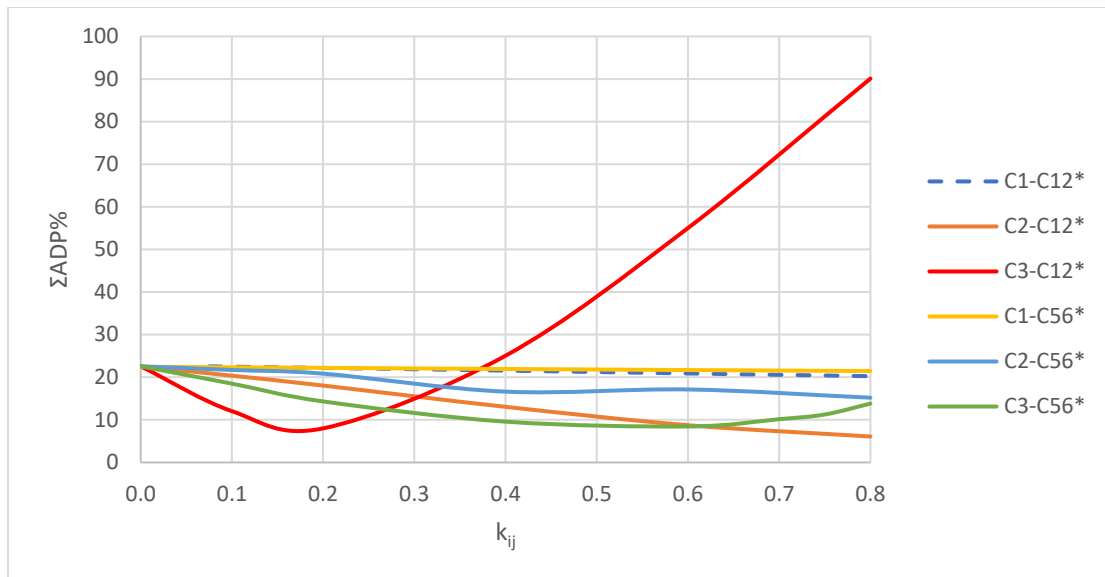
Εξέχουσας σημασίας είναι η επίδραση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης C3-C4, C3-C10-12* και C3-C56+* όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 10.3 και 10.4 για το OIL 1 ενώ η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στα υπόλοιπα 4 καύσιμα που μελετώνται (OIL 2,3,4,7) και τα αντίστοιχα Διαγράμματα εμφανίζονται στο Παράρτημα Θ. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το προπάνιο είναι το πτητικότερο συστατικό των Intermediate Components και με μεγάλη ποσοστιαία σύσταση σε σύγκριση με τα υπόλοιπα ελαφρά συστατικά των μιγμάτων.

Στα Διαγράμματα 10.4, 10.5, 10.6, 10.7, 10.8 παρουσιάζονται οι τρεις παράμετροι με την καλύτερη συμπεριφορά στην πρόβλεψη ατμών και για τα 5 OILS που μελετώνται. Μεγάλη διαφοροποίηση παρουσιάζει το OIL 4 καθώς κατά τις διαδοχικές αυξήσεις των τιμών των παραμέτρων k_{ij} το συνολικό απόλυτο σφάλμα συνεχώς αυξάνεται το οποίο σημαίνει ότι γίνεται συνεχής υπερεκτίμηση των TVP σε σύγκριση με τις πειραματικές μετρήσεις.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στα Διαγράμματα 10.6, 10.7, 10.9 φαίνεται ότι για $k_{ij}=0.4$ στην παράμετρο αλληλεπίδρασης C3-C10-12* επιτυγχάνεται το ελάχιστο σφάλμα σε ανεξάρτητη μεταβολή της παραμέτρου. Αυτό Κατά την ανάλυση ευαισθησίας διαπιστώθηκε ότι οι τιμές που υπολογίζονται κατά την προσομοίωση των συστάσεων των καυσίμων στο UniSim με την εφαρμογή του θερμοδυναμικού μοντέλου SRK-LK είναι χαμηλότερες από τα πειραματικά δεδομένα με εξαίρεση τις τάσεις ατμών του OIL 4 που προσεγγίζονται αρκετά καλά.



Διάγραμμα 10.3: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής k_{ij} σε τιμές [0-0.8] για κάθε συστατικό (OIL 1)



Διάγραμμα 10.4: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής k_{ij} του συστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και του βαρύτερου συστατικού σε τιμές [0-0.8] (OIL 1)

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μεταβολές των απόλυτων αθροιστικών σφαλμάτων των πιέσεων για τους τρεις λόγους V/L που έχουν μεγαλύτερη σημασία στην πρόβλεψη TVP κατά την αύξηση της τιμής k_{ij} από 0 έως 0.8. Παρατηρείται ότι για ανεξάρτητη μεταβολή της τιμής της παραμέτρου αλληλεπίδρασης k_{ij} C3-C10-12*, δηλαδή του προπανίου με το συστατικό με τη μέγιστη συγκέντρωση στο καύσιμο, επιτυγχάνεται ελαχιστοποίηση του σφάλματος για τα OILS 1,2,3,7 όπως φαίνεται και στα Διαγράμματα 10.5, 10.6, 10.7, 10.9. Σε αντίθεση με τις άλλες παραμέτρους οι οποίες έχουν μεγάλη επίδραση αλλά η ανεξάρτητη μεταβολή τους σε τιμές εντός του πεδίου τιμών [0 0.8] δεν επιφέρει μεγάλες αλλαγές στην τάση ατμών. Επίσης, να σημειωθεί ότι για τα OILS 2,3,7 φαίνεται ότι η βέλτιστη τιμή για την παράμετρο αλληλεπίδρασης k_{ij} των συστατικών C3-C10-12* είναι στο 0.4, για το OIL 1 είναι περίπου στο 0.2 ενώ για το OIL 4 απαιτείται μικρή αλλαγή της τιμής καθώς όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 10.8 με συνεχή αύξηση της τιμής γίνεται συνεχής υπερεκτίμηση των τάσεων ατμών και αυτό συνεπάγεται με αύξηση του συνολικού αθροιστικού σφάλματος.

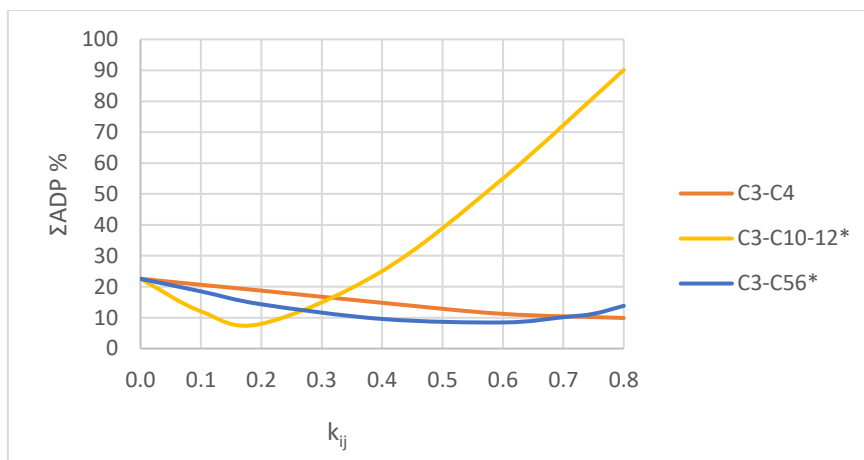
Στο πλαίσιο της εύρεσης των βέλτιστων τιμών των παραμέτρων k_{ij} σε ανεξάρτητες μεταβολές στα καύσιμα της Equinor, πραγματοποιήθηκε εκτενέστερη μελέτη για κάθε καύσιμο και για κάθε παράμετρο αλληλεπίδρασης C3-C4, C3-C10-12*, C3-C56+*.

Στον Πίνακα 10.3 διατυπώνονται οι βέλτιστες τιμές των τριών παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} με τη κυριότερη επίδραση στην τάση ατμών TVP κατά την ανεξάρτητη αλλαγή τους και με βασικό κριτήριο την ελαχιστοποίηση του συνολικού αθροιστικού σφάλματος το οποίο προκύπτει σύμφωνα με την εξίσωση (10.1).

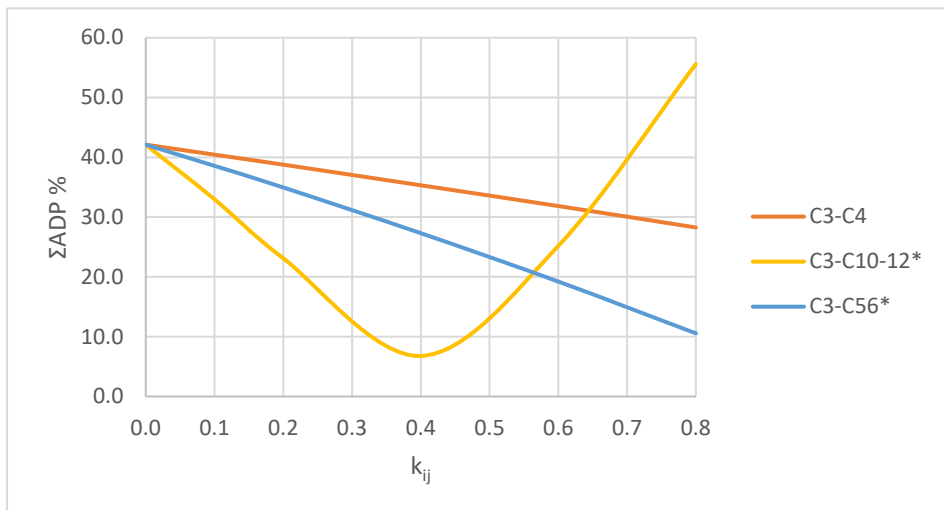
Πίνακας 10.3: Προϋπάρχουσες (default) και βέλτιστες τιμές παραμέτρων αλληλεπίδρασης για κάθε μελετούμενο καύσιμο της Equinor για ανεξάρτητες μεταβολές των k_{ij} με τη σημαντικότερη επίδραση στα καύσιμα σε κάθε περίπτωση

	SRK-LK	DEFAULT	OIL 1	OIL 2	OIL 3	OIL 4	OIL 7
k_{ij}	C3-C4	0.0008	0.8	0.8	0.8	0.8	0.08
	C3-C10-12*	0	0.3	0.47	0.44	0.45	0.015
	C3-C56+*	0	0.75	0.8	0.8	0.8	0.04

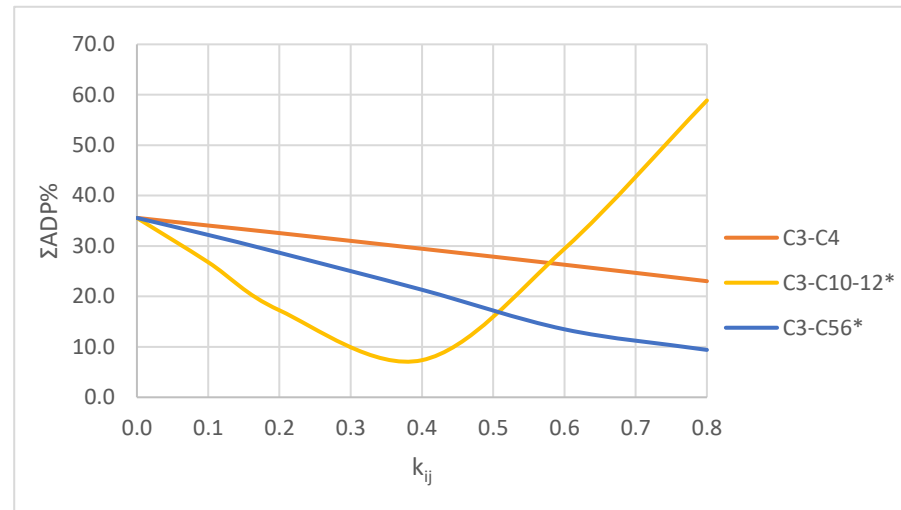
Από τον Πίνακα 10.3, διαπιστώνεται ότι για τα OILS 2,3,4 οι βέλτιστες τιμές των k_{ij} είναι παραπλήσιες ενώ για τα OIL 1 υπάρχει μικρή μείωση της τιμής του k_{ij} για C3-C10-12* και αντίστοιχα μεγάλη μείωση στην ίδια παράμετρο στο OIL 4. Αυτό οφείλεται κυρίως στη σύσταση των καυσίμων και θα μελετηθεί διεξοδικότερα στη συνέχεια.



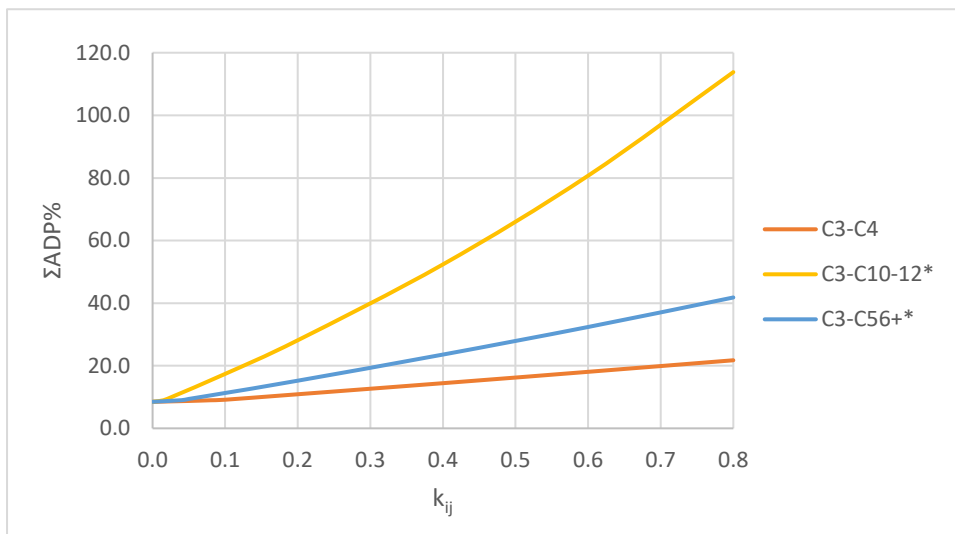
Διάγραμμα 10.5: Παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών του OIL 1



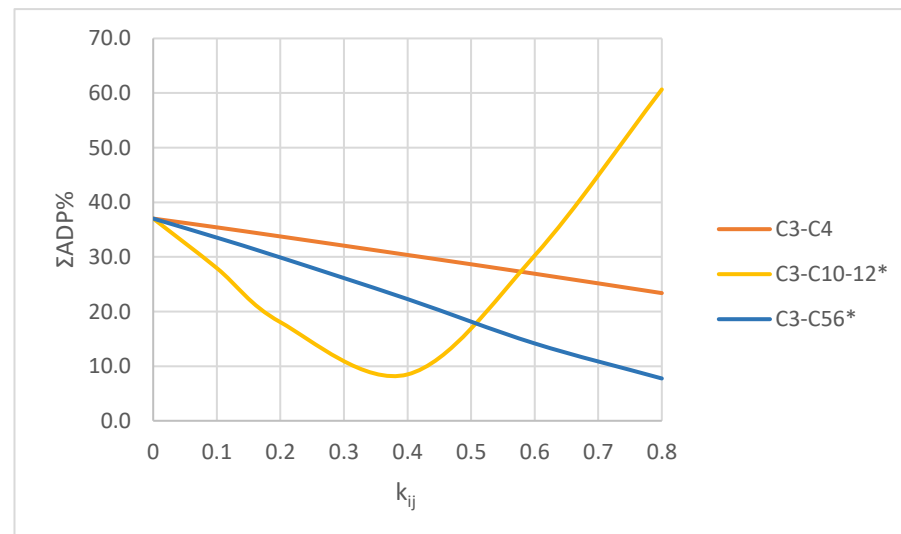
Διάγραμμα 10.6: Παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών του OIL 2



Διάγραμμα 10.7: Παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών του OIL 3



Διάγραμμα 10.9: Παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών του OIL 4



Διάγραμμα 10.8: Παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών του OIL 7

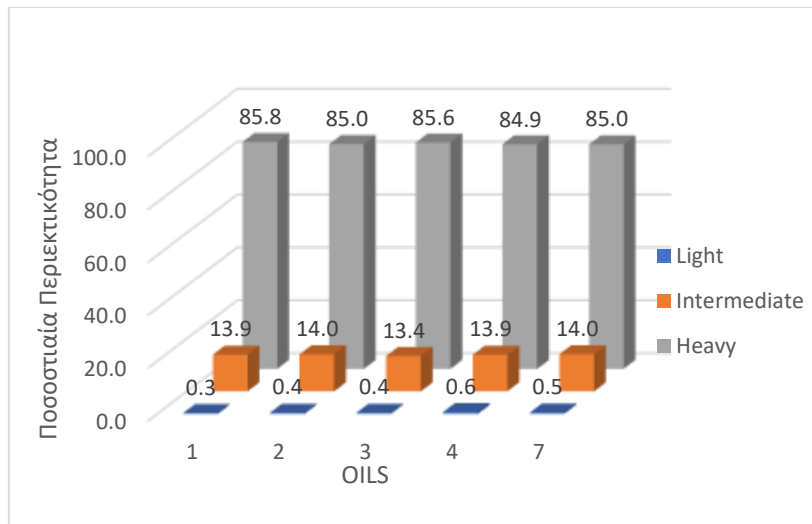
10.3. Σύγκριση προυπαρχουσών παραμέτρων αλληλεπίδρασης Equinor με συνδυασμούς των νέων προσαρμοσμένων τιμών

Στη συνέχεια της μελέτης αυτής για την προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} με εφαρμογή στο θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK, πραγματοποιήθηκαν διάφοροι συνδυασμοί τιμών των βέλτιστων παραμέτρων αλληλεπίδρασης με στόχο στην καλύτερη πρόρρηση της τάσης ατμών TVP σε χαμηλούς λόγους V/L. Παρατηρήθηκε επίσης ότι κατά την εφαρμογή ενός συνδυασμού τιμών k_{ij} και στα 5 μελετούμενα καύσιμα δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική πρόβλεψη τάσης ατμών σε χαμηλούς λόγους V/L.

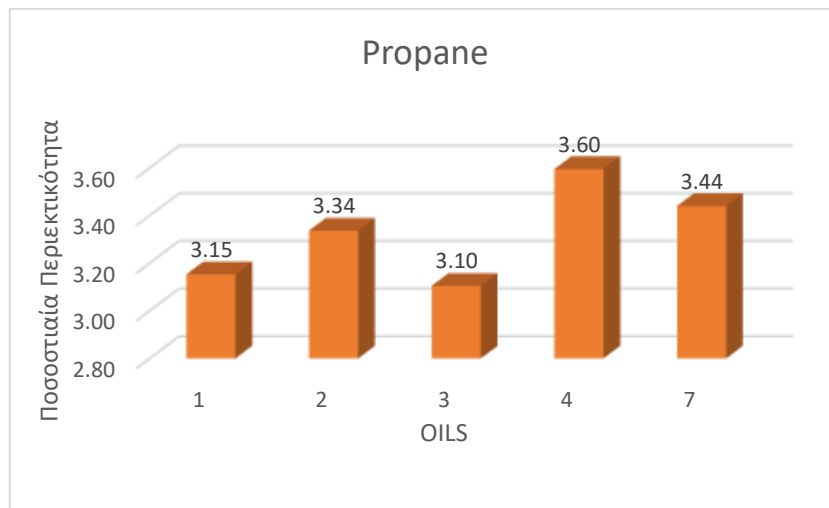
Στο σημείο αυτό, τα μελετούμενα μίγματα (OILS 1,2,3,4,7) κατηγοριοποιούνται με βάση τη σύστασή τους. Είναι γνωστό ότι Light Ends έχουν τη μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών TVP αλλά στα συγκεκριμένα καύσιμα η περιεκτικότητα σε ελαφρύ κλάσμα είναι πολύ μικρή οπότε αμέσως επόμενο συστατικό με τη μεγαλύτερη επίδραση είναι το προπάνιο. Η συγκέντρωση των καυσίμων σε προπάνιο παίζει καθοριστικό ρόλο στην πρόβλεψη της τάσης ατμών σε διαφόρους λόγους V/L. Από τα Διαγράμματα 10.10 διαπιστώνεται ότι τα OILS 2,3,7 εμφανίζουν παραπλήσια ποσοστιαία περιεκτικότητα σε ελαφριά συστατικά (Light Ends) και σε ενδιάμεσα συστατικά με C3 έως C5 άνθρακες στο μόριο της ένωσης (Intermediate Components) ενώ η περιεκτικότητά τους σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες κυμαίνεται από 85 έως 85.6%. Σε αντίθεση με το OIL 1 το οποίο έχει το μεγαλύτερο ποσοστό σε βαρύ κλάσμα (85.8%) και ταυτόχρονα χαμηλή συγκέντρωση σε προπάνιο (3.15%) οπότε θεωρείται λιγότερο πτητικό καύσιμο σε σχέση με τα υπόλοιπα. Στο Διάγραμμα 10.11, παρατηρείται ότι τα OILS 2,3,7 αποτελούνται από 3.10 έως 3.44% προπάνιο ενώ το OIL 4 έχει τη μέγιστη συγκέντρωση που φτάνει τα 3.6% και ταυτόχρονα τη χαμηλότερη συγκέντρωση σε βαρύ κλάσμα (84.9%) και αυτόματα κατατάσσεται στα πιο ελαφριά καύσιμα. Σύμφωνα, λοιπόν, με τον Πίνακα 10.4 τα OILS ομαδοποιούνται ως εξής:

Πίνακας 10.4: Κατηγοριοποίηση των μελετούμενων καυσίμων με βάση την ποσοστιαία περιεκτικότητά τους σε προπάνιο και βαρύτερο κλάσμα

MOLE FRACTION	Propane	Heavy Ends
OIL 1	3.15	>85.8
OIL 2/3/7	3.10-3.44	85-85.6
OIL 4	>3.6	<84.9



Διάγραμμα 10.10: Σύσταση μελετούμενων μιγμάτων ανά κατηγορία κλάσματος (Light Ends, Intermediate Components, Heavy Ends)



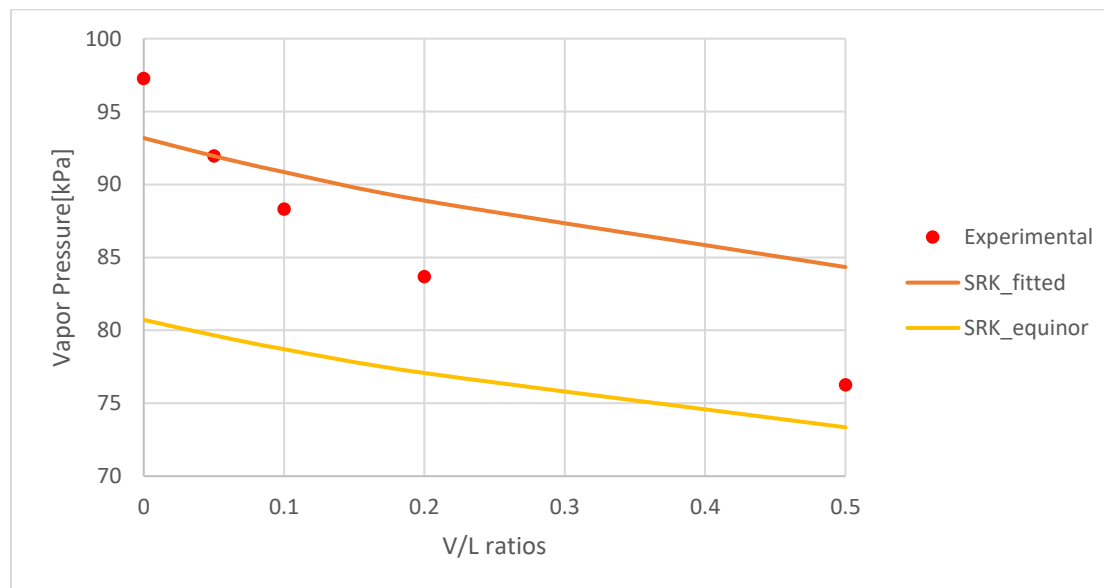
Διάγραμμα 10.11: Ποσοστιαία περιεκτικότητα κατά Mol σε προπάνιο για τα μελετούμενα μίγματα

Ο Πίνακας 10.5 παρουσιάζει τους βέλτιστους συνδυασμούς που επιλέχθηκαν για κάθε OIL για τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης με τη μεγαλύτερη επίδραση στο καύσιμο. Ως SRK_equinor τα αποτελέσματα με χρήση των k_{ij} που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις με χρήση της SRK-LK στην Equinor. Αξίζει να σημειωθεί ότι στις ήδη προσαρμοσμένες τιμές k_{ij} της Equinor, οι παράμετροι αλληλεπίδρασης των ψευδοστατικών είναι μηδενικές (k_{ij} C3-C10-12* και k_{ij} C3-C56+*) ενώ με τη νέα προσαρμογή λαμβάνουν τιμές από 0.02-0.1. Επιπλέον, η παράμετρος με τη μεγαλύτερη επίδραση στο καύσιμο θεωρείται αυτή του προπανίου με το συστατικό με τη μέγιστη συγκέντρωση στο καύσιμο και λόγω αυτού, η τιμή της κυμαίνεται από 0.35-0.4 με εξαίρεση το OIL 4 στο οποίο λαμβάνει την τιμή 0.015. Οι τιμές αυτές για το k_{ij} των ενώσεων C3-C10-12* αποτελούν τις βέλτιστες τιμές κατά την ανεξάρτητη μεταβολή της συγκεκριμένης παραμέτρου και με την προϋπόθεση ότι όλοι οι υπόλοιποι παράμετροι παραμένουν σταθερές.

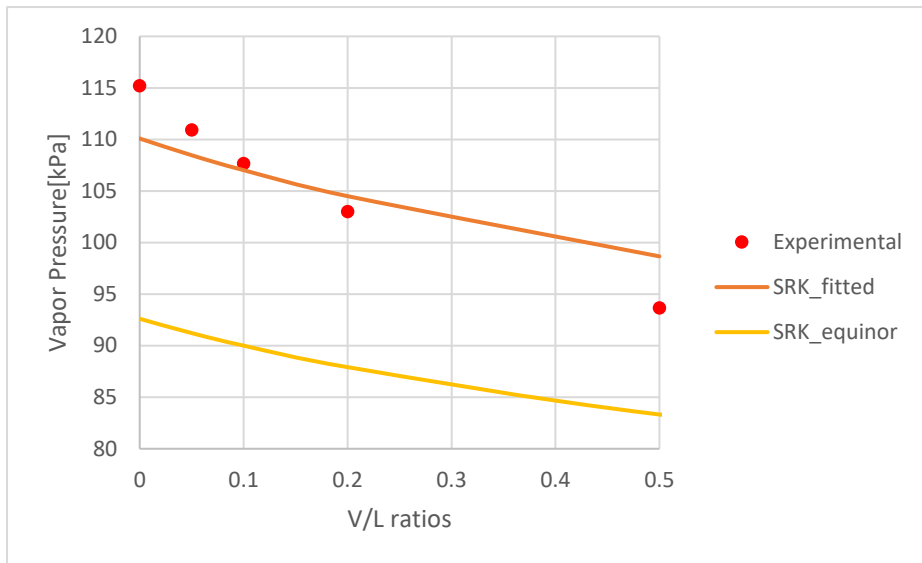
Πίνακας 10.5: Default και βέλτιστοι συνδυασμοί τιμών των παραμέτρων αλληλεπίδρασης με τη μεγαλύτερη επίδραση στην TVP των μιγμάτων για SRK-LK στα καύσιμα της Equinor

	SRK	k_{ij} C3-C4	k_{ij} C3-C10-12*	k_{ij} C3-C56*
Equinor	SRK_equinor	0.0008	0	0
OILS 2,3,7	SRK_fitted	0.1	0.4	0.1
OIL 1	SRK_fitted	0.02	0.35	0.02
OIL 4	SRK_fitted	0.08	0.015	0.04

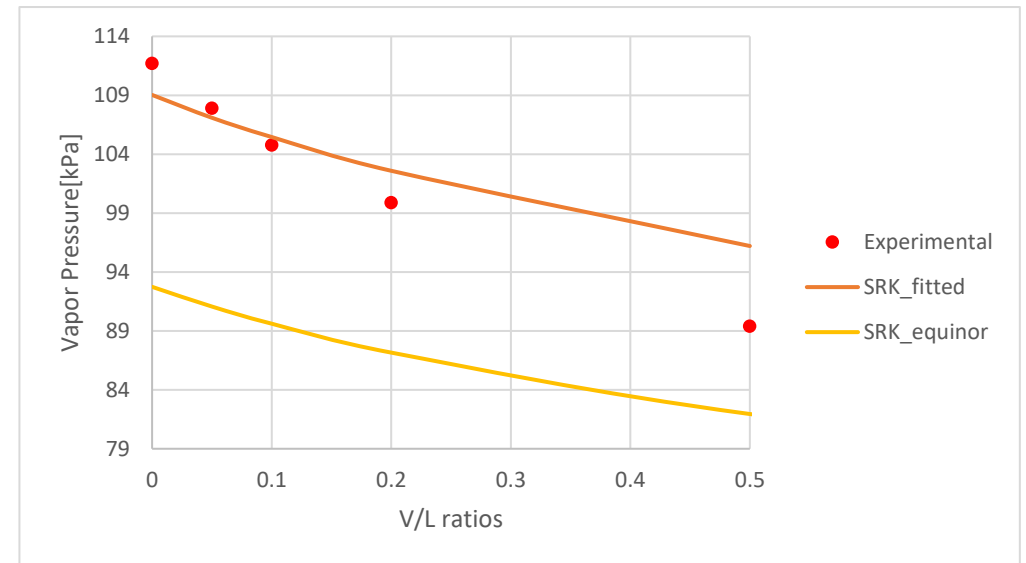
Στα παρακάτω Διαγράμματα παρουσιάζονται οι υπολογισμοί με τις νέες προσαρμοσμένες τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} όπως έχουν αποτυπωθεί στον Πίνακα 10.5 για όλα τα OILS συναρτήσει των πειραματικών τους δεδομένων και των υπολογισμών TVP με χρήση του ήδη υπάρχοντος πακέτου k_{ij} που διατίθεται από την Equinor. Είναι εμφανές πως με τη νέα προσαρμογή αυτή προβλέπονται καλύτερα οι τάσεις ατμών σε χαμηλούς λόγους V/L όπως 0.1 και 0.05 το οποίο είναι και ο στόχος της συγκεκριμένης εργασίας. Πιο συγκεκριμένα, για το OILs 1,2,3,7 παρατηρείται ότι με τη χρήση των ήδη προσαρμοσμένων k_{ij} της Equinor υπάρχει υποεκτίμηση της τάσης ατμών σε όλους τους λόγους V/L ενώ με τη χρήση των νέων προσαρμοσμένων τιμών k_{ij} γίνεται μικρή υπερεκτίμηση της πίεσης σε V/L=1 και 0.5 αλλά προσεγγίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια οι τιμές TVP σε αναλογίες κοντά στο μηδέν. Το OIL 4 φαίνεται να διαφοροποιείται καθώς αρχικά αποτελεί το πτητικότερο καύσιμο σύμφωνα με τον Πίνακα 11.4 και επίσης είναι εμφανής η υπερεκτίμηση των τάσεων ατμών με χρήση των προϋπαρχόντων παραμέτρων k_{ij} . Αυτό συνεπάγεται με μικρότερη μεταβολή των τιμών k_{ij} καθώς επιδιώκεται μικρότερη μεταβολή με βασικό στόχο την προσέγγιση των TVP σε αναλογίες 0.05 και 0.1.



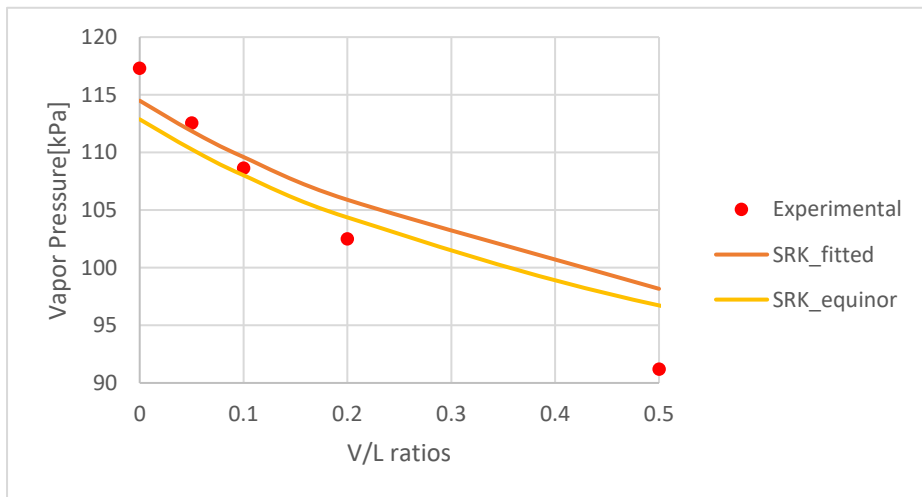
Διάγραμμα 10.12: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες παραμέτρους k_{ij} της Equinor (OIL1)



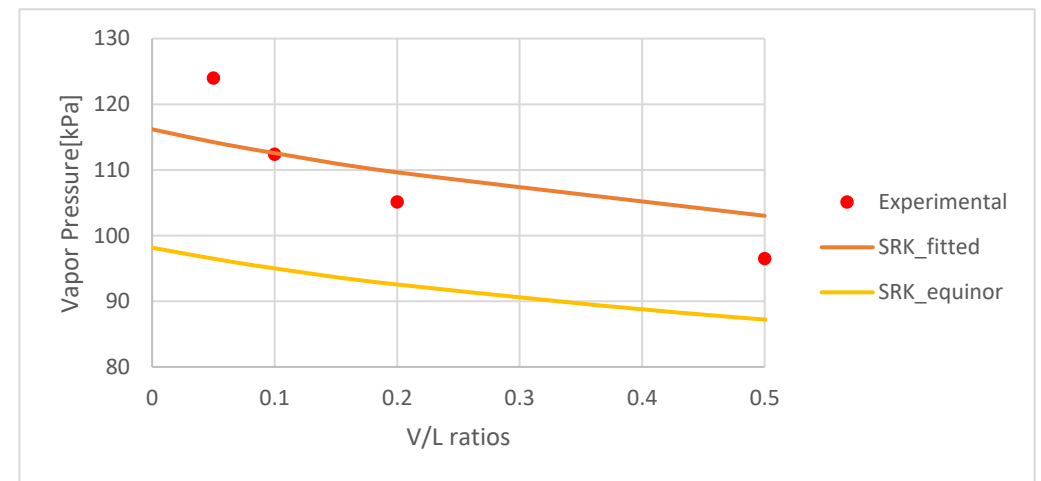
Διάγραμμα 10.14: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες παραμέτρους k_{ij} της Equinor (OIL2)



Διάγραμμα 10.13: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες παραμέτρους k_{ij} της Equinor (OIL3)



Διάγραμμα 10.15: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες παραμέτρους k_{ij} της Equinor (OIL4)



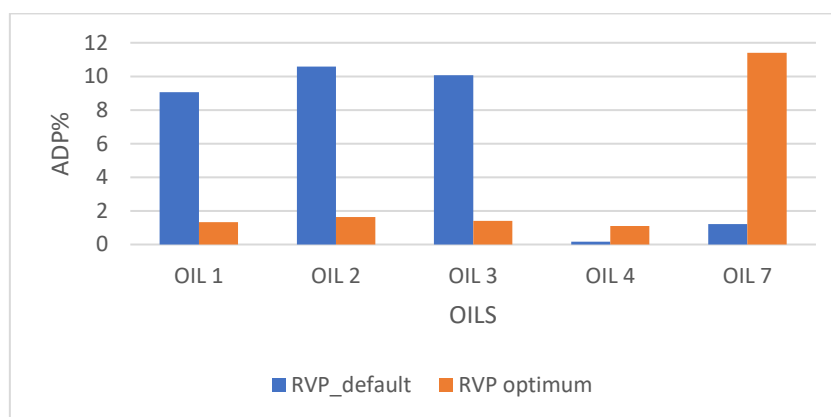
Διάγραμμα 10.16: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες παραμέτρους k_{ij} της Equinor (OIL7)

Στο πλαίσιο της εύρεσης νέων τιμών των παραμέτρων k_{ij} με στόχο την καλύτερη πρόρρηση της τάσης ατμών, μελετήθηκε και η επίδραση των αλλαγών αυτών στη τάση RVP, σε θερμοκρασία 37.8° και λόγο V/L=4. Τα αποτελέσματα του Πίνακα 10.6 δείχνουν ότι επιτυγχάνεται καλύτερη πρόβλεψη και στις τιμές RVP με χρήση των βέλτιστων συνδυασμών τιμών k_{ij} . Ως Generalized, αναφέρεται ο συνδυασμός των k_{ij} που χρησιμοποιείται για τα OILs 2,3,7 στον Πίνακα 10.5 για αυτό το λόγο ταυτίζονται οι τιμές των optimum και generalized για τα συγκεκριμένα μίγματα ενώ διαφοροποιούνται για τα OILs 1 και 4. Στο OIL 1 παρατηρείται καλή πρόβλεψη της RVP και με χρήση των $k_{ij_generalized}$ σε αντίθεση με το OIL 4 που υπολογίζεται υψηλή τάση ατμών RVP με μεγάλη απόκλιση από την πειραματική μέτρηση.

Πίνακας 10.6: Σύγκριση αποτελεσμάτων RVP με χρήση των νέων βέλτιστων προσαρμοσμένων τιμών k_{ij} (Optimum) για κάθε OIL με τις πειραματικές τιμές, με τις τιμές με χρήση των προϋπαρχόντων τιμών k_{ij} (Default) και με χρήση ίδιων βέλτιστων k_{ij} και για τα 5 καύσιμα (Generalised)

RVP [kPa]	OIL 1	OIL 2	OIL 3	OIL 4	OIL 7
Experimental	70.40	82.60	79.11	79.30	74.80
Default	64.02	73.85	71.14	79.43	75.70
Optimum	69.47	81.25	77.99	80.17	83.33
Generalized	70.17	81.25	77.99	87.41	83.33

Από το Διάγραμμα 10.17 είναι εμφανές πως η χρήση των νέων βέλτιστων τιμών k_{ij} οδηγεί σε μείωση του απόλυτου σφάλματος πίεσης με την πειραματική μέτρηση για τα OILs 1,2,3, για το OIL 4 εμφανίζεται μικρή αύξηση του σφάλματος λόγω της υπερεκτίμησης που προκαλεί η μεταβολή των τιμών k_{ij} . Σχετικά με το OIL 7, η μεγάλη αύξηση της απόκλισης της RVP_optimum από την πειραματική μέτρηση οφείλεται και αυτή στην υπερεκτίμηση που γίνεται με στόχο την προσέγγιση των τάσεων σε χαμηλότερες αναλογίες V/L.



Διάγραμμα 10.17: Σφάλματα Υπολογισμών RVP με χρήση των k_{ij} της Equinor (RVP_default) και χρήση των νέων βέλτιστων τιμών k_{ij} (RVP_optimum) συναρτήσει των πειραματικών μετρήσεων για SRK-LK

10.4. Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίδραση των τιμών των παραμέτρων αλληλεπίδρασης στις τάσεις ατμών των μιγμάτων και πιο συγκεκριμένα η προσαρμογή αυτών των τιμών με στόχο την καλύτερη πρόρρηση της TVP σε θερμοκρασία 30°C για τα καύσιμα της Equinor. Αξίζει να σημειωθεί πως οι παράμετροι με τη μεγαλύτερη επίδραση στα καύσιμα φαίνονται να είναι των συστατικών C3-C4, C3-C10-12* και C3-C56+. Ωστόσο, τα καύσιμα διαφοροποιούνται ως προς τη σύσταση τους, δηλαδή ως προς την ποσοστιαία περιεκτικότητα τους σε προπάνιο και σε βαρύτερους υδρογονάνθρακες C6+. Λόγω αυτής της διαφοροποίησης διαπιστώνεται πως η επιλογή ενός συνδυασμού βέλτιστων τιμών k_{ij} και για τα 5 καύσιμα δεν είναι η κατάλληλη επιλογή καθώς δεν οδηγεί σε ακριβή πρόβλεψη τάσεων ατμού και στα 5 καύσιμα και υπάρχουν μεγάλες αποκλίσεις από τις πειραματικές τιμές.

Με βάση αυτή την ανάλυση, επιλέχθηκε ένας συνδυασμός τιμών k_{ij} για κάθε ομάδα καυσίμων όπως προκύπτουν με βάση τον Πίνακα 10.5. Οι συνδυασμοί αυτοί διαφοροποιούνται μεταξύ τους κυρίως ως προς την τιμή του k_{ij} C3-C10-12* που αποτελεί την παράμετρο με τη μεγαλύτερη επίδραση στην πίεση. Όσον αφορά τα αποτελέσματα του μοντέλου SRK-LK και στις δυο περιπτώσεις παρατηρείται πως με τη νέα προσαρμογή προβλέπεται καλύτερα η τάση ατμών σε χαμηλούς λόγους V/L όπως 0.05 και 0.1 και υπάρχει μικρή υπερεκτίμηση της τάσης ατμών σε λόγους όπως 0.5 και 0.1 και στα 5 καύσιμα. Εξαιρέση αποτελεί το OIL 4 οι υπολογισμοί του οποίου δείχνουν υπερεκτίμηση των πιέσεων με τη χρήση του προϋπάρχοντος πακέτου k_{ij} από την Equinor σε λόγους V/L=0.5 και 1 και αυτό μας οδηγεί σε μικρότερη μεταβολή των τιμών k_{ij} με στόχο την ελαχιστοποίηση του σφάλματος σε αναλογίες ατμού προς υγρού κοντά στο μηδέν.

Η νέα προσαρμογή των k_{ij} οδηγεί σε ακριβέστερα αποτελέσματα TVP για SRK-LK με μέσο σφάλμα 3.36%, εμφανώς μειωμένο σφάλμα σε σύγκριση με το σφάλμα των υπολογισμών για χρήση k_{ij} της Equinor που κυμαίνεται στο 14.34%. Στους υπόλοιπους λόγους όγκων ατμών προς υγρής φάσης, τα μέσα σφάλματα έχουν μειωθεί και οι προβλέψεις τάσεων ατμών είναι βελτιωμένες.

Τέλος, συμπεραίνεται ότι με χρήση του μοντέλου SRK-LK και των νέων προσαρμοσμένων τιμών k_{ij} για κάθε OIL ξεχωριστά προβλέπεται εξίσου καλά και η τάση ατμών κατά Reid μειώνοντας έτσι τις αποκλίσεις από τις πειραματικές μετρήσεις από 9.88% σε 4.92%.

11. Ανάπτυξη μεθοδολογίας για την πρόβλεψη TVP με UMR-PRU

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η ανάπτυξη μεθοδολογίας για τη βελτίωση της πρόβλεψης της τάσης ατμών TVP σε συγκεκριμένες αναλογίες V/L με το UMR-PRU. Για το σκοπό αυτό και δεδομένης της group-contribution φύσης του μοντέλου, έγινε μεταβολή των κρίσιμων ιδιοτήτων κάποιων από τα ψευδοσυστατικά σε σχέση με αυτές που είχαν προσδιοριστεί από τη μεθοδολογία Pedersen.

Η μέθοδος χαρακτηρισμού Pedersen ακολουθείται, όπως έχει ήδη αναφερθεί στο κεφάλαιο 8.1 και σύμφωνα με την οποία το κλάσμα C7+ διαχωρίζεται και ομαδοποιείται σε αλκάνια με C7 έως C80. Για τα stabilized oils της Equinor, τα ψευδοσυστατικά ομαδοποιήθηκαν σε 12 ομάδες αλκανίων και το ψευδοσυστατικό με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο καύσιμο είναι το nC7* ενώ το βαρύτερο ψευδοσυστατικό είναι πλέον το nC61*.

Για τον εντοπισμό των βέλτιστων τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων των ψευδοσυστατικών, μελετήθηκαν κυρίως οι ιδιότητες των ψευδοσυστατικών nC7* και nC61* καθώς μπορούν να αντιστοιχηθούν με άλλα συστατικά ανεξαρτήτου ομαδοποίησης (Lumping) και μεθόδου χαρακτηρισμού (Pedersen). Πραγματοποιήθηκαν μεταβολές στις κρίσιμες ιδιότητες και στον ακεντρικό παράγοντα με στόχο την πρόρρηση της τάσης ατμών και παρατηρήθηκε αρχικά ότι η μείωση της κρίσιμης θερμοκρασίας του nC7* οδηγεί σε αύξηση της τάσης ατμών διότι το καύσιμο γίνεται πιο πτητικό ενώ με μείωση της θερμοκρασίας η τάση ατμών μειώνεται καθώς το καύσιμο γίνεται βαρύτερο. Επιπλέον, αξίζει να σημειωθεί η αύξηση της κρίσιμης πίεσης συνεπάγεται και με αύξηση της τάσης ατμών σε συγκεκριμένη θερμοκρασία ενώ με μείωση της κρίσιμης πίεσης, μειώνεται και η τάση ατμών. Τέλος, όσον αφορά τον ακεντρικό παράγοντα ω ο οποίος εξαρτάται από την παράμετρο C1 όπως φαίνεται στη συσχέτιση (11.1) (Pedersen, 1985), με μείωση της τιμής του οδηγούμαστε σε αύξηση της τάσης ατμών. Η συσχέτιση αυτή χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του C1 μέσω του ακεντρικού παράγοντα και είναι η μόνη παράμετρος που χρησιμοποιείται για τα ψευδοσυστατικά καθώς C2, C3 είναι μηδενικές.

$$c_1 = -0.26992\omega^2 - 1.54226\omega + 0.37464 \quad (11.1)$$

Απαραίτητο βήμα προτού λάβουν χώρα οι υπολογισμοί είναι η καταγραφή των μεταβολών στις οποίες υπόκεινται οι κρίσιμες ιδιότητες με βασική προϋπόθεση να μην επηρεάζονται άλλες ιδιότητες των ρευστών. Πιο συγκεκριμένα, οι κρίσιμες θερμοκρασίες μειώνονται ανεξάρτητα κατά 5,10,15,20%, οι κρίσιμες πιέσεις αυξάνονται κατά 10,20,25,30% και τέλος ο ακεντρικός παράγοντας μειώνεται κατά 10,20,30%. Στο σημείο αυτό υπολογίστηκαν οι τάσεις ατμών κατά τις μειώσεις των κρίσιμων θερμοκρασιών των ψευδοσυστατικών nC7* και nC61*, κατά τις αυξήσεις των κρίσιμων πιέσεων των nC7* και nC61* και κατά τις μειώσεις του ακεντρικού παράγοντα των nC7* και nC61*. Διαπιστώνεται ότι οι μεταβολές των ιδιοτήτων για το βαρύτερο ψευδοσυστατικό nC61* επιφέρουν μικρές μεταβολές στην τάση ατμών σε σύγκριση με τις μεταβολές που προκαλούν οι τροποποιήσεις των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοσυστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση, του nC7*.

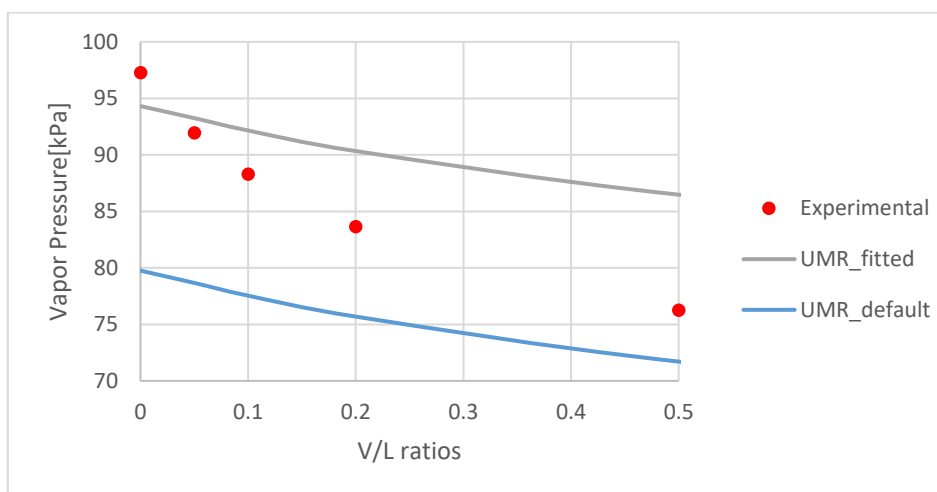
11.1. Σύγκριση προϋπαρχουσών τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων με τις νέες προσαρμοσμένες τιμές για χρήση UMR-PRU στα καύσιμα της Equinor

Στο κεφάλαιο αυτό, παρουσιάζονται οι βέλτιστοι συνδυασμοί των τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοστατικού nC7* και η διαφοροποίησή τους με βάση την ομαδοποίηση που έγινε στο προηγούμενο κεφάλαιο σύμφωνα με τη σύσταση του κάθε OIL. Στον Πίνακα 11.1, καταγράφονται οι νέες προσαρμοσμένες τιμές των T_c , P_c , ω , C_1 καθώς και οι τιμές που υπάρχουν στη βάση δεδομένων του CAPE OPEN. Για τα OILs 2,3,7, η κρίσιμη θερμοκρασία μειώνεται κατά 20%, η κρίσιμη πίεση αυξάνεται κατά 10%, ο ακεντρικός παράγοντας μειώνεται κατά 10% και η παράμετρος C_1 υπολογίζεται από τη συσχέτιση (11.1) σύμφωνα με τη νέα τιμή του ω . Όσον αφορά το OIL 1, πραγματοποιείται μόνο μείωση της κρίσιμης θερμοκρασίας και όλοι οι άλλοι όροι παραμένουν σταθεροί και στο OIL 4, η κρίσιμη θερμοκρασία υπόκειται σε μείωση κατά 10%, η κρίσιμη πίεση σε αύξηση 10% και ο ακεντρικός παράγοντας σε μείωση ομοίως 10%. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνονται οι ελαχιστοποιήσεις των αθροιστικών απόλυτων σφαλμάτων των πιέσεων σε λόγους ατμού προς υγρό 0.1, 0.2, 0.5 και αυτό αποτελεί το βασικό κριτήριο επιλογής του βέλτιστου συνδυασμού για κάθε καύσιμο ξεχωριστά. Και στην περίπτωση των προηγμένων κανόνων ανάμιξης, δεν είναι εφικτό να εφαρμοστεί ένας συνδυασμός μεταβολών των ιδιοτήτων και για τα 5 καύσιμα και αυτό οφείλεται στη διαφορετική σύσταση που τα χαρακτηρίζει.

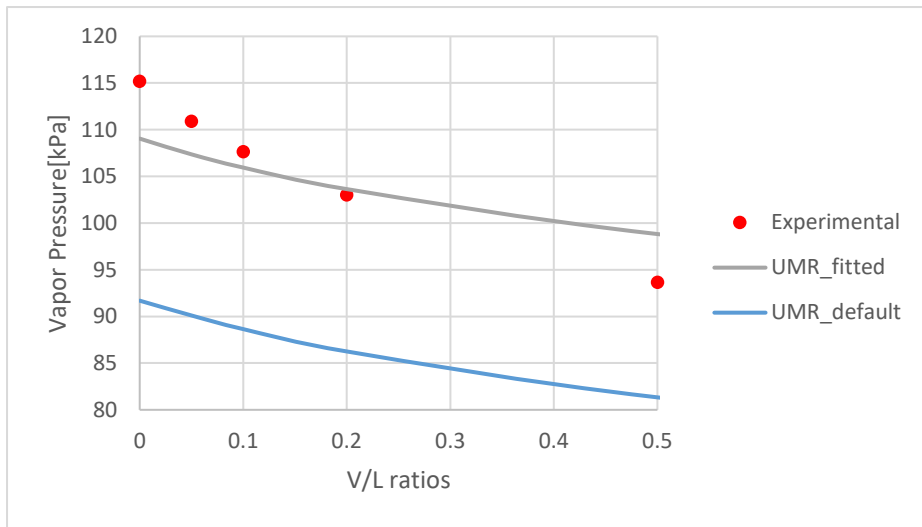
Πίνακας 11.1: Προϋπάρχουσες (default) και βέλτιστες τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοστατικού nC7* για κάθε ομάδα μελετούμενων καύσιμων της Equinor

	UMR-PRU	T_c (K)	P_c (bar)	ω	C_1
OILS	UMR_default	567.41	28.56	0.32910	0.85292
OILS 2,3,7	UMR_fitted	453.93	31.52	0.29619	0.80776
OIL 1	UMR_fitted	453.93	28.56	0.32910	0.85292
OIL 4	UMR_fitted	510.67	31.52	0.29619	0.80776

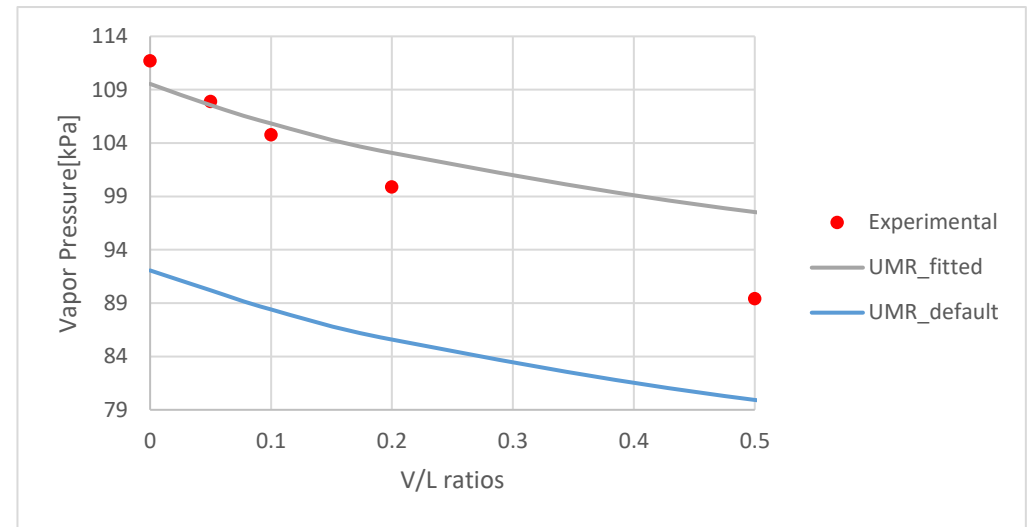
Τα Διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζουν τους υπολογισμούς TVP σε συγκεκριμένες αναλογίες V/L σε θερμοκρασία 30°C με χρήση των νέων προσαρμοσμένων τιμών των ιδιοτήτων του (UMR_fitted) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις και με τους υπολογισμούς για τιμές κρίσιμων ιδιοτήτων από τη βάση δεδομένων CAPE OPEN (UMR_default).



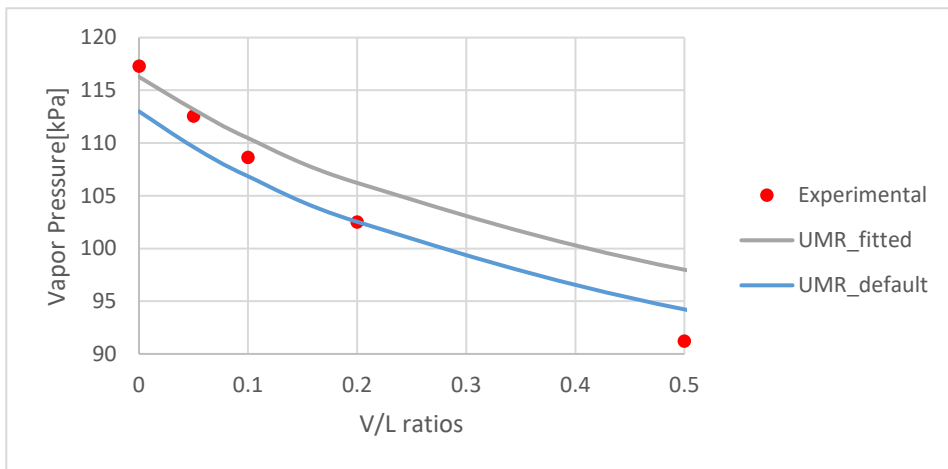
Διάγραμμα 11.1: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό προσαρμοσμένων τιμών T_c, P_c, ω για UMR-PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες τιμές των ιδιοτήτων (UMR_default) (OIL1)



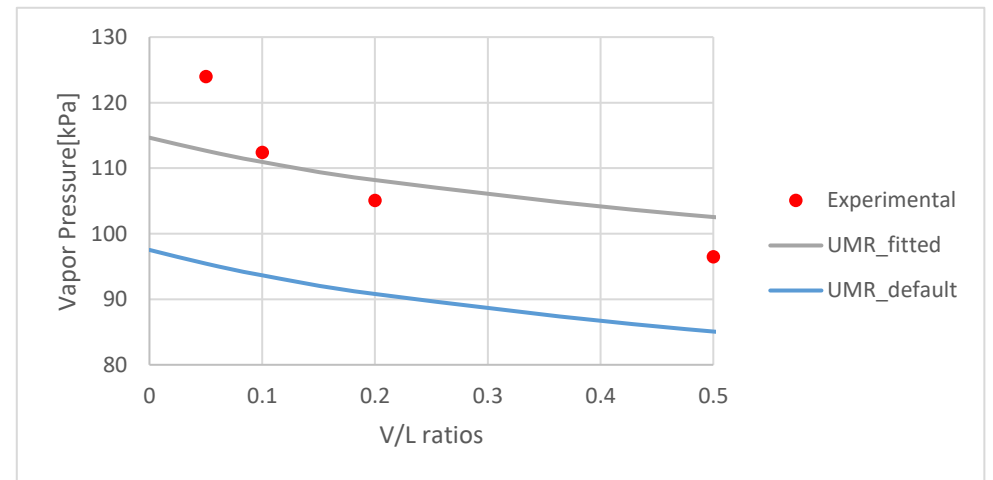
Διάγραμμα 11.3: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό προσαρμοσμένων τιμών T_c, P_c, ω για UMR -PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες τιμές των ιδιοτήτων (UMR_default) (OIL2)



Διάγραμμα 11.2: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό προσαρμοσμένων τιμών T_c, P_c, ω για UMR -PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες τιμές των ιδιοτήτων (UMR_default) (OIL3)



Διάγραμμα 11.4: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό προσαρμοσμένων τιμών T_c, P_c, ω για UMR -PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες τιμές των ιδιοτήτων (UMR_default) (OIL4)

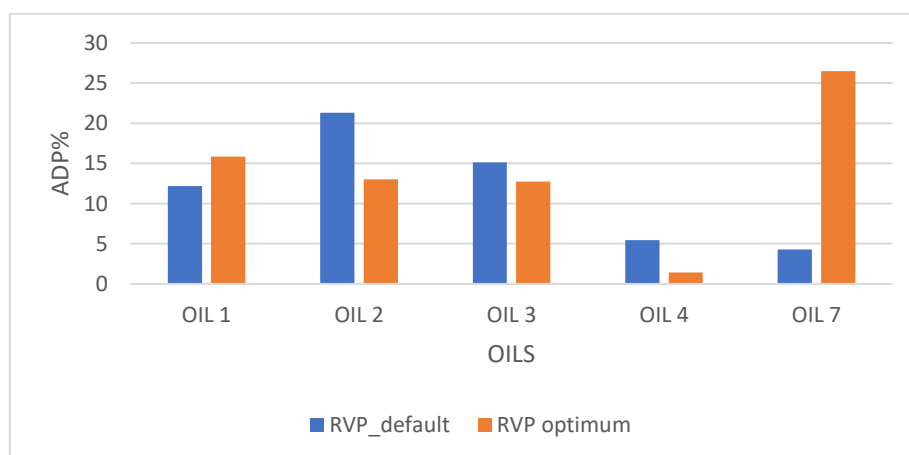


Διάγραμμα 11.5: TVPs για βέλτιστο συνδυασμό προσαρμοσμένων τιμών T_c, P_c, ω για UMR -PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων και των υπολογισμών με τις προϋπάρχουσες τιμές των ιδιοτήτων (UMR_default) (OIL7)

Το επόμενο βήμα μετά τη μελέτη των τάσεων ατμού σε διάφορες αναλογίες ατμώδους προς υγρής φάσης (V/L) σε συγκεκριμένη θερμοκρασία 30°C, είναι ο υπολογισμός των τάσεων ατμού κατά Reid με χρήση UMR-PRU και εφαρμογή των νέων τιμών των κρίσιμων μεγεθών. Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 11.2 σε συνδυασμό με τα σφάλματα που απεικονίζονται στο Διάγραμμα 11.6, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως για τα OILS 2,3,4 υπάρχει καλύτερη πρόβλεψη της RVP με χρήση των νέων προσαρμοσμένων τιμών που οδηγεί και σε σημαντική μείωση του απόλυτου σφάλματος πίεσης σε σχέση με την πειραματική μέτρηση. Όσον αφορά τα OIL 1 και 7 παρατηρείται υπερεκτίμηση της RVP με χρήση των προσαρμοσμένων τιμών και ασφαλώς αύξηση του σφάλματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι με τις προκαθορισμένες τιμές των κρίσιμων μεγεθών T_c , P_c , ω επιτυγχάνεται αρκετά ικανοποιητική πρόβλεψη της RVP και επομένως οι μεταβολές στις τιμές των μεγεθών αυτών έχουν μεγάλη επίδραση στην τάση ατμών και οδηγούν σε αύξηση της και κατ' επέκταση σε αύξηση της ποσοστιαίας απόκλισης από την πειραματική μέτρηση. Τέλος, αξίζει να αναφερθεί πως και στην περίπτωση του UMR-PRU, η χρήση ενός συνδυασμού βέλτιστων τιμών T_c , P_c , ω και για τα 5 OILS (Generalized) δε θεωρείται κατάλληλη καθώς για τα OIL 1,4 δίνει πολύ υψηλά αποτελέσματα RVP και δεν προσεγγίζουν τα πειραματικά δεδομένα.

Πίνακας 11.2: Σύγκριση αποτελεσμάτων RVP με χρήση των νέων βέλτιστων τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων (Optimum) για κάθε OIL με τις πειραματικές τιμές, με τις τιμές με χρήση των προϋπαρχόντων τιμών (Default) και με χρήση ίδιων βέλτιστων τιμών και για τα 5 καύσιμα (Generalised)

RVP [kPa]	OIL 1	OIL 2	OIL 3	OIL 4	OIL 7
Experimental	70.40	82.60	79.11	79.30	74.80
Default	61.82	65.01	67.15	74.99	71.58
Optimum	81.55	71.85	69.03	80.41	94.62
Generalized	84.80	71.85	69.03	98.15	94.62



Διάγραμμα 11.6: Σφάλματα Υπολογισμών RVP με χρήση των default T_c, P_c, ω της βάσης δεδομένων (RVP_default) και με χρήση των νέων βέλτιστων προσαρμοσμένων τιμών (RVP_optimum) συναρτήσει των πειραματικών μετρήσεων για UMR-PRU

11.2. Σύνοψη Αποτελεσμάτων

Στο μέρος αυτό θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης ευαισθησίας που έγινε με προσαρμογή των κρίσιμων ιδιοτήτων T_c , P_c και του ακεντρικού παράγοντα ω για την εφαρμογή των προηγμένων κανόνων ανάμιξης UMR-PRU με στόχο την καλύτερη πρόβλεψη της τάσης ατμών TVP σε θερμοκρασία 30°C για τα καύσιμα της Equinor.

Τα Διαγράμματα 11.1 έως 11.5 παρουσιάζουν αναλυτικά όλους τους υπολογισμούς TVP για ενδεικτικούς λόγους V/L με χρήση των νέων τιμών T_c , P_c , ω και με χρήση των προϋπάρχοντων τιμών από τη βάση δεδομένων. Παρατηρείται και σε αυτήν την περίπτωση ότι γίνεται υποεκτίμηση των τάσεων ατμού με χρήση του UMR-PRU σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις ενώ εξαίρεση αποτελεί πάλι το OIL 4 για το οποίο υπολογίζεται υψηλότερη τάση ατμών από την πειραματική μόνο για λόγο ατμού προς υγρό ίσο με 1. Με προσαρμογή των τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων διαπιστώνεται ότι η πρόβλεψη της τάσης ατμών είναι αρκετά ικανοποιητική καθώς όπως παρατηρείται από τα Διαγράμματα προσεγγίζονται οι τάσεις ατμών σε χαμηλούς λόγους V/L και ελαχιστοποιείται το αθροιστικό απόλυτο σφάλμα των τριών πιέσεων σε V/L=0.1, 0.2, 0.5.

Όσον αφορά τους βέλτιστους συνδυασμούς τιμών που επιλέχθηκαν για κάθε καύσιμο, παρατηρήθηκε ότι η μείωση της κρίσιμης θερμοκρασίας του ψευδοστατικού nC7* συνεπάγεται σημαντική επίδραση στην τάση ατμών του μίγματος και για τα 5 OILs. Με μεταβολή λοιπόν του T_c κατά 20% για τα OILs 1,2,3,7 και 10% για το OIL 4 σε συνδυασμό με μικρότερες αυξήσεις σε κρίσιμη πίεση (10%) και μικρή μείωση σε ακεντρικό παράγοντα (10%) επιτυγχάνονται οι βέλτιστοι συνδυασμοί για την πρόρρηση της τάσης ατμών με UMR-PRU.

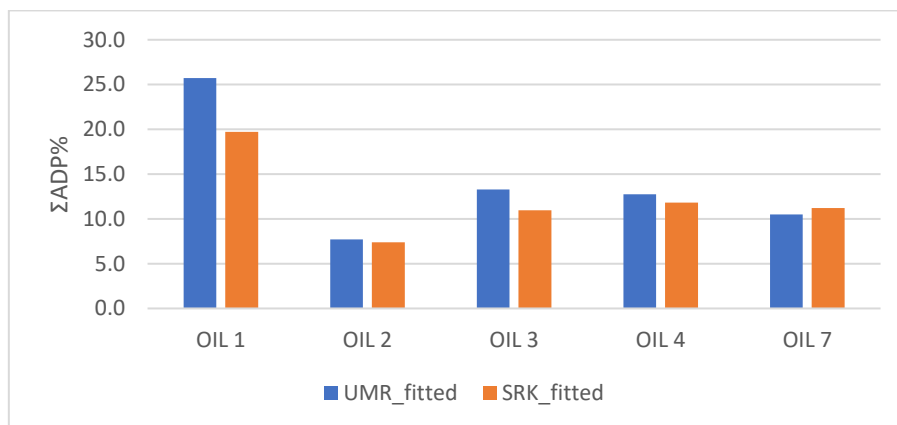
Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι αρκετά ικανοποιητικά είναι και τα αποτελέσματα των προβλέψεων των RVP με χρήση των νέων βέλτιστων συνδυασμών T_c , P_c , ω σε σύγκριση με τις RVP με χρήση των default τιμών για τα OIL 2,3 και 4 ενώ για τα OIL 1 και 7 διαπιστώνεται μια υπερεκτίμηση των τιμών RVP η οποία οφείλεται στη σημαντική επίδραση των τροποποιήσεων των τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση.

12. Σύγκριση Θερμοδυναμικών μοντέλων SRK-LK & UMR-PRU μετά την ανάλυση ευαισθησίας

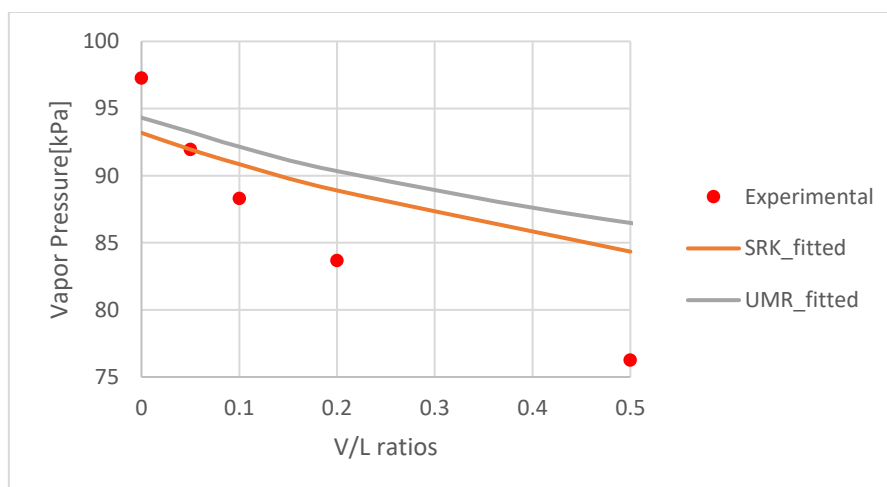
Η ανάλυση ευαισθησίας τόσο για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK όσο και για τους προηγμένους κανόνες ανάμιξης, UMR-PRU, οδήγησε σε πλήθος αποτελεσμάτων, τα οποία παρουσιάστηκαν ανεξάρτητα παραπάνω με στόχο την καλύτερη κατανόηση της προσαρμογής των μεγεθών με τη κυριότερη επίδραση στην τάση ατμών των καυσίμων σε κάθε περίπτωση. Η μελέτη αυτή ολοκληρώνεται με τη σύγκριση των υπολογισμών και των δύο μοντέλων συναρτήσει των πειραματικών μετρήσεων για κάθε καύσιμο.

Είναι σημαντικό να παρατηρηθεί πως και στις δυο περιπτώσεις μοντέλων, η χρήση ενός βέλτιστου συνδυασμού προσαρμοσμένων τιμών δεν οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα και για τα 5 καύσιμα λόγω της διαφοροποίησής τους ως προς τη σύσταση. Οι υπολογισμοί για ίδιες τιμές βέλτιστων k_{ij} για SRK-LK και για ίδιες τιμές κρίσιμων μεγεθών για UMR-PRU παρουσιάζονται στο Παράρτημα Ι.

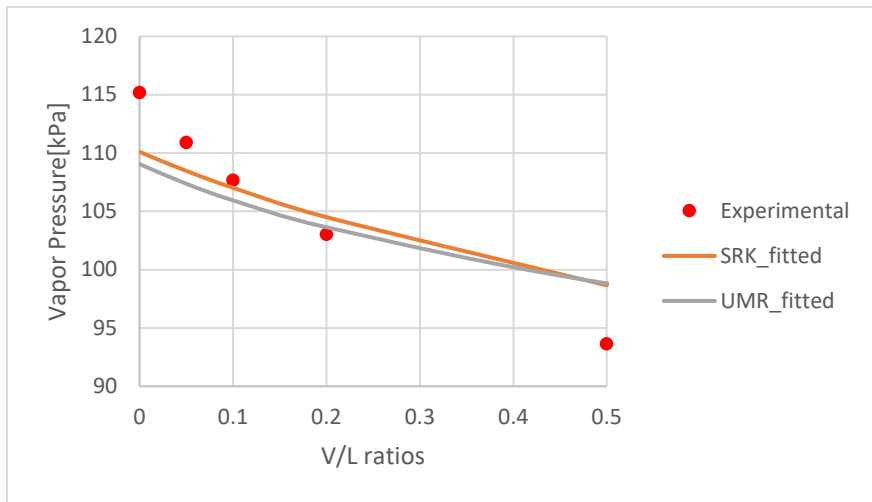
Στο Διάγραμμα 12.1 παρουσιάζονται τα αθροιστικά απόλυτα σφάλματα πιέσεων των υπολογισμών για χρήση των προσαρμοσμένων μεγεθών των δυο μοντέλων σε λόγους $V/L=0.5, 0.2, 0.1$ οι οποίοι αποτελούν βασικό κριτήριο για την συγκεκριμένη ανάλυση ευαισθησίας.



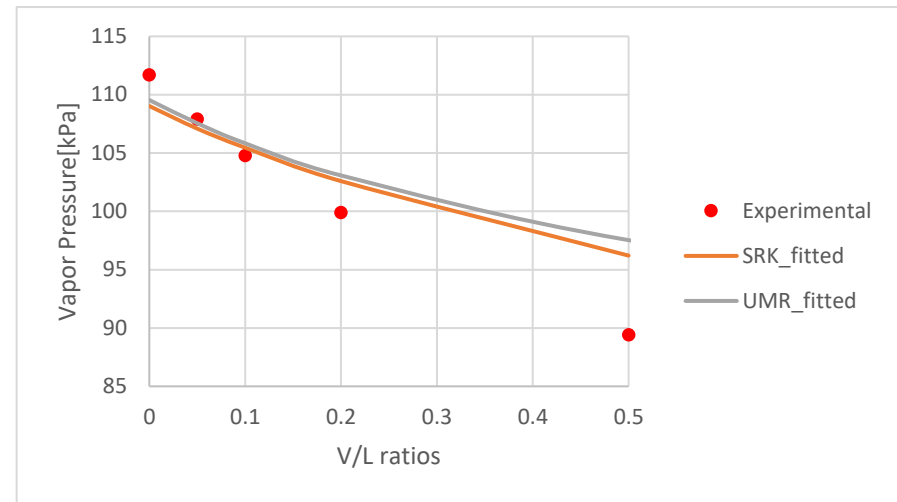
Διάγραμμα 12.1: Σύγκριση αθροιστικών απόλυτων σφαλμάτων πιέσεων σε λόγους V/L (0.5:1, 0.2:1, 0.1:1) για τους νέους υπολογισμούς και στα δυο μοντέλα SRK-LK & UMR-PRU



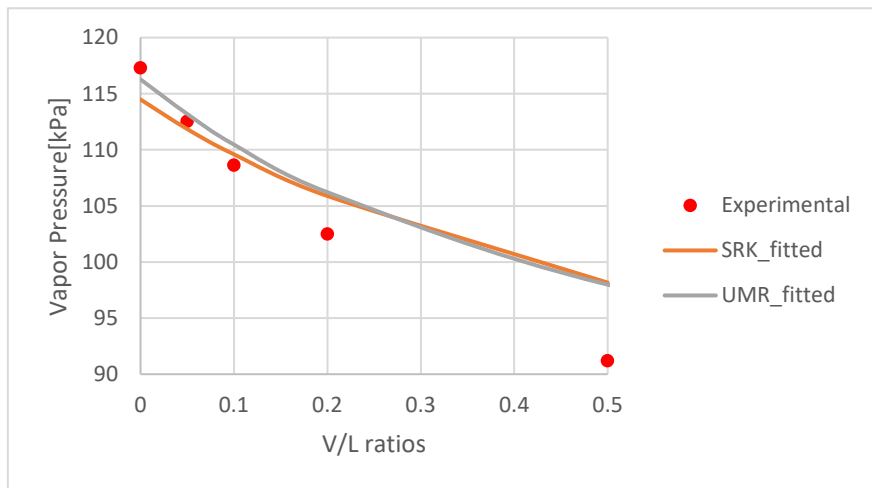
Διάγραμμα 12.2: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις προσαρμοσμένες τιμές των αντίστοιχων μεγεθών των μοντέλων SRK-LK και UMR-PRU σε σχέση και με τα πειραματικά δεδομένα (OIL 1)



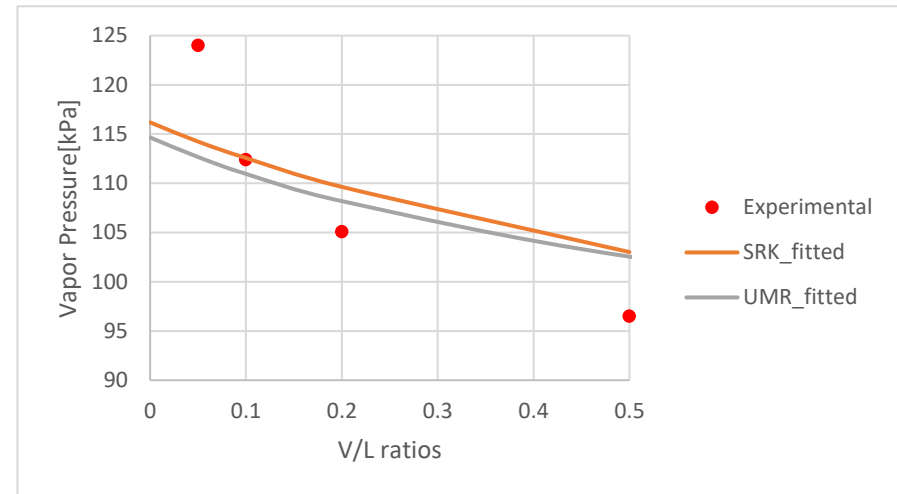
Διάγραμμα 12.3: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις προσαρμοσμένες τιμές των αντίστοιχων μεγεθών των μοντέλων SRK-LK και UMR-PRU σε σχέση και με τα πειραματικά δεδομένα (OIL 2)



Διάγραμμα 12.4: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις προσαρμοσμένες τιμές των αντίστοιχων μεγεθών των μοντέλων SRK-LK και UMR-PRU σε σχέση και με τα πειραματικά δεδομένα (OIL 3)



Διάγραμμα 12.6: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις προσαρμοσμένες τιμές των αντίστοιχων μεγεθών των μοντέλων SRK-LK και UMR-PRU σε σχέση και με τα πειραματικά δεδομένα (OIL 4)



Διάγραμμα 12.5: Σύγκριση αποτελεσμάτων για τις προσαρμοσμένες τιμές των αντίστοιχων μεγεθών των μοντέλων SRK-LK και UMR-PRU σε σχέση και με τα πειραματικά δεδομένα (OIL 7)

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, παρατηρείται ικανοποιητική προσέγγιση των τάσεων ατμού σε συγκεκριμένες αναλογίες ατμώδους προς υγρής φάσης (V/L) και για τα πέντε μελετούμενα stabilized oils της Equinor. Πιο συγκεκριμένα, τα μέσα σφάλματα πειραματικών και των προβλεπόμενων σημείων καταγράφονται στον Πίνακα 12.1 για την εφαρμογή των μοντέλων, UMR-PRU (UMR_fitted) με χρήση των βέλτιστων τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων του συστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και SRK-LK (SRK_fitted) με χρήση των βέλτιστων συνδυασμών kij και συγκρίνονται με τα αρχικά σφάλματα των μοντέλων πριν την προσαρμογή. Είναι εμφανής η μείωση του μέσου σφάλματος σε χαμηλούς λόγους V/L ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι σε λόγο ατμού προς υγρού όγκου 0.5:1 η απόκλιση συνεχίζει να κυμαίνεται στο 7-8% με τη μόνη διαφορά ότι πριν την προσαρμογή τα μοντέλα υποεκτιμούν την τάση ατμών ενώ μετά την προσαρμογή υπερεκτιμούν την τάση ατμών. Επιπλέον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι κατά την πρόβλεψη της TVP, δηλαδή της πίεσης στο σημείο φυσαλίδας του ρευστού, το UMR-PRU οδηγεί σε ακριβέστερους υπολογισμούς με μέσο σφάλμα 2.8% σε σύγκριση με τη SRK-LK που έχει σφάλμα 3.36%. Σε αναλογίες όγκων ατμώδους προς υγρής φάσης μεγαλύτερες του μηδενός παρατηρείται ότι καλύτερο μοντέλο πρόρρησης τάσης ατμών είναι η SRK-LK επιτυγχάνοντας μικρότερα σφάλματα σε σχέση με το UMR-PRU. Αυτό οφείλεται στην αρχική προσαρμογή που έχει υποστεί το μοντέλο της SRK-LK από την Equinor, δηλαδή την προσαρμογή του σε πειραματικά δεδομένα και διεργασίες της εταιρείας. Επομένως, το μοντέλο SRK-LK παρουσιάζει πλεονέκτημα στην πρόβλεψη τάσης ατμών σε Stabilized Oils σε σχέση με το UMR-PRU το οποίο κάνει απευθείας πρόβλεψη τάσης ατμών χωρίς να έχει προσαρμοστεί σε PVT δεδομένα.

Πίνακας 12.1: Μέσα σφάλματα των υπολογισμών τάσεων ατμών για όλα τα μελετούμενα OILS για κάθε αναλογία ατμώδους προς υγρής φάσης (V/L) για τα δύο βελτιωμένα μοντέλα UMR_fitted και SRK_fitted σε σύγκριση με τα αρχικά σφάλματα των υπολογισμών χωρίς τις προσαρμογές

V/L RATIOS	0	0.05	0.1	0.2	0.5
UMR_fitted	2.80	1.38	1.99	3.66	8.34
SRK_fitted	3.36	0.89	1.03	3.60	7.58
UMR_default	14.91	13.05	12.76	10.75	8.98
SRK_Equinor	14.34	12.17	10.56	9.29	7.33

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί τάσεων ατμού RVP/TVP σε υπολογιστικό περιβάλλον UniSim σε καύσιμα γνωστής σύστασης με χρήση θερμοδυναμικών μοντέλων SRK και PR με κλασικούς κανόνες ανάμιξης vdW-one fluid και με χρήση προηγμένων κανόνων ανάμιξης, UMR-PRU. Το υπολογιστικό κομμάτι χωρίστηκε σε 3 στάδια: υπολογισμό RVP/TVP σε βιβλιογραφικά καύσιμα, σε μίγματα βενζίνης του διωλιστηρίου των ΕΛΠΕ γνωστών συστάσεων και σε stabilized oils της εταιρείας Equinor.

Αρχικά έγινε αξιολόγηση της πρόβλεψης της RVP μέσω καταστατικών εξισώσεων SRK και PR σε βιβλιογραφικά καύσιμα τα οποία εμφάνιζαν μεγάλη διαφοροποίηση ως προς τη σύσταση τους και ως προς τη μέθοδο μέτρησης RVP. Διαπιστώθηκε πως όσο πιο ακριβής και αναλυτική είναι η περιγραφή των συστατικών του καυσίμου τόσο πιο ικανοποιητική είναι και η πρόβλεψη της τάσης ατμών μέσω του υπολογιστικού εργαλείου του UniSim. Το μοντέλο της SRK αποδεικνύεται κατάλληλο για την πρόβλεψη της RVP με μέσο σφάλμα 4.19% ενώ η PR υπολογίζει RVP με μέσο σφάλμα ελαφρώς υψηλότερο από της SRK, 4.64%. Στο πλαίσιο της μελέτης των βιβλιογραφικών καυσίμων παρατηρήθηκε ότι τα καύσιμα με υψηλό ποσοστό βαρύτερων συστατικών (Heavy Ends), δηλαδή τα βαρύτερα πετρελαϊκά ρευστά, εμφανίζουν μεγαλύτερες αποκλίσεις κατά τους υπολογισμούς των καταστατικών εξισώσεων SRK-PR με χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων.

Το δεύτερο στάδιο αποτέλεσε ο υπολογισμός των τάσεων ατμών RVP των βενζινών γνωστής σύστασης των ΕΛΠΕ. Οι συστάσεις των βενζινών μελετήθηκαν ως προς την περιεκτικότητά τους σε Light Ends, Intermediate Components και Heavy Ends και εντοπίζεται η άμεση εξάρτηση της RVP από τα Intermediate Components και κυρίως από το κ-βουτάνιο. Όσον αφορά τους υπολογισμούς RVP σε περιβάλλον UniSim, χρησιμοποιήθηκαν τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR και SRK με κανόνες ανάμιξης ενός ρευστού και με παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του προγράμματος και το μοντέλο προηγμένων κανόνων ανάμιξης, UMR-PRU. Η πλειοψηφία των υπολογισμών κατέδειξε ότι καλύτερη πρόβλεψη τάσης ατμών επιτυγχάνεται με χρήση του μοντέλου SRK με μέσο σφάλμα να κυμαίνεται στο 2.55%, ακολουθεί το UMR-PRU με σφάλμα 3.05% και τέλος η PR με 3.9%. Αποδεικνύεται ότι το UMR-PRU με βελτιωμένους κανόνες ανάμιξης προβλέπει αρκετά ικανοποιητικά την τάση ατμών σε σύγκριση με την PR, καθώς η εισαγωγή των προηγμένων κανόνων ανάμιξης βελτιώνει την πρόβλεψη της PR με κλασικούς κανόνες ανάμιξης ενός ρευστού. Τέλος, διαπιστώνεται ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης k_{ij} που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων, οδηγούν σε ακριβή αποτελέσματα στην περίπτωση της πρόβλεψης τάσης ατμών βενζινών.

Η αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων ολοκληρώνεται με τους υπολογισμούς RVP/TVP στα καύσιμα της Equinor για τα οποία υπάρχουν διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα τόσο για τάση ατμών κατά Reid όσο και για τάση ατμών σε ορισμένους λόγους γραμμομορίων ατμώδους προς υγρής φάσης σε θερμοκρασία 30°C. Κατά την προσομοίωση των καυσίμων σε περιβάλλον UniSim επιλέχθηκαν τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK-Lee Kesler, SRK, PR και UMR-PRU. Γενική παρατήρηση αποτελεί ότι για τα μοντέλα SRK και SRK-LK οι συσχετίσεις των Lee-Kesler δεν επιφέρουν μεταβολές στους υπολογισμούς των τάσεων ατμών καθώς δεν επηρεάζουν τους υπολογισμούς στην ισορροπία φάσεων. Επίσης οι τροποποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Lumping της μεθόδου χαρακτηρισμού Pedersen δεν επηρεάζει ουσιαστικά την πρόβλεψη της τάσης ατμών των καυσίμων. Ωστόσο, εξέχουσας σημασίας είναι η διαφοροποίηση των υπολογισμών με SRK-LK με χρήση παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} από την Equinor και με χρήση προϋπάρχοντων παραμέτρων της βάσης

δεδομένων του προγράμματος. Τα αποτελέσματα TVP με χρήση των default k_{ij} για SRK-LK και PR έχουν τεράστιες αποκλίσεις της τάξεως του 36% για τους υπολογισμούς RVP και 48% για τους υπολογισμούς TVP σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Η καταστατική εξίσωση SRK-LK με τις παραμέτρους k_{ij} της Equinor αποδεικνύεται κατάλληλη για την πρόρρηση της τάσης ατμών RVP με μέσο σφάλμα 6.37% σε σύγκριση με το UMR-PRU που έχει σφάλμα 10.45%. Διαπιστώθηκε πως και στην περίπτωση των TVP, τα αποτελέσματα με SRK-LK είναι καλύτερα διότι έχουν απόκλιση 13.9% ενώ με UMR-PRU 14.3%. Έτσι, αποδεικνύεται ότι το UMR-PRU εφαρμοσμένο πλήρως ως μοντέλο πρόβλεψης οδηγεί σε εφάμιλλα αποτελέσματα με την SRK-LK που τόσο ως προς το χαρακτηρισμό των ρευστών όσο και ως προς τις χρησιμοποιούμενες παραμέτρους αλληλεπίδρασης έχει προσαρμοστεί σε PVT δεδομένα του υπό εξέταση ρευστού.

Έχοντας αξιολογήσει τα θερμοδυναμικά μοντέλα και στα πλαίσια της ανάπτυξης μεθοδολογίας πρόβλεψης τάσης ατμών, μελετήθηκε η επίδραση του κάθε συστατικού στην RVP και στην TVP. Διαπιστώθηκε πως σημαντική επίδραση στην τάση ατμών κατά Reid έχουν κυρίως τα Intermediate Components και ιδίως το προπάνιο και το βουτάνιο ενώ στην πίεση στο σημείο φυσαλίδας, TVP, τα Light Ends και ιδιαίτερα το μεθάνιο και αιθάνιο.

Το επόμενο και βασικότερο βήμα για τη βελτίωση της πρόβλεψης ήταν η εύρεση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} για SRK-LK οι οποίες επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την τάση ατμών στα Oils της Equinor. Κατά την ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε, παρατηρήθηκε ότι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του προπανίου-βουτανίου, του προπανίου-ψευδοσυστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο μίγμα καθώς και προπανίου-βαρύτερου ψευδοσυστατικού επηρεάζουν περισσότερο την πρόβλεψη της τάσης ατμών. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν ταυτόχρονες μεταβολές των τιμών των παραμέτρων αυτών και επιλέχθηκαν σετ βέλτιστων τιμών για κάθε καύσιμο τα οποία οδηγούν σε ακριβέστερη πρόρρηση της τάσης ατμών σε χαμηλούς λόγους ατμού προς υγρό.

Μετά την επιτυχή νέα προσαρμογή των k_{ij} για την καταστατική εξίσωση SRK-LK, έγινε αντίστοιχα μια προκαταρκτική ανάπτυξη μεθοδολογίας για τη βελτίωση της πρόβλεψης της TVP με το UMR-PRU. Καθώς τα oils περιλαμβάνουν σημαντικό ποσό undefined components, εξετάστηκε η επίδραση των κρίσιμων ιδιοτήτων (θερμοκρασία και πίεση) και του ακεντρικού παράγοντα του ψευδοσυστατικού με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στο καύσιμο και υπολογίστηκαν οι βέλτιστες μεταβολές των μεγεθών αυτών για τις οποίες εξασφαλίζεται ελαχιστοποίηση του σφάλματος σε χαμηλές αναλογίες ατμού προς υγρού.

Παρατηρήθηκε γενικά πως η χρήση των προσαρμοσμένων παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} για SRK-LK δίνει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα από την εφαρμογή βέλτιστων τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων για UMR-PRU σε λόγους ατμών προς υγρής φάσης μεγαλύτερους του μηδενός. Ειδικότερα, με SRK-LK και τις νέες προσαρμοσμένες παραμέτρους k_{ij} υπολογίζονται τάσεις ατμών με μέσο σφάλμα 7.58% ενώ με το βελτιωμένο μοντέλο UMR-PRU υπάρχει απόκλιση 8.34% σε αναλογίες ατμού προς υγρού 0.5:1. Συνεπώς, αποδεικνύεται πως σε υψηλές αναλογίες V/L καλύτερο μοντέλο πρόρρησης τάσης ατμών είναι η SRK-LK σε σύγκριση με το UMR-PRU.

Σχετικά με την πρόβλεψη της TVP, από τα αποτελέσματα προκύπτει πως το βελτιωμένο UMR-PRU αποτελεί καλύτερο εργαλείο πρόβλεψης τάσης ατμών TVP καθώς σε μηδενική αναλογία όγκων ατμών προς υγρής φάσης το μέσο σφάλμα κυμαίνεται στο 2.8% σε αντίθεση με τη βελτιωμένη SRK-LK η οποία υπολογίζει TVP με απόκλιση 3.36%. Το μοντέλο

της SRK-LK με εκ νέου προσαρμοσμένα k_{ij} φαίνεται να υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις τάσεις ατμών σε αναλογίες V/L μεγαλύτερες του μηδενός σε σύγκριση με το UMR-PRU.

Συμπερασματικά, η καταστατική εξίσωση SRK και το μοντέλο UMR-PRU είναι τα δύο μοντέλα που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να προβλέψουν την τάση ατμών πετρελαϊκών ρευστών με βασική προϋπόθεση την ακριβή περιγραφή της σύστασης τους. Από τη συνολική ανάλυση αποδεικνύεται ότι το UMR-PRU αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο πρόβλεψης καθώς υπολογίζει με ικανοποιητική ακρίβεια τάσεις ατμών πετρελαϊκών ρευστών χωρίς την ανάγκη προσαρμογής και χαρακτηρισμού στις ιδιότητες των μελετούμενων καυσίμων. Σε αντίθεση με την καταστατική εξίσωση SRK, η οποία αποδεικνύεται η καταλληλότερη μέθοδος πρόρρησης τάσης ατμών με βασική προϋπόθεση όμως να έχει προηγηθεί χαρακτηρισμός και προσαρμογή των k_{ij} στα πειραματικά δεδομένα του καυσίμου. Τα μοντέλα που αναπτύχθηκαν στα πλαίσια της εργασίας οδηγούν σε ακριβείς προβλέψεις αλλά σε κάθε περίπτωση κρίνεται αναγκαία η περαιτέρω διερεύνηση των δυνατοτήτων βελτίωσης που παρουσιάζουν.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Με βάση την παραπάνω μελέτη και τα συμπεράσματα, γίνεται αντιληπτό ότι η καταστατική εξίσωση SRK με προσαρμοσμένες παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} όπως και το μοντέλο προηγμένων κανόνων ανάμιξης UMR-PRU με τροποποίηση των κρίσιμων ιδιοτήτων έχουν μεγάλες προοπτικές εφαρμογής στην πρόβλεψη τάσης ατμών σε χαμηλές αναλογίες ατμού προς υγρό στην πετρελαϊκή βιομηχανία. Για αυτό το λόγο, αξίζει να διερευνηθούν οι τρόποι βελτίωσης αυτών των μοντέλων με στόχο την ευρύτερη εφαρμογή σε μίγματα πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Ένα σημαντικό πρόβλημα εφαρμογής των νέων τροποποιήσεων των μοντέλων αποτελεί η περιορισμένη βάση δεδομένων για τα μελετούμενα καύσιμα. Με τη διεύρυνση της βάσης δεδομένων δίνεται η δυνατότητα ελέγχου της εφαρμοσιμότητας των βελτιωμένων μοντέλων σε μίγματα διαφορετικής σύστασης και πτητικότητας και ο έλεγχος εκ νέου της ακρίβειας τους.

Εμπεριστατωμένη μελέτη μπορεί να πραγματοποιηθεί και στην ήδη υπάρχουσα προσαρμογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} που χρησιμοποιεί η εταιρεία Equinor καθώς επίσης και σε άλλες παραμέτρους αλληλεπίδρασης k_{ij} που μπορούν να επηρεάσουν την τάση ατμών ενός καυσίμου.

Όσον αφορά το μοντέλο προηγμένων κανόνων ανάμιξης UMR-PRU, η ανάλυση των κρίσιμων ιδιοτήτων των συστατικών όπως επίσης και άλλων ιδιοτήτων που μπορούν να συμβάλλουν στη βελτίωση της πρόρρησης τάσης ατμών αποτελεί θέμα για περαιτέρω διερεύνηση.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Abdullah M.O., Najim S.T, Atta S.Z, 2012, 'Prediction and Correlations of Residual Entropy of Superheated Vapor for Pure Compounds', *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, 13(2), pp. 11-27

ASTM International, Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)¹- ASTM D323-15a

ASTM International, Standard Test Method for Determination of Vapor Pressure of Crude Oil: VPCRx(Expansion Method)¹- ASTM D6377-16

ASTM International, Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)¹- ASTM D5191-15

ASTM International, Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)¹- ASTM D323-15a

Campbell, J.M., 2013. *Gas Conditioning and Processing. Volume 1: The Basic Principles, 9th Edition*. USA: Petroskills

Chen W., Haslam A.J., Macey A., Shah U.V., Brechtelsbauer C., 'Measuring Vapor Pressure with an Isotenoscope: A Hands-On Introduction to Thermodynamic Concepts', *Journal of Chemical Education*, doi: 10.1021/acs.jchemed.5b00990

Choudhury H.A., Intikhab S., Kalakul S., Gani R., Elbashir N.O., 2017, 'Integration of Computational Modeling and Experimental Techniques to Design Fuel Surrogates', *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, doi: 10.1016/j.jngse.2017.07.025.

Dabbagh H.A., Ghobadi F., Ehsani M.R., Moradmand M., 2013, 'The influence of ester additives on the properties of gasoline', *Fuel* 104, pp. 216-223, doi: 10.1016/j.fuel.2012.09.056

Gaspar D.J, Phillips S.D, Polikarpov E., Albrecht K.O., Jones S.B., George A., Landera A., Santosa D.M., Howe D.T., Baldwin A.G., Bays J.T., 2019, 'Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates', *Fuel*, 243, pp. 630-644, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.137

Gouli S., Lois E., Stournas S., 1998, 'Effects of Some Oxygenated Substitutes on Gasoline Properties, Spark Ignition Engine Performance and Emissions', *Energy & Fuels*, 12, pp. 918-924

Hai Xuan Vo, 2010, *Composition Variation during Flow of Gas-Condensate Wells*, Stanford University

Hatzioannidis I., Voutsas E.C., Lois E., Tassios D.P., 1998, 'Measurement and Prediction of Reid Vapor Pressure of Gasoline in the Presence of Additives', *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43, pp. 386-392, doi: 10.1021/je970181t

Kishore Nadkarni R.A., 2007, 'Guide to ASTM Test Methods for the Analysis of Petroleum Products and Lubricants', ASTM International

Kordas A., Tsoutsouras K., Stamataki S., Tassios D., 1994, 'A generalized correlation for the interaction coefficients of CO₂ - hydrocarbon binary mixtures', *Fluid Phase Equilibria*, 93, pp. 141-166

Lee B.I., Kesler M.G, 1975, 'A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States', *AIChE Journal*, 21(3), pp. 510-526

Littlejohn D., Lucas D., 1999, 'Vapor Pressure Measurement System for Heavy Crude Oils', *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49(9), pp. 1103-1109, doi: 10.1080/10473289.1999.10463876

McCain Jr W.D., Soto R.B., Valko P.P., Blasingame T.A., Correlation of Bubblepoint Pressures for Reservoir Oils – A Comparative Study', SPE Eastern Regional Meeting, doi: 10.2118/51086-MS

Mendes G., Aleme H.G., Barbeira P.J.S, 2017, 'Reid vapor pressure prediction of automotive gasoline using distillation curves and multivariate calibration', *Fuel*, 107, pp. 167-172, doi: 10.1016/j.fuel.2016.09.046

Moshfeghian M., 2016, Correlations for Conversion between True and Reid Vapor Pressures (TVP and RVP). [online] Available at: Correlations for Conversion between True and Reid Vapor Pressures (TVP and RVP) | Campbell Tip of the Month (jmcampbell.com)

Nasri Z., Binous H., 2007, 'Applications of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State Using Mathematica', *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 40(6), pp. 534-538, doi: 10.1252/jcej.40.534

Novak N.E., 2018, 'Thermodynamic modeling of natural gas mixtures', doi: 10.1002/9781119269618.ch3

Pedersen K.S, Billie A.L, Meisingset K.K., 1992, 'PVT Calculations on Petroleum Reservoir Fluids Using Measured and Estimated Compositional Data for the Plus Fraction', *Industrial Engineering Chemical Research*, 31, pp. 1378-1384

Pedersen K.S., Christensen P.L., 2006. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Boca Raton: Taylor & Francis Group

Pedersen K.S, Fredenslund A., Thomassen P, 1985, 'Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 3. Efficient Flash Calculation Procedures Using the SRK Equation of State', *Industrial & Engineering Chemistry Process Design*, 24(4), pp. 948-949

Pedersen K.S, Fredenslund Aa, Thomassen P., 1989, *Properties of Oil and Natural Gases*, Gulf Publishing Company

Pedersen K.S, Thomassen P, Fredenslund A., 1983, 'SRK-EOS Calculation for Crude Oils', *Fluid Phase Equilibria*, 14, pp. 209-218

Petropoulou E., 2018, 'Development of a group – contribution equation of state for the thermodynamic modelling of associating mixtures', [Online]. Available: <https://dspace.lib.ntua.gr/xmlui/handle/123456789/48269>.

Pitzer K.S., Lippmann D.Z., Curl R.F., Huggins C.M., Petersen D.E., 1955, 'The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. II. Compressibility Factor, Vapor Pressure and Entropy of Vaporization', *Journal of the American Chemical Society*, 77(13), pp. 3433-3440

Riazi, M.R., 2005. *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. Philadelphia: ASTM International

Riazi M.R., Albahri T.A., Alqattan A.H., 2005, 'Prediction of Reid Vapor Pressure of Petroleum Fuels', *Petroleum Science and Technology*, 23, pp. 75-86

Silva R., Cataluna R., Weber de. Menezes E., Samios D., Piatnicki Sartori C.M., 2005, 'Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline', *Fuel*, 84, pp. 951-959, doi: 10.1016/j.fuel.2005.01.008

Soave G., 1972, 'Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state', *Chemical Engineering Science*, 27, pp. 1197-1203, doi: [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(72\)80096-4](https://doi.org/10.1016/0009-2509(72)80096-4)

Valko P.P., McCain Jr. W.D., 2003, 'Reservoir oil bubblepoint pressures revisited; solution gas-oil ratios and surface gas specific gravities', *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 37, pp. 153-169

Vazquez-Esparragoza J.J, Iglesias-Silva G.A., Hlavinka M.W., Bullin J.A., 1994, 'How to Estimate Reid Vapor Pressure (RVP) of Blends', *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 47, pp. 415-424

Καρώνης, Δ., Λόης, Ε., & Ζαννίκος, Φ., 2011. *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Tassios, D.P., 2001. *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α – ΠΙΝΑΚΕΣ ΤΑΣΕΩΝ ΑΤΜΟΥ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Πίνακας Α. 1: Θερμοκρασία Βρασμού και Τάση Ατμών στους 37.8°C για Peng Robinson και SRK για τις καθαρές παραφινικές ενώσεις με C4 έως C11

CARBON NUMBER	COMPONENTS	Tboiling [°C]	TVP (37.8°C) [kPa]	
			PR	SRK
PARAFINS				
C4	butane	-0.502	354	357
C5	pentane	36.06	106.8	107.1
C6	hexane	68.73	34.12	33.52
C7	heptane	98.43	11.39	10.93
C8	octane	125.7	3.819	3.628
C9	nonane	150.8	1.331	1.199
C10	decane	174.1	0.473	0.4084
C11	undecane	195.9	0.1615	0.1426

Πίνακας Α. 2: Θερμοκρασία Βρασμού και Τάση Ατμών στους 37.8°C για Peng Robinson και SRK για τις καθαρές ισοπαραφινικές ενώσεις με C4 έως C11

CARBON NUMBER	COMPONENTS	Tboiling [°C]	TVP (37.8°C) [kPa]	
			PR	SRK
ISOPARAFINS				
C4	ibutane (Methylpropane)	-11.73	497.8	504.9
C5	neopentane(2,2Mpropane)	9.498	251.9	253.5
	ipentane (Methylbutane)	27.88	140.7	134.3
C6	2,2Mbutane	49.73	68.27	67.69
	2,3Mbutane	57.98	51.27	50.62
	2Mpentane	60.26	46.72	46.13
	3Mpentane	63.27	41.86	41.23
C7	2,2Mpentane	79.19	23.15	22.62
	2,4Mpentane	80.49	22.61	22.08
	2,2,3Mbutane	80.88	22.59	22.02
	3,3Mpentane	86.06	17.74	17.22
	2,3Mpentane	89.78	15.82	15.33
	2Mhexane	90.05	15.21	14.74
	3Mhexane	91.85	14.65	14.18
C8	3Epentane	93.47	13.49	13.48
	2,2,4Mpentane	99.24	11.62	11.22
	2,2,3,3Mbutane	106.5	9.93	9.51
	2,2Mhexane	106.8	8.47	8.13
	2,2,3Mpentane	109.8	8.13	7.78
	2,4Mhexane	109.4	7.88	7.54
	3,3Mhexane	112	7.09	6.77
	2,3,3Mpentane	114.8	6.81	6.48
	2,3,4Mpentane	113.5	6.73	6.42

	3M-3Epentane	118.3	6.23	5.92
	3,4Mhexane	117.7	6.02	5.73
	2M-3Epentane	115.7	5.91	5.61
	2Mheptane	117.7	5.30	5.02
	3Mheptane	118.9	5.26	4.98
C9	2,2,4,4Mpentane	122.3	5.63	5.36
	2,2,4Mhexane	126.6	4.87	4.62
	2,2,3Mhexane	133.6	3.32	3.118
	2,2Mheptane	132.7	2.94	2.76
	4Eheptane	141.2	2.02	1.87
	2Moctane	143.3	1.96	1.81
	3,3Epentane	146.2	1.94	1.79
	3Moctane	144.2	1.80	1.66
C10	2,2Moctane	156.9	1.15	1.06
	2,3,3Mheptane	160.2	0.97	0.89
	2Mnonane	167	0.69	0.62

Πίνακας Α. 3: Θερμοκρασία Βρασμού και Τάση Ατμών στους 37.8°C για Peng Robinson και SRK για τις καθαρές ναφθενικές ενώσεις με C4 έως C11

CARBON NUMBER	COMPONENTS	Tboiling [°C]	TVP (37.8°C) [kPa]	
			PR	SRK
NAPHTHENES				
C4	cyclobutane	12.51	237.1	237.1
C5	cyclopentane	49.25	70.03	68.87
C6	Mcyclopentane	71.81	30.61	29.84
	cyclohexane	80.73	23.19	22.41
C7	1,1Mcyclopentane	87.48	17.08	16.51
	Mcyclohexane	100.9	11.74	11.24
	Ecyclopentane	103.5	9.408	8.987
	cycloheptane	118.8	5.964	5.61
C8	1,1,2Mcyclopentane	113.7	7.536	7.177
	ipropylcyclopentane	126.4	4.98	4.692
	ecyclohexane	131.8	4.061	3.808
	Propylcyclopentane	131	2.65	2.466
	cyclooctane	151.2	2.024	1.857
C9	Mcyclooctane	162	1.419	1.294
	cyclononane	178.4	0.28	0.24
C10	1M-4Pcyclohexane	170.7	0.9982	0.9087
	Cyclodecane	202.2	0.078	0.067

Πίνακας Α. 4: Θερμοκρασία Βρασμού και Τάση Ατμών στους 37.8°C για Peng Robinson και SRK για τις καθαρές αρωματικές ενώσεις με C4 έως C11

CARBON NUMBER	COMPONENTS	Tboiling [°C]	TVP (37.8°C) [kPa]	
			PR	SRK
AROMATICS				
C6	Benzene	80.09	22.9	22.03
C7	Toluene	110.6	7.529	7.119
C8	Ethylbenzene	136.2	2.755	2.555
	mxylene	139.1	2.303	2.128
	pxylene	138.4	2.333	2.156
	oxylene	144.4	2.015	1.853
	styrene	145.2	1.861	1.706
C9	cumene(isopropylbenzene)	152.4	1.332	1.216
	PropylBenzene	159.2	1.045	0.948
	1,3,5mbenzene	164.7	0.715	0.64
	1,2,4mbenzene	169.4	0.627	0.559
C10	pcymene	177.1	0.5276	0.4711
	1,2Ebzenzene	183.5	0.4386	0.3898
	1,2,3,4Mbenzene	205.1	0.1605	0.1385

Πίνακας Α. 5: Θερμοκρασία Βρασμού και Τάση Ατμών στους 37.8°C για Peng Robinson και SRK για τις καθαρές ολεφινικές ενώσεις με C4 έως C11

CARBON NUMBER	COMPONENTS	Tboiling [°C]	TVP (37.8°C) [kPa]	
			PR	SRK
OLEFINS				
C4	1butene	-6.252	432.3	436.1
C5	3M-1butene	20.05	190.1	190.7
	1pentene	29.95	131.9	131.8
	trans2pentene	36.34	106.8	106.4
	cis2pentene	36.93	104.5	104
	2M-2butene	38.55	98.18	97.87
C6	4M-1pentene	53.86	59.34	58.69
	1Hexene	63.45	43.42	42.79
	2Ethyl-1butene	64.65	39.33	38.65
	trans2hexene	67.88	37.64	36.94
	cis2hexene	68.88	34.9	34.21
C7	2,3,3M-1butene	77.88	28.61	27.9
	3M-1hexene	83.9	20.08	19.54
	2M-1hexene	91.84	15.07	14.6
	1Heptene	93.65	12.29	11.84
C8	2,4,4M-2pentene	104.9	10.83	10.41
	2Ethyl-1hexene	120	4.784	4.5
	1octene	121.2	4.596	4.338
	cis2octene	125.6	4.154	3.914
	trans2octene	125	4.066	3.828
C9	2,3M-2heptene	145.1	1.962	1.819
	1nonene	146.9	1.598	1.468
C10	1decene	170.6	0.5187	0.4687

Πίνακας Α. 6: Συντελεστές A,B,C,D,E της εξίσωσης DIPPR για τα συστατικά των καυσίμων των ΕΛΠΕ

	A	B	C	D	E
METHANE	39.205	-1324.4	-3.4366	3.10E-05	2.0000
ETHANE	52.55	-2611.4	-5.2514	1.55E-05	2.0000
PROPANE	59.078	-3492.6	-6.0669	1.09E-05	2.0000
ISOBUTANE	76.858	-4497.4	-8.8060	1.32E-05	2.0000
N-BUTANE	66.343	-4363.2	-7.0460	9.45E-06	2.0000
ISOPENTANE	72.350	-5010.9	-7.8830	8.98E-06	2.0000
N-PENTANE	78.741	-5420.3	-8.8253	9.62E-06	2.0000
1.1 DIMETHYLCYCLOPENTANE	138.89	-7863.6	-19.294	2.23E-02	1.0000
2.2 DIMETHYLPROPANE	66.294	-4445.7	-7.0448	9.09E-06	2.0000
2.2 DIMETHYLBUTANE	81.174	-5647.6	-9.2016	9.61E-06	2.0000
2.2 DIMETHYLPENTANE	87.305	-6469.8	-9.973	8.62E-06	2.0000
2.3 DIMETHYLBUTANE	82.333	-5877.1	-9.3142	9.01E-06	2.0000
2.3 DIMETHYLPENTANE	78.335	-6348.7	-8.5105	6.43E-06	2.0000
2.4 DIMETHYLPENTANE	87.656	-6553.2	-9.9938	8.39E-06	2.0000
CIS1,3DMCC5	86.463	-6282.8	-10.444	1.07E-02	1.0000
trans1,3DMCC5	127.37	-7626.3	-17.277	1.91E-02	1.0000
trans1,2DMCC5	89.653	-6800.9	-10.275	8.46E-06	2.0000
2 METHYLPENTANE	53.579	-5041.2	-4.6404	1.94E-17	6.0000
2 METHYLHEXANE	129.48	-7779.3	-17.547	1.90E-02	1.0000
3 METHYLPENTANE	86.139	-6164.8	-9.8546	9.27E-06	2.0000
3 METHYLHEXANE	86.067	-6748.8	-9.6667	7.39E-06	2.0000
BENZENE	78.050	-6275.5	-8.4443	6.26E-06	2.0000
CYCLOPENTANE	72.024	-5413.9	-7.6965	7.20E-06	2.0000
CYCLOHEXANE	116.69	-7109.1	-15.521	1.70E-02	1.0000
ETHYLCYCLOPENTANE	88.622	-7011.0	-10.038	7.45E-06	2.0000
METHYLCYCLOPENTANE	79.673	-6086.6	-8.7933	7.40E-06	2.0000
METHYLCYCLOHEXANE	92.611	-7077.8	-10.684	8.12E-06	2.0000
N-HEXANE	104.64	-6995.5	-12.702	1.24E-05	2.0000
N-HEPTANE	87.829	-6996.4	-9.8802	7.21E-06	2.0000
TOLUENE	83.359	-6995.0	-9.1635	6.23E-06	2.0000
nC8	100.47	-8100.4	-11.663	7.66E-06	2.0000
nC9	109.35	-9030.4	-12.882	7.85E-06	2.0000
nC10	112.73	-9749.6	-13.245	7.13E-06	2.0000

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β – PROPERTIES UNISIM

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ RVP

Στο πρόγραμμα προσομοίωσης UniSim, οι διαθέσιμες μέθοδοι και συσχετίσεις σύμφωνα με τις οποίες υπολογίζεται η τάση ατμών σε δεδομένη θερμοκρασία και λόγο ατμού προς υγρό παρουσιάζονται στον Πίνακα Β.1 και στην Εικόνα Β.1. Το UniSim δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της τάσης ατμών κατά Reid με όλες τις μεθόδους που προαναφέρθηκαν με εξαίρεση την ASTM D6377 και την ASTM D6897-16. Οι ιδιότητες Reid VP at 37.8°C και True VP@ (30°C) είναι ιδιότητες που παρέχονται από το πρόγραμμα (by default).

ASTM D323-73/79

Η πίεση ρυθμίζεται με βάση την θερμοκρασία στην οποία αναφέρεται η τάση ατμών κατά Reid και ο λόγος ατμού προς υγρού είναι 4:1. Ο κορεσμός του δείγματος γίνεται με ξηρό αέρα. Η συσχέτιση αυτή είναι ουσιαστικά η ίδια με εκείνη της τάσης ατμών κατά Reid στους 37.8°C όπως υπολογίζεται από το πρόγραμμα προσομοίωσης UniSim με βασική προϋπόθεση ότι το μίγμα να μην περιέχει νερό και να έχει καθοριστεί η ίδια μέθοδος flash και στις δυο μεθόδους στις ρυθμίσεις του Fluid Package στις αρχικές ρυθμίσεις της προσομοίωσης. Η συσχέτιση αυτή είναι γνωστή και ως P323. (Honeywell, 2017)

Reid VP at 37.8°C

Για τον υπολογισμό αυτής της ιδιότητας από το UniSim χρησιμοποιείται η μέθοδος ASTM D323-08. Ορίζεται ως η πίεση στους 37.8°C (100°F) στην οποία το 80% κατ'όγκο του ρεύματος είναι ατμός οπότε επιτυγχάνεται ο λόγος ατμού προς υγρού 4:1 και προσδιορίζεται από επαναλαμβανόμενη εκτόνωση του δείγματος. Ο υπολογισμός γίνεται επί ξηρού δείγματος, η περιεκτικότητα σε νερό του ρεύματος δεν λαμβάνεται υπόψιν και χρησιμοποιείται το HYSIM flash από τις ρυθμίσεις του Stab Test στο Fluid Package. Στην περίπτωση που ένα μίγμα υδρογονανθράκων δεν περιέχει νερό και έχει επιλεγθεί το HYSIM flash, η τιμή που υπολογίζεται το UniSim ως RVP at 37.8°C ισούται με την τιμή RVP κατά ASTM D323-73/79. (Honeywell, 2017)

Πίνακας Β. 1: Σύνοψη των Μεθόδων και των Συσχετίσεων που είναι διαθέσιμοι στο περιβάλλον UniSim

RVP METHODS		DRY
ASTM D323	Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)	
ASTM D4953-91	Test Method for Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-Oxygenate Blends	✓
ASTM D5191-91	Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products and Liquid Fuels (Mini Method)	
ASTM D6377	Test Method for Determination of Vapor Pressure of Crude Oil: VPCRx(Expansion Method)	
ASTM D323-73/79	Correlation used in UniSim Design known as P323	
Reid VP at 37.8oC	Correlation used in UniSim Design	✓

Αν τα συστατικά όπως το άζωτο, το νερό και το οξυγόνο δεν περιέχονται στο μίγμα τότε το πρόγραμμα UniSim θα εμφανίσει το μήνυμα “empty” όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4.1. Με

την παρουσία και των 3 συστατικών υπολογίζονται οι RVPs και για τις 3 μεθόδους. Με την παρουσία μόνο των συστατικών N₂ και O₂ υπολογίζεται η RVP για ASTM D4953-91 και για ASTM D5191-91 αλλά όχι για ASTM D323-82 καθώς η πειραματική διαδικασία της μεθόδου περιλαμβάνει και την παρουσία νερού.

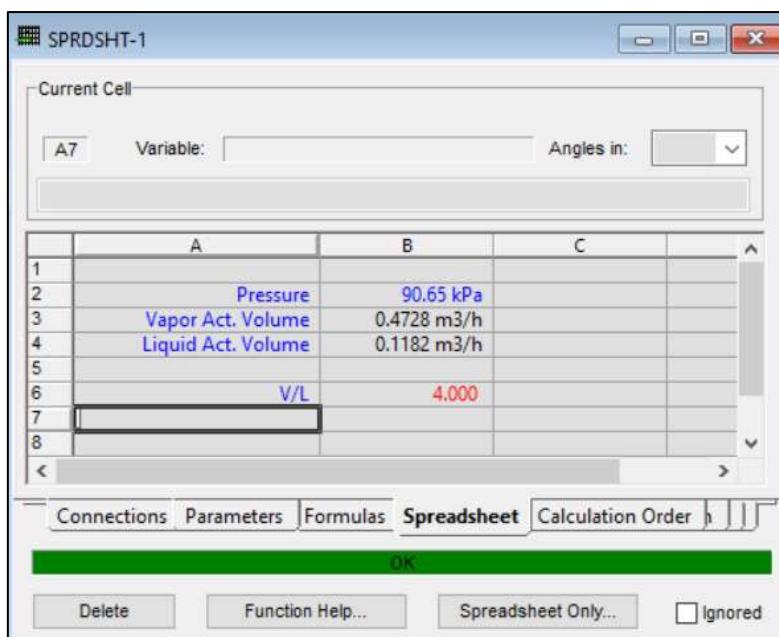
Στην Εικόνα Β.1 παρουσιάζονται όλοι οι διαθέσιμοι υπολογισμοί τάσης ατμών από το πρόγραμμα UniSim χωρίς την παρουσία N₂, O₂ και H₂O στη σύσταση του συγκεκριμένου καυσίμου.

Worksheet	Stream Name	Value
Conditions	ASTM D323-82[RVP](@37.78C) [kPa]	< empty >
Properties	ASTM D323-73/79[RVP](@37.78C) [kPa]	68.65
Composition	ASTM D4953-91[RVP](@37.78C) [kPa]	< empty >
K Value	ASTM D5191-91[RVP](@37.78C) [kPa]	< empty >
User Variables	API 5B1.1[RVP](@37.78C) [kPa]	108.4
Notes	API 5B1.2[RVP](@37.78C) [kPa]	77.83
Cost Parameters	Reid VP at 37.8 C [kPa]	68.04
	True VP(@30C) [kPa]	93.42

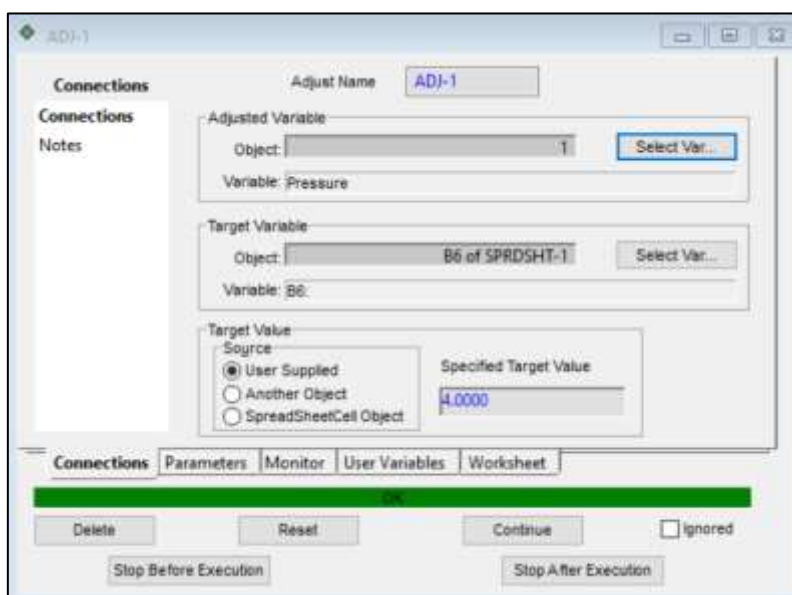
Εικόνα Β. 1: Διαθέσιμες Μέθοδοι και συσχετίσεις στο UniSim

Adjust/SpreadSheet

Για τον υπολογισμό της τάσης ατμών με χρήση του θερμοδυναμικού μοντέλου προηγμένων κανόνων ανάμιξης UMR-PRU χρησιμοποιήθηκαν τα εργαλεία Adjust και SpreadSheet. Πιο συγκεκριμένα, εισάγονται οι συστάσεις στο αρχείο προσομοίωσης και στη συνέχεια ορίζεται μια συγκεκριμένη τιμή για μια μεταβλητή μέσω του Adjust όπου στη συγκεκριμένη εργασία είναι ο λόγος ατμού προς υγρού. Τα εργαλεία αυτά συμβάλλουν στον υπολογισμό της τιμής καθορισμένου μεγέθους, στη συγκεκριμένη περίπτωση της πίεσης, πραγματοποιώντας διαδοχικές επαναλήψεις με στόχο την επίτευξη μιας τιμής προκαθορισμένης (Specified Target Value), του λόγου ατμού προς υγρού V/L. Η τιμή της πίεσης για T=37.8°C και σε V/L=4:1 καταγράφεται ως RVP. Πιο αναλυτικά παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθείται στις Εικόνες 4.2 και 4.3.



Εικόνα Β. 2: Στοιχεία υπολογισμού που προστίθενται στο Spreadsheet στο UniSim για τον υπολογισμό της RVP

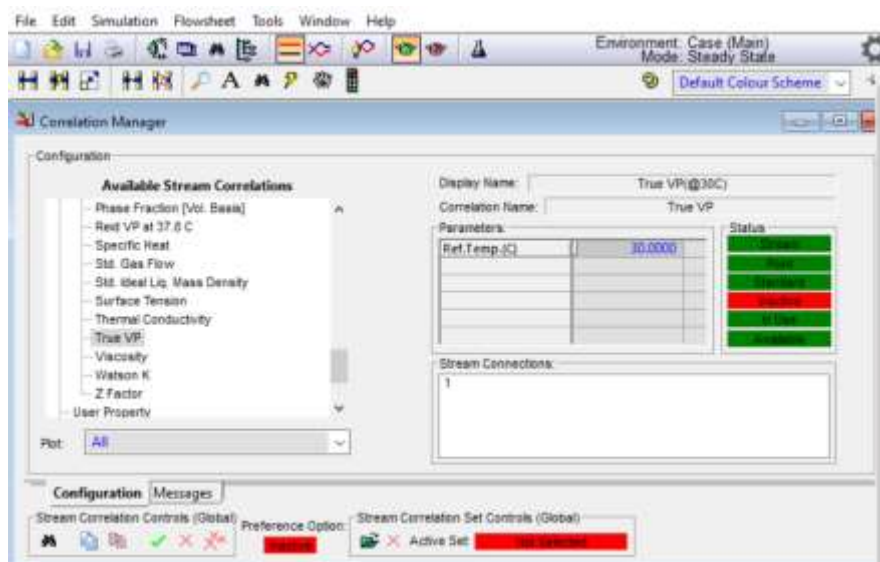


Εικόνα Β. 3: Ρυθμίσεις στο εργαλείο Adjust στο UniSim για τον προσδιορισμό του απαιτούμενου λόγου V/L=4 για τον υπολογισμό της RVP

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ TVP

Στο πρόγραμμα προσομοίωσης UniSim, η διαθέσιμη ιδιότητα σύμφωνα με την οποία υπολογίζεται η τάση ατμών σε δεδομένη θερμοκρασία και λόγο ατμού προς υγρό ίσο με μηδέν είναι η True VP@(30°C). Για υπολογισμούς TVP, η θερμοκρασία αναφοράς μπορεί να τροποποιηθεί όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα Β.4 αλλά στη συγκεκριμένη εργασία είναι 30°C. Η μέθοδος εκτόνωσης που χρησιμοποιείται είναι το HYSIM Flash το οποίο επιλέγεται πριν την είσοδο στο περιβάλλον προσομοίωσης του προγράμματος. Ο λόγος ατμού προς υγρού ισούται με μηδέν και η πίεση σε αυτό το σημείο είναι η πίεση στο σημείο φυσαλίδας. Δίνει ακριβή αποτελέσματα για πίεση μεγαλύτερη του 1.5kPa. (Honeywell, 2017)

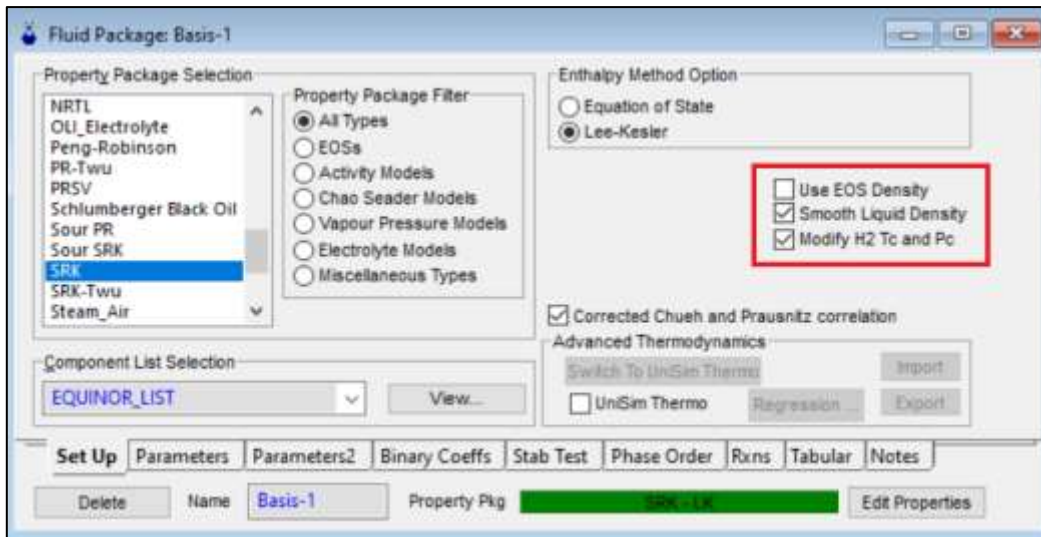
Επιπλέον, δίνεται η δυνατότητα υπολογισμού TVP με χρήση των εργαλείων Spreadsheet και Adjust ώστε να καθορίζεται με ακρίβεια ο απαιτούμενος λόγος ατμού προς υγρό όπως παρουσιάζεται στις Εικόνες Β.2-Β.3. Ο δεύτερος τρόπος υπολογισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για υπολογισμό τάσης ατμών σε διαφόρους λόγους V/L ενώ η ιδιότητα True VP at 30°C αφορά μόνο την πίεση στο σημείο φυσαλίδας του μίγματος και αποτελεί μια συσχέτιση που παρέχεται από το UniSim και επομένως η τιμή της TVP δεν προκύπτει με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιείται.



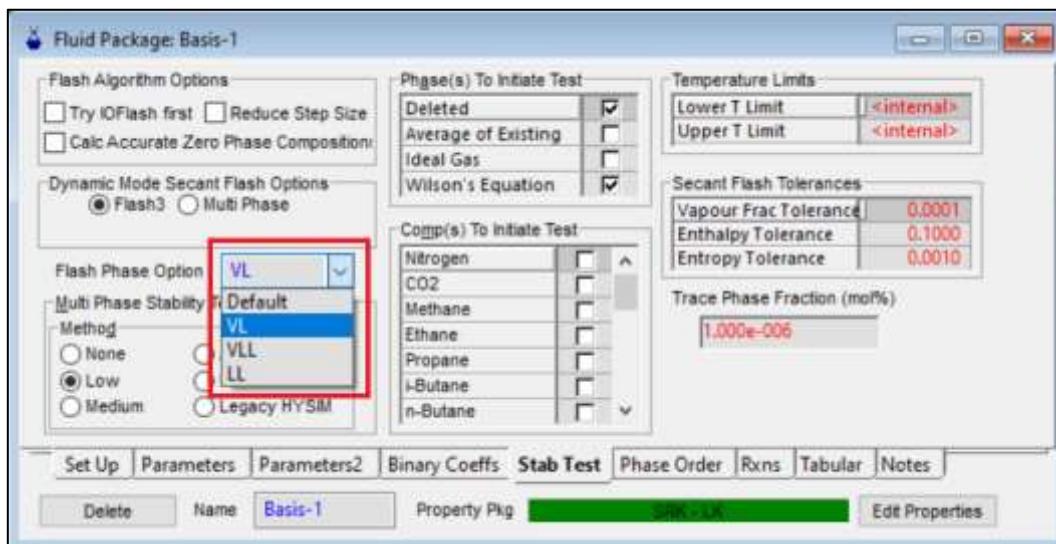
Εικόνα Β. 4: Αλλαγή Θερμοκρασίας Υπολογισμού TVP μέσω του Correlation Manager σε περιβάλλον UniSim

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ – ΦΑΣΕΩΝ FLASH

Κατά την εισαγωγή των συστάσεων στο περιβάλλον προσομοίωσης αρχικά επιλέγεται το κατάλληλο θερμοδυναμικό μοντέλο και ταυτόχρονα ο τρόπος υπολογισμού της πυκνότητας και τις φάσεις κατά την εκτόνωση. Πιο συγκεκριμένα, το πρόγραμμα παρέχει τη δυνατότητα υπολογισμού της πυκνότητας μέσω καταστατικών εξισώσεων και συσχετίσεων (Εικόνα Β.5). Στα αρχεία της Equinor, οι προσομοιώσεις τρέχουν με τον υπολογισμό από τις συσχετίσεις. Κατόπιν, μελετάται η επίδραση αυτής της αλλαγής στην τάση ατμών RVP και TVP και τα αποτελέσματα αυτής της ανάλυσης παρουσιάζονται παρακάτω. Επιπλέον, στα πλαίσια αυτής της ανάλυσης εξετάστηκε και η επίδραση στην τάση ατμών που προκαλείται από την μεταβολή των φάσεων κατά την εκτόνωση. Στην εισαγωγή Fluid Package, δίνεται η δυνατότητα επιλογής αριθμού φάσεων στο flash (Default, VL, VLL, LL). Κατά την επιλογή VL, εμφανίζονται 2 φάσεις (Vapor, Liquid), ατμώδης και υγρή ενώ κατά την επιλογή VLL εμφανίζονται 3 φάσεις, μία ατμώδης και 2 υγρές (Vapor, Liquid, Aqueous) όπως φαίνεται στην Εικόνα Β.6.



Εικόνα Β. 5: Παράθυρο Επιλογής Υπολογισμού πυκνότητας κατά την εισαγωγή του θερμοδυναμικού μοντέλου στο UniSim



Εικόνα Β. 6: Παράθυρο Επιλογής Αριθμού Φάσεων στην εκτόνωση στο UniSim

Αξίζει να σημειωθεί ότι κατά τον υπολογισμό της πυκνότητας μέσω καταστατικών εξισώσεων (EoS Density) με χρήση του μοντέλου SRK-LK, SRK και PR παρατηρείται ότι η RVP και TVP παραμένουν σταθερές και στα τρία μοντέλα. Επομένως, η ρύθμιση αυτή δεν μεταβάλλει τους υπολογισμούς και επιλέγεται ο υπολογισμός της πυκνότητας μέσω συσχετίσεων ώστε να συνάδει με αυτόν της Equinor.

Στο Παράρτημα αυτό, παρουσιάζεται η ανάλυση ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκε κυρίως για τον τρόπο υπολογισμού της πυκνότητας στο UniSim και στον αριθμό φάσεων που δημιουργούνται κατά την εκτόνωση (Flash).

Στον Πίνακα Β.2, καταγράφονται τα αποτελέσματα για RVP για υπολογισμό πυκνότητας μέσω καταστατικών εξισώσεων και μέσω συσχέτισης που παρέχει το πρόγραμμα. Μικρή διαφοροποίηση παρουσιάζεται μεταξύ των τιμών RVP και στις δυο περιπτώσεις ενώ για TVP δεν επηρεάζονται οι υπολογισμοί όπως φαίνεται στον Πίνακα Β.3.

Πίνακας Β. 2: Αποτελέσματα Υπολογισμού RVP με υπολογισμό πυκνότητας μέσω καταστατικών εξισώσεων (EoS) και μέσω συσχέτισης (Smooth) για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK-LK (με προσαρμοσμένες παραμέτρους kij από Equinor), SRK, PR (με default παραμέτρους kij)

RVP	SRK-LK		SRK		Peng Robinson	
	EoS	Smooth	EoS	Smooth	EoS	Smooth
OIL 1	64.52	64.02	41.13	41.13	37.66	37.66
OIL 2	74.40	73.85	49.41	49.41	46.91	45.78
OIL 3	71.68	71.14	48.13	47.83	44.38	44.38
OIL 4	80.09	79.43	54.50	54.12	50.26	50.26
OIL 5	81.11	80.45	55.09	54.70	50.78	50.78
OIL 6	75.47	74.90	50.58	50.27	47.79	46.59
OIL 7	76.28	75.70	51.22	50.90	47.18	47.18

Πίνακας Β. 3: Αποτελέσματα Υπολογισμού TVP με υπολογισμό πυκνότητας μέσω καταστατικών εξισώσεων (EoS) και μέσω συσχέτισης (Smooth) για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK-LK (με προσαρμοσμένες παραμέτρους kij από Equinor), SRK, PR (με default παραμέτρους kij)

TVP	SRK-LK		SRK		Peng Robinson	
	EoS	Smooth	EoS	Smooth	EoS	Smooth
OIL 1	80.73	80.73	81.59	81.59	79.30	79.30
OIL 2	92.60	92.60	93.86	93.86	87.38	87.38
OIL 3	92.74	92.74	94.42	94.42	87.84	87.84
OIL 4	112.94	112.94	115.73	115.73	108.22	108.22
OIL 5	112.48	112.48	115.03	115.03	107.58	107.58
OIL 6	95.94	95.94	97.40	97.40	90.75	90.75
OIL 7	98.16	98.16	99.76	99.76	93.01	93.01

Σε αυτό το σημείο, εξετάζεται η επίδραση του αριθμού των φάσεων στην εκτόνωση στην τάση ατμών RVP/TVP. Από το προγραμματιστικό περιβάλλον, δίνεται η δυνατότητα επιλογής είτε VL (Vapor Liquid) είτε VLL (Vapor Liquid Liquid) είτε LL (Liquid Liquid). Στις προσομοιώσεις των καυσίμων της Equinor επιλέγεται Default στον αριθμό των φάσεων. Στους Πίνακες Β.4 και Β.5 εμφανίζονται οι τιμές των RVP/TVP για όλα τα καύσιμα της Equinor με 2 και με 3 φάσεις κατά την εκτόνωση με χρήση SRK-LK, UMR-PRU, SRK και PR (με χρήση παραμέτρων αλληλεπίδρασης default της βάσης δεδομένων του UniSim).

Πίνακας Β. 4: Αποτελέσματα Υπολογισμού RVP με 2 και 3 φάσεις κατά την εκτόνωση θερμοδυναμικά μοντέλα SRK-LK (με προσαρμοσμένες παραμέτρους kij από Equinor), SRK, PR (με default παραμέτρους kij) και UMR-PRU

RVP	SRK-LK		SRK		UMR-PRU		Peng Robinson	
	3	2	3	2	3	2	3	2
PHASE FLASH								
OIL 1	64.02	64.02	41.13	41.13	61.82	61.82	37.66	37.66
OIL 2	73.85	77.93	49.41	49.41	69.97	69.97	45.78	50.33
OIL 3	71.14	74.88	47.83	51.68	67.15	67.15	44.38	44.38
OIL 4	79.43	83.23	54.12	58.03	74.99	74.98	50.26	50.26
OIL 5	80.45	83.23	54.70	58.47	75.92	75.92	50.78	50.78
OIL 6	74.90	84.10	50.27	54.10	70.78	70.78	46.59	50.77
OIL 7	75.70	79.53	50.90	54.84	71.58	71.58	47.18	47.18

Πίνακας Β. 5: Αποτελέσματα Υπολογισμού TVP με 2 και 3 φάσεις κατά την εκτόνωση θερμοδυναμικά μοντέλα SRK-LK (με προσαρμοσμένες παραμέτρους kij από Equinor), SRK, PR (με default παραμέτρους kij) και UMR-PRU

TVP	SRK-LK		SRK		UMR-PRU		Peng Robinson	
PHASE FLASH	3	2	3	2	3	2	3	2
OIL 1	80.72	80.73	46.96	46.96	79.76	79.76	41.97	41.39
OIL 2	92.60	125.79	55.72	55.72	91.69	93.30	50.17	92.48
OIL 3	92.74	124.83	56.42	90.63	92.06	93.64	50.77	50.77
OIL 4	112.90	145.03	70.09	104.34	113.00	114.31	62.93	62.93
OIL 5	112.48	145.03	69.49	103.16	112.30	113.35	62.41	62.41
OIL 6	95.94	144.02	58.04	92.08	95.08	96.26	52.22	92.95
OIL 7	98.15	130.42	59.57	93.98	97.53	98.88	53.59	53.59

Είναι εμφανές ότι η μεταβολή του αριθμού των φάσεων έχει επίδραση και στην TVP και στην RVP. Παρατηρείται ότι στα καύσιμα που έχουν μηδενική περιεκτικότητα σε νερό δεν μεταβάλλεται ούτε η τάση ατμών κατά Reid ούτε η TVP όπως στο OIL 1 και στα 4 μοντέλα. Αξίζει να σημειωθεί πως στα υπόλοιπα καύσιμα υπάρχει αύξηση της τάσης ατμών όταν στην εκτόνωση δημιουργούνται 2 φάσεις σε σχέση με τη δημιουργία 3 φάσεων στα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK-LK και UMR-PRU.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ – ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Πίνακας Γ. 1: Ποσοστιαία Περιεκτικότητα κατ'όγκο ανά χημική ένωση για τα FUEL 1-2

COMPONENTS	FUEL 1	FUEL2
nButane	-	6.58
nHexane	20	-
nHeptane	5	12.6
2,2,4MPentane	55	53.99
Mcyclopentane	-	8.47
Toluene	15	14.73
p-Xylene	5	-
1-Pentene	-	3.63

Πίνακας Γ. 2: Ποσοστιαία Περιεκτικότητα ανά τύπο Υδρογονάνθρακα και Αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της ένωσης για το FUEL 3 (da Silva et.al.)

FUEL 3				
	n-Parafins	i-Parafins	Naphthenes	Aromatics
C4	4.4	-	-	-
C5	6.5	9.4	1.1	-
C6	1.1	4.6	0.9	-
C7	-	2.1	-	8.3
C8	-	31.4	1.8	10.2
C9	-	-	-	14.1
C10	-	-	-	-
C11	-	0.2	-	-
Total	12	47.7	3.8	32.6

Πίνακας Γ. 3: Ποσοστιαία Περιεκτικότητα ανά τύπο Υδρογονάνθρακα και Αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της ένωσης για το FUEL 4 (da Silva et.al.)

FUEL 4				
	n-Parafins	i-Parafins	Naphthenes	Aromatics
C4	2.2	-	-	-
C5	0.9	2.7	0.4	-
C6	5.1	5.7	5.1	1
C7	4.5	5.7	7.1	7.3
C8	1.2	42.8	4.6	0.5
C9	-	0.7	-	-
C10	-	-	-	-
C11	-	-	-	-
Total	13.9	57.4	17.2	8.8

Πίνακας Γ. 4: Ποσοστιαία Περιεκτικότητα ανά τύπο Υδρογονάνθρακα και Αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της ένωσης για το FUEL 5 (Dabbagh et.al.)

FUEL 5					
	n-Parafins	i-Parafins	Aromatics	Naphthenes	Olefins
C4	-	-	-	-	-
C5	11.3	10.4	-	2.65	-
C6	8	12.1	1.8	1.45	1.77
C7	3.7	7.47	7.1	2.1	1
C8	3.3	8	8.5	1.1	0.5
C9	-	0.73	4.4	-	-
C10	-	-	2.1	-	0.04
C11	-	-	0.1	-	-
Total	26.3	38.7	24	7.3	3.31

Πίνακας Γ. 5: Ποσοστιαία Περιεκτικότητα ανά τύπο Υδρογονάνθρακα και Αριθμό ατόμων άνθρακα στο μόριο της ένωσης για το FUEL 6 (da Silva et.al.)

FUEL 6					
	n-Parafins	i-Parafins	Aromatics	Naphthenes	Olefins
C4	-	1.97	-	-	0.02
C5	-	15.26	-	0.59	-
C6	-	16.37	2.81	3.26	0.05
C7	0.37	10.66	12.52	2.6	0.05
C8	0.19	5.61	13.76	0.69	0.02
C9	-	2.58	5.27	1.16	0.13
C10	-	0.01	2.95	0.64	0.04
C11	-	-	-	-	0.01
Total	0.56	52.46	37.3	8.94	0.32

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Δ – ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΥΣΙΜΩΝ

Πίνακας Δ. 1: Βέλτιστος συνδυασμός χημικών ενώσεων ανά τύπο Υδρογονάνθρακα και ανά αριθμό Ατόμων άνθρακα στο μόριο της ένωσης βάσει των οποίων έγινε ο χαρακτηρισμός στα Fuels 3,4,5,6 στο UniSim (Optimum Combination)

COMPONENTS					
	n-Parafins	i-Parafins	Aromatics	Naphthenes	Olefins
C4	nbutane	Mpropane	-	cyclobutane	1butene
C5	npentane	ipentane	-	cyclopentane	1pentene
C6	nhexane	2,2Mbutane	benzene	cyclohexane	1hexene
C7	nheptane	3,3Mpentane	toluene	Mcyclohexane	3M-1hexene
C8	noctane	2,2,4Mpentane	pxylene	ecyclohexane	1octene
C9	nnonane	2,2Mheptane	propylbenzene	cyclononane	1nonene
C10	ndecane	2,3,3Mheptane	1,2Ebenzene	1M-4Pcyclohexane	1decene
C11	nundecane	-	Mnaphthalene	2,2-4Pcyclohexane	1undecene

Πίνακας Δ. 2: Συνδυασμός χημικών ενώσεων που αποδίδει τη μέγιστη τάση ατμών (RVP) για τα Fuels 3,4 (COMBO1)

COMBO 1				
	n-Parafins	i-Parafins	Naphthenes	Aromatics
C4	nbutane	-	-	-
C5	npentane	2,2Mpropane	cyclopentane	-
C6	nhexane	2,2Mbutane	Mcyclopentane	benzene
C7	nheptane	2,2Mpentane	1,1Mcyclopentane	toluene
C8	noctane	2,2,4Mpentane	1,1,2Mcyclopentane	EthylBenzene
C9	-	2,2,4,4Mpentane	-	cumene
C10	-	-	-	-
C11	nundecane	-	-	-

Πίνακας Δ. 3: Συνδυασμός χημικών ενώσεων που αποδίδει την ελάχιστη τάση ατμών (RVP) για τα Fuels 3,4 (COMBO2)

COMBO 2				
	n-Parafins	i-Parafins	Naphthenes	Aromatics
C4	nbutane	-	-	-
C5	npentane	Mbutane	cyclopentane	-
C6	nhexane	3Mpentane	cyclohexane	benzene
C7	nheptane	3Epentane	cycloheptane	toluene
C8	noctane	3Mheptane	cyclooctane	styrene
C9	-	3Moctane	-	1,2,4Mbenzene
C10	-	-	-	-
C11	-	-	-	-

Πίνακας Δ. 4: Συνοπτικός Πίνακας με τις τάσεις ατμών (RVP) που υπολογίζονται στις προσομοιώσεις για τους συνδυασμούς 1,2 και το βέλτιστο συνδυασμό με εφαρμογή των μοντέλων SRK,PR συγκρίσει με τα πειραματικά δεδομένα του FUEL 3

FUEL 3	RVP	Experimental	SRK	PR
COMBO1	max	47	58.45	57.64
COMBO2	min		43.05	43.07
OPTIMUM			46.81	46.6

Πίνακας Δ. 5: Συνοπτικός Πίνακας με τις τάσεις ατμών (RVP) που υπολογίζονται στις προσομοιώσεις για τους συνδυασμούς 1,2 και το βέλτιστο συνδυασμό με εφαρμογή των μοντέλων SRK,PR συγκρίσει με τα πειραματικά δεδομένα του FUEL 4

FUEL 4	RVP	Experimental	SRK	PR
COMBO1	max	28	35.42	35.43
COMBO2	min		25.46	25.65
OPTIMUM			30.21	30.55

Πίνακας Δ. 6: Συνδυασμός χημικών ενώσεων που αποδίδει τη μέγιστη τάση ατμών (RVP) για τα Fuels 5,6 (COMBO1)

COMBO1					
	n-Parafins	i-Parafins	Aromatics	Naphthenes	Olefins
C4	-	2Mpropane	-	-	-
C5	npentane	2,2Mpropane	-	cyclopentane	-
C6	nhexane	2,2Mbutane	benzene	Mcyclopentane	4M-1pentene
C7	nheptane	2,2Mpentane	toluene	1,1Mcyclopentane	2,3,3M-1butene
C8	noctane	2,2,4Mpentane	EthylBenzene	1,1,2Mcyclopentane	2,4,4m-2pentene
C9	-	2,2,4,4Mpentane	Cumene	Mcyclooctane	2,3M-2heptene
C10	-	2,2Moctane	1,2,3,4Mbenzene	1M-4Pcyclohexane	1decene
C11	-	-	Mnaphthalene	-	1undecene

Πίνακας Δ. 7: Συνδυασμός χημικών ενώσεων που αποδίδει την ελάχιστη τάση ατμών (RVP) για τα Fuels 5,6 (COMBO2)

COMBO2					
	n-Parafins	i-Parafins	Aromatics	Naphthenes	Olefins
C4	-	Mpropane	-	-	cis2butene
C5	npentane	Mbutane	-	cyclopentane	-
C6	nhexane	3Mpentane	benzene	cyclohexane	cis2hexene
C7	nheptane	3Epentane	toluene	cycloheptane	1heptene
C8	noctane	3Mheptane	styrene	cyclooctane	trans2octene
C9	-	3Moctane	1,2,4Mbenzene	cyclononane	1nonene
C10	-	2Mnonane	pcymene	cyclodecane	1decene
C11	-	-	Mnaphthalene	-	1undecene

Πίνακας Δ. 8: Συνοπτικός Πίνακας με τις τάσεις ατμών (RVP) που υπολογίζονται στις προσομοιώσεις για τους συνδυασμούς 1,2 και το βέλτιστο συνδυασμό με εφαρμογή των μοντέλων SRK,PR συγκρίσει με τα πειραματικά δεδομένα του FUEL 5

FUEL 5	RVP	Experimental	SRK	PR
COMBO1	max	47.5	59.27	58.64
COMBO2	min		42.53	43.03
OPTIMUM			46.71	46.94

Πίνακας Δ. 9: Συνοπτικός Πίνακας με τις τάσεις ατμών (RVP) που υπολογίζονται στις προσομοιώσεις για τους συνδυασμούς 1,2 και το βέλτιστο συνδυασμό με εφαρμογή των μοντέλων SRK,PR συγκρίσει με τα πειραματικά δεδομένα του FUEL 6

FUEL 6	RVP	Experimental	SRK	PR
COMBO1	max	56	67.98	66.69
COMBO2	min		44.35	44.77
OPTIMUM			49.9	50.03

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ε – ΣΥΣΤΑΣΗ ΚΑΥΣΙΜΩΝ EQUINOR

Πίνακας Ε. 1: Σύνοψη συστάσεων κατά mol των μελετούμενων καυσίμων της Equinor

COMPONENTS	OIL 1	OIL 2	OIL 3	OIL 4	OIL 5	OIL 6	OIL 7
Nitrogen	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
CO2	0.00001	0.00001	0.00001	0.00002	0.00002	0.00001	0.00002
Methane	0.00025	0.00036	0.00048	0.00079	0.00073	0.00042	0.00046
Ethane	0.00291	0.00357	0.00391	0.00565	0.00553	0.00391	0.00414
Propane	0.03153	0.03336	0.03105	0.03596	0.03694	0.03400	0.03440
iButane	0.01536	0.01545	0.01432	0.01467	0.01503	0.01531	0.01529
nButane	0.04169	0.04163	0.03945	0.03947	0.04018	0.04124	0.04116
iPentane	0.02195	0.02176	0.02150	0.02119	0.02129	0.02165	0.02164
nPentane	0.02822	0.02796	0.02778	0.02741	0.02749	0.02785	0.02784
C6*	0.04021	0.03982	0.04002	0.03966	0.03959	0.03978	0.03977
C7*	0.05932	0.05877	0.05916	0.05869	0.05856	0.05876	0.05872
C8*	0.06441	0.06382	0.06426	0.06376	0.06361	0.06381	0.06377
C9*	0.04665	0.04622	0.04654	0.04618	0.04607	0.04622	0.04619
C10-C12*	0.12132	0.12021	0.12104	0.12011	0.11983	0.12021	0.12012
C13-C15*	0.11578	0.11473	0.11552	0.11463	0.11436	0.11472	0.11464
C16-C18*	0.08732	0.08652	0.08712	0.08645	0.08625	0.08652	0.08646
C19-C22*	0.07971	0.07899	0.07953	0.07892	0.07873	0.07898	0.07893
C23-C27*	0.06302	0.06245	0.06288	0.06240	0.06225	0.06245	0.06240
C28-C34*	0.06200	0.06143	0.06185	0.06138	0.06123	0.06143	0.06138
C35-C43*	0.06813	0.06751	0.06798	0.06746	0.06730	0.06751	0.06746
C44-C55*	0.03584	0.03551	0.03575	0.03548	0.03539	0.03551	0.03548
C56+*	0.01436	0.01423	0.01433	0.01422	0.01418	0.01423	0.01422
H2O	0.00000	0.00567	0.00550	0.00551	0.00543	0.00548	0.00553
Eglycol	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Πίνακας Ε. 2: Σύσταση καυσίμων Equinor για τους υπολογισμούς με UMR-PRU με χρήση της μεθόδου χαρακτηρισμού Pedersen μέσω CAPE OPEN

		OIL 1	OIL 2	OIL 3	OIL 4	OIL 5	OIL 6	OIL 7
	H2O	0.000000	0.005669	0.005505	0.005510	0.005425	0.005475	0.005530
LIGHT ENDS	Nitrogen	0.000000	0.000000	0.000000	0.000001	0.000001	0.000000	0.000000
	CO2	0.000009	0.000012	0.000015	0.000024	0.000022	0.000014	0.000015
	Methane	0.000254	0.000363	0.000479	0.000792	0.000727	0.000423	0.000461
	Ethane	0.002914	0.003571	0.003908	0.005651	0.005531	0.003915	0.004136
INTERMEDIATE COMPONENTS	Propane	0.031531	0.033364	0.031050	0.035957	0.036939	0.034000	0.034401
	iButane	0.015356	0.015448	0.014317	0.014666	0.015032	0.015312	0.015290
	nButane	0.041694	0.041633	0.039454	0.039469	0.040184	0.041240	0.041164
	iPentane	0.021951	0.021762	0.021496	0.021192	0.021294	0.021648	0.021639
	nPentane	0.028218	0.027958	0.027781	0.027412	0.027486	0.027846	0.027838
C6*	nc6	0.016086	0.015928	0.016008	0.015862	0.015836	0.015913	0.015907
	2mc5	0.016086	0.015928	0.016008	0.015862	0.015836	0.015913	0.015907
	3mc5	0.008043	0.007964	0.008004	0.007931	0.007918	0.007957	0.007954
C7+ CHARACTERIZATION	nC7_PS01	0.167837	0.166308	0.167454	0.166161	0.165770	0.166297	0.166177
	nC10_PS02	0.122474	0.121357	0.122192	0.121248	0.120963	0.121349	0.121261
	nC13_PS03	0.098118	0.097223	0.097892	0.097135	0.096907	0.097216	0.097146
	nC16_PS04	0.081576	0.080832	0.081388	0.080760	0.080570	0.080827	0.080768
	nC18_PS05	0.069285	0.068653	0.069125	0.068591	0.068430	0.068648	0.068599
	nC21_PS06	0.059868	0.059322	0.059730	0.059269	0.059129	0.059318	0.059275
	nC25_PS07	0.051981	0.051507	0.051861	0.051460	0.051339	0.051503	0.051466
	nC28_PS08	0.045235	0.044823	0.045131	0.044782	0.044677	0.044820	0.044787
	nC33_PS09	0.039190	0.038833	0.039100	0.038798	0.038707	0.038830	0.038802
	nC38_PS10	0.033498	0.033192	0.033421	0.033162	0.033085	0.033190	0.033166
	nC46_PS11	0.027809	0.027555	0.027745	0.027530	0.027466	0.027553	0.027533
	nC61_PS12	0.020986	0.020794	0.020937	0.020776	0.020727	0.020793	0.020778

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ζ – CAMPBELL

Πίνακας Ζ. 1: Παράμετροι για τις συσχετίσεις Campbell που χρησιμοποιούνται σε δείγματα βενζίνης (Motor Gasoline) και μιγμάτων C5+(Natural Gasoline) αλλά και προσαρμοσμένες και σε άγνωστα δείγματα (ALL)

SI[kPa]	TVP Calculation			RVP Calculation		
	ALL	MOTOR GASOLINE	NATURAL GASOLINE	ALL	MOTOR GASOLINE	NATURAL GASOLINE
Parameters						
A1	9.5745	9.4947	9.6269	-9.7262	-9.4498	-10.0103
A2	-0.9445	-0.9658	-0.9324	-1.0347	-1.023	-1.0394
B1	2912.19	2917.76	2879.21	-2958.46	-2905.02	-3000.71
B2	8.8969	9.9001	2.9768	-2.5344	-6.9499	5.199
C	273.15	273.15	273.15	273.15	273.15	273.15
AAPD	1.23	1.06	0.98	1.26	1.06	1.06
MAPD	4	3.46	3.15	4.1	3.23	3.08
AAD	1.867	0.93	2.3	1.425	0.64	1.94
NP	127	76	51	127	76	51

Πίνακας Ζ. 2: Παράμετροι για υπολογισμό TVP από RVP για δείγματα αργού πετρελαίου για τις συσχετίσεις Campbell

Parameters	TVP Calculation
A1	16.62
A2	0.9675
B1	5339
B2	675.7
C	273.15

Πίνακας Ζ. 3: Παράμετροι για υπολογισμό RVP από TVP για δείγματα αργού πετρελαίου για τις συσχετίσεις Campbell

Parameters	RVP Calculation
A1	13.1085
A2	-2.0857
A3	0.0403
B1	45.61
B2	-385.14
B3	-0.5028
C	273.15
AAPD	0.73
MAPD	3.55
AAD	0.391
NP	196

Πίνακας Ζ. 4: Υπολογισμοί TVP για 3 διαφορετικές κατηγορίες βιβλιογραφικών παραμέτρων (ALL-MOTOR GASOLINE-NATURAL GASOLINE) και σύγκριση των υπολογισμών με τις τιμές TVP που προβλέπονται με χρήση θερμοδυναμικού μοντέλου SRK σε περιβάλλον UniSim για τα καύσιμα των ΕΛΠΕ

FUELS HELPE	TVP[30°C]						
	UniSim	Campbell Parameters					
	SRK	ALL	%ADP	MOTOR GASOLINE	%ADP	NATURAL GASOLINE	%ADP
F1	66.10	72.61	9.85	73.41	11.06	74.15	12.18
F2	65.84	73.54	11.70	74.37	12.96	75.07	14.02
F3	66.88	73.71	10.21	74.55	11.47	75.24	12.50
F4	67.09	75.86	13.07	76.78	14.44	77.36	15.31
F5	69.49	76.03	9.41	76.95	10.74	77.52	11.56
F6	67.82	76.03	12.09	76.95	13.46	77.52	14.30
F7	67.76	76.03	12.19	76.95	13.56	77.52	14.40
F8	66.88	76.14	13.85	77.07	15.24	77.64	16.09
F9	69.48	77.24	11.17	78.21	12.57	78.72	13.30
F10	69.49	78.06	12.33	79.06	13.77	79.52	14.44
F11	72.01	79.61	10.56	80.68	12.03	81.06	12.56
F12	68.68	79.61	15.92	80.68	17.46	81.06	18.02
F13	74.32	80.59	8.44	81.69	9.92	82.03	10.37
F14	74.81	80.76	7.96	81.87	9.44	82.19	9.87
F15	76.90	81.80	6.38	82.95	7.87	83.21	8.22
F16	96.28	93.62	2.77	95.26	1.07	94.82	1.52
F17	87.05	94.83	8.94	96.52	10.88	96.00	10.29
F18	99.68	100.74	1.07	102.70	3.03	101.79	2.12

Για τον υπολογισμό της TVP μέσω των συσχετίσεων του Campbell στα καύσιμα της Equinor χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι της στήλης ALL του Πίνακα Δ.1 καθώς οι άλλες δυο στήλες αναφέρονται συγκεκριμένα σε βενζίνες και νάφθες και τα αποτελέσματα δεν θα ήταν αντιπροσωπευτικά.

Πίνακας Ζ. 5: Τάσεις ατμών σε 30°C μέσω των συσχετίσεων του Campbell και μέσω των θερμοδυναμικών μοντέλων SRK-LK και UMR-PRU και σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένων βάσει των αντίστοιχων απόλυτων σφαλμάτων για τα καύσιμα της Equinor

[kPa]	Experimental	Campbell		Predicted in UniSim			
	ASTM D6377	VP	%ADP	SRK-LK	%ADP	UMR-PRU	%ADP
OIL 1	97.27	79.41	18.36	80.72	17.02	79.76	18.00
OIL 2	115.20	97.15	15.67	92.60	19.61	91.69	20.41
OIL 3	111.70	92.00	17.64	92.74	16.97	92.06	17.58
OIL 4	117.30	92.28	21.33	112.90	3.75	113.00	3.67

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Η – ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ RVP/TVR (EQUINOR)

ΕΠΙΔΡΑΣΗ LUMPING ΣΤΗ ΜΕΘΟΛΟΓΙΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ PEDERSEN

Πίνακας Η. 1: Συστάσεις OIL 2 κατά τις μεταβολές των Lumps που επιλέγονται στη μέθοδο χαρακτηρισμού Pedersen μέσω της πλατφόρμας CAPE-OPEN

OIL 2	14lumps		12lumps		10lumps	
	H2O	0.005669	H2O	0.005669	H2O	0.005669
LIGHT ENDS	N2	0.000000	N2	0.000000	N2	0.000000
	CO2	0.000012	CO2	0.000012	CO2	0.000012
	CH4	0.000363	CH4	0.000363	CH4	0.000363
	C2H6	0.003571	C2H6	0.003571	C2H6	0.003571
INTERMEDIATE COMPONENTS	C3	0.033364	C3	0.033364	C3	0.033364
	iC4	0.015448	iC4	0.015448	iC4	0.015448
	nC4	0.041633	nC4	0.041633	nC4	0.041633
	iC5	0.021762	iC5	0.021762	iC5	0.021762
	nC5	0.027958	nC5	0.027958	nC5	0.027958
C6*	nC6	0.015928	nC6	0.015928	nC6	0.015928
	2-M-C5	0.015928	2-M-C5	0.015928	2-M-C5	0.015928
	3-M-C5	0.007964	3-M-C5	0.007964	3-M-C5	0.007964
C7+ CHARACTERIZATION	nC7_PS01	0.145472	nC7_PS01	0.166308	nC8_PS01	0.192802
	nC10_PS02	0.110663	nC10_PS02	0.121357	nC11_PS02	0.136104
	nC12_PS03	0.089600	nC13_PS03	0.097223	nC14_PS03	0.106096
	nC14_PS04	0.075402	nC16_PS04	0.080832	nC17_PS04	0.086477
	nC17_PS05	0.065211	nC18_PS05	0.068653	nC21_PS05	0.072216
	nC19_PS06	0.057058	nC21_PS06	0.059322	nC25_PS06	0.061022
	nC22_PS07	0.050290	nC25_PS07	0.051507	nC29_PS07	0.051545
	nC24_PS08	0.044575	nC28_PS08	0.044823	nC35_PS08	0.043173
	nC27_PS09	0.039612	nC33_PS09	0.038833	nC43_PS09	0.035138
	nC31_PS10	0.035040	nC38_PS10	0.033192	nC59_PS10	0.025826
	nC35_PS11	0.030832	nC46_PS11	0.027555		
	nC41_PS12	0.026766	nC61_PS12	0.020794		
	nC48_PS13	0.022525				
	nC63_PS14	0.017353				

Πίνακας Η. 2: Συστάσεις OIL 3 κατά τις μεταβολές των Lumps που επιλέγονται στη μέθοδο χαρακτηρισμού Pedersen μέσω της πλατφόρμας CAPE-OPEN

OIL 3		14lumps		12lumps		10lumps
		H2O	0.005505	H2O	0.005505	H2O
LIGHT ENDS	N2	0.000000	N2	0.000000	N2	0.000000
	CO2	0.000015	CO2	0.000015	CO2	0.000015
	CH4	0.000479	CH4	0.000479	CH4	0.000479
	C2H6	0.003908	C2H6	0.003908	C2H6	0.003908
INTERMEDIATE COMPONENTS	C3	0.031050	C3	0.031050	C3	0.031050
	iC4	0.014317	iC4	0.014317	iC4	0.014317
	nC4	0.039454	nC4	0.039454	nC4	0.039454
	iC5	0.021496	iC5	0.021496	iC5	0.021496
	nC5	0.027781	nC5	0.027781	nC5	0.027781
C6*	nC6	0.016008	nC6	0.016008	nC6	0.016008
	2-M-C5	0.016008	2-M-C5	0.016008	2-M-C5	0.016008
	3-M-C5	0.008004	3-M-C5	0.008004	3-M-C5	0.008004
C7+ CHARACTERIZATION	nC7_PS01	0.146474	nC7_PS01	0.167454	nC8_PS01	0.194130
	nC10_PS02	0.111424	nC10_PS02	0.122192	nC11_PS02	0.137041
	nC12_PS03	0.090216	nC13_PS03	0.097892	nC14_PS03	0.106826
	nC14_PS04	0.075921	nC16_PS04	0.081388	nC17_PS04	0.087071
	nC17_PS05	0.065660	nC18_PS05	0.069125	nC21_PS05	0.072713
	nC19_PS06	0.057450	nC21_PS06	0.059730	nC25_PS06	0.061441
	nC22_PS07	0.050636	nC25_PS07	0.051861	nC29_PS07	0.051900
	nC24_PS08	0.044881	nC28_PS08	0.045131	nC35_PS08	0.043470
	nC27_PS09	0.039884	nC33_PS09	0.039100	nC43_PS09	0.035380
	nC31_PS10	0.035282	nC38_PS10	0.033421	nC59_PS10	0.026004
	nC35_PS11	0.031044	nC46_PS11	0.027745		
	nC41_PS12	0.026950	nC61_PS12	0.020937		
	nC48_PS13	0.022680				
	nC63_PS14	0.017473				

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ RVP/TVP (EQUINOR)

Πίνακας Η. 3: Τάσεις ατμών στους 30°C σε διάφορους λόγους V/L μετρημένες πειραματικά (ASTM D6377) και μέσω θερμοδυναμικών μοντέλων και τα αντίστοιχα σφάλματα τους (OIL 1)

OIL 1	V/L=0		V/L=0.05		V/L=0.1		V/L=0.2		V/L=0.5		V/L=1	
	TVP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP
Experimental	97.27	-	91.95	-	88.30	-	83.67	-	76.26	-	70.17	-
SRK-LK	80.72	17.02	79.66	13.37	78.71	10.86	77.07	7.88	73.35	3.81	68.94	1.75
UMR-PRU	79.76	18.00	78.67	14.44	77.54	12.18	75.69	9.53	71.71	5.97	67.19	4.24
SRK	46.96	51.73	46.40	49.54	45.91	48.01	45.07	46.13	43.19	43.37	41.04	41.51
PR	41.97	56.85	41.54	54.83	41.14	53.40	40.46	51.65	38.89	49.00	37.07	47.17

Πίνακας Η. 4: Τάσεις ατμών στους 30°C σε διάφορους λόγους V/L μετρημένες πειραματικά (ASTM D6377) και μέσω θερμοδυναμικών μοντέλων και τα αντίστοιχα σφάλματα τους (OIL 2)

OIL 2	V/L=0		V/L=0.05		V/L=0.1		V/L=0.2		V/L=0.5		V/L=1	
	TVP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP
Experimental	115.20	-	110.91	-	107.66	-	103.02	-	93.66	-	85.42	-
SRK-LK	92.60	19.61	91.22	17.75	90.00	16.40	87.92	14.66	83.32	11.04	78.07	8.60
UMR-PRU	91.69	20.41	90.10	18.76	88.64	17.67	86.25	16.28	81.33	13.16	75.98	11.05
SRK	55.72	51.63	54.97	50.43	54.32	49.55	53.18	48.38	50.73	45.84	48.04	43.76
PR	50.17	56.45	49.57	55.30	49.04	54.45	48.12	53.29	46.07	50.82	43.78	48.75

Πίνακας Η. 5: Τάσεις ατμών στους 30°C σε διάφορους λόγους V/L μετρημένες πειραματικά (ASTM D6377) και μέσω θερμοδυναμικών μοντέλων και τα αντίστοιχα σφάλματα τους (OIL 3)

OIL 3	V/L=0		V/L=0.05		V/L=0.1		V/L=0.2		V/L=0.5		V/L=1	
	TVP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP
Experimental	111.70	-	107.90	-	104.78	-	99.90	-	89.41	-	81.41	-
SRK-LK	92.74	16.97	91.07	15.60	89.61	14.47	87.16	12.75	81.95	8.35	76.21	6.39
UMR-PRU	92.06	17.58	90.20	16.40	88.40	15.63	85.58	14.33	79.92	10.61	74.08	9.01
SRK	56.42	49.49	55.50	48.56	54.67	47.82	53.29	46.66	50.38	43.66	47.30	41.90
PR	50.77	54.55	50.03	53.63	49.37	52.88	48.24	51.71	45.79	48.79	43.16	46.98

Πίνακας Η. 6: Τάσεις ατμών στους 30°C σε διάφορους λόγους V/L μετρημένες πειραματικά (ASTM D6377) και μέσω θερμοδυναμικών μοντέλων και τα αντίστοιχα σφάλματα τους (OIL 4)

OIL 4	V/L=0		V/L=0.05		V/L=0.1		V/L=0.2		V/L=0.5		V/L=1	
V/L	TVP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP
Experimental	117.30	-	112.55	-	108.64	-	102.51	-	91.20	-	83.85	-
SRK-LK	112.90	3.75	110.34	1.97	108.10	0.50	104.42	1.87	96.78	6.12	88.77	5.86
UMR-PRU	113.00	3.67	109.62	2.60	106.85	1.65	102.53	0.02	94.22	3.31	86.04	2.62
SRK	70.09	40.25	68.60	39.05	67.29	38.06	65.12	36.47	60.64	33.51	56.09	33.10
PR	62.93	46.35	61.74	45.14	60.71	44.11	58.94	42.51	55.17	39.51	51.24	38.89

Πίνακας Η. 7: Τάσεις ατμών στους 30°C σε διάφορους λόγους V/L μετρημένες πειραματικά (ASTM D6377) και μέσω θερμοδυναμικών μοντέλων και τα αντίστοιχα σφάλματα τους (OIL 5)

OIL 5	V/L=0		V/L=0.05		V/L=0.1		V/L=0.2		V/L=0.5		V/L=1	
V/L	TVP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP
Experimental	100.20	-	97.40	-	95.10	-	91.40	-	83.40	-	78.10	-
SRK-LK	112.48	12.25	110.00	12.94	107.93	13.49	104.45	14.28	97.15	16.49	89.39	14.45
UMR-PRU	112.30	12.08	109.18	12.09	106.60	12.10	102.52	12.16	94.60	13.43	86.68	10.99
SRK	69.49	30.65	68.09	30.09	66.88	29.68	64.84	29.06	60.62	27.31	56.28	27.94
PR	62.40	37.72	61.31	37.05	60.34	36.55	58.69	35.79	55.13	33.90	51.39	34.20

Πίνακας Η. 8: Τάσεις ατμών στους 30°C σε διάφορους λόγους V/L μετρημένες πειραματικά (ASTM D6377) και μέσω θερμοδυναμικών μοντέλων και τα αντίστοιχα σφάλματα τους (OIL 7)

OIL 7	V/L=0		V/L=0.05		V/L=0.1		V/L=0.2		V/L=0.5		V/L=1	
V/L	TVP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP	VP	%ADP
Experimental	171.70	-	124.00	-	112.40	-	105.10	-	96.50	-	88.00	-
SRK-LK	98.16	42.83	96.48	22.19	95.01	15.47	92.56	11.93	87.22	9.62	81.26	7.66
UMR-PRU	97.53	43.20	95.44	23.03	93.65	16.68	90.80	13.60	85.07	11.84	79.00	10.23
SRK	59.57	65.31	58.65	52.70	57.82	48.56	56.44	46.30	53.50	44.56	50.35	42.78
PR	53.58	68.79	52.85	57.38	52.19	53.57	51.07	51.41	48.61	49.63	45.92	47.82

Πίνακας Η. 9: Σύγκριση Τάσεις ατμών στους 30°C σε συγκεκριμένους λόγους V/L σε περιβάλλον UniSim με χρήση θερμοδυναμικού μοντέλου SRK και SRK-Lee Kesler για όλα τα καύσιμα της Equinor

	OIL 1		OIL 2		OIL 3		OIL 4		OIL 5		OIL 7	
V/L [30°C]	SRK-LK	SRK	SRK-LK	SRK	SRK-LK	SRK	SRK-LK	SRK	SRK-LK	SRK	SRK-LK	SRK
0	80.719	80.684	92.604	92.549	92.740	92.686	112.900	112.867	112.476	112.404	98.163	98.163
0.05	79.660	79.614	91.219	91.167	91.071	91.019	110.337	110.266	110.000	109.927	96.483	96.474
0.1	78.708	78.664	90.000	89.934	89.615	89.564	108.100	108.014	107.928	107.833	95.010	95.009
0.2	77.073	77.025	87.916	87.867	87.162	87.100	104.424	104.358	104.452	104.383	92.559	92.549
0.5	73.353	73.316	83.322	83.282	81.946	81.892	96.778	96.723	97.149	97.093	87.217	87.197
1	68.945	68.910	78.071	78.034	76.211	76.177	88.766	88.722	89.388	89.343	81.262	81.254
V/L[37.8°C]												
4	64.01		73.84		71.14		79.42		80.45		75.71	

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Θ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΕ RVP-TVP

Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της μηδενικής περιεκτικότητας των καυσίμων σε άζωτο πραγματοποιήθηκε διαδοχική προσθήκη 2,5,10,15,20ppm στην υπάρχουσα συγκέντρωση και οι μεταβολές που προκαλούνται φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 1.

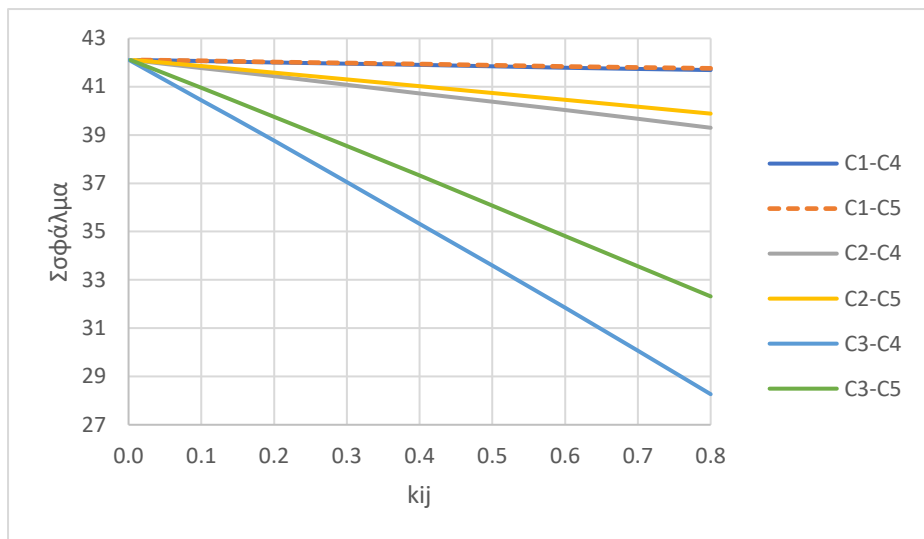
Πίνακας Θ. 1: Μεταβολές σε RVP-TVP κατά την ποσοστιαία αύξηση των συγκεντρώσεων των Light Ends κατά 2,5,10,15,20% της αρχικής συγκέντρωσης και καταγραφή των αντίστοιχων απόλυτων σφαλμάτων πίεσης σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα για το OIL 4

LIGHT ENDS	N2				CO2				CH4				C2H6			
	RVP	%ADP	TVP	%ADP	RVP	%ADP	TVP	%ADP	RVP	%ADP	TVP	%ADP	RVP	%ADP	TVP	%ADP
0%	79.43	0.00	112.94	0.00	79.43	0.00	112.94	0.00	79.43	0.00	112.94	0.00	79.43	0.00	112.94	0.00
2%	79.44	0.01	113.13	0.17	79.43	0.00	112.96	0.02	79.47	0.05	113.32	0.34	79.61	0.23	113.41	0.42
5%	79.44	0.02	113.45	0.45	79.43	0.00	112.96	0.02	79.52	0.12	113.86	0.81	79.89	0.58	114.10	1.03
10%	79.46	0.03	113.96	0.90	79.44	0.01	112.97	0.03	79.61	0.23	114.74	1.60	80.35	1.15	115.26	2.06
15%	79.47	0.05	114.47	1.36	79.44	0.01	112.98	0.04	79.70	0.34	115.64	2.39	80.81	1.73	116.41	3.07
20%	79.48	0.06	114.99	1.82	79.44	0.01	112.99	0.05	79.79	0.45	116.53	3.18	81.26	2.31	117.55	4.09

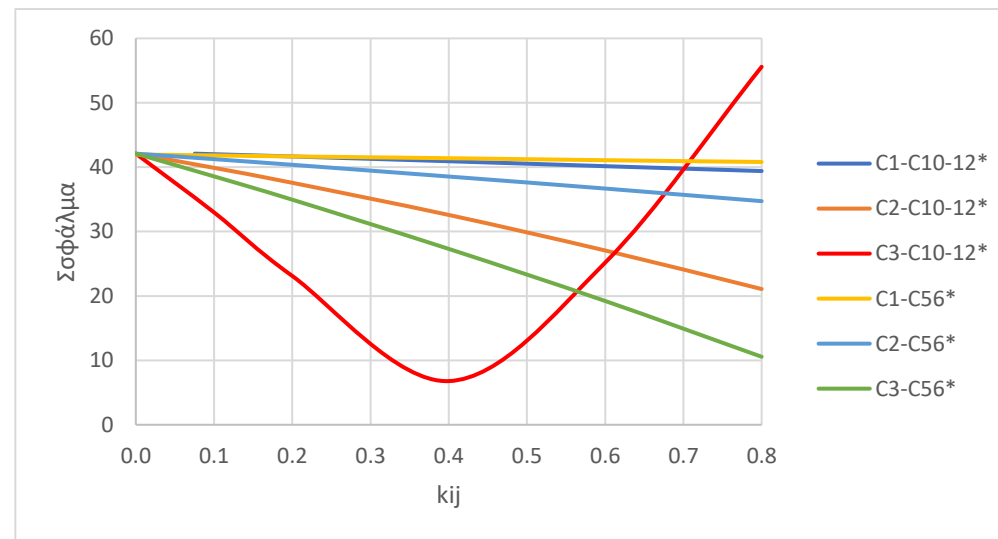
Πίνακας Θ. 2: Μεταβολές σε RVP-TVP κατά την ποσοστιαία αύξηση των συγκεντρώσεων των Intermediate Components κατά 2,5,10,15,20% της αρχικής συγκέντρωσης και καταγραφή των αντίστοιχων απόλυτων σφαλμάτων πίεσης σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα για το OIL 4

Intermediate Components	C3				iC4				nC4				iC5				nC5			
	RVP	%ADP	TVP	%ADP	RVP	%ADP	TVP	%ADP	RVP	%ADP	TVP	%ADP	RVP	%ADP	TVP	%ADP	RVP	%ADP	TVP	%ADP
0%	79.43	0.00	112.94	0.00	79.43	0.00	112.94	0.00	79.43	0.00	112.94	0.00	79.43	0.00	112.94	0.00	79.43	0.00	112.94	0.00
2%	80.04	0.77	113.70	0.67	79.56	0.16	113.06	0.11	79.66	0.29	113.11	0.16	79.47	0.05	112.96	0.02	79.46	0.04	112.94	0.01
5%	80.96	1.93	114.82	1.67	79.75	0.40	113.22	0.25	80.00	0.72	113.35	0.37	79.53	0.12	112.96	0.02	79.51	0.10	112.92	0.01
10%	82.49	3.85	116.67	3.30	80.06	0.80	113.49	0.49	80.58	1.44	113.74	0.71	79.62	0.24	112.96	0.02	79.58	0.19	112.89	0.04
15%	84.01	5.77	118.51	4.94	80.38	1.20	113.76	0.73	81.14	2.16	114.14	1.07	79.71	0.35	112.97	0.03	79.66	0.29	112.86	0.07
20%	85.53	7.68	120.35	6.57	80.70	1.59	114.02	0.96	81.71	2.87	114.53	1.41	79.81	0.47	112.97	0.03	79.73	0.38	112.82	0.10

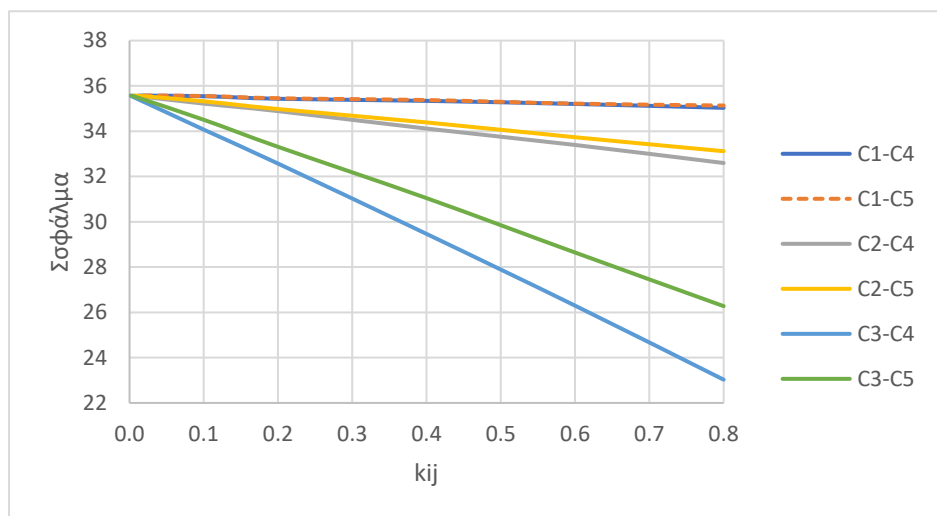
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΕ RVP/TVP ΓΙΑ ΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ ΤΗΣ EQUINOR



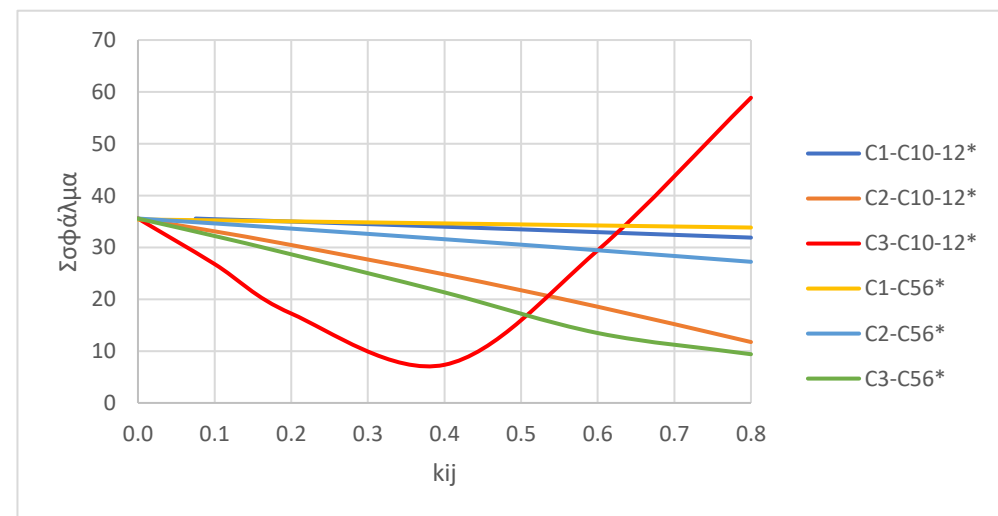
Διάγραμμα Z. 2: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής kij σε τιμές [0-0.8] για κάθε συστατικό (OIL 2)



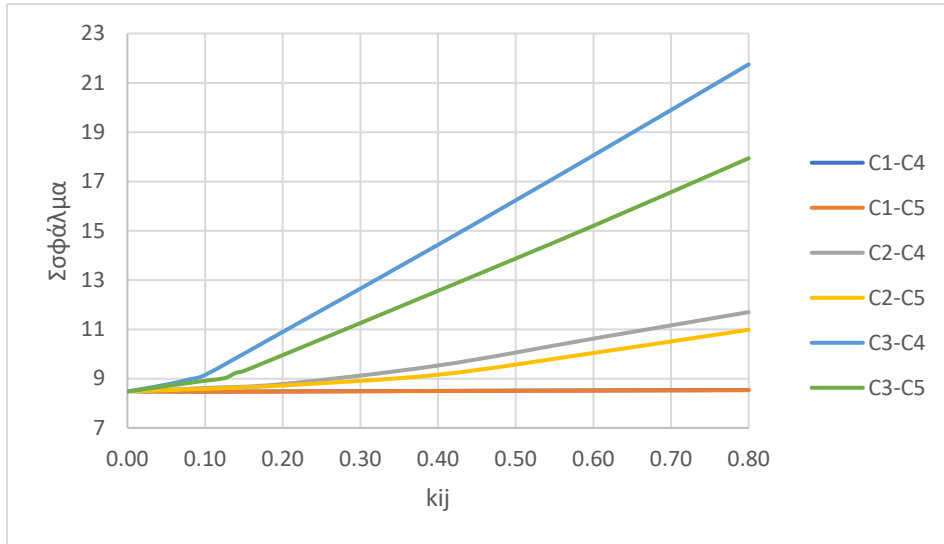
Διάγραμμα Z. 1: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής kij του συστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και του βαρύτερου συστατικού σε τιμές [0-0.8] (OIL 2)



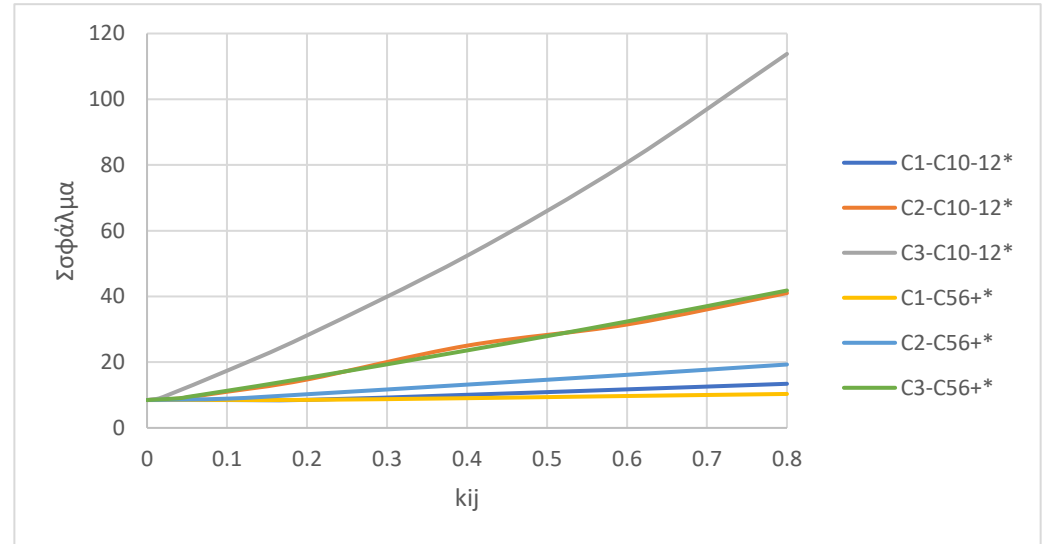
Διάγραμμα Z. 3: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής kij σε τιμές [0-0.8] για κάθε συστατικό (OIL 3)



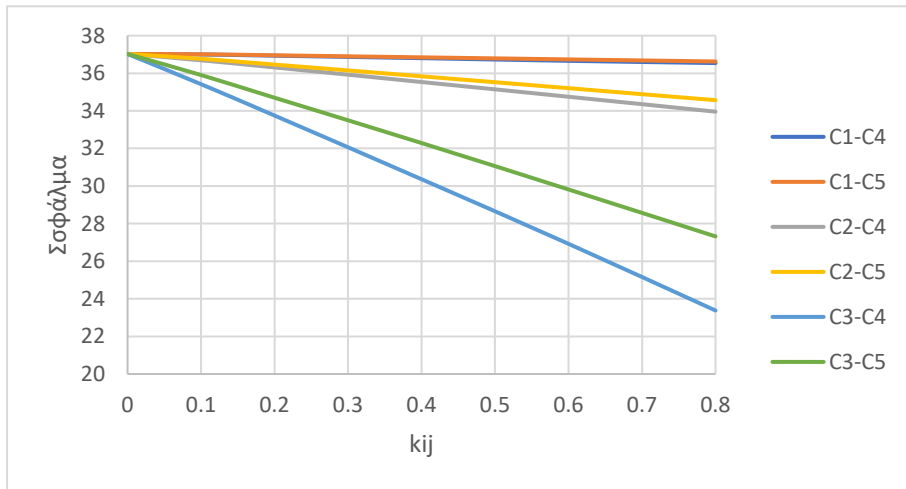
Διάγραμμα Z. 4: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής kij του συστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και του βαρύτερου συστατικού σε τιμές [0-0.8] (OIL 3)



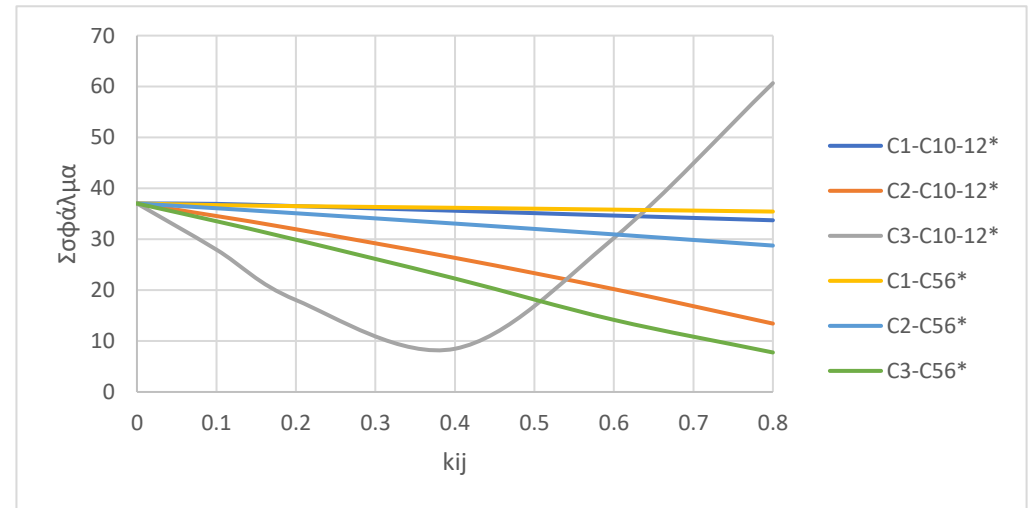
Διάγραμμα Z. 6: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής k_{ij} σε τιμές $[0-0.8]$ για κάθε συστατικό (OIL 4)



Διάγραμμα Z. 5: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής k_{ij} του συστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και του βαρύτερου συστατικού σε τιμές $[0-0.8]$ (OIL 4)



Διάγραμμα Z. 8: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής k_{ij} σε τιμές $[0-0.8]$ για κάθε συστατικό (OIL 7)



Διάγραμμα Z. 7: Μεταβολή συνολικού σφάλματος συναρτήσει της ανεξάρτητης μεταβολής k_{ij} του συστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση και του βαρύτερου συστατικού σε τιμές $[0-0.8]$ (OIL 7)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι – ΙΔΙΑ ΠΡΟΣΑΡΜΟΓΗ ΣΤΑ ΚΑΥΣΙΜΑ EQUINOR

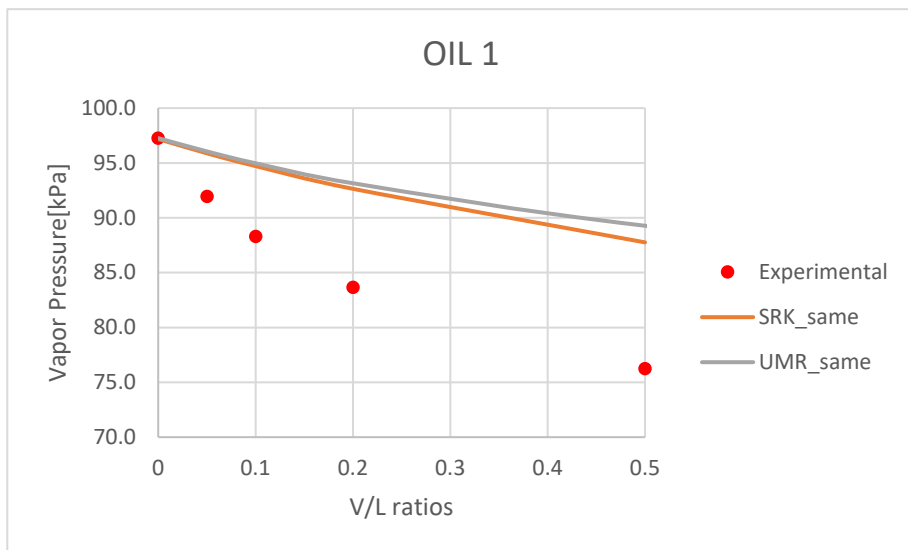
Στα πλαίσια της ανάλυσης ευαισθησίας των παραμέτρων αλληλεπίδρασης kij για το θερμοδυναμικό μοντέλο SRK-LK και των κρίσιμων ιδιοτήτων Tc, Pc, ω για τους προηγμένους κανόνες ανάμιξης, UMR-PRU, μελετήθηκε η ταυτόχρονη αλλαγή των ίδιων τιμών των μεγεθών αυτών και στα 5 καύσιμα της Equinor. Πιο συγκεκριμένα, για το μοντέλο SRK-LK, επιλέχθηκε ένας συνδυασμός βέλτιστων τιμών των παραμέτρων αλληλεπίδρασης με τη μεγαλύτερη επίδραση στις τάσεις ατμών και εφαρμόστηκε και στα 5 μελετούμενα καύσιμα. Ο συνδυασμός αυτός παρουσιάζεται στον Πίνακα Ι.1 σε σύγκριση με τις τιμές των παραμέτρων που προϋπάρχουν στη βάση δεδομένων του UniSim και οι υπολογισμοί των TVPs αναπαρίστανται στα παρακάτω Διαγράμματα. Όσον αφορά το μοντέλο UMR-PRU, επιλέχθηκαν οι βέλτιστες μεταβολές των Tc, Pc, ω με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του συνολικού αθροιστικού σφάλματος πίεσης σε 3 αναλογίες V/L, και σύμφωνα με αυτό ο συνδυασμός που επιλέγεται να εφαρμοστεί και στα 5 καύσιμα παρουσιάζεται στον Πίνακα Ι.2 μαζί με τις προϋπάρχουσες τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα ω του ψευδοσυστατικού με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση στο καύσιμο (nC7*) που διατίθενται στο CAPE OPEN. Ο συνδυασμός περιλαμβάνει μειωμένη κρίσιμη θερμοκρασία κατά 20%, αυξημένη κρίσιμη πίεση κατά 10% και μειωμένο ακεντρικό παράγοντα κατά 10% ο οποίος επηρεάζει άμεσα και την τιμή της παραμέτρου C1 λόγω συσχέτισης Pedersen (12.1).

Πίνακας Ι. 1: Default και τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης με τη μεγαλύτερη επίδραση στην TVP των μιγμάτων για ίδια ταυτόχρονη μεταβολή

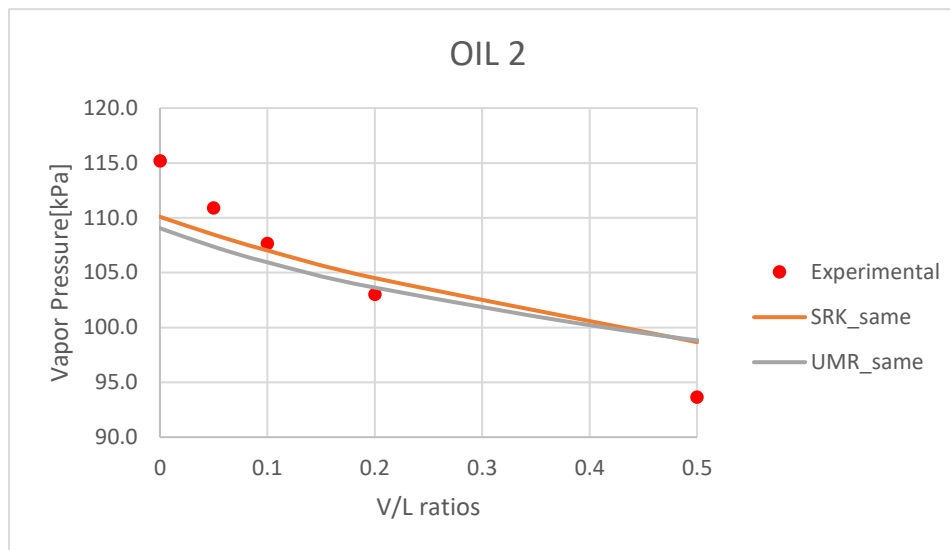
	SRK	kij C3-C4	kij C3-C10-12*	kij C3-C56*
DEFAULT	SRK_old	0.0008	0	0
OILS	SRK_same	0.1	0.4	0.1

Πίνακας Ι. 2: Default και τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα του ψευδοσυστατικού nC7 για ίδια ταυτόχρονη μεταβολή σε όλα τα καύσιμα

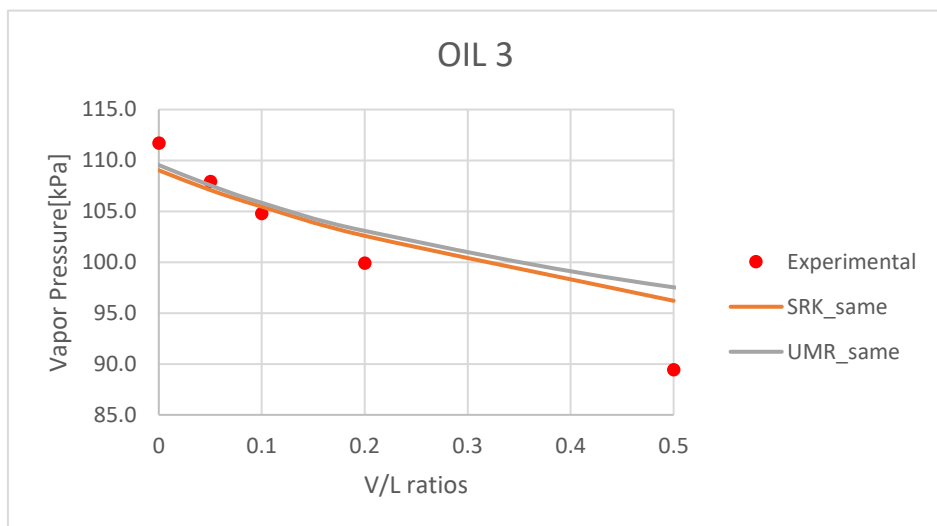
	UMR-PRU	Tc	Pc	ω	C1
DEFAULT	UMR_old	567.41	28.56	0.32910	0.85292
OILS	UMR_same	453.93	31.52	0.29619	0.80776



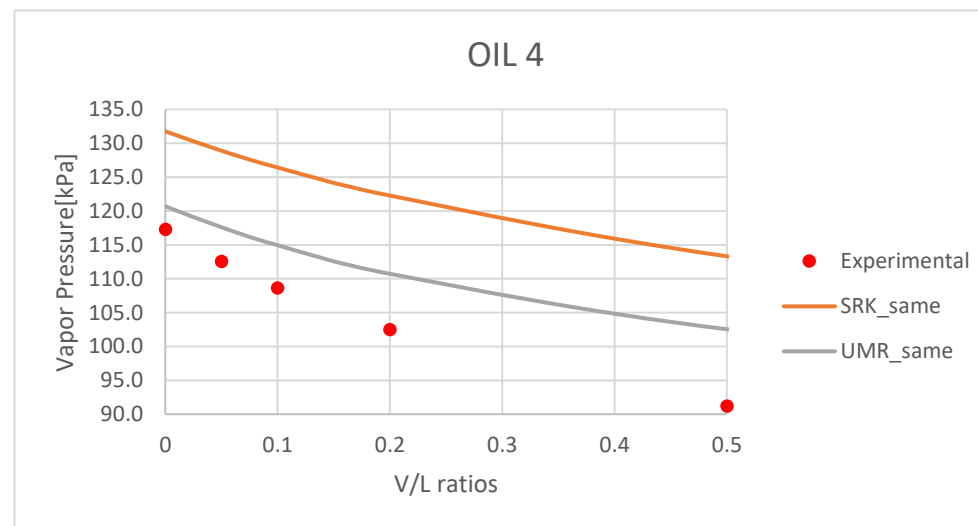
Διάγραμμα Ι. 1: TVP για ίδιο συνδυασμό για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK,UMR-PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων (OIL1)



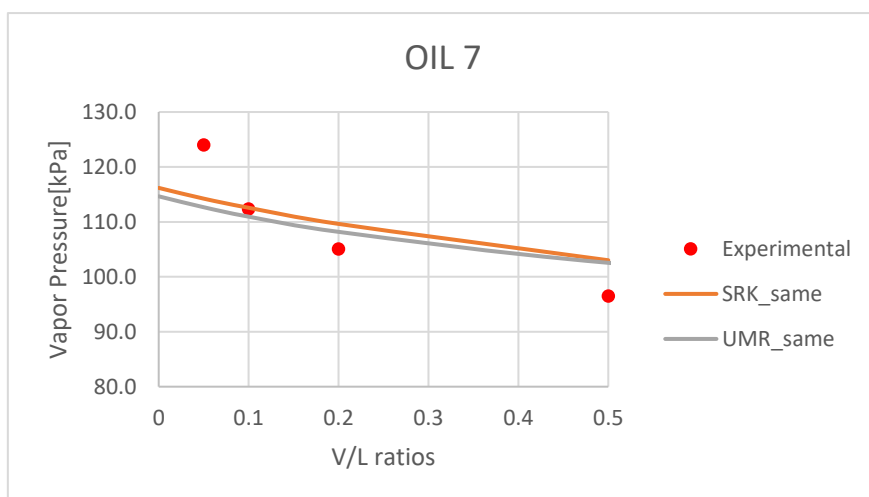
Διάγραμμα Ι. 2: TVP για ίδιο συνδυασμό για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK,UMR-PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων (OIL2)



Διάγραμμα Ι. 4: TVP για ίδιο συνδυασμό για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK,UMR-PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων (OIL3)



Διάγραμμα Ι. 3: TVP για ίδιο συνδυασμό για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK,UMR-PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων (OIL4)



Διάγραμμα 1. 5: TVP για ίδιο συνδυασμό για τα θερμοδυναμικά μοντέλα SRK, UMR-PRU συγκρίσει των πειραματικών δεδομένων (OIL7)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Κ – ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΥΑΙΣΘΗΣΙΑΣ ΣΥΣΤΑΙΚΩΝ (ΕΛΠΕ)

Πίνακας Κ. 1: Υπολογισμοί RVP των καυσίμων των ΕΛΠΕ για τα δύο μοντέλα PR, SRK με χρήση nC10, nC9, nC8 για το ποσοστό του βαρύτερου κλάσματος που αναφέρεται στη σύσταση

	RVP EXPERIMENTAL [kPa]	HEAVY COMPOUNDS					
		Peng Robinson			SRK		
		nC10	nC9	nC8	nC10	nC9	nC8
FUEL 2	85.29	88.14	88.1	88.06	86.34	86.29	88.26
FUEL 5	88.39	89.03	88.97	88.91	87.42	87.35	87.3
FUEL 7	93.7	93.32	93.3	93.27	91.28	91.25	91.23
FUEL 10	95.14	101	101	100.9	99.16	99.1	99.04

Πίνακας Κ. 2: Σφάλματα των υπολογισμών RVP τα δύο μοντέλα PR, SRK με χρήση nC10, nC9, nC8 για το ποσοστό του βαρύτερου κλάσματος που αναφέρεται στη σύσταση

	RVP EXPERIMENTAL [kPa]	HEAVY COMPOUNDS					
		Peng Robinson			SRK		
		nC10	nC9	nC8	nC10	nC9	nC8
FUEL 2	85.29	3.34	3.29	3.25	1.23	1.17	3.48
FUEL 5	88.39	0.72	0.66	0.59	1.10	1.18	1.23
FUEL 7	93.7	0.41	0.43	0.46	2.58	2.61	2.64
FUEL 10	95.14	6.16	6.16	6.05	4.23	4.16	4.10

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Λ – ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ EQUINOR

Πίνακας Λ. 1: Παράμετροι Αλληλεπίδρασης *kij* fitted από την Equinor για τα Light Ends και Intermediate Components

EQUINOR	N2	CO2	CH4	C2	C3	iC4	C4	iC5	C5
Nitrogen	<empty>	-1.71E-02	3.12E-02	3.19E-02	8.86E-02	0.1315	5.97E-02	9.30E-02	9.36E-02
CO2	-1.71E-02	<empty>	0.0956	0.1401	0.1368	0.1368	0.1412	0.1297	0.1347
Methane	3.12E-02	0.0956	<empty>	2.24E-03	6.83E-03	1.31E-02	1.23E-02	0.017628	1.79E-02
Ethane	3.19E-02	0.1401	2.24E-03	<empty>	1.26E-03	4.57E-03	4.10E-03	7.41E-03	7.61E-03
Propane	8.86E-02	0.1368	6.83E-03	1.26E-03	<empty>	1.04E-03	8.19E-04	2.58E-03	2.70E-03
iButane	0.1315	0.1368	1.31E-02	4.57E-03	1.04E-03	<empty>	1.34E-05	3.46E-04	3.90E-04
nButane	5.97E-02	0.1412	1.23E-02	4.10E-03	8.19E-04	1.34E-05	<empty>	4.95E-04	5.47E-04
iPentane	9.30E-02	0.1297	0.017628	7.41E-03	2.58E-03	3.46E-04	4.95E-04	<empty>	1.23E-06
nPentane	9.36E-02	0.1347	1.79E-02	7.61E-03	2.70E-03	3.90E-04	5.47E-04	1.23E-06	<empty>
C6*	8.00E-02	0.12	0	0	0	0	0	0	0
C7*	8.00E-02	0.1	7.53E-02	0	0	0	0	0	0
C8*	8.00E-02	0.1	7.53E-02	0	0	0	0	0	0
C9*	8.00E-02	0.1	7.53E-02	0	0	0	0	0	0
C10-C12*	8.00E-02	0.1	7.53E-02	0	0	0	0	0	0
C13-C15*	8.00E-02	0.1	7.53E-02	0	0	0	0	0	0
C16-C18*	8.00E-02	0.1	-0.1	0	0	0	0	0	0
C19-C22*	8.00E-02	0.1	-0.1	0	0	0	0	0	0
C23-C27*	8.00E-02	0.1	-0.1	0	0	0	0	0	0
C28-C34*	8.00E-02	0.1	-0.1	0	0	0	0	0	0
C35-C43*	8.00E-02	0.1	-0.1	0	0	0	0	0	0
C44-C55*	8.00E-02	0.1	-0.1	0	0	0	0	0	0
C56+*	8.00E-02	0.1	-0.1	0	0	0	0	0	0
H2O	-0.53247	-7.45E-02	0.5	0.5	0.4819	0.518	0.518	0.48	0.48
Eglycol	0	0	0.5	0.5	0.4799	0.4799	0.4799	0	0

Πίνακας Λ. 2: Παράμετροι Αλληλεπίδρασης k_{ij} fitted από την Equinor για τα ψευδοστατικά του C6+ των καυσίμων

EQUINOR	C6	C7	C8	C9	C10-C12	C13-C15	C16-C18	C19-C22	C23-C27	C28-C34	C35-C43	C44-C55	C56	H2O
Nitrogen	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	-0.53
CO2	0.12	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	-0.07
Methane	0.00	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	-0.10	0.50
Ethane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50
Propane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
iButane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52
nButane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52
iPentane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
nPentane	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C6*	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C7*	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C8*	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C9*	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C10-C12*	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C13-C15*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C16-C18*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C19-C22*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C23-C27*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48
C28-C34*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.00	0.48
C35-C43*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.00	0.48
C44-C55*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.00	0.48
C56+*	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<empty>	0.48
H2O	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	0.48	<empty>

