



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
Σχολή Χημικών Μηχανικών
Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς

Διπλωματική Εργασία

Ανάπτυξη καταστατικής εξίσωσης συνεισφοράς ομάδων για την ακριβή
πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικού αερίου

Κλεισιούνης Άρης

Υπεύθυνος Καθηγητής

Βουτσάς Επαμεινώνδας, Καθηγητής

Αθήνα, 2022

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματεύεται την μοντελοποίηση μιγμάτων φυσικού αερίου με μια νέα Κυβική Καταστατική Εξίσωση (ΚΚΕ) συνεισφοράς ομάδων.

Καθώς η επεξεργασία και μεταφορά του φυσικού αερίου υπόκεινται σε αυστηρές προδιαγραφές ασφάλειας και ποιότητας, η αξιόπιστη πρόβλεψη της συμπεριφοράς του διαδραματίζει έναν ιδιαίτερα κρίσιμο ρόλο στην βιομηχανία και αποτελεί πεδίο μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος για την ακαδημαϊκή κοινότητα. Η προσπάθεια αυτή εκκινεί με την επιτυχή περιγραφή της Ισορροπίας Φάσεων Υγρού-Ατμού, η οποία αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για τον σχεδιασμό οποιασδήποτε διεργασίας. Οι υπολογισμοί αυτοί μπορούν να γίνουν για μίγματα φυσικού αερίου με τη βοήθεια θερμοδυναμικών μοντέλων. Για το σκοπό αυτό, ιδιαίτερα διαδεδομένη είναι η χρήση Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων σε συνδυασμό με τους κατάλληλους κανόνες ανάμιξης. Οι κλασσικοί κανόνες ανάμιξης van der Waals one-fluid (vdW1f) αποτυγχάνουν να δώσουν ακριβείς προβλέψεις σε ασύμμετρα μίγματα. Για αυτόν τον λόγο προτιμώνται συχνά τα μοντέλα EoS/G^E, τα οποία συνδυάζουν τις ΚΚΕ με μοντέλα πρόβλεψης συντελεστού ενεργότητας για την καλύτερη περιγραφή των μη ιδανικών διαμοριακών αλληλεπιδράσεων εντός των πολυσυστατικών μιγμάτων.

Το προτεινόμενο θερμοδυναμικό μοντέλο (UMR-NEW) είναι ένα μοντέλο πρόρρησης, που ανήκει στην οικογένεια των EoS/G^E μοντέλων, και ενσωματώνει μια τροποποιημένη μορφή της ΚΚΕ Peng-Robinson (PR), συνδυασμένη με την UNIFAC μέσω των προηγμένων κανόνων ανάμιξης Universal Mixing Rules (UMR). Οι βελτιώσεις της τροποποιημένης PR, αφορούν στις πιο ακριβείς προβλέψεις: (α) τάσεων ατμών (P_s), ισοβαρούς θερμοχωρητικότητας (C_p), ταχύτητας του ήχου (w) και του συντελεστή Joule-Thomson (μ_T) καθαρών συστατικών, χάρη στον τροποποιημένο ελκτικό όρο τύπου Mathias-Correman (MC) πέντε παραμέτρων, και (β) ογκομετρικής συμπεριφοράς των ρευστών, λόγω της χρήσης μιας θερμοκρασιακά εξαρτώμενης διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου. Παράλληλα, για το προτεινόμενο μοντέλο λήφθηκαν υπόψη επιπρόσθετες παράμετροι UNIFAC για την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κυκλικών ομάδων και των αερίων.

Η αξιολόγηση του UMR-NEW γίνεται με την μελέτη των προβλέψεων του για τις καμπύλες κορεσμού μιγμάτων φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων (gas condensates), ενώ για τα τελευταία μελετώνται και οι προβλέψεις των καμπύλων κλάσματος όγκου υγρής φάσης (Volume percent liquid ή V_{pl}). Αρχικά, η ανάλυση αυτή πραγματοποιήθηκε πάνω σε συνθετικά μίγματα, ώστε να εξαχθούν αποτελέσματα σχετικά με την επίδραση της σύστασης των μιγμάτων στην μορφή των καμπυλών και την απόδοση του μοντέλου. Έπειτα, η μελέτη επεκτείνεται και σε πραγματικά μίγματα, δίνοντας μια πληρέστερη εικόνα για την αξιοπιστία του μοντέλου σε ρεαλιστικές εφαρμογές της βιομηχανίας. Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίνονται με τα αντίστοιχα του μοντέλου πρόρρησης PPR78.

Από την ανάλυση που πραγματοποιήθηκε προκύπτει πως το UMR-NEW δίνει ακριβέστερες προβλέψεις των σημείων δρόσου μιγμάτων φυσικού αερίου στην περιοχή πιέσεων άνω των 60 bar, ενώ, συγκριτικά με την PPR78, υστερεί στην περιοχή γύρω από το σημείο μέγιστης θερμοκρασίας της καμπύλης κορεσμού (Cricondentherm). Σε ότι αφορά τα αέρια συμπυκνώματα, το UMR-NEW συνολικά δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, όμως εμφανίζει σημαντικά σφάλματα στην περιοχή γύρω από το σημείο μέγιστης πίεσης της καμπύλης κορεσμού (Cricondenbar) για μίγματα με πολύ υψηλή ασυμμετρία και

περιεκτικότητα σε μεθάνιο άνω του 85%. Από την άλλη, ο ελκτικός όρος της PPR78 φαίνεται να υποεκτιμά τις τάσεις ατμών των υδρογονανθράκων με αριθμό ατόμων άνθρακα (NC) μεγαλύτερο ή ίσο του 20, ενώ, στην περίπτωση των πραγματικών μιγμάτων, παρατηρήθηκε πως το μοντέλο προβλέπει εσφαλμένα καμπύλες κορεσμού με σιγμοειδή μορφή. Τα συγκρινόμενα μοντέλα παρέχουν παρόμοιες προβλέψεις των καμπύλων των VPI, με το UMR-NEW να αποδίδει καλύτερα όσο αυξάνονται οι θερμοκρασίες, ενώ προβλέπει συστηματικά τα σημεία κορεσμού με μεγαλύτερη αξιοπιστία.

Συμπερασματικά, το μοντέλο UMR-NEW αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο, ικανό να εκτελέσει με μεγάλη ακρίβεια απαιτητικούς υπολογισμούς για κρίσιμες εφαρμογές της βιομηχανίας, όπως στην περιοχή των καμπύλων κορεσμού φυσικού αερίου η οποία βρίσκεται γύρω από το Cricondenbar.

Τέλος, με αφορμή την ανάλυση της επίδρασης της σύστασης στην μορφή της καμπύλης κορεσμού των μιγμάτων φυσικού αερίου, αναπτύχθηκαν δύο εμπειρικά μοντέλα, ένα πρόβλεψης των σημείων δρόσου στην περιοχή των πιέσεων άνω των 65 bar και ένα για την πρόβλεψη του Cricondentherm. Η ανάπτυξη των μοντέλων πραγματοποιήθηκε στη βάση διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου. Τα αποτελέσματα ήταν αρκετά ενθαρρυντικά, ειδικά για τα σημεία δρόσου στην περιοχή των υψηλών πιέσεων, αφού έδειχναν πως το μοντέλο αυτό που αναπτύχθηκε, αξιοποιώντας την συγκέντρωση μόλις τεσσάρων κλασμάτων, είναι ικανό να προβλέψει επιτυχώς την καμπύλη κορεσμού στην περιοχή υψηλών πιέσεων για όλη τη βάση δεδομένων.

Abstract

This thesis deals with the evaluation of natural gas mixtures' modeling with a new group contribution Cubic Equation of State (CEoS).

As the processing and transportation of natural gas are subject to strict safety and quality standards, the accurate prediction of its behavior plays a particularly critical role in industry and is a field of great scientific interest for the academic community. This effort begins with the precise description of the Liquid-Vapor Phase Equilibrium, the successful modeling of which is a necessary prerequisite for any process design. These calculations can be made for natural gas mixtures with the help of Cubic Equations of State, coupled with the appropriate mixing rules. Classical vdW1f mixing rules fail to give accurate predictions in asymmetric mixtures and for this reason EoS/ G^E models are often used, which combine an EoS with activity coefficient models to better describe the non-ideal intermolecular interactions within the multicomponent mixtures.

The proposed thermodynamic model (UMR-NEW) is a predictive model of the EoS/ G^E family and incorporates a modified form of the Peng-Robinson (PR) CEoS, combined with UNIFAC through the Universal Mixing Rules (UMR). The improvements of the modified PR concern the more accurate predictions of: (a) vapor pressures (P_s), isobaric heat capacity (C_p), speed of sound (w) and the Joule-Thompson coefficient (μ_{JT}) of pure components, thanks to the modified five-parameter Mathias-Copeman type attractive term, and (b) volumetric behavior of the fluids, due to the use of a temp.-dependent molar volume correction. At the same time, new UNIFAC interaction parameters were determined for the proposed model, to calculate the activity coefficients in the mixing rules.

The evaluation of UMR-NEW is done by studying its predictions of the Phase Envelope for mixtures of natural gas and gas condensates, while for the latter the predictions of the curves of Volume percent liquid (Vpl) are also studied. Initially, this analysis was carried out on synthetic mixtures, in order to derive results regarding the effect of the composition of the mixtures on the shape of the Phase Envelopes and the performance of the model. It was then extended to real mixtures, giving a more complete insight into the reliability of the model in real industry applications. These results were compared with those of the PPR78 (Predictive PR78) model.

From the analysis carried out, it appears that UMR-NEW gives more accurate predictions of the dew points of natural gas mixtures in the range of pressures above 60 bar, while, compared to PPR78, it lags behind in the area around the maximum temperature point of the Phase Envelope (Cricondentherm). Regarding gas condensates, UMR-NEW overall gives satisfactory results, but, for mixtures with very high asymmetry and methane content above 85%, it shows significant errors in the region around the maximum pressure point of the Phase Envelope (Cricondenbar). On the other hand, the attractive term of PPR78 seems to underestimate the vapor pressures of hydrocarbons with a number of carbon atoms (NC) greater than or equal to 20, while, in the case of real mixtures, it was observed that the model incorrectly predicts saturation curves with a sigmoid shape. The compared models provide similar predictions of Vpl curves, with UMR-NEW performing better as temperatures increase, while systematically predicting saturation points with greater reliability.

In conclusion, the UMR-NEW model is a reliable tool, able to perform very accurately demanding calculations for critical industry applications, such as in the region of natural gas' Phase Envelope located around Cricondenbar.

Finally, while analyzing the effect of the composition on the shape of the saturation curve of natural gas mixtures, two empirical models were developed, one for predicting dew points in the above 65 bar pressure region and one for predicting the Cricondentherm. The development of the models was done by fitting second-order oligo-parametric equations to the available experimental data of real natural gas mixtures. The results were quite encouraging, especially for the first model, since they showed that this model, utilizing the concentration of only four fractions, is able to successfully predict the dew points in the high-pressure region for the entire database.

Πρόλογος

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

Ολοκληρώνοντας την συγγραφή, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Βουτσά Επαμεινώνδα για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, τόσο με την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, όσο και για την ευκαιρία του να παρουσιάσω την δουλειά του εργαστηρίου πάνω στο προτεινόμενο μοντέλο στο φετινό Πανελλήνιο Συνέδριο Χημικής Μηχανικής. Η στήριξη και η καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια της φετινής χρονιάς ήταν καθοριστικής σημασίας κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν και ιδιαίτερα την Δρ. Λούλη Βασιλική, για την πολύτιμη και συνεχή βοήθειά της σε όλες τις φάσεις της παρούσας εργασίας, ήδη από το αρχικό στάδιο της εξοικείωσης μου με τις βάσεις δεδομένων και την εκτέλεση των απαραίτητων υπολογισμών μέχρι και το στάδιο της τελικής συγγραφής.

Ιδιαίτερα θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Υποψήφιο Διδάκτορα Τασιό Άκη, πάνω στο μοντέλο του οποίου είχα την χαρά να εργαστώ, για όλη την ψυχολογική στήριξη που μου προσέφερε, την εξαιρετικά δημιουργική και επικοινωνιακή συνεργασία, αλλά κυρίως για όλο τον χρόνο που διέθεσε απλόχερα για να μου λύσει την κάθε μου απορία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, Αλέξανδρο, Κωνσταντίνα και Αναστασία, καθώς και τους κοντινότερους μου φίλους που ήταν δίπλα μου εμπυχώνοντάς με σε όλη αυτή την προσπάθεια.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη	2
Abstract.....	4
Πρόλογος	6
Πίνακας περιεχομένων	7
Πίνακες Συμβόλων.....	9
Ευρετήριο Πινάκων.....	11
Ευρετήριο Εικόνων & Σχεδιαγραμμάτων	13
Ευρετήριο Διαγραμμάτων	14
1 Εισαγωγή.....	15
2 Θεωρητικό Μέρος.....	18
2.1 Μίγματα Ταμιευτήρα.....	18
2.1.1 Συστατικά Μιγμάτων Ταμιευτήρα.....	18
2.1.2 Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων	18
2.1.3 Κατηγοριοποίηση Μιγμάτων Ταμιευτήρα.....	22
2.1.4 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού κλάσματος C ₇₊	23
2.2 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις.....	26
2.2.1 ΚΚΕ Peng- Robinson	26
2.2.2 Ελκτικός όρος	27
2.2.3 Διόρθωση γραμμομοριακού όγκου	29
2.2.4 Κανόνες Ανάμιξης	31
2.3 Θερμοδυναμικοί Υπολογισμοί Ισορροπίας Φάσεων	35
2.3.1 Εξισώσεις Ισορροπίας Φάσεων	35
2.3.2 Αλγόριθμοι Υπολογισμού Ισορροπίας Φάσεων	36
3 Ανάπτυξη νέου μοντέλου UMR-NEW	41
3.1 Ιδιότητες Καθάρων Συστατικών	41
3.2 Ιδιότητες πολυσυστατικών μιγμάτων.....	44
4 Μοντελοποίηση Συνθετικών Μιγμάτων.....	45
4.1 Σημεία Δρόσου Συνθετικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου	45
4.1.1 Αποτελέσματα.....	48
4.1.2 Εξέταση επίδραση σύστασης.....	50
4.2 Σημεία Δρόσου Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων	53
4.2.1 Αποτελέσματα.....	54
4.2.2 Επίδραση ελκτικού όρου	57
4.3 Liquid Droplets Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων	59
4.3.1 Επίδραση διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου.....	60

4.3.2	Αποτελέσματα.....	60
4.4	Συμπεράσματα.....	62
5	Μοντελοποίηση Πραγματικών Μιγμάτων	63
5.1	Σημεία Δρόσου Πραγματικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου	63
5.1.1	Αποτελέσματα.....	65
5.1.2	Ανάπτυξη Στατιστικών συσχετίσεων Σημείων δρόσου και σύστασης πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου.....	69
5.1.3	Επίδρασης σύστασης στην ακρίβεια των προβλέψεων.....	75
5.2	Σημεία Δρόσου Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων.....	78
5.2.1	Αποτελέσματα.....	79
5.3	Liquid Dropouts Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων	81
5.4	Συμπεράσματα.....	82
6	Συνολικά Συμπεράσματα.....	84
7	Προτάσεις για μελλοντικά βήματα.....	86
8	Αναφορές.....	88
	Παράρτημα Α- Παράμετροι Καθαρών Συστατικών	92
	Παράρτημα Β- Παράμετροι Αλληλεπίδρασης μοντέλων συνεισφοράς ομάδων	95
	Παράρτημα Γ- Καμπύλες Κορεσμού SNG	97
	Παράρτημα Δ- Καμπύλες Liquid Dropout για SGC	111
	Παράρτημα Ε- Καμπύλες Κορεσμού RG	115
	Παράρτημα ΣΤ- Καμπύλες Liquid Dropout για RGC	138

Πίνακες Συμβόλων

Συντομογραφίες

AAD	Average Absolute Deviation
AARD%	Average Absolute Relative Deviation
ARD%	Average Relative Deviation
CricoP	Cricondenbar (bar)
CricoT	Cricondentherm (K)
EoS	Equation of State
EoS/G ^E	Equation of State coupled with local composition models through advanced mixing rules
MC	Mathias-Copeman
MCN	Multiple Carbon Number
MW	Molecular Weight
PNA	Paraffinic Naphthenic Aromatic
PR	Peng-Robinson
RG	Real Gas
RGC	Real Gas Condensate
SCN	Single Carbon Number
SGC	Synthetic Gas Condensate
SNG	Synthetic Natural Gas
UMR	Universal Mixing Rules
UNIFAC	UNIversal quasichemical Functional-group Activity Coefficients
vdW	van der Waals
VdW1f	van der Waals one fluid
VLE	Vapor-Liquid Equilibrium
Vpl%	Volume percent Liquid
ΙΦΥΑ	Ισορροπία Φάσεων Υγρού-Ατμού
KE	Καταστατική Εξίσωση
KKE	Κυβική Καταστατική Εξίσωση

Λατινικά Σύμβολα

a(T)	Θερμοκρασιακή εξάρτηση ελκτικού όρου μιας ΚΚΕ
a _c	Κρίσιμος ελκτικός όρος μιας ΚΚΕ
A	Παράμετρος διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου μοντέλου UMR-NEW
A _{nm}	Παράμετρος της συνάρτησης Ψ της UNIFAC
B	Παράμετρος διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου μοντέλου UMR-NEW
B _{nm}	Παράμετρος της συνάρτησης Ψ της UNIFAC
C ₇₊	Κλάσμα υδρογονανθράκων βαρύτερων του κανονικού εξανίου
c _i	Παράμετρος ελκτικού όρου μοντέλου UMR-NEW
C _{nm}	Παράμετρος της συνάρτησης Ψ της UNIFAC
C _p	Ισοβαρής θερμοχωρητικότητα
C _v	Ισόχωρη θερμοχωρητικότητα
f	Τάση διαφυγής
T _b	Θερμοκρασία Βρασμού (K)

Ελληνικά Σύμβολα

β	Κλάσμα ατμών φάσης κατά mole
Γ_k^i	Υπολειμματικός Συντελεστής Ενεργότητας UNIFAC ομάδας k συστατικού i
$\delta_{1,2}$	Παράμετροι Κυβικών Καταστατικών Εξισώσεων
θ_i	Κλάσμα επιφανείας συστατικού i κατά UNIFAC
μ_T	Συντελεστής Joule-Thomson
ρ	Πυκνότητα
ν_k^i	Αριθμός ομάδων k στο μόριο i
ϕ	Συντελεστής τάσης διαφυγής
ϕ_i	Κλάσμα όγκου συστατικού i κατά UNIFAC
Ψ_{nm}	Διαδική Παράμετρος Αλληλεπίδρασης μεταξύ ομάδων n και m στη UNIFAC
ω	Ακκεντρικός Παράγοντας

Αριθμητές και Εκθέτες

AC	Activity Coefficient (Συντελεστής Ενεργότητας)
b	Boiling
c	Critical
calc	Calculated
E	Excess
exp	Experimental
L	Υγρή Φάση
V	Ατμώδης Φάση

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 2-1. Τυπικές γραμμομοριακές συστάσεις (%) ρευστών ταμειυτήρα [19].....	23
Πίνακας 2-2. Τιμές Παραμέτρων εξίσωσης απόδοσης κρίσιμων ιδιοτήτων κατά Pedersen [18]	25
Πίνακας 2-3. Θερμοδυναμικοί Περιορισμοί συνάρτησης $\alpha(T)$ μιας ΚΚΕ [28]	27
Πίνακας 2-4. Τιμές παραμέτρων εξίσωσης διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου της tm-PR	30
Πίνακας 2-5. Βασικά Είδη υπολογισμών Ισοροπία Φάσεων Υγρού-Ατμού	36
Πίνακας 2-6. Συμβολισμοί Αλγορίθμων Θερμοδυναμικών Υπολογισμών	36
Πίνακας 3-1. Παράμετροι γενικευμένων συναρτήσεων $\alpha(T)$ και $c(T)$ του μοντέλου UMR-NEW	42
Πίνακας 3-2. Παράμετροι συνεισφοράς ομάδων G_{ik} για τις γενικευμένες συναρτήσεις των $\alpha(T)$ και $c(T)$ του μοντέλου UMR-NEW.....	43
Πίνακας 4-1. Γραμμομοριακή σύσταση (%) Συνθετικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου (SNG 01-15)	46
Πίνακας 4-2. Γραμμομοριακή σύσταση (%) Συνθετικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου (SNG 16-23 & 25-29)	47
Πίνακας 4-3. Σφάλματα υπολογισμών πιέσεων σημείων δρόσου των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου στην περιοχή υψηλών πιέσεων (άνω των 60 bar).....	48
Πίνακας 4-4. Σφάλματα υπολογισμών θερμοκρασίας CricoT των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου	49
Πίνακας 4-5. Σφάλματα υπολογισμών πίεσης CricoP των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου	50
Πίνακας 4-6. Γραμμομοριακή σύσταση Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων (Synthetic gas condensate, SGC)	53
Πίνακας 4-7. Απόλυτη σχετική απόκλιση ^a πιέσεων σημείων δρόσου για τα SGC μίγματα με χρήση των μοντέλων UMR-NEW και PPR78	54
Πίνακας 4-8. Σχετική απόκλιση ^a πιέσεων Cricondenbar για τα SGC μίγματα με χρήση των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 (SGCs που τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα καλύπτουν την περιοχή του CricoP).....	54
Πίνακας 4-9. Γραμμομοριακές συστάσεις των συνθετικών μιγμάτων αέριων συμπυκνωμάτων με μετρήσεις για Liquid Dropout (VPL 01-10).....	59
Πίνακας 4-10. Γραμμομοριακές συστάσεις συνθετικών μιγμάτων αέριων συμπυκνωμάτων με μετρήσεις για Liquid Dropout (VPL 11-17).....	59
Πίνακας 5-1. Εύρη ποσοστιαίων (%) γραμμομοριακών συστάσεων Πραγματικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου ανά κατηγορία	63
Πίνακας 5-2. Ανατεθειμένα συστατικά για χαρακτηρισμό PNA	64
Πίνακας 5-3. Αναλυτική κατηγοριοποίηση RG	64
Πίνακας 5-4. Σφάλματα υπολογισμών πιέσεων δρόσου των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου στην περιοχή υψηλών πιέσεων (άνω των 65 bar)	66
Πίνακας 5-5. Σφάλματα υπολογισμών θερμοκρασίας CricoT των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου.....	67
Πίνακας 5-6. Σφάλματα υπολογισμών πίεσης CricoP των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου	68
Πίνακας 5-7. Τιμές συντελεστών και παρουσίαση μεταβλητών, όπου T σε K και C_1 , C_2 , C_3 & C_{7+} απλές γραμμομοριακές συστάσεις	69
Πίνακας 5-8. Στατιστική αξιολόγηση εμπειρικού μοντέλου πρόβλεψης πιέσεων σημείων δρόσου πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου στην περιοχή υψηλών πιέσεων (άνω των 65 bar)	70
Πίνακας 5-9. Αξιολόγηση προσαρμογής εμπειρικού μοντέλου πρόβλεψης πιέσεων σημείων δρόσου πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου στην περιοχή υψηλών πιέσεων (άνω των 65 bar).....	70
Πίνακας 5-10. Σφάλματα υπολογισμού πίεση σημείων δρόσου και CricoP από το HighP-Stat Model για πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου και σύγκριση με τα μοντέλα UMR-NEW και PPR78	72
Πίνακας 5-11. Σύνοψη εμπειρικού μοντέλου CricoT μιγμάτων φυσικού αερίου	73
Πίνακας 5-12. Συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων στατιστικού μοντέλου πρόβλεψης CricoT	74
Πίνακας 5-13. Στατιστικά μέτρα αξιολόγησης παλινδρόμησης εμπειρικού μοντέλου CricoT	75
Πίνακας 5-14. Ανάλυση Διακύμανσης της παλινδρόμησης T_{Cricot} εμπειρικού μοντέλου προσδιορισμού CricoT75	
Πίνακας 5-15. Ανάλυση Διακύμανσης της παλινδρόμησης P_{Cricot} εμπειρικού μοντέλου προσδιορισμού CricoT75	
Πίνακας 5-16. Γραμμομοριακή σύσταση (%) Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων (RGC).....	78

Πίνακας 5-17. Απόλυτη σχετική απόκλιση ^a πιέσεων σημείων δρόσου και φυσαλίδας για τα RGC μίγματα με χρήση των μοντέλων UMR-NEW και PPR78	79
Πίνακας A 1. Ειδικές Παράμετροι Καθαρών Συστατικών συναρτήσεων MC ₅ και c(T) προτεινομένου μοντέλου UMR-NEW	92
Πίνακας B 1. Παράμετροι Αλληλεπίδρασης UNIFAC προτεινόμενου μοντέλου UMR-NEW	95
Πίνακας B 2. Παράμετροι μεγέθους και επιφανείας UNIFAC προτεινόμενου μοντέλου UMR-NEW	95
Πίνακας B 3. Δυαδικές Παράμετροι Αλληλεπίδρασης μοντέλου PPR78	96

Ευρετήριο Εικόνων & Σχεδιαγραμμάτων

Εικόνα 2-1. Τυπικό Διάγραμμα Φάσεων [3].....	20
Εικόνα 2-2. Τυπικές liquid droout καμπύλες των Gas Condensates [3].....	21
Εικόνα 2-3. Τυπικές καμπύλες ισορροπίας φάσεων για διαφορετικούς τύπους ρευστών ταμειυτήρα [3] [18]. Σημεία: Κρίσιμα σημεία μιγμάτων	22
Σχεδιάγραμμα 2-1. Σχηματικός αλγόριθμος προσδιορισμού πίεσης για δεδομένη θερμοκρασία, κλάσμα ατμού και σύσταση του ρευστού	37
Σχεδιάγραμμα 2-2. Σχηματικός αλγόριθμος προσδιορισμού θερμοκρασίας για δεδομένη πίεση, κλάσμα ατμού και συνολική σύσταση του ρευστού	38
Σχεδιάγραμμα 2-3. Σχηματικός αλγόριθμος προσδιορισμού κλάσματος ατμού για δεδομένη θερμοκρασία, πίεση και σύσταση του ρευστού	39

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 4-1. CricoT συναρτήσει της σύστασης του C ₇₊ σε PNA των SNG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά C ₇₊ Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	51
Διάγραμμα 4-2. CricoP συναρτήσει της σύστασης του C ₇₊ σε PNA των SNG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά C ₇₊ Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	51
Διάγραμμα 4-3. Καμπύλη κορεσμού για τα μίγματα SNG 18-23 Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	52
Διάγραμμα 4-4. CricoP συναρτήσει του λόγου C ₁ /C ₇₊ των SNG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά λόγου C ₁ /C ₇₊ Λογαριθμική κλίμακα δεξιού άξονα λόγου C ₁ /C ₇₊ -Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	53
Διάγραμμα 4-5. Διαγράμματα φάσης P-T Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	56
Διάγραμμα 4-6. Διαγράμματα φάσης P-T Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	57
Διάγραμμα 4-7. Διαγράμματα φάσης P-T Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Πράσινη Γραμμή: PPR78-MC ₅ , Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	58
Διάγραμμα 4-8. Καμπύλες Liquid Dropout Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Κίτρινη Τετμημένη Γραμμή: UMR-NEW χωρίς διόρθωση γραμμομοριακού όγκου, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	60
Διάγραμμα 4-9. Καμπύλες Liquid Dropout Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	61
Διάγραμμα 5-1. Πειραματικές μετρήσεις P-T Ισοροπίας Φάσεων Υγρού-Ατμού Πραγματικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου	64
Διάγραμμα 5-2. Καμπύλες Κορεσμού RG 04 (Sales Gas), 15 & 23 (Rich Gas) και 32 (Lean Gas) Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	65
Διάγραμμα 5-3. Προβλέψεις πιέσεων σημείων δρόσου πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου για πιέσεις άνω των 65 Bar έναντι των αντίστοιχων πειραματικών μετρήσεων	71
Διάγραμμα 5-4. Προβλέψεις θερμοκρασιών CricoT πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου για πιέσεις έναντι των αντίστοιχων πειραματικών μετρήσεων	75
Διάγραμμα 5-5. CricoT συναρτήσει της σύστασης του C ₇₊ σε PNA και C ₆ των RG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά C ₇₊	76
Διάγραμμα 5-6. CricoP συναρτήσει του λόγου C ₁ / C ₇₊ RG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά C ₁ / C ₇₊	76
Διάγραμμα 5-7. Καμπύλες Κορεσμού RG 04 (Sales Gas), 15 & 23 (Rich Gas) και 32 (Lean Gas) Κόκκινη Γραμμή: UMR-RPU, Μπλε Γραμμή: PPR78, Πράσινη Τετμημένη γραμμή: HighP-Stat Model Πράσινα Σημεία: HighP-Stat CricoP Prediction, Κίτρινα Σημεία: Εμπειρικό μοντέλο CricoT, Λευκά Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	77
Διάγραμμα 5-8. Διαγράμματα φάσης P-T Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	80
Διάγραμμα 5-9. Καμπύλες Liquid Dropout Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα	82

1 Εισαγωγή

Σε έναν τεχνολογικά αεικίνητο κόσμο, η κάλυψη των ενεργειακών απαιτήσεων όλων των παραγωγικών τομέων αποτελεί καίριο ζήτημα για την επιστημονική κοινότητα και την βιομηχανία. Η υψηλή εξάρτηση από μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, κυρίως από τα στερεά καύσιμα και το πετρέλαιο, σε συνδυασμό με την αύξηση των ενεργειακών αναγκών, έχει οδηγήσει σε μεγάλες οικολογικές καταστροφές κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Λόγω της επιτακτικής ανάγκης για στροφή σε πιο οικολογικές λύσεις του ενεργειακού προβλήματος, πολλοί θεσμοί, έχουν δεσμευτεί, μεταξύ άλλων, στην προσπάθεια μείωσης εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα. Παρόλα αυτά, η επίτευξη αυτού του στόχου μέσω της πλήρους στροφής προς τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας δυσχεραίνεται από την περιορισμένη απόδοση των διαθέσιμων τεχνολογιών. Αναγνωρίζοντας αυτό το πρόβλημα, η Ευρωπαϊκή Ένωση χαρακτηρίζει το φυσικό αέριο ως «λύση συμβάλλουσα σημαντικά στον περιορισμό της κλιματικής αλλαγής» [1]. Ο συμβιβασμός αυτός γίνεται καθώς το φυσικό αέριο οδηγεί σε σημαντικά μικρότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα, συγκριτικά με τα λοιπά ορυκτά καύσιμα, βοηθώντας τη βιομηχανία να επιτύχει, με οικονομικά βιώσιμο τρόπο, τους περιβαλλοντικούς στόχους κατά την περίοδο μετάβασης προς τις ανανεώσιμες πηγές.

Η πρώτη ιστορικά καταγεγραμμένη εξόρυξη φυσικού αερίου από έναν ταμιευτήρα στις Η.Π.Α. έγινε από τον William Hart το 1821 [2]. Από τότε, οι τεχνολογίες εξόρυξης και οι διεργασίες επεξεργασίας του φυσικού αερίου έχουν σημειώσει σημαντικές προόδους, ενώ πλέον είναι δυνατή η αξιοποίηση ακόμα και των υποθαλάσσιων ταμιευτήρων. Η βιομηχανία του φυσικού αερίου, ανάλογα με την επεξεργασία στην οποία αυτό υπόκειται, μπορεί να διαχωριστεί σε τρία επιμέρους στάδια: Upstream, Midstream και Downstream. Το πρώτο περιλαμβάνει την εξόρυξη και την επιτόπου επεξεργασία του ρευστού, ώστε να μπορεί να μεταφερθεί από την πλατφόρμα εξόρυξης στις χερσαίες μονάδες επεξεργασίας, οι οποίες με την σειρά τους αποτελούν το Midstream. Το Downstream αφορά τους σταθμούς αποθήκευσης και διανομής του τελικού προϊόντος προς την αγορά. Αντίστοιχα, το ίδιο ρευστό, ανάλογα με την επεξεργασία που έχει υποστεί, χαρακτηρίζεται ως Well Stream όταν μεταφέρεται από τον ταμιευτήρα στις θαλάσσιες (Off Shore) μονάδες προ-επεξεργασίας, Rich Gas καθώς μεταφέρεται προς τις χερσαίες (On Shore) μονάδες τελικής επεξεργασίας, ενώ καλείται Sales Gas όταν πλέον έχει υποστεί την τελική επεξεργασία και είναι έτοιμο για την τελική διανομή.

Η Off Shore επεξεργασία, έχει ως πρωταρχικό στόχο την απομάκρυνση της υδατικής φάσης, των όξινων συστατικών και των βαρέων μετάλλων του ρευστού. Οι διαχωρισμοί αυτοί στηρίζονται στην ιδιότητα των μιγμάτων τέτοιου είδους να εμφανίζουν διφασική περιοχή, το όριο της οποίας σχεδιασμένο σε διάγραμμα φάσεων P-T καλείται καμπύλη κορεσμού και εξαρτάται αποκλειστικά από την σύσταση του ρευστού. Η ασφαλής μεταφορά του Rich Gas προς την On Shore επεξεργασία προϋποθέτει την συμπίεση του ρευστού έως ότου φτάσει την πυκνή μονοφασική περιοχή, έτσι ώστε να προφυλαχθεί ο ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός από βλάβες λόγω ύπαρξης υγρής φάσης. Η ελάχιστη πίεση στην οποία το ρευστό δεν διαχωρίζεται σε δύο φάσεις ονομάζεται Cricondenbar και η τιμή της εξαρτάται πλήρως από την σύσταση, όπως κάθε σημείο της καμπύλης κορεσμού. Έτσι, πριν το ρευστό μεταφερθεί προς την On Shore επεξεργασία, υπόκειται σε διαχωρισμό μέρους των βαρύτερων υδρογονανθράκων, ώστε το Cricondenbar να λάβει την τιμή των αντίστοιχων προδιαγραφών και το ρευστό να συμπιεστεί στην προβλεπόμενη πίεση χωρίς την εμφάνιση συμπυκνώματος των βαρύτερων υδρογονανθράκων (Liquid Dropout). Στην πράξη, οι κατασκευαστές του εξοπλισμού θέτουν ένα μέγιστο όριο ποσοστού υγρής φάσης

ή Liquid Dropout, το οποίο αν δεν ξεπεραστεί, δεν τίθεται κίνδυνος [3]. Αντίστοιχα, η προδιαγραφή που χρησιμοποιείται κατά κόρον για τη διανομή φυσικού αερίου στις Ευρωπαϊκές αγορές είναι το Cricondentherm, δηλαδή η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία εμφανίζονται δύο φάσεις για το μίγμα. Η επίτευξη αυτής της προδιαγραφής γίνεται κατά την On Shore επεξεργασία, κατά την οποία γίνεται περαιτέρω διαχωρισμός βαρύτερων υδρογονανθράκων και ανάκτηση πετρελαϊκών προϊόντων προστιθέμενης αξίας.

Από την παραπάνω συνοπτική περιγραφή της επεξεργασίας του φυσικού αερίου, γίνεται σαφής ο επιτακτικός χαρακτήρας της ανάγκης της βιομηχανίας, τόσο για διαρκή μέτρηση της σύστασης όσο και για αξιόπιστα θερμοδυναμικά μοντέλα πρόβλεψης της Ισορροπίας Φάσεων, ιδιαίτερα των ορίων της διφασικής περιοχής και των liquid dropouts. Η πρώτη ανάγκη καλύπτεται κυρίως με on-site αέρια χρωματογραφία, η οποία όμως δεν μπορεί να προσδιορίσει τις μικροποσότητες των βαρύτερων συστατικών και συνεπώς απαιτούνται συσχετίσεις χαρακτηρισμού του βαρέος κλάσματος από μετρήσιμες ιδιότητες του όπως το μοριακό του βάρος ή η πυκνότητα. Αξίζει να τονιστεί πως ένα θερμοδυναμικό μοντέλο που προβλέπει με μεγάλη ακρίβεια την πίεση του Cricondenbar, θα επιτρέπει την μείωση των περιθωρίων ασφαλείας και κατά συνέπεια την μείωση της πίεσης στην οποία συμπιέζεται το Rich Gas κατά την μεταφορά του. Μια βελτίωση της πρόβλεψης του Cricondenbar κατά ολίγα bar μπορεί να έχει πολύ σημαντική επίδραση στην μείωση του λειτουργικού κόστους της μονάδας επεξεργασίας, ενώ ταυτόχρονα δαπανάται μικρότερη ποσότητα ενέργειας για την επεξεργασία και η μονάδα γίνεται βιωσιμότερη.

Τα θερμοδυναμικά μοντέλα που αξιοποιούνται στη βιομηχανία βασίζονται στις Καταστατικές Εξισώσεις, οι οποίες συνδέουν τον γραμμομοριακό όγκο του ρευστού με την πίεση και την θερμοκρασία. Ιδιαίτερα μεγάλο πεδίο εφαρμογής έχουν οι εξισώσεις που συνδέουν τα παραπάνω μεγέθη ως πολυώνυμο τρίτου βαθμού ως προς τον όγκο, γνωστές και ως Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις (ΚΚΕ) ή Cubic Equations of State (CEoS), όπως η Peng-Robinson (PR) [4] και η Soave-Redlich-Kwong (SRK) [5], λόγω της απλότητας και της αξιοπιστίας τους. Τα μοντέλα αυτά τροποποιούνται διαρκώς, έτσι ώστε να διευρυνθεί το πεδίο εφαρμογής τους σε μεγαλύτερη ποικιλία συνθηκών και συστατικών. Οι βελτιώσεις συνήθως αφορούν την τροποποίηση του θερμοκρασιακά εξαρτώμενου ελκτικού όρου των ΚΚΕ για την καλύτερη πρόβλεψη των τάσεων ατμού των βαρύτερων υδρογονανθράκων ή των υπερκρίσιμων συστατικών, όπως το μεθάνιο και το άζωτο. Άλλες προτάσεις, αφορούν την διόρθωση των προβλέψεων γραμμομοριακού όγκου, που ειδικά στην περίπτωση των υγρών, οι ΚΚΕ εμφανίζουν σημαντικά σφάλματα. Η διαχείριση πολυσυστατικών μιγμάτων από τις ΚΚΕ προϋποθέτει την ανάπτυξη κανόνων ανάμιξης, οι οποίοι ορίζουν τις τιμές του ελκτικού όρου, του απωστικού όρου και της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου για ολόκληρο το μίγμα. Οι κλασικοί κανόνες ανάμιξης van der Waals του ενός ρευστού (vdW1f), προσδιορίζουν τους όρους θεωρώντας τους ως συνδυασμό των τιμών των αντίστοιχων όρων για τα καθαρά συστατικά, αλλά συχνά αποτυγχάνουν να περιγράψουν με ακρίβεια την θερμοδυναμική συμπεριφορά σύνθετων μιγμάτων. Έτσι, δημιουργείται η ανάγκη για την ανάπτυξη προηγμένων κανόνων ανάμιξης, οι οποίοι περιγράφουν ακριβέστερα την μη ιδανικότητα των μιγμάτων, το οποίο επιτυγχάνεται λαμβάνοντας υπόψη και τους συντελεστές ενεργότητας, δίνοντας τα μοντέλα EoS/G^E. Παραδείγματα μοντέλων EoS/G^E που έχουν παρουσιαστεί στην διεθνή βιβλιογραφία αποτελούν τα LCVM [6], PPR78 [7] και MHV1 [8].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι προηγμένοι κανόνες Universal Mixing Rules (UMR) [9], κατά τους οποίους οι συντελεστές ενεργότητας υπολογίζονται από το μοντέλο

συνεισφοράς ομάδων UNIFAC [10]. Οι κανόνες αυτοί, συνδυασμένοι με την ΚΚΕ PR, δίνουν το μοντέλο πρόρρησης UMR-PRU, το οποίο έχει εφαρμοστεί με επιτυχία σε μίγματα φυσικού αερίου και άλλα σύνθετα συστήματα [11] [12] [13] [14]. Προκειμένου να βελτιωθεί περαιτέρω η απόδοση του μοντέλου UMR-PRU, πρόσφατα αναπτύχθηκε το UMR-NEW από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το μοντέλο αυτό περιγράφει ικανοποιητικά τις ιδιότητες των καθαρών συστατικών ενσωματώνοντας έναν νέο ελκτικό όρο, ο οποίος αποτελεί επέκταση της έκφρασης των Mathias-Coreman [15], αλλά και με μια νέα, γραμμική ως προς την θερμοκρασία, διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αξιολόγηση του μοντέλου UMR-NEW, σε ότι αφορά την ακριβή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων. Ο σκοπός αυτός επιτυγχάνεται συγκρίνοντας τις προβλέψεις Ισορροπίας Φάσεων Υγρού-Ατμού των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου όσο και αέριων συμπυκνωμάτων, όπου είναι δυνατή η μελέτη της επίδρασης της σύστασης, αλλά και για πραγματικά μίγματα τα οποία αποτελούν το κρισιμότερο κριτήριο αξιολόγησης ενός μοντέλου πρόρρησης. Η αξιολόγηση επεκτείνεται στις προβλέψεις των μοντέλων για τις καμπύλες Liquid Dropout για μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων, ώστε να δοθεί μια συνολικότερη εικόνα για την απόδοση των μοντέλων.

2 Θεωρητικό Μέρος

Ακολουθεί η παρουσίαση του θεωρητικού υπόβαθρου που αφορά τόσο το είδος των υπό εξέταση μιγμάτων στα πλαίσια της δεδομένης εργασίας, όσο και την διεθνή βιβλιογραφία που αφορά τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων πολυσυστατικών μιγμάτων.

2.1 Μίγματα Ταμιευτήρα

Η παρούσα υποενότητα είναι αφιερωμένη στα μίγματα ταμιευτήρα, στην κατηγοριοποίηση τους και την ανάλυση της θερμοδυναμικής τους συμπεριφορά σε ότι αφορά την ισορροπία φάσεων. Ακόμα, αναλύεται το ιδιαίτερα κρίσιμο θέμα του χαρακτηρισμού των βαρύτερων συστατικών, στην περίπτωση που αυτά δεν είναι δυνατό να προσδιοριστούν με τις μεθόδους ανάλυσης.

2.1.1 Συστατικά Μιγμάτων Ταμιευτήρα

Τα μίγματα τα οποία περιέχονται στους ταμιευτήρες αποτελούν πολύπλοκα μίγματα υδρογονανθράκων και άλλων αέριων συστατικών σε μικρότερες ποσότητες, εκ των οποίων τα κυριότερα είναι το CO₂, το N₂, το H₂S. Ακόμα, σε ορισμένους ταμιευτήρες περιέχεται και νερό, δημιουργώντας με τους υδρογονάνθρακες διφασικό μίγμα, μιας υδατικής και μιας οργανικής φάσης. Χάριν ευκολίας, συχνά μέσα στην παρούσα εργασία, οι υδρογονάνθρακες θα ομαδοποιούνται σύμφωνα με την θερμοκρασία βρασμού τους και η εκάστοτε ομάδα θα συμβολίζεται με C_i. Η εκάστοτε τέτοια ομάδα περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες με θερμοκρασία βρασμού μεγαλύτερη του nC_{i-1} και μικρότερη ή ίση nC_i.

Σε ότι αφορά την μελέτη της σύστασης των διαφόρων υδρογονανθράκων αυτών των μιγμάτων, συνήθίζεται να αναλύεται ομαδοποιώντας τις ενώσεις σε ομάδες ίδιου αριθμού ανθράκων (Single Carbon Number ή SCN groups). Η ομαδοποίηση αυτή γίνεται κυρίως για υδρογονάνθρακες με σημείο βρασμού μικρότερο ή ίσο με αυτό του κανονικού εξανίου, αφού ενώσεις βαρύτερες μπορεί να έχουν περίπλοκη δομή καθιστώντας την ταυτοποίηση τους δύσκολη και μη πρακτική σε εφαρμογές της βιομηχανίας. Για τον λόγο αυτό, οι υδρογονάνθρακες βαρύτεροι από το κανονικό εξάνιο ομαδοποιούνται μαζί στο κλάσμα με σύμβολο C₇₊ το οποίο μπορεί να περιέχει ενώσεις ακόμα και με 200 άνθρακες. Το κλάσμα C₇₊ διαδραματίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην μελέτη των διαφόρων τύπων πετρελαϊκών ρευστών, καθώς ανάλογα με την σύσταση του αλλά και τα μοριακά βάρη των περιεχομένων ενώσεων, επηρεάζει ισχυρά πολλές ιδιότητες κρίσιμες για την βιομηχανία.

Πέρα από την SCN ομαδοποίηση, το εκάστοτε μίγμα περιγράφεται και από το είδος των ανθρακικών αλυσίδων των υδρογονανθράκων που περιέχει. Συγκεκριμένα, το C₇₊ (ή η οποιαδήποτε άλλη αντίστοιχη ομάδα που περιλαμβάνει τα βαρύτερα συστατικά μέχρι ένα συγκεκριμένο σημείο βρασμού) μπορεί να διαχωριστεί σε παραφινικό (P), ναφθενικό (N) και αρωματικό (A) κλάσμα. Ο διαχωρισμός αυτός συμβολίζεται ως PNA και εντάσσει τους γραμμικούς υδρογονάνθρακες με ή χωρίς διακλαδώσεις στο παραφινικό κλάσμα, τους υδρογονάνθρακες με κυκλικό δακτύλιο κορεσμένων, μονών δεσμών στο ναφθενικό και τους υδρογονάνθρακες με αρωματικό δακτύλιο στο αρωματικό. Ο διαχωρισμός αυτός παρουσιάζει ενδιαφέρον καθώς επηρεάζει τη μορφή της καμπύλης ισορροπίας φάσεων. [3]

2.1.2 Διαγράμματα Ισορροπίας Φάσεων

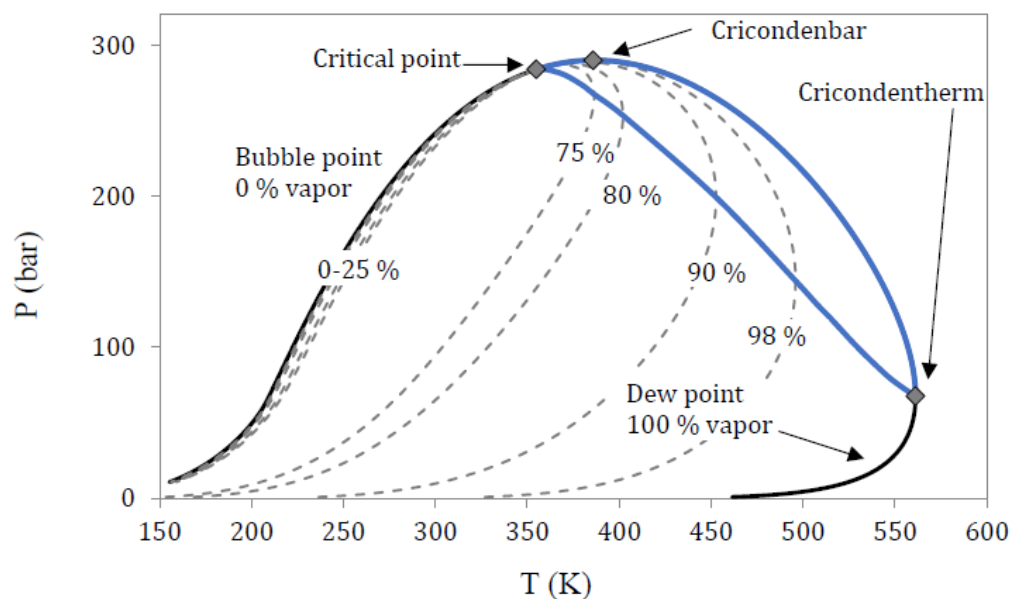
Τα διαγράμματα φάσεων P-T είναι ένα από τα πιο χρήσιμα εργαλεία μηχανικών και επιστημόνων για την μελέτη και κατηγοριοποίηση των πετρελαϊκών ρευστών. Σε αντίθεση με τα καθαρά συστατικά, τα πολυσυστατικά μίγματα έχουν μια ολόκληρη περιοχή των

διαγραμμάτων φάσεων P-T όπου συνυπάρχουν δύο φάσεις, μια υγρή και μια ατμώδης, όπως φαίνεται και για τα διάφορα είδη ρευστών ταμιευτήρα στην Εικόνα 2-1. Τα όρια της διφασικής περιοχής, η καμπύλη κορεσμού (Phase Envelope), καθορίζεται πλήρως από τη σύσταση του ρευστού. Ακόμα, ως ισοποιοτικές καμπύλες, ορίζονται οι γεωμετρικοί τόποι των σημείων εντός της διφασικής περιοχής που έχουν ίση αναλογία υγρού-ατμού. Οι καμπύλες αυτές συγκλίνουν όλες στο κρίσιμο σημείο του μίγματος, στο οποίο οι εντατικές ιδιότητες των δύο φάσεων εμφανίζουν ίσες τιμές. Ιδιαίτερη αξία έχουν οι ισοποιοτικές καμπύλες που αντιστοιχούν στις ακραίες τιμές 0 και 1 της αναλογίας υγρού προς ατμού. Οι καμπύλες αυτές διαχωρίζουν την διφασική περιοχή από τις μονοφασικές περιοχές του ατμού και του υγρού αντίστοιχα. Τα σημεία του αποτελούν το όριο μεταξύ υγρού και διφασικής περιοχής, καλούνται σημεία φυσαλίδας, ενώ αυτά που διαχωρίζουν την ατμώδη από την διφασική, καλούνται σημεία δρόσου.

2.1.2.1 Καμπύλες κορεσμού-Phase Envelope

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στα διαγράμματα P-T η καμπύλη κορεσμού αποτελεί το όριο μεταξύ των διφασικών και των μονοφασικών περιοχών. Παρατηρώντας την Εικόνα 2-1, γίνεται φανερή η ύπαρξη δύο σημείων που ορίζουν την μέγιστη θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα όπου μπορεί να συνυπάρξουν δύο φάσεις στο ρευστό. Το σημείο που αντιστοιχεί στη μέγιστη πίεση στην οποία μπορούν να συνυπάρχουν δύο φάσεις, ανεξάρτητα των μεταβολών της θερμοκρασίας, καλείται Cricondenbar (CricoP) και το σημείο αυτό έχει μεγάλη πρακτική σημασία στην βιομηχανία καθώς η γνώση του αποτελεί προαπαιτούμενο για την ασφαλή μεταφορά και επεξεργασία από τις θαλάσσιες πλατφόρμες (Offshore), στα κέντρα μετέπειτα επεξεργασίας στην στεριά (Onshore). Αντίστοιχα, το σημείο του οποίου η θερμοκρασία αποτελεί την μέγιστη όπου μπορούν να συνυπάρχουν δύο φάσεις, καλείται Cricondentherm (CricoT), και η σημασία του αφορά επιδιωκόμενη ποιότητα του φυσικού αερίου.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το τμήμα της διφασικής περιοχής που στην Εικόνα 2-1 περιβάλλεται από την μπλε γραμμή, στην οποία αν το μίγμα βρίσκεται αρχικά σε κατάσταση κορεσμένου ατμού και συμπιεστεί ισοθερμοκρασιακά, θα αρχίσει να αυξάνεται η ποσότητα της υγρής φάσης στο μίγμα, μέχρι ωστόσο φτάσει σε μέγιστο. Από το μέγιστο αυτό, αν προχωρήσει η συμπίεση, σταδιακά θα μειώνεται η ποσότητα της υγρής φάσης μέχρι να μηδενιστεί. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται παλινδρομική συμπύκνωση και η περιοχή αυτή ονομάζεται αντίστοιχα παλινδρομική. Σημειώνεται πως η καμπύλη κορεσμού, είναι συνάρτηση μόνο της σύστασης του μίγματος. Η περιοχή παλινδρομικής συμπίεσης ορίζεται από τα dew points μεταξύ του κρίσιμου σημείου και του Cricondentherm και τον γεωμετρικό τόπο των μέγιστων θερμοκρασιών της εκάστοτε ισοποιοτικής καμπύλης.



Εικόνα 2-1 Τυπικό Διάγραμμα Φάσεων [3]

2.1.2.2 Επίδραση Σύστασης στην Ισορροπία Φάσεων

Η επίδραση που έχουν τα διάφορα συστατικά στην μορφή της καμπύλης κορεσμού είναι αντικείμενο μελέτης αρκετών δημοσιεύσεων [16] [17]. Η επίδραση των βαρύτερων συστατικών έχει βρεθεί να είναι η πιο καθοριστική, όπου με αύξηση της συγκέντρωσής τους, της πυκνότητας ή του μοριακού βάρους προκαλείται αύξηση των πιέσεων των σημείων δρόσου, ενώ τα ενδιάμεσα συστατικά, καθώς αυξάνουν την διαλυτότητα των βαρέων συστατικών στο συνολικό μίγμα, οδηγούν σε μείωση των πιέσεων. Την μικρότερη επίδραση την έχουν τα ανόργανα συστατικά του εκάστοτε μίγματος, όπου το άζωτο οδηγεί σε στενότερες διφασικές περιοχές, ενώ το CO_2 και το H_2S οδηγούν σε πιο ευρείες, λόγω της σχετικής διαλυτότητας που έχουν οι υδρογονάνθρακες σε αυτά [3] [17].

Σε ότι αφορά τα σημεία μέγιστης θερμοκρασίας και πίεσης της διφασικής περιοχής, το Cricondentherm εξαρτάται αποκλειστικά από τις ιδιότητες των βαρέων συστατικών του μίγματος, όπως η συγκέντρωση, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα, ενώ το Cricondenbar εξαρτάται και από τα ελαφρύτερα συστατικά. Συγκεκριμένα, το CricoP αυξάνεται όσο βαρύτερο είναι το C7+ κλάσμα όταν το μίγμα έχει μεγάλες ποσότητες μεθανίου, αλλά μειώνεται με την μείωση της ποσότητας του τελευταίου. [3]

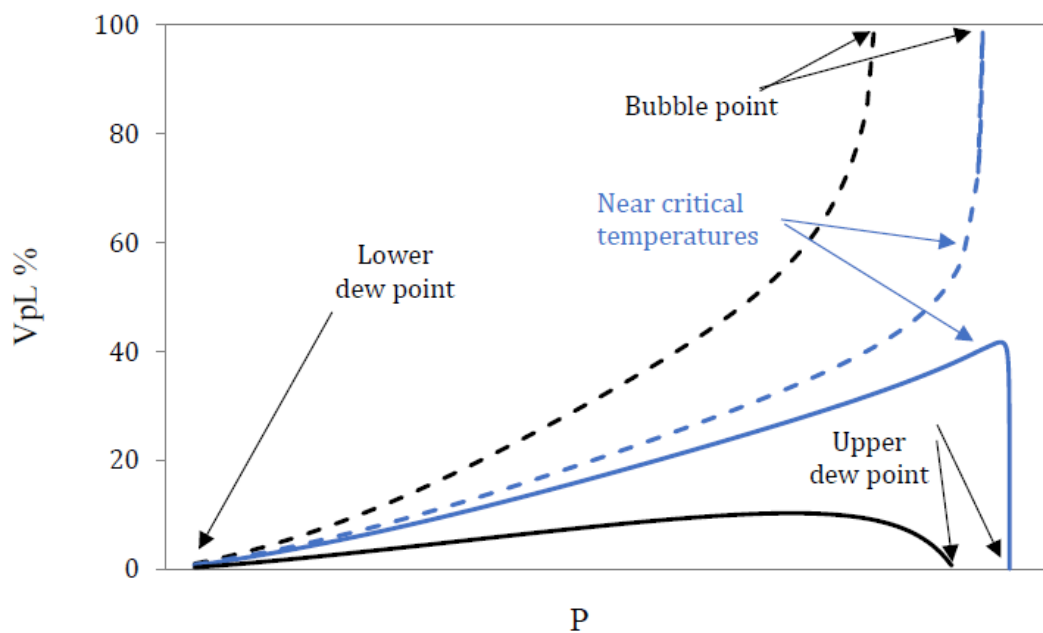
Η επίδραση αυτή στην καμπύλη κορεσμού είναι αυτή που αξιοποιείται σε επόμενο κεφάλαιο για την δημιουργία εμπειρικών μοντέλων από παλινδρόμηση σε πειραματικά δεδομένα σημείων δρόσου πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου για την πρόβλεψη τόσο της πίεσης σημείων δρόσου της περιοχής υψηλών πιέσεων, όσο και του CricoT, με αποκλειστικό δεδομένο την σύσταση του μίγματος.

2.1.2.3 Ισοποιοτικές Καμπύλες

Μια ακόμα πληροφορία που περιέχεται στα διαγράμματα φάσεων, όπως αυτό της Εικόνας 2-1, είναι οι ισοποιοτικές καμπύλες εντός της διφασικής περιοχής του εκάστοτε μίγματος. Η αναλογία μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης εκφράζεται μέσω του κλάσματος όγκου υγρής φάσης ή Volume Percent Liquid (Vpl) το οποίο ορίζεται όπως φαίνεται στην εξίσωση 2-1.

$$V_{pl} (\%) = \frac{100 \cdot (1 - b) \cdot v_L}{(1 - b) \cdot v_L + b \cdot v_V} \quad (\text{Εξ. 2-1})$$

Όπου v_L ο γραμμομοριακός όγκος της υγρής φάσης, v_V ο γραμμομοριακός όγκος της ατμώδους φάσης και b ο λόγος των γραμμομοριών της υγρής φάσης ως προς το άθροισμα των γραμμομοριών των δύο φάσεων [13]. Η αξιοπιστία των προβλέψεων των καμπυλών αυτών μελετάται πάνω σε διαγράμματα $V_{pL}\%$ συναρτήσει της πίεσης για σταθερή θερμοκρασία. Η μορφή αυτών των διαγραμμάτων εξαρτάται από το αν οι εικονιζόμενες καμπύλες αντιστοιχούν σε θερμοκρασία εντός ή εκτός της παλινδρομικής περιοχής, αλλά και από το αν η δεδομένη θερμοκρασία έχει τιμή κοντινή στην κρίσιμη του μίγματος. Στην περίπτωση που η θερμοκρασία του μίγματος είναι μεταξύ της κρίσιμης και αυτής του Cricondentherm, η συμπίεση θα διέρχεται από την παλινδρομική περιοχή και η καμπύλη θα ξεκινά από το 0% υγρή φάση και θα καταλήγει στο 0% υγρή φάση, όπου τα σημεία αυτά θα αντιστοιχούν στο κατώτερο και το ανώτερο σημείο δρόσου, ενώ εμφανίζεται και μέγιστο $V_{pL}\%$ που αντιστοιχεί στο κάτω όριο της παλινδρομικής περιοχής. Αν από την άλλη, η θερμοκρασία είναι μικρότερη της κρίσιμης, η καμπύλη καταλήγει σε σημείο φυσαλίδας με $V_{pL}=100\%$. Στην περίπτωση των θερμοκρασιών κοντά στην κρίσιμη, οι μορφές παραμένουν ποιοτικά ίδιες με τις παραπάνω περιπτώσεις, αλλά για πιέσεις κοντά σε αυτές των κρίσιμων, η κλίση της καμπύλης γίνεται σχεδόν κατακόρυφη, λόγω του ότι γύρω από το κρίσιμο συγκλίνουν όλες οι ισοποιοτικές καμπύλες και μεταβάλλονται απότομα οι τιμές του $V_{pL}\%$. Οι μορφές που περιγράφηκαν παραπάνω, φαίνονται στην Εικόνα 2-2.



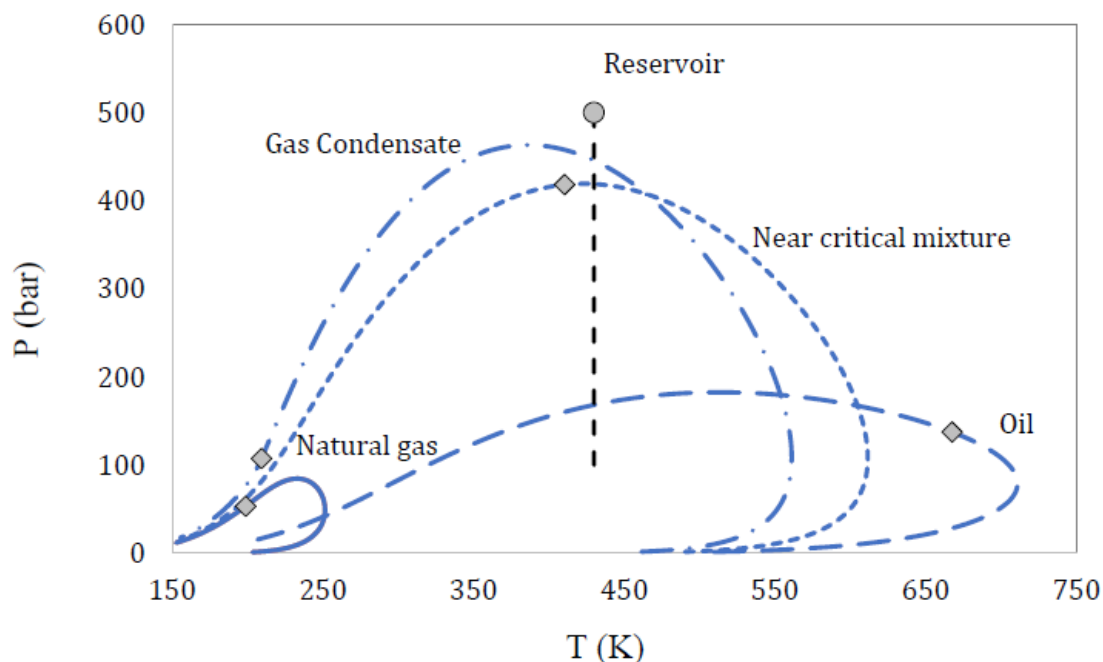
Εικόνα 2-2. Τυπικές liquid dropout καμπύλες των Gas Condensates [3]

2.1.3 Κατηγοριοποίηση Μιγμάτων Ταμιευτήρα

Συνολικά, τα διαφορετικά είδη ρευστών που μπορεί να περιέχονται σε έναν ταμιευτήρα, ταξινομούνται με βάση την σύστασή τους. Η ταξινόμηση αυτή πραγματοποιείται μέσω της σύγκρισης σημείων της καμπύλης κορεσμού των μιγμάτων, του Cricondentherm ή του κρίσιμου σημείου, με την θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Σημειώνεται πως στον εκάστοτε ταμιευτήρα επικρατεί σταθερή θερμοκρασία που εξαρτάται από το βάθος και διάφορα άλλα γεωλογικά χαρακτηριστικά, ενώ η πίεση μειώνεται κατά την διαδικασία της εξόρυξης των πετρελαϊκών ρευστών [18]. Ανάλογα με τη μορφή της καμπύλης της ισορροπίας φάσεων των ρευστών στις συνθήκες του ταμιευτήρα, τα ρευστά χαρακτηρίζονται ως εξής:

- Μίγματα Φυσικού Αερίου, όταν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι υψηλότερη του Cricondentherm του μίγματος
- Αέρια Συμπυκνώματα (Gas Condensates), όταν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι μικρότερη του Cricondentherm του μίγματος
- Volatile Oils (ή Near Critical Gas Condensates αν η αρχική πίεση του ταμιευτήρα είναι μικρότερη της κρίσιμης του μίγματος)
- Black Oils όταν η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι μικρότερη της κρίσιμης του μίγματος

Παρακάτω, στην Εικόνα 2-3 παρουσιάζονται τυπικές καμπύλες κορεσμού των τεσσάρων τύπων ρευστών ταμιευτήρα και φαίνεται η σχετική τους θέση με το ευθύγραμμο τμήμα που αναπαριστά την ισοθερμοκρασιακή μείωση της πίεσης που πραγματοποιείται κατά την εξόρυξη των ρευστών από έναν ταμιευτήρα. Ενδεικτικές συστάσεις των ρευστών ταμιευτήρα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-1.



Εικόνα 2-3. Τυπικές καμπύλες ισορροπίας φάσεων για διαφορετικούς τύπους ρευστών ταμιευτήρα [3] [18].
Σημεία: Κρίσιμα σημεία μιγμάτων

Πίνακας 2-1. Τυπικές γραμμομοριακές συστάσεις (%) ρευστών ταμειυτήρα [19]

	Natural Gas	Gas Condensate	Near-Critical Mixture	Black Oil
N2	0,34	0,53	0,46	0,04
CO2	0,84	3,3	3,36	0,69
C1	90,4	72,98	62,36	39,24
C2	5,2	7,68	8,9	1,59
C3	2,06	4,1	5,31	0,25
i-C4	0,36	0,7	0,92	0,11
n-C4	0,55	1,42	2,08	0,1
i-C5	0,14	0,54	0,73	0,11
n-C5	0,1	0,67	0,85	0,03
C6	0,01	0,85	1,05	0,2
C7+	0	7,24	13,98	57,64

2.1.4 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού κλάσματος C₇₊

Όπως αναλύθηκε και παραπάνω, το κλάσμα των βαρύτερων υδρογονανθράκων, λόγω πρακτικών δυσκολιών στην ακριβή ταυτοποίηση των επιμέρους ενώσεων από τις οποίες αποτελείται, ομαδοποιείται και χαρακτηρίζεται ως C₇₊. Για να συμπεριληφθεί το κλάσμα αυτό στους υπολογισμούς του εκάστοτε μοντέλου, πρέπει να γίνει μια θεώρηση για την σύσταση και τις ιδιότητές του. Οι μέθοδοι χαρακτηρισμού του κλάσματος C₇₊, συνήθως αποτελούνται από 3 στάδια, τα οποία παρουσιάζονται στη συνέχεια.

2.1.4.1 Splitting

Κατά το πρώτο στάδιο (splitting), έχοντας συνήθως ως δεδομένα την πυκνότητα, το μοριακό βάρος και την συγκέντρωση του C₇₊, το βαρύ κλάσμα διαχωρίζεται σε επιμέρους κλάσματα ορισμένου αριθμού ατόμων άνθρακα (single carbon number fractions ή SCN), στα οποία αποδίδονται οι αντίστοιχες ιδιότητες με τη χρήση κατάλληλων συσχετίσεων. Έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι splitting, εκ των οποίων μια από τις πιο εδραιωμένες μεθόδους είναι της Pedersen [19], η οποία χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη.

Η Pedersen παρατήρησε μια γραμμική σχέση μεταξύ του SCN και του φυσικού λογάριθμου της γραμμομοριακής σύστασης των υδρογονανθράκων άνω των 6 ανθράκων στα ρευστά ταμειυτήρα, ενώ θεώρησε γραμμική σχέση της πυκνότητας με τον φυσικό λογάριθμο του SCN. Η παρατήρηση αυτή οδήγησε στο παρακάτω σετ εξισώσεων για το splitting του βαρέος κλάσματος των πετρελαϊκών μιγμάτων:

$$SCN = A + B \cdot \ln(z_{SCN}) \quad (\text{Εξ. 2-2})$$

$$\rho_{SCN} = C + D \cdot \ln(SCN) \quad (\text{Εξ. 2-3})$$

$$z_{C+} = \sum_{SCN=7}^{80} z_{SCN} \quad (\text{Εξ. 2-4})$$

$$MW_{C+} = \frac{\sum_{SCN=7}^{80} z_{SCN} MW_{SCN}}{\sum_{SCN=7}^{80} z_{SCN}} \quad (\text{Εξ. 2-5})$$

$$\rho_{C+} = \frac{\sum_{SCN=7}^{80} z_{SCN} MW_{SCN}}{\sum_{SCN=7}^{80} \frac{z_{SCN} MW_{SCN}}{\rho_{SCN}}} \quad (\text{Εξ. 2-6})$$

όπου MW_{C7+} και ρ_{C7+} είναι το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του C_{7+} κλάσματος, z_{SCN} , MW_{SCN} και ρ_{SCN} είναι το γραμμομοριακό κλάσμα, το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του εκάστοτε SCN. Στο συγκεκριμένο σύστημα, λαμβάνοντας ως είσοδο τα MW_{C7+} και ρ_{C7+} , λύνονται ταυτόχρονα οι εξισώσεις 2-1, 2-3 και 2-4 ώστε να προσδιοριστούν οι παράμετροι A και B, ενώ από την λύση των 2-3 και 2-6 προκύπτει η παράμετρος D και τέλος η C αντιστοιχεί στην πυκνότητα του βαρύτερου κλάσματος που έχει μετρηθεί πειραματικά, το οποίο είναι συνήθως το C_6 .

2.1.4.2 Απόδοση Φυσικών Ιδιοτήτων στα SCN κλάσματα

Κρίσιμο στάδιο αποτελεί η ανάθεση θερμοφυσικών ιδιοτήτων σε κάθε ένα από τα δημιουργημένα κλάσματα, έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η χρήση μιας καταστατικής εξίσωσης για την περιγραφή της συμπεριφοράς των εξεταζόμενων μιγμάτων.

2.1.4.2.1 Μοριακός Βάρος

Το μοριακό βάρος, σύμφωνα με την Pedersen μπορεί να προσδιοριστεί από την παρακάτω εξίσωση, όπου ο συντελεστής 14 αντιστοιχεί στο μοριακό βάρος ενός ατόμου άνθρακα συνοδευόμενο από δύο άτομα υδρογόνου, ενώ η σταθερά 4 αποτελεί μια διόρθωση για την ύπαρξη αρωματικών ενώσεων στο βαρύ κλάσμα, οι οποίες περιέχουν λιγότερα άτομα υδρογόνου συγκριτικά με τις παραφίνες.

$$MW_{SCN} = 14 \cdot SCN - 4 \quad (\text{Εξ. 2-7})$$

2.1.4.2.2 Πυκνότητα

Η πυκνότητα των SCN κλασμάτων (ρ_{SCN}) μπορεί να προσδιοριστούν είτε μέσα από τιμές που μπορούν να βρεθούν στην βιβλιογραφία, όπως αυτές που προτείνουν οι Katz και Firoozabadi [20], είτε μέσω μεθόδων χαρακτηρισμού, όπως αυτή της Pedersen, σύμφωνα με την οποία η ρ_{SCN} υπολογίζεται από την εξίσωση 2-3.

2.1.4.2.3 P_c - T_c - T_b - m

Η Pedersen προτείνει τον προσδιορισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων και της παραμέτρου m της έκφρασης του ελκτικού όρου κατά Soave σύμφωνα με την (Εξ. 2-24, μέσω συσχετίσεων οι οποίες είναι συναρτήσεις του μοριακού βάρους και της πυκνότητας του εκάστοτε SCN κλάσματος. Συγκεκριμένα, οι (Εξ. 2-8, (Εξ. 2-9 και (Εξ. 2-10 ισχύουν για τις ΚΚΕ PR και SRK και κατά συνέπεια, οι συσχετίσεις αυτές δεν μπορούν να εφαρμοστούν για άλλες καταστατικές εξισώσεις [18]. Όσο αφορά στη θερμοκρασία βρασμού, η Pedersen σε άλλη δημοσίευση πρότεινε την (Εξ. 2-11. [19]

$$T_c = c_1 \rho + c_2 \ln(MW) + c_3 MW + \frac{c_4}{MW} \quad (\text{Εξ. 2-8})$$

$$\ln(P_c) = d_1 + d_2 \rho^{d_5} + \frac{d_3}{MW} + \frac{d_4}{MW^2} \quad (\text{Εξ. 2-9})$$

$$m = e_1 + e_2 MW + e_3 \rho + e_4 MW^2 \quad (\text{Εξ. 2-10})$$

$$T_b = 97,58 \cdot MW^{0,3323} \cdot \rho^{0,04609} \quad (\text{Εξ. 2-11})$$

όπου T_c η κρίσιμη θερμοκρασία σε K, T_b η θερμοκρασία βρασμού σε K, P_c η κρίσιμη πίεση σε atm, MW το μοριακό βάρος σε g/mol και ρ η πυκνότητα σε kg/lit. Οι παράμετροι c_i , d_i και e_i έχουν προσδιοριστεί μέσω προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα PVT και οι τιμές τους

διαφέρουν για την εκάστοτε ΚΚΕ. Οι τιμές των παραμέτρων για τις PR και SRK παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-2.

Πίνακας 2-2. Τιμές Παραμέτρων εξισώσεων απόδοσης κρίσιμων ιδιοτήτων κατά Pedersen [18]

ΚΚΕ PR					
	1	2	3	4	5
c	$3,26725 \times 10^2$	$5,23447 \times 10^2$	$5,77248 \times 10^{-1}$	$1,77498 \times 10^3$	-
d	2,68058	$-5,32274 \times 10^{-1}$	$2,04507 \times 10^2$	$-9,45434 \times 10^4$	0,25
e	$1,89723 \times 10^{-1}$	$7,42901 \times 10^{-3}$	$3,28795 \times 10^{-2}$	$-7,36151 \times 10^{-6}$	-
ΚΚΕ SRK					
	1	2	3	4	5
c	$3,04143 \times 10^2$	$4,84052 \times 10^2$	$7,10774 \times 10^{-1}$	$3,80073 \times 10^3$	-
d	3,05081	$-9,03352 \times 10^{-1}$	$2,33768 \times 10^2$	$-1,27154 \times 10^4$	0,25
e	$4,96902 \times 10^{-1}$	$5,58442 \times 10^{-3}$	$1,01564 \times 10^{-2}$	$-5,24300 \times 10^{-6}$	-

Εναλλακτικά, οι Retzekas et al. [21] πρότειναν τις παρακάτω συσχετίσεις για τις κρίσιμες ιδιότητες και την θερμοκρασία βρασμού, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν για τις ανάγκες του χαρακτηρισμού του βαρέος κλάσματος.

$$T_b = 63.839016 \cdot MW^{0.415147} \cdot \rho^{0.438991} \quad (\text{Εξ. 2-12})$$

$$T_c = 18.3908 \cdot T_b^{0.5949} \cdot \rho^{0.3702} \quad (\text{Εξ. 2-13})$$

$$P_c = 5.103 \cdot 10^7 \cdot T_b^{-2.2909} \cdot \rho^{2.3981} \quad (\text{Εξ. 2-14})$$

όπου T_c η κρίσιμη θερμοκρασία σε Κ, T_b η θερμοκρασία βρασμού σε Κ, P_c η κρίσιμη πίεση σε atm, MW σε g/mol, ρ σε kg/l.

2.1.4.2.4 Ακκεντρικός Παράγοντας

Ο προσδιορισμός του ακκεντρικού παράγοντα συναρτάται από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση και την θερμοκρασία βρασμού. Η τιμή του για το εκάστοτε SCN κλάσμα μπορεί να προσδιοριστεί από την μέθοδο Ambrose-Walton η οποία παρουσιάζεται στις παρακάτω εξισώσεις. [22]

$$\omega = -\frac{\ln(P_c) + f_0}{f_1} \quad (\text{Εξ. 2-15})$$

$$f_0 = \frac{-5,97616 t + 1,29874 t^{1.5} - 0,60394 t^{2.5} - 1,06841 t^5}{1 - t} \quad (\text{Εξ. 2-16})$$

$$f_1 = \frac{-5,03365 t + 1,11505 t^{1.5} - 5,41217 t^{2.5} - 7,46628 t^5}{1 - t} \quad (\text{Εξ. 2-17})$$

$$t = 1 - \frac{T_b}{T_c} \quad (\text{Εξ. 2-18})$$

όπου T_c η κρίσιμη θερμοκρασία σε Κ, T_b η θερμοκρασία βρασμού σε Κ, P_c η κρίσιμη πίεση σε atm.

2.1.4.3 Lumping

Τέλος, για να γίνει μείωση του χρόνου που απαιτείται για τους θερμοδυναμικούς υπολογισμούς, τα SCN κλάσματα ομαδοποιούνται σε ομάδες, με τις ιδιότητες τους να λαμβάνονται υπόψη ως σταθμισμένοι μέσοι όροι ως προς το βάρος ή την γραμμομοριακή σύσταση, όπως φαίνεται στις παρακάτω σχέσεις που προτάθηκαν από τους Pedersen [23] και Whitson [24] αντίστοιχα.

$$Property_{MCN} = \frac{\sum_{SCN} Z_{SCN} MW_{SCN} Property_{SCN}}{\sum_{SCN} Z_{SCN} MW_{SCN}} \quad (\text{Εξ. 2-19})$$

$$Property_{MCN} = \frac{\sum_{SCN} Z_{SCN} Property_{SCN}}{\sum_{SCN} Z_{SCN}} \quad (\text{Εξ. 2-20})$$

Στην παρούσα εργασία θεωρήθηκαν δώδεκα ψευδοστατικά καθώς έχει βρεθεί στην βιβλιογραφία πως πέρα αυτού δεν βελτιώνονται οι προβλέψεις του μοντέλων. [3] [17] [25]

2.2 Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις

Ως Καταστατικές Εξισώσεις (ΚΕ) ορίζονται οι εξισώσεις που συνδέουν μεταξύ τους τις καταστατικές ιδιότητες της πίεσης, της θερμοκρασίας, του γραμμομοριακού όγκου και της σύστασης ενός συστήματος. Οι ΚΕ ταξινομούνται ανάλογα με την θεώρηση των μοριακών αλληλεπιδράσεων εντός του συστήματος στις ΚΕ ιδανικού αερίου, τις κυβικές, τις μη κυβικές, και την Virial [26]. Από τις κατηγορίες αυτές, οι Κυβικές Καταστατικές Εξισώσεις (ΚΚΕ), έχουν μεγάλο ενδιαφέρον, τόσο για την ακαδημαϊκή κοινότητα, όσο και για την βιομηχανία, λόγω της ευχρηστίας και της ακρίβειας τους σε κάποιες βασικές εφαρμογές. [27]

Οι ΚΚΕ λαμβάνουν υπόψη τις απωστικές και τις ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις, ενώ οι απλούστερες αυτών αγνοούν περιπλοκότερες αλληλεπιδράσεις, όπως αυτές που προκύπτουν σε συστήματα με πολικά μόρια όπου σχηματίζονται δεσμοί υδρογόνου. Μια τυπική ΚΚΕ, λυμένη ως προς την πίεση θα έχει την μορφή που φαίνεται στην εξίσωση 2-21.

$$P = P_R + P_A \quad (\text{Εξ. 2-21})$$

όπου P_R και P_A ο απωστικός και ο ελκτικός όρος της πίεσης αντίστοιχα. Το 1873 Van der Waals πρότεινε την πρώτη καταστατική εξίσωση (vdW) βασιζόμενος σε αυτή τη θεώρηση, ενώ πολλοί ακολούθησαν τροποποιώντας κατάλληλα την εξίσωση, δίνοντας ακριβέστερα μοντέλα. Συνολικά, ο γενικός τύπος των ΚΚΕ που έχουν προταθεί βάσει της αρχικής vdW, φαίνεται παρακάτω στην εξίσωση 2-22.

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \cdot a(T)}{(v + b\delta_1)(v + b\delta_2)} \quad (\text{Εξ. 2-22})$$

όπου R η σταθερά ιδανικών αερίων, T η θερμοκρασία, v ο γραμμομοριακός όγκος, a_c ο κρίσιμος ελκτικός παράγοντας, a και b οι παράμετροι που σχετίζονται με τις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων αντίστοιχα και δ_1, δ_2 σταθερές που αντιστοιχούν σε συγκεκριμένες τιμές για κάθε μια από τις ΚΚΕ. Σημειώνεται πως οι εξισώσεις αυτές ανάγονται σε κυβικές αν λυθούν ως προς τον γραμμομοριακό όγκο, εξού και η αντίστοιχη ονομασία. Οι ΚΚΕ είναι ιδιαίτερα εύχρηστες και με σχετικά χαμηλό υπολογιστικό κόστος μπορούν να χρησιμοποιηθούν, μεταξύ άλλων, για την εκτίμηση της ισορροπίας φάσεων. Η ακρίβειά τους μπορεί να είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική σε μεγάλο εύρος περιοχών πίεσης και θερμοκρασίας και για αρκετά απαιτητικά και ασύμμετρα συστήματα, με χρήση διαφόρων τροποποιήσεων των επιμέρους όρων, κάποιες από τις οποίες αναλύονται στη συνέχεια. [27]

2.2.1 ΚΚΕ Peng- Robinson

Μια από τις πιο διαδεδομένες καταστατικές εξισώσεις είναι η Peng Robinson [4], στην οποία αντιστοιχούν οι τιμές των σταθερών $\delta_1 = 1 + \sqrt{2}$ και $\delta_2 = 1 - \sqrt{2}$ στην Εξ. 2-23 η οποία παίρνει την ακόλουθη μορφή: .

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a_c \cdot a(T)}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (\text{Εξ. 2-23})$$

$$\mu\epsilon \quad a_c = 0.45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

$$\text{και } b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

όπου T_c και P_c η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση.

2.2.2 Ελκτικός όρος

Ο ελκτικός όρος $a(T)$, όπως έχει ήδη αναφερθεί, περιγράφει τις ελκτικές δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων. Οι δυνάμεις εξαρτώνται ισχυρά από την θερμοκρασία, ενώ έχουν ιδιαίτερα ισχυρή επίδραση στους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων, οδηγώντας έτσι τους ερευνητές σε πολλές διαφορετικές προσπάθειες εξαγωγής συγκεκριμένης θερμοκρασιακής συνάρτησης, άλλες πολυωνυμικές και άλλες εκθετικές. Οι συναρτήσεις αυτές προφανώς περιλαμβάνουν σταθερές που εξαρτώνται από το εκάστοτε συστατικό, ενώ οι τιμές των σταθερών αυτών έχουν συσχετιστεί με διάφορες ιδιότητες των μορίων, κυρίως τον ακκεντρικό παράγοντα, αλλά και σε άλλες περιπτώσεις το Μοριακό Βάρος ή την συνεισφορά ομάδων του μορίου. Αξίζει να σημειωθεί πως οποιαδήποτε συνάρτηση πρέπει να ακολουθεί τους παρακάτω περιορισμούς (Πίνακας 2-3) ώστε να είναι θερμοδυναμικά συνεπής, όπως όρισαν οι Le Guennec et al το 2016. [28]

Πίνακας 2-3. Θερμοδυναμικοί Περιορισμοί συνάρτησης $a(T)$ μιας ΚΚΕ [28]

$a(T)$ continuous	Η συνάρτηση a αντιπροσωπεύει την ισχύ των δυνάμεων διασποράς συναρτήσει της θερμοκρασίας, επομένως πρέπει να είναι συνεχής
$\lim_{T \rightarrow \infty} a(T) \neq 0$	Η συνάρτηση a πρέπει να φτάσει σε μια πεπερασμένη τιμή, στο άπειρο όριο θερμοκρασίας
$a(T) \geq 0$	Οι δυνάμεις διασποράς είναι υπεύθυνες για την έλξη μεταξύ των μορίων και μειώνουν την πίεση ενός συστήματος. Επομένως ο ελκτικός όρος της πίεσης ΚΚΕ θα πρέπει να είναι πάντα αρνητικός και η συνάρτηση a θετική.
$\frac{da(T)}{dT} \leq 0$	Εφόσον η συνάρτηση a φτάνει σε μια πεπερασμένη τιμή στο άπειρο όριο θερμοκρασίας, η παράγωγός της θα πρέπει να γίνει μηδέν σε άπειρη θερμοκρασία
$\frac{d^2a(T)}{dT^2} \geq 0$	Τα σημεία καμψής στη δεύτερη παράγωγο προκαλούν διασταύρωση ισοβαρών στα διαγράμματα C_v - T
$\frac{d^3a(T)}{dT^3} \leq 0$	Η κυματοειδής μορφή στα διάγραμμα C_p - T δεν συμφωνεί με την ΚΚΕ ή με γνωστά πειραματικά δεδομένα

Οι κυριότερες συναρτήσεις του ελκτικού όρου που έχουν προταθεί στην διεθνή βιβλιογραφία είναι οι εξής:

2.2.2.1 Soave

Η πρώτη αλλά και απλούστερη συνάρτηση του ελκτικού όρου είναι αυτή του Soave, η οποία χρησιμοποιείται και στην δημοσίευση των Peng-Robinson το 1976 για την ανάπτυξη της ομώνυμης ΚΚΕ. [4]

$$a(T_r) = [1 + m(\omega) \cdot (1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (\text{Εξ. 2-24})$$

Όπου η παράμετρος m γενικεύεται ως πολυώνυμο δεύτερου βαθμού συναρτήσει του ακεντρικού παράγοντα (ω). Ο τύπος του πολυωνύμου εξαρτάται από την ΚΚΕ που εφαρμόζεται. Ο τύπος του m που προτάθηκε από τον Soave και χρησιμοποιείται στην αρχική εκδοχή της PR [4] φαίνεται στην εξίσωση 2-25. Ακόμα, στην εξίσωση 2-26, παρουσιάζεται η εξάρτηση του m από το ω σύμφωνα με την αναθεωρημένη PR78, η οποία παράγει ακριβέστερες προβλέψεις τάσεων ατμού για τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες [29].

$$\text{Soave:} \quad m = 0,37464 + 1,5422 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (\text{Εξ. 2-25})$$

$$\text{PR78:} \quad m = 0,379642 + 1,48503 \cdot \omega - 0,164423 \cdot \omega^2 + 0,016666\omega^3, \omega \geq 0,491 \quad (\text{Εξ. 2-26})$$

2.2.2.2 Mathias-Copeman (MC)

Επεκτείνοντας την έκφραση του Soave, οι Mathias και Copeman [15] ανέπτυξαν την αντίστοιχη έκφραση το 1983, καταφέροντας έτσι την καλύτερη πρόβλεψη της VLE για πολικά μίγματα όπως το νερό και η μεθανόλη, δίνοντας την παρακάτω σχέση

$$a(T_r) = \left[1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2(1 - \sqrt{T_r})^2 + c_3(1 - \sqrt{T_r})^3 \right]^2 \quad (\text{Εξ. 2-27})$$

Οι τιμές των c_i προκύπτουν από την προσαρμογή τους σε δεδομένα καθαρών συστατικών, συνήθως τάσεις ατμών, βελτιώνοντας αρχικά την περιγραφή των ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών, αλλά στην συνέχεια και των μιγμάτων. Το 2019, αναπτύχθηκαν και οι αντίστοιχες γενικεύσεις ως προς το ω των μορίων για τις παραμέτρους c_i από τους Novak et al [30]. Οι γενικεύσεις αυτές αφορούν υδρογονάνθρακες με $NC \geq 3$ και παρουσιάζονται παρακάτω, ενώ για C_1 , C_2H_6 , N_2 και CO_2 δίδονται στην ίδια εργασία συγκεκριμένες τιμές των c_i .

$$\begin{aligned} c_1 &= 0,396 + 1,3644 \cdot \omega \\ c_2 &= -0,0964 + 0,6593 \cdot \omega - 1,0793 \cdot \omega^2 \\ c_3 &= 0,1656 + 0,0609 \cdot \omega + 1,1139 \cdot \omega^2 \end{aligned} \quad (\text{Εξ. 2-28})$$

Αξίζει να σημειωθεί πως αυτή η συνάρτηση $\alpha(T)$ παράγει σημαντικά ακριβέστερες προβλέψεις τάσεων ατμού για τα καθαρά συστατικά. Όμως, σε ότι αφορά λοιπές θερμοδυναμικές ιδιότητες, όπως οι c_v , c_p , μ_{JT} , w και η πυκνότητα κορεσμένου υγρού, η MC δίνει παρόμοια ή και χειρότερα αποτελέσματα από αυτά της κλασσικής έκφρασης του Soave [30]

2.2.2.3 Twu et al.

Σε αντίθεση με τις δύο προηγούμενες περιπτώσεις, η έκφραση που αναπτύχθηκε από τους Twu et al. το 1991 [31] αποτελεί το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα μη πολυωνυμικής συνάρτησης του ελκτικού όρου, η οποία εμφανίζει γραμμική εξάρτηση από το ω και η εξίσωσή της φαίνεται παρακάτω.

$$\alpha(T) = \alpha^{(0)} + \omega \cdot (\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad (\text{Εξ. 2-29})$$

Όπου $\alpha^{(0)}$ και $\alpha^{(1)}$ αντιστοιχούν στις τιμές αναφοράς του ω 0 και 1 αντίστοιχα. Ο ελκτικός όρος υπολογίζεται από την εξίσωση 2-30.

$$\alpha(T) = T_r^{N(M-1)} \cdot e^{L \cdot (1 - T_r^{NM})} \quad (\text{Εξ. 2-30})$$

Οι σταθερές N, M και L είναι μοναδικές για κάθε καθαρό συστατικό και προσδιορίζονται με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα τάσεων ατμού για την υποκρίσιμη περιοχή και σε πειραματικά δεδομένα διαλυτότητας για την υπερκρίσιμη. Μια τέτοια διαφοροποίηση δημιουργεί ασυνέχειες κοντά στο κρίσιμο σημείο, γεγονός που δεν εξυπηρετεί την βέλτιστη μοντελοποίηση φυσικού αερίου.

Η έκφραση αυτή έχει την ιδιαιτερότητα να μεταβάλλεται εκθετικά με τη θερμοκρασία, γεγονός που, σε αντίθεση με τις πολυωνυμικές εκφράσεις, οδηγεί σε μηδενισμό της συνάρτησης του α για άπειρη θερμοκρασία, το οποίο είναι και συνεπές υπό φυσικής σκοπιάς. Παρόλα αυτά, οι πολυωνυμικές συναρτήσεις δεν εμφανίζουν ελάχιστο παρά μόνο σε πολύ μεγάλες τιμές της ανοιγμένης θερμοκρασίας, όπου σπάνια υπάρχει τεχνολογικό ενδιαφέρον. Επιπροσθέτως, το μαθηματικό σχήμα της συνάρτησης αυτής είναι αρκετά δύσκαμπτο σε περαιτέρω τροποποιήσεις και βελτιώσεις.

Οι πολυωνυμικές συναρτήσεις τύπου Soave και των αντιστοίχων επεκτάσεων προσφέρουν τη δυνατότητα ευέλικτων μαθηματικών σχημάτων προσαρμογής σε ποικίλων ειδών πειραματικά δεδομένα και για αυτό κρίνεται ως προτιμότερο σημείο εκκίνησης αναζήτησης τροποποιήσεων για τη βελτίωση προβλέψεων των ιδιοτήτων των καθαρών συστατικών.

2.2.3 Διόρθωση γραμμομοριακού όγκου

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις σε γενικές γραμμές εμφανίζουν σημαντικά σφάλματα στην πρόβλεψη του γραμμομοριακού όγκου υγρών και για αυτό τον λόγο έχουν προταθεί διάφορες εκδοχές θερμοκρασιακά ανεξάρτητων και εξαρτημένων διορθώσεων. Η ΚΚΕ PR, λαμβάνοντας υπόψη αυτού του είδους την τροποποίηση παίρνει την παρακάτω μορφή

$$P = \frac{RT}{V + t - b} - \frac{a_c \cdot a(T)}{v(v + t + b) + b(v + t - b)} \quad (\text{Εξ. 2-31})$$

όπου t η διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου. Σημειώνεται πως η χρήση συνάρτησης διόρθωσης όγκου δεν έχει επίδραση στους υπολογισμούς της ισορροπίας φάσεων [32], ενώ όπως θα αναλυθεί και στα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, έχει σχεδόν ανεπαίσθητη επίδραση στον υπολογισμό των liquid dropout. Παρακάτω, παρουσιάζονται κάποιες από τις πιο διαδεδομένες εκφράσεις της διεθνούς βιβλιογραφίας.

2.2.3.1 Διόρθωση Peneloux

Η πρώτη και πιο διαδεδομένη διόρθωση όγκου έγινε από τους Peneloux et al [32], η οποία είναι θερμοκρασιακά και παρουσιάζεται παρακάτω:

$$t = 0,40768 \frac{RT_c}{P_c} (0,29441 - z_{Ra}) \quad (\text{Εξ. 2-32})$$

όπου t η διόρθωση του όγκου, T_c η κρίσιμη θερμοκρασία, P_c η κρίσιμη πίεση, R η σταθερά ιδανικών αερίων και z_{Ra} ο συντελεστής συμπιεστότητας Rackett. Η τροποποίηση αυτή, αν και οδηγεί σε πολύ καλύτερες προβλέψεις υγρού όγκου για καθαρά συστατικά και μίγματα, εμφανίζει σημαντικά προβλήματα κοντά στο κρίσιμο σημείο στην περίπτωση των καθαρών συστατικών.

2.2.3.2 Διόρθωση Magoulas and Tassios

Ως λύση στην εμφάνιση σφαλμάτων στην πρόβλεψη των όγκων καθαρών συστατικών κοντά στο κρίσιμο σημείο, αναπτύχθηκαν διορθώσεις όγκου με θερμοκρασιακή εξάρτηση, μια εκ των οποίων είναι αυτή των Magoulas και Tassios [33] η οποία αναπτύχθηκε

για την ΚΚΕ PR (tm-PR) και η αναλυτική της έκφραση παρουσιάζεται στις εξισώσεις 2-33 έως 2-36.

$$t = t_0 + (t_c - t_0) \exp(\beta|1 - T_r|) \quad (\text{Εξ. 2-33})$$

$$t_0 = \left(\frac{RT_c}{P_c}\right) (k_0 + k_1\omega + k_2\omega^2 + k_3\omega^3 + k_4\omega^4) \quad (\text{Εξ. 2-34})$$

$$\beta = l_0 + l_1 \cdot \omega \quad (\text{Εξ. 2-35})$$

$$t_c = \frac{RT_c}{P_c} (Z'_c - Z_c) \quad (\text{Εξ. 2-36})$$

Όπου T_c η κρίσιμη θερμοκρασία, P_c η κρίσιμη πίεση, T_r η ανοιγμένη θερμοκρασία, R η σταθερά ιδανικών αερίων, ω ο ακεντρικός παράγοντας, Z_c και Z'_c οι κρίσιμοι ακεντρικοί παράγοντες για την απλή και την διορθωμένη ως προς τον όγκο PR. Οι τιμές των παραμέτρων k_i και l_i για την χρήση της εν λόγω διόρθωσης στην PR φαίνονται στον Πίνακα 2-4.

Πίνακας 2-4. Τιμές παραμέτρων εξίσωσης διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου της tm-PR

	k_i	l_i
0	-0,014471	-10,244700
1	0,067498	-28,631200
2	-0,084852	-
3	0,067298	-
4	-0,017366	-

Η διόρθωση αυτή, αν και παράγει πολύ καλά αποτελέσματα πρόβλεψης όγκων, ακόμα και κοντά στο κρίσιμο σημείο, εμφανίζει θερμοδυναμικές ασυνέπειες στην περιοχή του υπόψυκτου υγρού, όπου οι ισόθερμες καμπύλες των διαγραμμάτων φάσης P-v, φαίνονται να τέμνονται. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ανάγκη για ένα κριτήριο θερμοδυναμικής συνέπειας για κάθε έκφραση διόρθωσης όγκου, όπως αυτό που προτάθηκε το 2016 από τους Shi et al [34], το οποίο φαίνεται παρακάτω

$$\frac{\partial t}{\partial T} < \frac{RT}{P} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p + \frac{ZR}{P}, \quad \forall T \in [T_{tr}, nT_c] \quad (\text{Εξ. 2-37})$$

όπου t η διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου, Z ο συντελεστής συμπίεσότητας

2.2.3.3 Διόρθωση Shi et al.

Σε συνέχεια της προηγούμενης δουλειάς τους πάνω στο κριτήριο θερμοδυναμικής συνέπειας [34], οι Shi et al [35] πρότειναν μια νέα θερμοκρασιακά εξαρτώμενη έκφραση διόρθωση όγκου, στηριζόμενοι σε μια σχετικά περιορισμένη βάση δεδομένων με υδρογονάνθρακες, όχι μεγαλύτερους του nC_{12} . Η εν λόγω έκφραση παρουσιάζεται παρακάτω:

$$c = z_{RA} \left(\frac{RT_c}{P_c}\right) \cdot \left(A \cdot e^{\left(-\frac{(T_r-1)^2}{2 \cdot B^2}\right)} + C\right) \quad (\text{Εξ. 2-38})$$

όπου c η διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου, T_c η κρίσιμη θερμοκρασία, P_c η κρίσιμη πίεση, T_r η ανοιγμένη θερμοκρασία, z_{RA} ο συντελεστής συμπίεσότητας Rackett και

$$A = k_1\omega + k_2,$$

$$B = k_3\omega + k_4$$

$$C = k_5 \omega + k_6$$

$$k_1 = -0.0138, k_2 = 0.0257, k_3 = 0.0550, k_4 = 0.1173, k_5 = 0.1354, k_6 = -0.0436$$

2.2.3.4 Διόρθωση de Sant'Ana et al.

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει το μοντέλο που αναπτύχθηκε από τους de Sant'Ana et al. [36], καθώς αξιοποιεί μια απλή γραμμική συσχέτιση της διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου από την θερμοκρασία, ενώ παρέχονται και οι αντίστοιχες γραμμικές γενικεύσεις των σταθερών, ως προς το μοριακό βάρος των εκάστοτε καθαρών συστατικών.

$$c = A \cdot T + B \quad (\text{Εξ. 2-39})$$

$$\text{όπου, } A = 0.023 - 0.00056 \cdot MW \text{ και } B = -34.5 + 0.4666 \cdot MW$$

όπου MW το μοριακό βάρος. Σημειώνεται πως η τροποποίηση αυτή, παρά την απλότητά της, έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων για υδρογονάνθρακες έως και το nC_{20} . Παράλληλα, το γεγονός ότι γνωρίζοντας μόνο το μοριακό βάρος της εκάστοτε ένωσης μπορούν να προσδιοριστούν οι σταθερές A και B, καθιστά την συγκεκριμένη μεθοδολογία κατάλληλη για περίπλοκα μίγματα ταμιευτήρα, τα οποία μπορεί να περιέχουν συστατικά για τα οποία δεν υπάρχει πληθώρα διαθέσιμων δεδομένων.

2.2.4 Κανόνες Ανάμιξης

Η εφαρμογή του εκάστοτε μοντέλου για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς μιγμάτων προϋποθέτει τον προσδιορισμό κάποιων συνολικών, αντιπροσωπευτικών ελκτικών και αποστικών όρων που να περιγράφουν ικανοποιητικά τις αλληλεπίδρασης τόσο των ίδιων όσο και των διαφορετικών μεταξύ τους μορίων. Οι εξισώσεις που προσδιορίζουν τους όρους αυτούς, αλλά και την συνολική διόρθωση όγκου όπου αυτή χρησιμοποιείται, για τα μίγματα συνολικά, ονομάζονται κανόνες ανάμιξης και είναι καθοριστικοί για την επιτυχή μελέτη περίπλοκων μιγμάτων, όπως τα πετρελαϊκά.

2.2.4.1 Κλασικοί Κανόνες Ανάμιξης

Οι πρώτοι, αλλά και απλούστεροι, κανόνες ανάμιξης ονομάζονται van der Waals ενός ρευστού (vdW1f), οι εξισώσεις των οποίων φαίνονται παρακάτω

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{i,j}, \quad a_{i,j} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{Εξ. 2-40})$$

$$b = \sum_i \sum_j x_j x_i b_{ij}, \quad b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2} \quad (\text{Εξ. 2-41})$$

Όπου k_{ij} είναι οι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών i και j , οι οποίες συχνά αποτελούν αποτέλεσμα προσαρμογής σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας ατμού-υγρού και έχουν ως σκοπό να συνυπολογίσουν τις διάφορες αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων σε ασύμμετρα ή πολικά μίγματα.

Οι παραπάνω κανόνες ανάμιξης, όντας οι πρώτοι και απαιτώντας την χρήση πειραματικών δεδομένων για τον προσδιορισμό των δυαδικών παραμέτρων αλληλεπίδρασης, χαρακτηρίζονται ως απλοί κανόνες ανάμιξης, ενώ στην συνέχεια θα μελετηθούν πιο προηγμένες θεωρήσεις.

2.2.4.2 Προηγμένοι Κανόνες Ανάμιξης EoS- G^E

Οι κανόνες ανάμιξης vdW1f μπορούν να δώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα για μη/ελαφρώς πολικά μίγματα, αλλά δεν καλύπτουν την περίπτωση πολικών μιγμάτων. Σε

τέτοιες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται προηγμένοι κανόνες ανάμιξης, οι οποίοι στηρίζονται στην εξίσωση της περίσσειας ενέργειας Gibbs (G^E), όπως αυτή υπολογίζεται από την εκάστοτε επιλεγμένη ΚΚΕ, με την έκφραση της περίσσειας ενέργειας Gibbs που προκύπτει από την χρήση ενός μοντέλου συντελεστή ενεργότητας, σε συγκεκριμένη T και σύσταση και με κατάλληλη πίεση αναφοράς. Η μαθηματική έκφραση της παραπάνω προσέγγισης φαίνεται στην εξίσωση 2-42:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_p^{EoS} = \left(\frac{G^E}{RT}\right)_p^{model*} \quad (\text{Εξ. 2-42})$$

Ειδική αναφορά αξίζει να γίνει στην πρόταση των κανόνων ανάμιξης MHV1 το 1990 από τον Michelsen [8], ο οποίος λαμβάνοντας μηδενική πίεση αναφοράς, προσδιόρισε προσεγγιστικά τον ελκτικό όρο των κυβικών καταστατικών ενός μίγματος συναρτήσει της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και των καταστατικών όρων των καθαρών συστατικών, όπως φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση.

$$\alpha = \frac{1}{A} \left(\frac{G_{AC}^E}{RT} + \sum_i x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \right) + \sum_i x_i \alpha_i, \quad a = \frac{a}{bRT} \quad \text{και} \quad a_i = \frac{a_i}{bRT} \quad (\text{Εξ. 2-43})$$

Όπου a και b ο ελκτικός και ο απωστικός όρος του μίγματος, οι ίδιοι όροι με δείκτη i είναι οι όροι των καθαρών συστατικών, R η σταθερά ιδανικών αερίων, T η θερμοκρασία, η παράμετρος A εξαρτάται από την επιλογή της ΚΚΕ και G_{AC}^E η περίσσεια ενέργεια Gibbs, όπως αυτή υπολογίζεται από το εκάστοτε μοντέλο συντελεστή ενεργότητας. Η τελευταία αποτελείται από έναν συνδυαστικό όρο, που περιγράφει την συνεισφορά από τις διαφορές του σχήματος και του μεγέθους των διαφόρων μορίων, και έναν υπολειμματικό όρο, ο οποίος αντιστοιχεί στις διαφορές των ενεργειών αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων. Ο πρώτος όρος, αναλύεται περαιτέρω στον όρο Staverman-Guggenheim ($G_{AC}^{E,SG}$) για την συνεισφορά των διαφορών επιφάνειας και τον όρο Florry-Huggins ($G_{AC}^{E,FH}$) για την συνεισφορά των διαφορών όγκου.

2.2.4.2.1 Μοντέλο UMR-PRU

Ένα μοντέλο προηγμένων κανόνων ανάμιξης είναι το UMR-PRU, το οποίο μέσω των Universal Mixing Rule (UMR), συνδυάζει το μοντέλο συντελεστού ενεργότητας UNIFAC με την κυβική καταστατική εξίσωση PR. Το μοντέλο αυτό προτάθηκε αρχικά το 2004 από τους Voutsas et al [37] αποτελώντας τροποποίηση του MHV1. Συγκεκριμένα, απαλείφθηκαν ο συνδυαστικός όρος Flory-Huggins και η συνεισφορά του απωστικού όρου που λαμβάνονται υπόψη στον προσδιορισμό του ελκτικού όρου σύμφωνα με το μοντέλο MHV1, οδηγώντας σε καλύτερες προβλέψεις για ασύμμετρα μίγματα. Η χρήση της UNIFAC ως μοντέλο συντελεστού ενεργότητας καθιστά το μοντέλο UMR-PRU ένα μοντέλο πρόρρησης, αφού λαμβάνει υπόψη την συνεισφορά ομάδων των μορίων. Η ιδιότητα αυτή το καθιστά χρήσιμο εργαλείο για την σύγχρονη βιομηχανία που δραστηριοποιείται συνεχώς γύρω από νέες και περίπλοκες χημικές ενώσεις. Οι εξισώσεις των κανόνων ανάμιξης UMR, παρουσιάζονται παρακάτω:

$$\frac{\alpha}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{\alpha_i}{b_i RT} \quad (\text{Εξ. 2-44})$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i^{\frac{1}{2}} + b_j^{\frac{1}{2}}}{2} \right)^2 \quad (\text{Εξ. 2-45})$$

Όπου $G_{AC}^{E,SG}$ και $G_{AC}^{E,res}$ ο συνδυαστικός όρος Staverman-Guggenheim και ο υπολειμματικός όρος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, υπολογιζόμενη από το μοντέλο συντελεστού ενεργότητας UNIFAC. Ο προσδιορισμός του πρώτου γίνεται σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις.

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\varphi_i} \right) \quad (\text{Εξ. 2-46})$$

Όπου x_i η σύσταση του συστατικού i στο μίγμα, ενώ για τις παραμέτρους θ_i , φ_i και q_i ισχύει:

$$\varphi_i = \frac{r_i}{\sum_i x_i r_i}, \theta_i = \frac{q_i}{\sum_i x_i q_i}.$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i R_k, q_i = \sum_{k=1}^{NG} v_k^i Q_k$$

Όπου v_k^i το πλήθος των ομάδων k στο μόριο i , R_k και Q_k οι vdW παράμετροι όγκου και επιφανείας της ομάδας k . Σε ότι αφορά τον υπολειμματικό όρο, αυτός υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{Εξ. 2-47})$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{(\theta_m \Psi_{mk})}{\theta_n \Psi_{nk}} \right] \quad (\text{Εξ. 2-48})$$

όπου Γ_k ο υπολειμματικός συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k , v_k^i αριθμός ομάδας k στο μόριο i , Ψ_{nm} παράμετρος αλληλεπίδρασης UNIFAC. Για την ομάδα m ισχύει $\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}$ και

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^j x_j}{\sum_j \sum_n v_n^j x_j}.$$

Η ικανότητα του μοντέλου να προβλέψει τις πιο χρήσιμες ιδιότητες των μιγμάτων όπως η ισορροπία υγρού-ατμού επηρεάζεται από τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης UNIFAC. Ο υπολειμματικός όρος της ελεύθερης ενέργειας Gibbs αφορά τις διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, η οποίες είναι θερμοκρασιακά εξαρτώμενες. Η εξάρτηση αυτή επισέρχεται στους υπολογισμούς με της θερμοκρασιακά εξαρτώμενη έκφραση της παραμέτρου αλληλεπιδράσεις Ψ_{nm} , της οποίας η πιο πρόσφατη μορφή προτάθηκε από τους Louli et al [11] και φαίνεται στην παρακάτω εξίσωση.

$$\Psi_{nm} = \exp \left(- \frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 298.15) + C_{nm}(T - 298.15)^2}{T} \right) \quad (\text{Εξ. 2-49})$$

όπου οι A_{nm} , B_{nm} και C_{nm} της UNIFAC λαμβάνονται από την UNIFAC των Hansen et al [38]. Η εφαρμογή του μοντέλου αυτού σε πολυσυστατικά μίγματα φυσικού αερίου ή αέριων συμπυκνωμάτων απαιτεί την επέκταση της βάσης των παραμέτρων της UNIFAC, λαμβάνοντας τα μόρια ελαφριών αερίων C_1 , C_2H_6 , N_2 και CO_2 ως ομάδες συνεισφοράς με τις αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων να προσδιορίζονται από προσαρμογή σε δυαδικά δεδομένα VLE [9] [11]. Με τις προαναφερόμενες τροποποιήσεις, το UMR δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για την ισορροπία Υγρού-Ατμού, δηλαδή σημεία δρόσου και φυσαλίδας ή Liquid Dropouts, σε πετρελαϊκά μίγματα [9] [11].

Τέλος, επαναπροσδιορίζοντας τις χρησιμοποιούμενες παραμέτρους αλληλεπίδρασης UNIFAC, το UMR-PRU (UMR Peng-Robinson-UNIFAC) έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα, σε συνθετικά αλλά και πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων, τόσο σε ότι αφορά τις καμπύλες κορεσμού, όσο και τα liquid dropouts. [12] [13]

2.2.4.2.2 Μοντέλο PPR78

Το μοντέλο PPR78 (Predictive PR78) συνδυάζει την έκδοση της PR του 1978 με τους κανόνες ανάμιξης που προτάθηκαν το 2004 από τους Jaubert και Mutelet [39], οι οποίοι με την σειρά τους στηρίχθηκαν στην δουλειά των Peneloux et al. [40], η εξίσωση των οποίων φαίνεται παρακάτω.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\alpha(T, x)}{b(x)} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{a_i(T)}{b_i} - \frac{g_{res}^E}{C} \\ b(x) = \sum_{i=1}^N x_i b_i \end{array} \right. \quad (\text{Εξ. 2-50})$$

Οι κανόνες ανάμιξης αυτοί χρησιμοποιούν το μοντέλο Van Laar για την πρόρρηση των συντελεστών ενεργότητας και κατά επέκταση την περίσσεια ενέργεια Gibbs, ενώ η τελευταία υπολογίζεται όπως φαίνεται από την εξίσωση 2-51.

$$\frac{g_{res}^E}{C} = \frac{1}{2} \times \frac{1 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j b_i b_j E_{ij}(T)}{\sum_{j=1}^N x_j b_j} \quad (\text{Εξ. 2-51})$$

$$\text{όπου } C = \frac{\sqrt{2}}{2} \ln(1 + \sqrt{2}) \approx 0,6232$$

Όπου E_{ij} , δυαδικές παράμετροι αλληλεπίδρασης που προσδιορίζονται μέσα από το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων των Abdoul et al που παρουσιάζεται στην εξίσωση 2-52. [41]

$$E_{ij}(T) = -\frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (a_{il} - a_{jl})(a_{ik} - a_{jk}) A_{kl} \times \left(\frac{298,15}{T/K} \right)^{\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1} \quad (\text{Εξ. 2-52})$$

Όπου a_{ik} είναι ο λόγος του πλήθους της ομάδας k στο μόριο i προς τον συνολικό αριθμό των ομάδων που απαντώνται στο μόριο, A_{kl} και B_{kl} είναι σταθερές που έχουν προσδιοριστεί στην δουλειά των Privat et al [42] και οι τιμές τους παρουσιάζονται στο [Παράρτημα Β](#).

Στην παρούσα εργασία, οι προβλέψεις του μοντέλου PPR78 για την Ισορροπία Φάσεων Υγρού-Ατμού μιγμάτων φυσικού αερίου μελετώνται και συγκρίνονται με τις αντίστοιχες προβλέψεις του προτεινόμενου μοντέλου UMR-NEW. Κρίνεται απαραίτητη η αναφορά των επιμέρους όρων του μοντέλου PPR78, έτσι ώστε οι διαφορές των δύο μοντέλων να είναι κατανοητές. Συγκεκριμένα, η PPR78 χρησιμοποιεί την έκφραση της PR78 για τον ελκτικό όρο που παρουσιάστηκε παραπάνω στην (Εξ. 2-31, ενώ δεν χρησιμοποιείται διόρθωση γραμμομοριακού όγκου, εφόσον δεν συγκρίνονται οι προβλέψεις των μοντέλων για τις ογκομετρικές ιδιότητες των μιγμάτων. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει πως με αναδιάταξη των εξισώσεων 2-53, 2-54 και 2-55, μπορεί να θεωρηθεί πως το μοντέλο χρησιμοποιεί κλασσικούς κανόνες ανάμιξης vdW1f με δυαδικές παραμέτρους αλληλεπίδρασης, οι οποίες προκύπτουν από το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων. [7] Σύμφωνα με αυτή την θεώρηση, οι εξισώσεις των κανόνων ανάμιξης του μοντέλου παρουσιάζονται στις παρακάτω εξισώσεις.

$$\alpha = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{i,j}, \quad a_{i,j} = (a_{ii} a_{jj})^{\frac{1}{2}} (1 - k_{ij}) \quad (\text{Εξ. 2-53})$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{Εξ. 2-54})$$

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \left[\sum_{k=1}^{N_g} \sum_{l=1}^{N_g} (a_{ik} - a_{jk})(a_{il} - a_{jl}) A_{kl} \times \left(\frac{298.15}{T/K} \right)^{\left(\frac{B_{kl}}{A_{kl}} - 1 \right)} \right] - \left(\frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j} \right)^2}{2 \cdot \frac{\sqrt{a_i(T) \cdot a_j(T)}}{b_i \cdot b_j}} \quad (\text{Εξ. 2-55})$$

Συνολικά, η PPR78 έχει βρεθεί να εμφανίζει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περιγραφή ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων. [7]

2.3 Θερμοδυναμικοί Υπολογισμοί Ισορροπίας Φάσεων

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύονται οι βασικοί νόμοι και εξισώσεις που διέπουν την ισορροπία φάσεων και παρουσιάζονται οι αλγόριθμοί του εκάστοτε είδος υπολογισμού.

2.3.1 Εξισώσεις Ισορροπίας Φάσεων

Βασική αρχή της ισορροπίας φάσεων ενός συστήματος, με π πλήθος φάσεων και c αριθμό συστατικών, είναι πως η τάση διαφυγής f κάθε συστατικού i σε κάθε φάση ισούται με την τάση διαφυγής ισορροπίας αυτού του συστατικού στις δεδομένες συνθήκες P και T:

$$\hat{f}_i^I = \hat{f}_i^{II} = \dots = \hat{f}_i^\pi \quad (\text{Εξ. 2-56})$$

Ο συντελεστής τάσης διαφυγής φ του συστατικού i στην φάση I ορίζεται ως

$$f_i^I = \varphi_i^I z_i^I P, i = 1, 2, \dots, c \quad (\text{Εξ. 2-57})$$

Η Ισορροπία Φάσεων Υγρού-Ατμού (ΙΦΥΑ) είναι η πιο συνήθης και είθισται να συμβολίζονται με x_i και y_i οι γραμμομοριακές συστάσεις του συστατικού i στην υγρή και την αέρια φάση αντίστοιχα. Η ισορροπία φάσεων μπορεί να εκφραστεί με μεγαλύτερη ευκολία ως εξής:

$$f_i^L = f_i^V \quad (\text{Εξ. 2-58})$$

$$\varphi_i^L(P, T, x) x_i P = \varphi_i^V(P, T, y) y_i P \quad i = 1, 2, \dots, c \quad (\text{Εξ. 2-59})$$

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\varphi_i^L}{\varphi_i^V} \quad (\text{Εξ. 2-60})$$

όπου K ο λόγος ισορροπίας, φ ο συντελεστής τάσης διαφυγής, P η πίεση, T η θερμοκρασία και οι εκθέτες L και V αναφέρονται στην υγρή και την αέρια φάση αντίστοιχα. Σημειώνεται πως για τον προσδιορισμό της πραγματικής ισορροπίας σε δεδομένη T και P προϋποτίθεται το σημείο αυτό να αντιστοιχεί στο συνολικό ελάχιστο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Σε πολλούς θερμοδυναμικούς υπολογισμούς απαιτείται ο συνδυασμός των εξισώσεων ισορροπίας φάσης με τα ισοζύγια μάζας των συστατικών, το οποίο φαίνεται παρακάτω

$$\beta y_i + (1 - \beta) x_i = z_i \quad (\text{Εξ. 2-61})$$

Όπου β το κλάσμα της γραμμομοριακής ποσότητας ατμού του μίγματος ισορροπίας ως προς τα συνολικά γραμμομόρια. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 2-62 και 2-63 ως προς τις συστάσεις της υγρής και της αέριας φάσης προκύπτουν οι εκφράσεις για τις συστάσεις που φαίνονται παρακάτω.

$$y_i = \frac{K_i z_i}{1 - \beta + \beta K_i} \quad (\text{Εξ. 2-62})$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 - \beta + \beta K_i} \quad (\text{Εξ. 2-63})$$

2.3.2 Αλγόριθμοι Υπολογισμού Ισορροπίας Φάσεων

Στην παρούσα υποενότητα, παρουσιάζονται οι αλγόριθμοι θερμοδυναμικών υπολογισμών ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού που έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία, ακολουθώντας το έργο του Michelsen [43]. Συγκεκριμένα, στους Πίνακες 2-5 και 2-6 γίνεται η παρουσίαση των βασικών περιπτώσεων θερμοδυναμικών υπολογισμών και εξηγούνται οι σχετικοί συμβολισμοί αντίστοιχα. Ακόμα, τα Σχεδιαγράμματα 2-1 και 2-2 περιγράφουν τη διαδικασία προσδιορισμού πίεσης και θερμοκρασίας ισορροπίας. Οι υπολογισμοί αυτοί, για τις ακραίες τιμές του κλάσματος ατμού β , οι οποίες είναι $\beta=0$ και $\beta=1$, αντιστοιχούν στους υπολογισμούς προσδιορισμού πίεσης και θερμοκρασίας σημείων φουσαλίδας και δρόσου. Το Σχεδιάγραμμα 2-3 περιγράφει τον αλγόριθμο υπολογισμού flash. Στην ανάλυση των υπό μελέτη θερμοδυναμικών μοντέλων της συγκεκριμένης εργασίας, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών πίεσης σημείου δρόσου για την πρόβλεψη της καμπύλης ισορροπίας φάσεων των μιγμάτων φυσικού αερίου, ενώ για την περίπτωση των liquid droplets εκτελούνται υπολογισμοί flash.

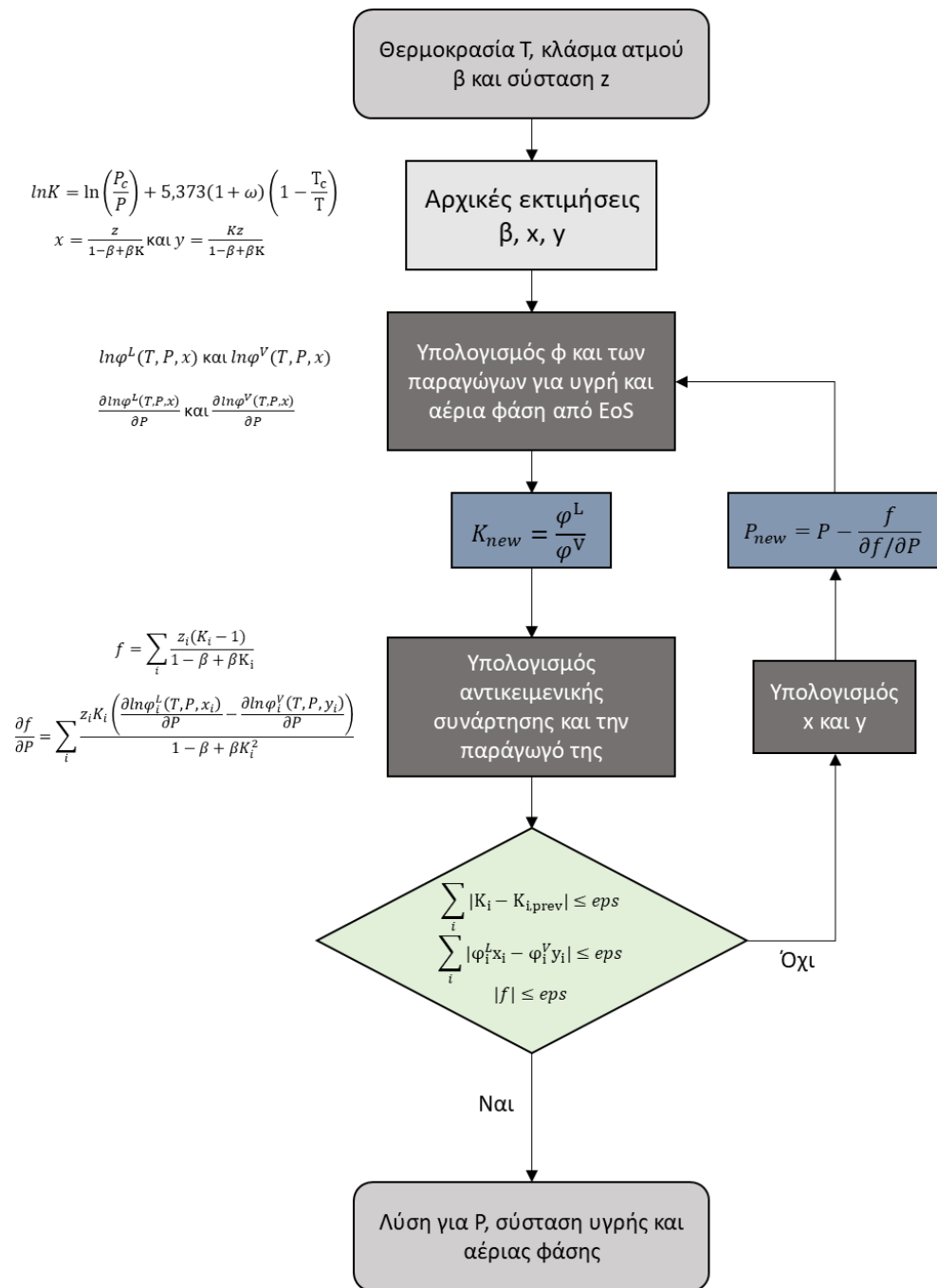
Πίνακας 2-5. Βασικά Είδη υπολογισμών Ισορροπία Φάσεων Υγρού-Ατμού

Υπολογισμός	Δεδομένες Μεταβλητές	Υπολογιζόμενες Μεταβλητές	Μεταβλητή Newton
Θερμοκρασία Σημείου Ισορροπίας	P, z, B	T, x, y	P
Πίεση Σημείου Ισορροπίας	T, z, β	P, x, y	T
Υπολογισμός Flash	T, P, z	β , x, y	β

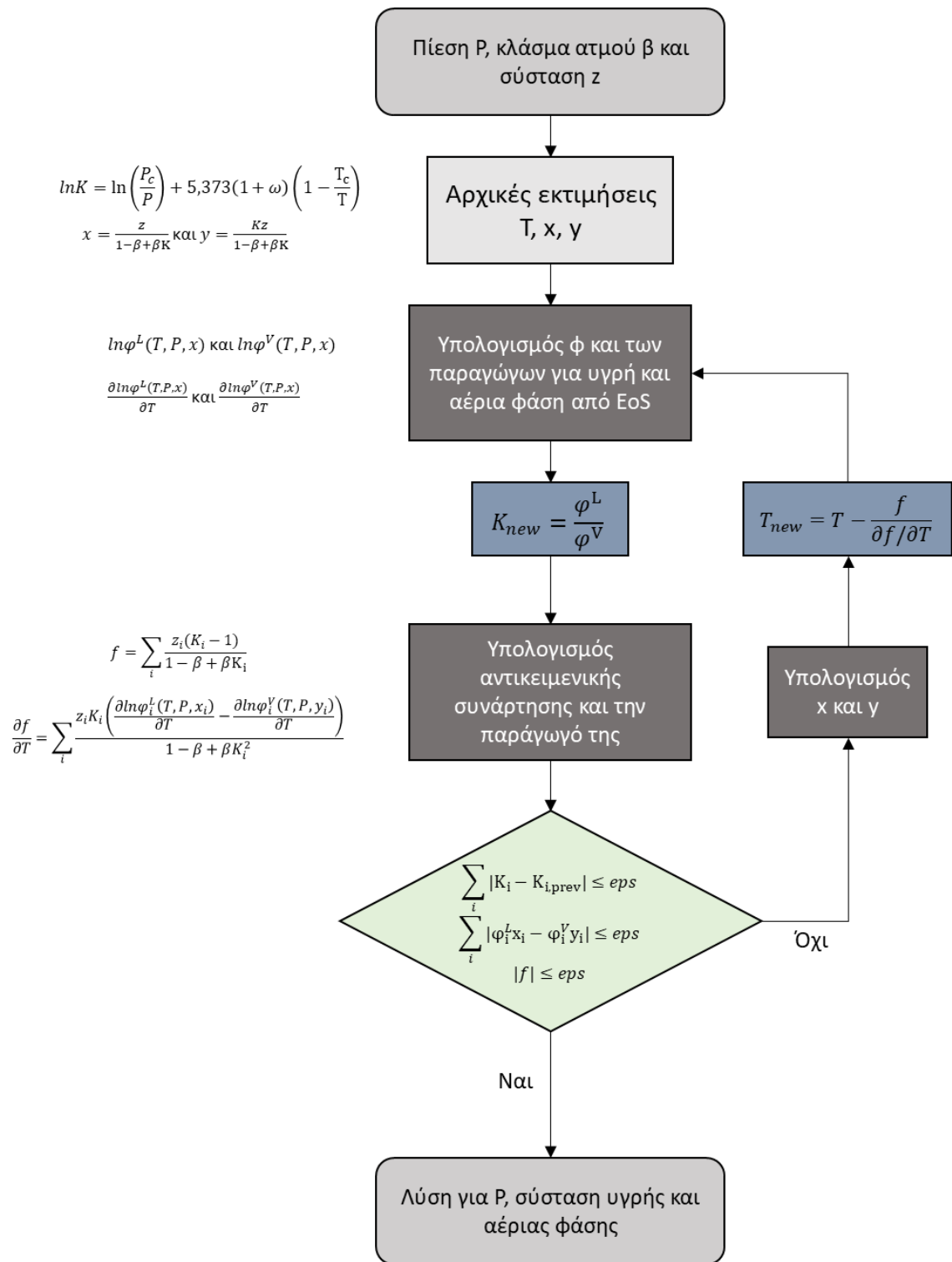
Πίνακας 2-6. Συμβολισμοί Αλγορίθμων Θερμοδυναμικών Υπολογισμών

T	Απόλυτη Θερμοκρασία (K)
P	Απόλυτη Πίεση (bar)
β	Γραμμομοριακό κλάσμα ατμού ($\beta=1$ σημείο δρόσου, $\beta=0$ σημείο φουσαλίδας)
Μεταβλητές	
z	Σύσταση Τροφοδοσίας
x	Σύσταση υγρής φάσης
y	Σύσταση ατμώδους φάσης
K	Συντελεστής K
ϕ	Συντελεστής τάσης διαφυγής (συνάρτηση T, P και σύστασης)
ω	Ακεντρικός παράγοντας
Δείκτες Μεταβλητών	
L	Υγρή Φάση
V	Ατμώδης Φάση
i	Δείκτης συστατικού i
c	Τιμή κρίσιμου σημείου

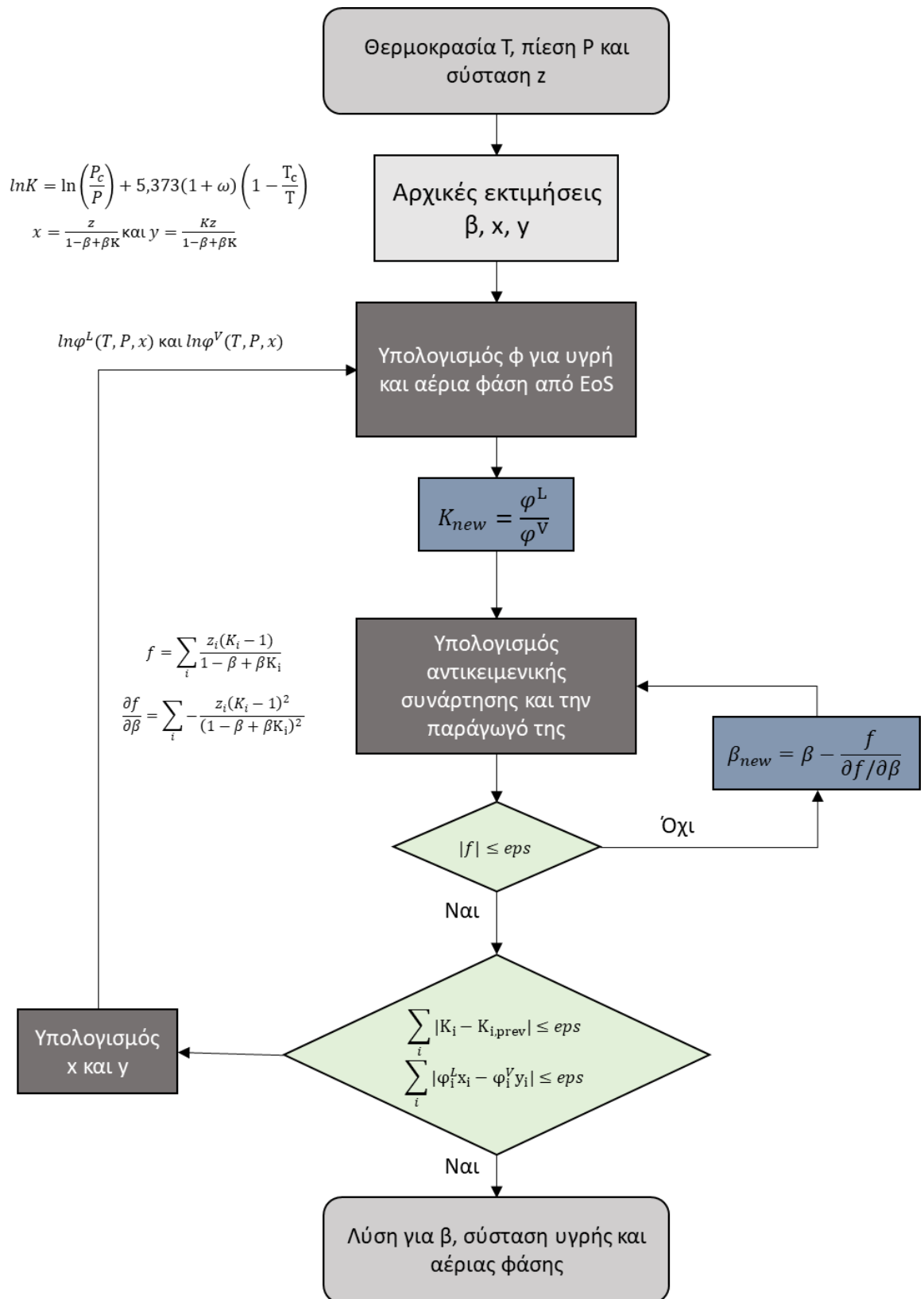
Σχεδιάγραμμα 2-1. Σχηματικός αλγόριθμος προσδιορισμού πίεσης για δεδομένη θερμοκρασία, κλάσμα ατμού και σύσταση του ρευστού



Σχεδιάγραμμα 2-2. Σχηματικός αλγόριθμος προσδιορισμού θερμοκρασίας για δεδομένη πίεση, κλάσμα ατμού και συνολική σύσταση του ρευστού



Σχεδιάγραμμα 2-3. Σχηματικός αλγόριθμος προσδιορισμού κλάσματος ατμού για δεδομένη θερμοκρασία, πίεση και σύσταση του ρευστού



2.3.2.1 *Ειδικός Αλγόριθμος Κατασκευής Καμπύλης Κορεσμού*

Οι υπολογισμοί που έχουν παρουσιαστεί ακολουθούν την λογική του διαδοχικού υπολογισμού των σημείων της καμπύλης κορεσμού, ανεξαρτήτως από την διαθεσιμότητα ήδη εκτελεσμένων υπολογισμών σημείων σε κοντινές περιοχές. Οι αλγόριθμοι αυτοί μπορούν να λειτουργήσουν επαρκώς σε μεγάλο εύρος περιοχών, αλλά εμφανίζουν σημαντικά προβλήματα σύγκλισης καθώς προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο και στην περιοχή γύρω από τα CrisoP και CrisoT. Για τον λόγο αυτό, ο Michelsen [43] ανέπτυξε έναν αλγόριθμο, σχεδιασμένο να κατασκευάζει ολόκληρη την καμπύλη κορεσμού, ξεπερνώντας αυτές τις δυσκολίες. Ο αλγόριθμος του Michelsen για την κατασκευή ολόκληρης της καμπύλης κορεσμού έχει χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εργασία για την κατασκευή των διαγραμμάτων ισορροπίας φάσεων P-T των υπό μελέτη μοντέλων και συστημάτων.

Ο αλγόριθμος αυτός λαμβάνει υπόψη ως ανεξάρτητες μεταβλητές του φυσικούς λογαρίθμους τόσο της πίεσης και της θερμοκρασίας που βρίσκεται το ρευστό, όσο και των συντελεστών K των C συστατικών. Σε αντίθεση με τους προηγούμενους αλγόριθμους, ο συγκεκριμένος εκκινεί τους υπολογισμούς από ένα σημείο χαμηλής πίεσης, λαμβάνοντας ως μεταβλητής Newton το lnP, καθώς σε αυτές τις περιπτώσεις οι παραδοσιακοί αλγόριθμοι εμφανίζουν ταχέως επιτυχή σύγκλιση. Στη συνέχεια, ο αλγόριθμος εκτελεί μια εκτίμηση για το ποια από τις μεταβλητές lnP, lnT και lnKi θα έχει μεγαλύτερες πιθανότητες σύγκλισης, ενώ το μέγεθος του βήματος που θα εκτελέσει για τον προσδιορισμό του επόμενου σημείου εξαρτάται από τον αριθμό των επαναλήψεων που χρειάστηκε ο προσδιορισμός του προηγούμενου σημείου. Τέλος, καθώς έχουν ήδη προσδιοριστεί τα πρώτα σημεία της καμπύλης, χρησιμοποιείται μια προσαρμογή ενός πολυωνύμου 3^{ου} βαθμού, ώστε να προσφέρει καλές αρχικές εκτιμήσεις για τους υπολογισμούς στις περιοχές που κλασσικές αρχικές εκτιμήσεις μέσω των εξισώσεων Wilson αποτυγχάνουν να οδηγήσουν σε επιτυχή σύγκλιση.

3 Ανάπτυξη νέου μοντέλου UMR-NEW

Η διαρκής ανάγκη ενός μοντέλου που θα περιγράφει περισσότερες ιδιότητες σε μεγαλύτερα εύρη συνθηκών, με σκοπό την επιτυχή εφαρμογή για κάθε στάδιο επεξεργασίας φυσικού αερίου, οδήγησε στην ανάπτυξη ενός νέου UMR-PRU μοντέλου, ενός μοντέλου δηλαδή, που συνδυάζει την καταστατική εξίσωση PR και τους προηγμένους κανόνες ανάμιξης συνεισφοράς ομάδων κατά UNIFAC.

Όπως έχει ήδη αναλυθεί, η επιτυχής πρόβλεψη της συμπεριφοράς πολυσυστατικών μιγμάτων, όπως τα πετρελαϊκά, προϋποθέτει τον συνδυασμό καταστατικών εξισώσεων, με τις κατάλληλες επεκτάσεις και τροποποιήσεις, με απλούς ή προηγμένους κανόνες ανάμιξης. Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται το τροποποιημένο μοντέλο UMR-PRU, το οποίο θα αναφέρεται στο εξής ως UMR-NEW και του οποίου η συμπεριφορά σε μίγματα θα αξιολογηθεί και συγκριθεί με το μοντέλο PPR78.

3.1 Ιδιότητες Καθαρών Συστατικών

Στο νέο μοντέλο, γίνεται χρήση μια επέκτασης της συνάρτησης του ελκτικού όρου κατά Mathias-Coreman, όπως αυτή φαίνεται παρακάτω.

$$\alpha(T_r) = \left(1 + \sum_1^5 c_i * (1 - \sqrt{T_r})^i \right)^2 \quad (\text{Εξ. 3-1})$$

Ο προσδιορισμός των παραμέτρων c_i για καθαρά συστατικά πραγματοποιήθηκε με προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα, όπου η αντικειμενική συνάρτηση περιείχε την ελαχιστοποίηση του σφάλματος των τάσεων ατμού (P_s), το οποίο είναι βασικό κριτήριο αξιολόγησης μιας συνάρτησης ελκτικού όρου, και της ισοβαρούς θερμοχωρητικότητας (C_p), η οποία είναι κρίσιμη για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων της ταχύτητας του ήχου (w) και του συντελεστή Joule-Thompson (μ_{JT}). Σημειώνεται πως η ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων για τις προβλέψεις δύο ιδιοτήτων, έναντι της συνηθέστερης μεθοδολογίας ελαχιστοποίησης των σφαλμάτων μόνο για τις προβλέψεις τάσεων ατμού, έγινε δυνατή λόγω του ότι η τροποποιημένη έκφραση Mathias-Coreman περιλαμβάνει περισσότερες παραμέτρους και δίνει περισσότερους βαθμούς ελευθερίας στην προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα. Στην αντικειμενική συνάρτηση, λήφθηκαν υπόψη και οι περιορισμοί των κριτηρίων θερμοδυναμικής συνέπειας που έθεσαν οι Le Guennec et [28]. Έτσι, το νέο μοντέλο προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια μεγαλύτερη ποικιλία ιδιοτήτων, καθιστώντας το χρήσιμο εργαλείο σε περισσότερες εφαρμογές.

Σε ότι αφορά την διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου, χρησιμοποιείται μια γραμμική συνάρτηση της ανοιγμένης θερμοκρασίας, όπως φαίνεται παρακάτω

$$c(T) = A + B \cdot \frac{T}{T_c} \quad (\text{Εξ. 3-2})$$

Όπου οι παράμετροι A και B έχουν προσαρμοστεί με αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης σφαλμάτων των όγκων, της ταχύτητας του ήχου και του συντελεστή Joule-Thompson στην υγρή, την υπόψυκτη και την υπερκρίσιμη περιοχή. Στην αντικειμενική συνάρτηση αυτή, λήφθηκε υπόψη και το προαναφερθέν κριτήριο θερμοδυναμικής συνέπειας του Shi et al. [34]. Οι τιμές των παραμέτρων της συνάρτησης του ελκτικού όρου c_i , αλλά και των A και B της διόρθωσης όγκου, παρουσιάζονται στο [Παράρτημα Α](#).

Παράλληλα, έχουν αναπτυχθεί και γενικεύσεις των παραπάνω παραμέτρων, ως προς τον ακκεντρικό παράγοντα, το μοριακό βάρος, αλλά και τις ομάδες συνεισφοράς των

καθαρών συστατικών. Οι γενικεύσεις αυτές παρουσιάζονται παρακάτω και αξιοποιούνται στις περιπτώσεις συστατικών για τα οποία δεν είναι προσδιορισμένες οι ειδικές παράμετροι του μοντέλου, όπως τα αλκάνια μεγαλύτερα του nC_{20} .

$$\begin{aligned}
 c_1 &= a_0 + a_1 \cdot \omega + s_1 \\
 c_2 &= a_2 + a_3 \cdot \omega + a_4 \cdot MW^* + a_5 \cdot \omega \cdot MW^* + s_2 \\
 c_3 &= a_6 + a_7 \cdot \omega + a_8 \cdot \omega^2 + s_3 \\
 c_4 &= a_9 + a_{10} \cdot \omega + a_{11} \cdot \omega^2 + s_4 \\
 c_5 &= a_{12} + a_{13} \cdot \omega + s_5 \\
 A(cm^3/mol) &= t_0 + t_1 \cdot \omega \cdot MW^* + t_2 \cdot (\omega \cdot MW^*)^2 + s_6 \\
 B(cm^3/mol) &= t_3 + t_4 \cdot \omega \cdot MW^* + t_5 \cdot (\omega \cdot MW^*)^2 + s_7
 \end{aligned}
 \tag{Εξ. 3-3}$$

Όπου οι τιμές $s_{1..7}$ υπολογίζονται ως $s_i = \sum_1^{17} n_t * G_{i,k}$ όπου n_t το πλήθος των ομάδων k που εμφανίζονται στο εκάστοτε συστατικό. Οι παράμετροι a_i t_i και $G_{i,k}$ παρουσιάζονται στους Πίνακες 3-1 και 3-2. Στο υπό εξέταση μοντέλο, έγινε χρήση των κρίσιμων ιδιοτήτων από DIPPR για υδρογονάνθρακες με λιγότερα από 20 άτομα άνθρακα. Για πιο βαριά συστατικά, γίνεται χρήση των πειραματικών δεδομένων του Nikitin. [44]

Πίνακας 3-1. Παράμετροι γενικευμένων συναρτήσεων $\alpha(T)$ και $c(T)$ του μοντέλου UMR-NEW

Επεκτεταμένη Mathias-Copeman				Διόρθωση Γραμμομοριακού Όγκου	
a_0	0,38123	a_7	2,44358	t_0	-1,83145
a_1	1,42712	a_8	-1,75640	t_1	0,25778
a_2	0,07404	a_9	0,86567	t_2	0,00076
a_3	-1,43535	a_{10}	-5,09104	t_3	-2,15743
a_4	0,00357	a_{11}	4,63401	t_4	-0,15533
a_5	-0,00223	a_{12}	-0,76170	t_5	-0,00034
a_6	-0,23483	a_{13}	5,18879		

Πίνακας 3-2. Παράμετροι συνεισφοράς ομάδων G_{ik} για τις γενικευμένες συναρτήσεις των $\alpha(T)$ και $c(T)$ του μοντέλου UMR-NEW

i	k	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
		CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	CH ₃	BRANCHED_CH ₃	BRANCHED_CH ₂	CH ₂	CH	C	ACH	AC	ACCH ₃	ACCH ₂	ACCH	cCH ₂	cCH
1		-0,03495	-0,00342	-0,01107	-0,02442	-0,00517	-0,01498	0,00869	-0,00310	0,02125	0,05867	0,00429	0,00995	-0,00017	-0,00119	0,04446	-0,00251	0,00786
2		0,12624	-0,12588	-0,09840	0,08364	0,01362	-0,02444	-0,04299	0,03734	0,01083	-0,14709	-0,01241	-0,07392	-0,00160	-0,09531	-0,00849	0,00835	-0,00926
3		-0,00643	0,01627	0,02019	0,00861	0,02962	0,00105	-0,00174	-0,02924	-0,02888	0,05296	0,00248	-0,01140	-0,03572	0,41012	0,06442	-0,01367	-0,05070
4		0,91879	-0,59886	-0,79597	-0,46278	-0,10538	0,13177	0,06675	0,06033	0,05390	0,25052	0,05419	0,08908	0,15990	-0,60154	0,06874	-0,03376	0,06983
5		0,29688	0,56927	0,72281	0,26312	-0,01402	-0,00916	-0,26336	-0,20634	-0,23170	-0,05060	-0,10544	0,07011	-0,24409	0,14943	-0,62460	0,07211	0,19535
6		-2,04020	-5,14834	-2,25784	-3,01926	-1,79579	-0,50306	-10,79365	0,94375	0,32643	-1,62446	-0,37705	2,53505	0,07946	-1,86355	1,15852	-0,98345	1,80024
7		3,74598	6,95261	1,82797	2,29405	-0,45429	-1,01174	17,43545	-0,05150	0,12846	-0,85451	-0,26498	5,74985	2,19000	7,53331	4,16103	0,21772	7,15188

3.2 Ιδιότητες πολυσυστατικών μιγμάτων

Η επέκταση του μοντέλου σε μίγματα γίνεται με προηγμένους κανόνες ανάμιξης τύπου UMR, όπως αυτοί φαίνονται στις παρακάτω εξισώσεις

$$\frac{\alpha}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{\alpha_i}{b_i RT} \quad (\text{Εξ. 3-4})$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}, \quad b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad (\text{Εξ. 3-5})$$

$$c_{mix} = \sum_i \sum_j x_i x_j c_{ij}, \quad c_{ij} = \frac{c_i + c_j}{2} \quad (\text{Εξ. 3-6})$$

Οι τιμές των όρων περίσσειας ενέργειας Gibbs υπολογίζονται σύμφωνα με το μοντέλο UNIFAC, όπως έχει ήδη αναλυθεί στην ενότητα 2 και γίνεται χρήση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που προσδιορίστηκαν από τους Louli et al το 2012 [12], ενώ προσδιορίστηκαν επιπρόσθετες παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των κυκλικών ομάδων και των αερίων, δηλαδή των C₁, C₂, N₂ και CO₂. Οι τελευταίες επαναπροσδιορίστηκαν κατά την ανάπτυξη του προτεινόμενου μοντέλου, ώστε να περιγράφονται καλύτερα οι ιδιότητες των δυαδικών μιγμάτων που περιέχουν κυκλικές ενώσεις. Το σύνολο των παραμέτρων αλληλεπίδρασης παρουσιάζονται στο [Παράρτημα Β](#).

4 Μοντελοποίηση Συνθετικών Μιγμάτων

Πριν εξεταστούν τα μοντέλα ως προς την πρόβλεψη ιδιοτήτων πραγματικών πετρελαϊκών μιγμάτων, είναι εύλογο να πραγματοποιηθεί μια αρχική σύγκριση σχετική με την επίδοση τους στην περίπτωση συνθετικών μιγμάτων, για τα οποία δεν υπάρχουν αβεβαιότητες ως προς την σύσταση του βαρύτερου τους κλάσματος. Η σύγκριση αυτή, μεταξύ των PPR78 και UMR-NEW, παρουσιάζεται στο παρόν κεφάλαιο, τόσο για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου, όσο και για συνθετικά αέρια συμπυκνώματα.

Η αξιολόγηση και σύγκριση των μοντέλων αφορά κυρίως την πρόβλεψη των σημείων ισορροπίας για τα μίγματα φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων. Το ενδιαφέρον της παρούσας εργασίας επικεντρώνεται κυρίως στην περιοχή των πιέσεων άνω των 60 bar, λόγω της μεγάλης σημασίας κατά τις βιομηχανικές εφαρμογές. Για τον λόγο αυτό, η σύγκριση των προβλέψεων με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα πραγματοποιείται για τις πιέσεις των σημείων δρόσου, καθώς έτσι εξάγονται πιο ακριβή συμπεράσματα ως προς την ποιότητα των εκτιμήσεων της πίεσης του Cricondenbar και γενικότερα της περιοχής υψηλών πιέσεων. Σημειώνεται πως για ορισμένες περιπτώσεις μιγμάτων σε θερμοκρασίες κοντά στο CricoT, τα μοντέλα προβλέπουν λανθασμένα την ύπαρξη μίας μόνο φάσης. Έτσι, αυτά τα σημεία παραλείπονται από τον υπολογισμό συνολικών μέσων αποκλίσεων, αλλά καταμετρώνται ως απορριφθέντα σημεία (Rejected Points). Σε ότι αφορά την ίδια την πρόβλεψη του Cricondentherm, η αξιολόγηση γίνεται με βάση την απόκλιση της προβλεπόμενης θερμοκρασίας από την εκάστοτε διαθέσιμη πειραματική, καθώς σε αυτή την περίπτωση αυτό είναι το πιο αντιπροσωπευτικό μέτρο σύγκρισης.

Η αξιολόγηση ολοκληρώνεται με την ανάλυση των προβλέψεων του ποσοστού υγρού όγκου (Vpl) που εμφανίζεται με τη μεταβολή της πίεσης. Η αντίστοιχη βάση δεδομένων αφορά μόνο τα συνθετικά μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων καθώς τέτοιου είδους δεδομένα δεν είναι διαθέσιμα στην βιβλιογραφία για μίγματα φυσικού αερίου.

4.1 Σημεία Δρόσου Συνθετικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου

Οι συστάσεις των μιγμάτων της βάσης δεδομένων παρουσιάζονται στους Πίνακες 4-1 και 4-2. Η βάση δεδομένων αυτή, περιλαμβάνει 28 συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου (Synthetic Natural Gas, SNG) με περιεκτικότητες σε μεθάνιο που ποικίλουν από 83% έως και 99% (mole). Ακόμα, συμπεριλαμβάνονται μίγματα με βαριούς υδρογονάνθρακες,. Το βαρύ αυτό κλάσμα μπορεί να περιέχει παραφινικές (paraffinic, P) ενώσεις, αρωματικές (aromatic, A) ή/και κυκλικές (naphthenic, N). Επίσης στη βάση δεδομένων περιλαμβάνονται και μίγματα με N₂ και CO₂. Τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, αφορούν σημεία δρόσου των μιγμάτων φυσικού αερίου και καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων, από 195 έως 286K και από 1 έως 104 bar αντίστοιχα.

Σημειώνεται πως κατά την διαμόρφωση της τελικής βάσης δεδομένων, τα συστήματα αξιολογήθηκαν και κάποια από αυτά απορρίφθηκαν καθώς εμφανίζουν ιδιαίτερα χαμηλές πιέσεις γύρω από την περιοχή του CricoP, οι οποίες δεν συνάδουν με τις πειραματικές μετρήσεις της πλειοψηφίας της βάσης δεδομένων για μίγματα αντίστοιχης σύστασης.

Πίνακας 4-2. Γραμμομοριακή σύσταση (%) Συνθετικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου (SNG 16-23 & 25-29)

# SNG Πηγή	SNG 16 [49]	SNG 17 [49]	SNG 18 [12]	SNG 19 [12]	SNG 20 [12]	SNG 21 [12]	SNG 22 [12]	SNG 23 [12]	SNG 25 [50]	SNG 26 [50]	SNG 27 [50]	SNG 28 [50]	SNG 29 [50]
N ₂	0,862	0,41	0,348	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁	86,484	96,465	93,041	93,121	93,176	83,94	84,08	84,114	90,233	89,343	92,234	98,688	97,307
C ₂	9,832	2,51	2,996	3,048	3,064	10,016	9,973	9,957	6,868	7,712	6,371	0,706	1,608
C ₃	2,388	0,213	0,965	0,994	1,014	4,109	4,037	4,111	1,711	2,21	1,049	0,46	0,878
iC ₄	0,183	0,184	1,004	1,032	1,027	0,601	0,603	0,576	-	-	-	-	-
nC ₄	0,231	0,197	1,348	1,51	1,521	1,031	1,012	1,031	0,848	0,543	0,158	0,078	0,09
iC ₅	0,014	0,01	-	-	-	-	-	0,003	-	-	-	-	-
nC ₅	0,006	0,01	-	-	-	-	-	0,008	0,265	0,133	0,095	0,036	0,053
2-M-C ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-M-C ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-C ₆	-	0,001	-	-	-	-	-	0,005	0,051	0,032	0,044	0,01	0,029
benzene	-	-	-	0,295	-	-	0,296	-	0,006	0,004	0,014	0,004	0,01
M-cy-C ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
cy-C ₆	-	-	0,298	-	-	0,303	-	-	0,005	0,006	0,006	0,003	0,005
n-C ₇	-	-	-	-	0,198	-	-	0,195	0,009	0,012	0,016	0,006	0,007
2-M-C ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-M-C ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M-cy-C ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
toluene	-	-	-	-	-	-	-	-	0,002	0,003	0,009	0,003	0,006
n-C ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001	0,003	0,003	0,002
2.2.4 octane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
n-C ₉	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,002	0,002	0,002
n-C ₁₀	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,001	0,001

4.1.1 Αποτελέσματα

Παρακάτω, στον Πίνακα 4-3 παρουσιάζονται οι μέσες αποκλίσεις των υπολογισμών πιέσεων δρόσου για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου. Οι παρουσιαζόμενοι υπολογισμοί αφορούν πειραματικά σημεία υψηλής πίεσης, δηλαδή από 60 bar και άνω, καθώς αυτή η περιοχή εμφανίζει ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον. Το UMR-NEW φαίνεται να υπερτερεί της PPR78 με μέση τυπική απόκλιση 5,1 bar, έναντι των 7,8 bar αντίστοιχα για την PPR78. Ακόμα, το UMR-NEW καταφέρνει να προβλέψει την ύπαρξη διφασικής περιοχής για περισσότερες πειραματικές τιμές της θερμοκρασίας, δίνοντας μόλις 16 απορριφθέντα σημεία εκ των 190. Η παρατήρηση αυτή προμηνύει πως το UMR-NEW θα οδηγήσει σε καλύτερες προβλέψεις και των CricoT, αφού η ύπαρξη απορριφθέντων σημείων υποδηλώνει την πρόβλεψη μονοφασικού μίγματος σε θερμοκρασίες μικρότερες του πειραματικού CricoT. Πράγματι, από τον Πίνακα 4-4 προκύπτει πως η μέση απόλυτη απόκλιση της θερμοκρασίας του CricoT είναι μόλις 1,6 K για το UMR-NEW, ενώ για την PPR78 φτάνει τα 2,1 K. Ακόμα, όπως ήταν αναμενόμενο από την σύγκριση για τα σημεία δρόσου υψηλών πιέσεων και σύμφωνα με τον Πίνακα 4-5, το UMR-NEW προσφέρει ακριβέστερες προβλέψεις και για το CricoP με μέση απόλυτη απόκλιση τα 2,9 bar, ενώ η PPR78 δίνει αντίστοιχα 4,3 bar.

Πίνακας 4-3. Σφάλματα υπολογισμών πιέσεων σημείων δρόσου των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου στην περιοχή υψηλών πιέσεων (άνω των 60 bar)

# SNG	T range (K)	P range (bar)	NP ^c	AAD ^a (NRP ^b)	
				PPR78	UMR-NEW
SNG 01	204,7-225,4	59,6-63,9	5	1,6 (0)	3,3 (0)
SNG 02	211,6-224,9	62,7-69,7	4	9,3 (0)	6,1 (0)
SNG 03	213,4-221,2	63,8-64,1	2	1,3 (0)	4,6 (0)
SNG 04	268,8-274,8	60-81,1	5	17,6 (0)	2,2 (0)
SNG 06	246,4-246,4	60,2-60,2	1	1,6 (0)	0,1 (0)
SNG 07	234-259,9	62,4-81,8	21	2,8 (2)	2,3 (0)
SNG 08	265,8-273,3	60,6-92,5	36	17,9 (22)	9,5 (12)
SNG 09	246,2-256,1	61,3-89,2	8	15 (4)	3,9 (0)
SNG 10	256,2-262,2	61,6-87	6	18,2 (3)	8,4 (2)
SNG 11	263,7-267,8	60,4-79,2	5	18 (3)	6,9 (0)
SNG 12	266-276,1	61,2-94,4	8	17,9 (3)	3 (0)
SNG 13	268,7-278,4	61,8-93,2	8	15,2 (3)	0,4 (0)
SNG 14	217,5-226,9	61,1-66,7	4	5,9 (2)	2,7 (2)
SNG 15	217,6-237,1	60,5-71,2	6	4,7 (1)	2,8 (0)
SNG 16	215,8-239,4	63,4-77,7	8	8,8 (2)	6,7 (0)
SNG 18	264,1-280,2	61-98,8	11	3,4 (0)	5,8 (0)
SNG 19	257,3-277,9	67,4-102,2	6	5,3 (0)	4,3 (0)
SNG 20	253,4-284,6	61-105,2	8	2,9 (0)	11 (0)
SNG 21	259,4-280,3	66,7-98,6	11	4,9 (0)	1,7 (0)
SNG 22	259,4-276,4	60,1-95,5	14	2,8 (0)	5,1 (0)
SNG 23	262-284,2	64-97,2	13	4,8 (0)	2,3 (0)
AAD^a			190	7,8 (45)	5,1 (16)

$$^a AAD = \frac{1}{NP - NRP} \sum_{i=1}^{NP - NRP} |P_{exp} - P_{calc}|$$

^bNRP = Number of Rejected Points

^cNP = Number of experimental data Points

Πίνακας 4-4. Σφάλματα υπολογισμών θερμοκρασίας *CricoT* των μοντέλων *UMR-NEW* και *PPR78* για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου

SNG	CricoT Exp (K)	UMR-NEW		PPR78	
		CricoT (K)	ΔT (K)	CricoT (K)	ΔT (K)
SNG 01	245,5	247,9	-2,4	244,0	1,5
SNG 02	229,1	228,1	1,0	226,0	3,1
SNG 03	246,5	248,6	-2,1	244,8	1,7
SNG 04	277,3	278,6	-1,3	275,1	2,2
SNG 05	273,5	273,3	0,2	270,6	2,9
SNG 06	252,2	252,4	-0,2	251,4	0,8
SNG 07	261,4	261,1	0,3	259,0	2,4
SNG 08	273,3	272,3	1,0	270,5	2,8
SNG 09	256,3	256,7	-0,4	253,9	2,4
SNG 10	262,2	261,1	1,1	259,2	3,0
SNG 11	268,3	269,4	-1,1	265,7	2,6
SNG 12	276,8	276,7	0,1	274,2	2,6
SNG 13	278,4	278,6	-0,2	275,7	2,7
SNG 14	226,9	225,2	1,7	223,7	3,2
SNG 15	237,7	237,3	0,4	235,5	2,2
SNG 16	240,8	240,3	0,5	238,6	2,2
SNG 17	218,9	219,2	-0,3	217,0	1,9
SNG 18	281,4	284,2	-2,8	282,2	-0,8
SNG 19	280,1	283,1	-3,0	280,5	-0,5
SNG 20	286,6	290,6	-4,0	287,7	-1,1
SNG 21	282,1	285,6	-3,5	283,5	-1,5
SNG 22	277,3	282,9	-5,7	280,4	-3,1
SNG 23	286,3	289,9	-3,6	287,8	-1,5
SNG 25	267,1	266,5	0,6	264,1	3,0
SNG 26	264,2	264,3	0,0	261,4	2,9
SNG 27	266,4	267,0	-0,5	264,0	2,4
SNG 28	266,5	270,0	-3,5	266,1	0,4
SNG 29	269,2	271,8	-2,6	268,3	0,9
AAD^a			1,6		2,1

$${}^a AAD = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |CricoT_{exp} - CricoT_{calc}|$$

$$\Delta T = CricoT_{exp} - CricoT_{calc}$$

Πίνακας 4-5. Σφάλματα υπολογισμών πίεσης CricoP των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου

SNG	CricoP Exp (bar)	UMR-NEW		PPR78	
		CricoP (bar)	ΔP (bar)	CricoP (bar)	ΔP (bar)
SNG 01	63,9	67,9	-4,0	62,2	1,7
SNG 02	69,7	63,2	6,5	61,9	7,8
SNG 03	64,1	69,2	-5,1	63,3	0,8
SNG 07	81,8	84,7	-2,9	80,9	0,9
SNG 14	66,7	63,9	2,8	62,6	4,1
SNG 15	71,2	70,9	0,3	68,6	2,6
SNG 16	77,7	73,4	4,3	71,0	6,7
SNG 17	58,4	56,7	1,7	55,0	3,4
SNG 19	102,2	105,7	-3,5	97,5	4,8
SNG 20	105,2	110,3	-5,1	99,0	6,2
SNG 21	98,6	96,9	1,7	92,0	6,6
SNG 22	95,5	95,7	-0,2	90,2	5,3
SNG 23	97,2	97,6	-0,4	92,3	4,9
AAD^a			2,9		4,3

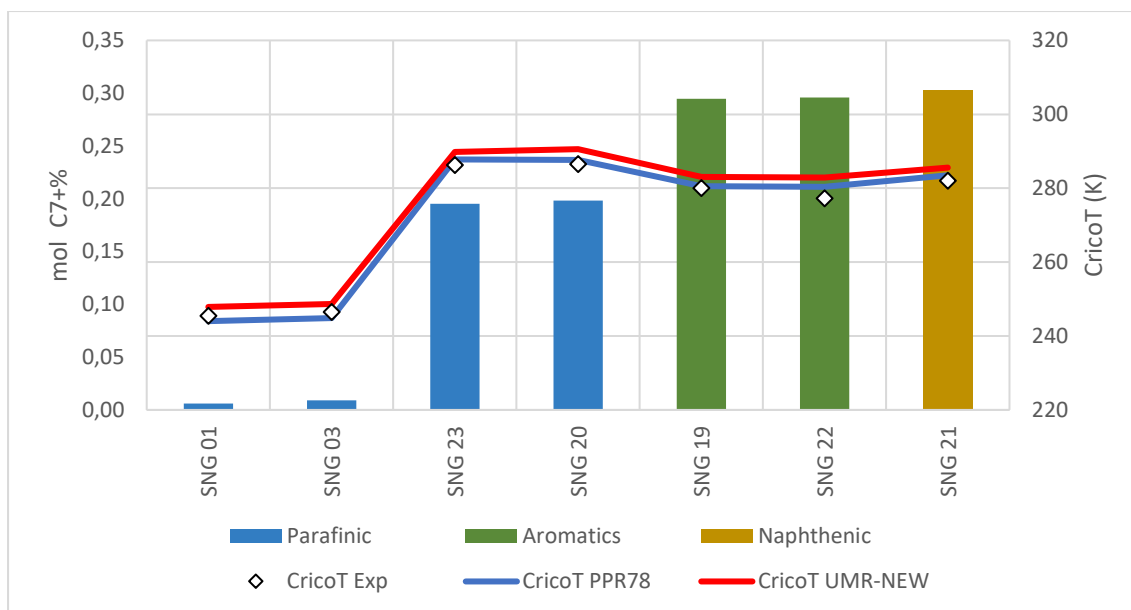
$$^a AAD = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |CricoP_{exp} - CricoP_{calc}|$$

$$\Delta P = CricoP_{exp} - CricoP_{calc}$$

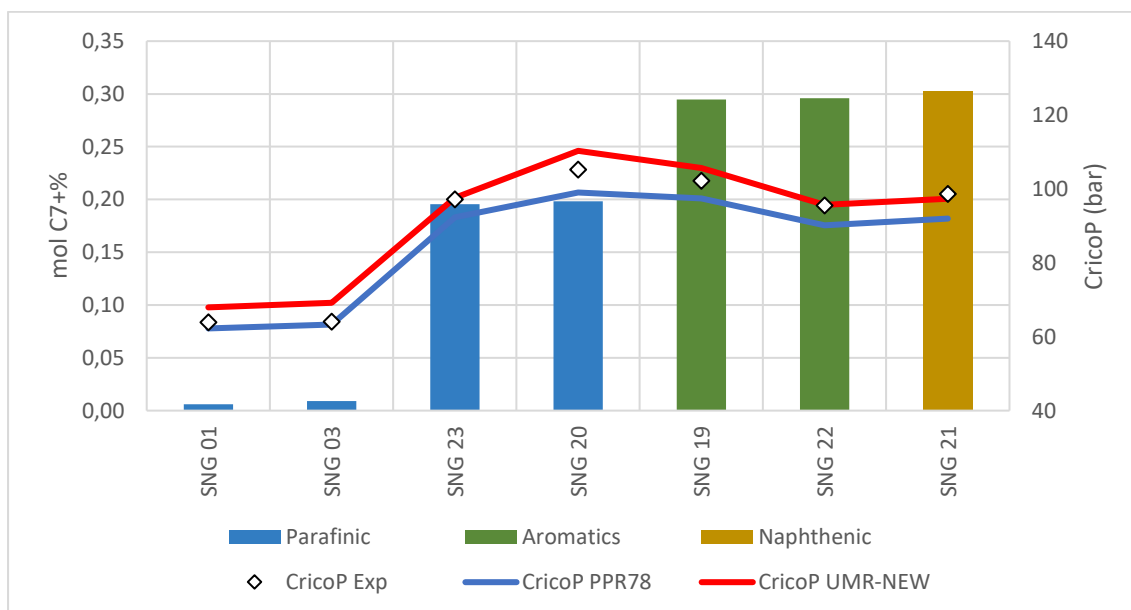
4.1.2 Εξέταση επίδραση σύστασης

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μελέτη των συνθετικών μιγμάτων εξυπηρετεί στην πιο αξιόπιστη μελέτη της επίδρασης της περιεκτικότητας των διαφόρων συστατικών στην ισορροπία φάσεων. Έτσι, κρίνεται χρήσιμη η περαιτέρω ανάλυση των προβλέψεων των δύο μοντέλων, συναρτήσει της σύστασης διαφόρων ενώσεων ή κλασμάτων.

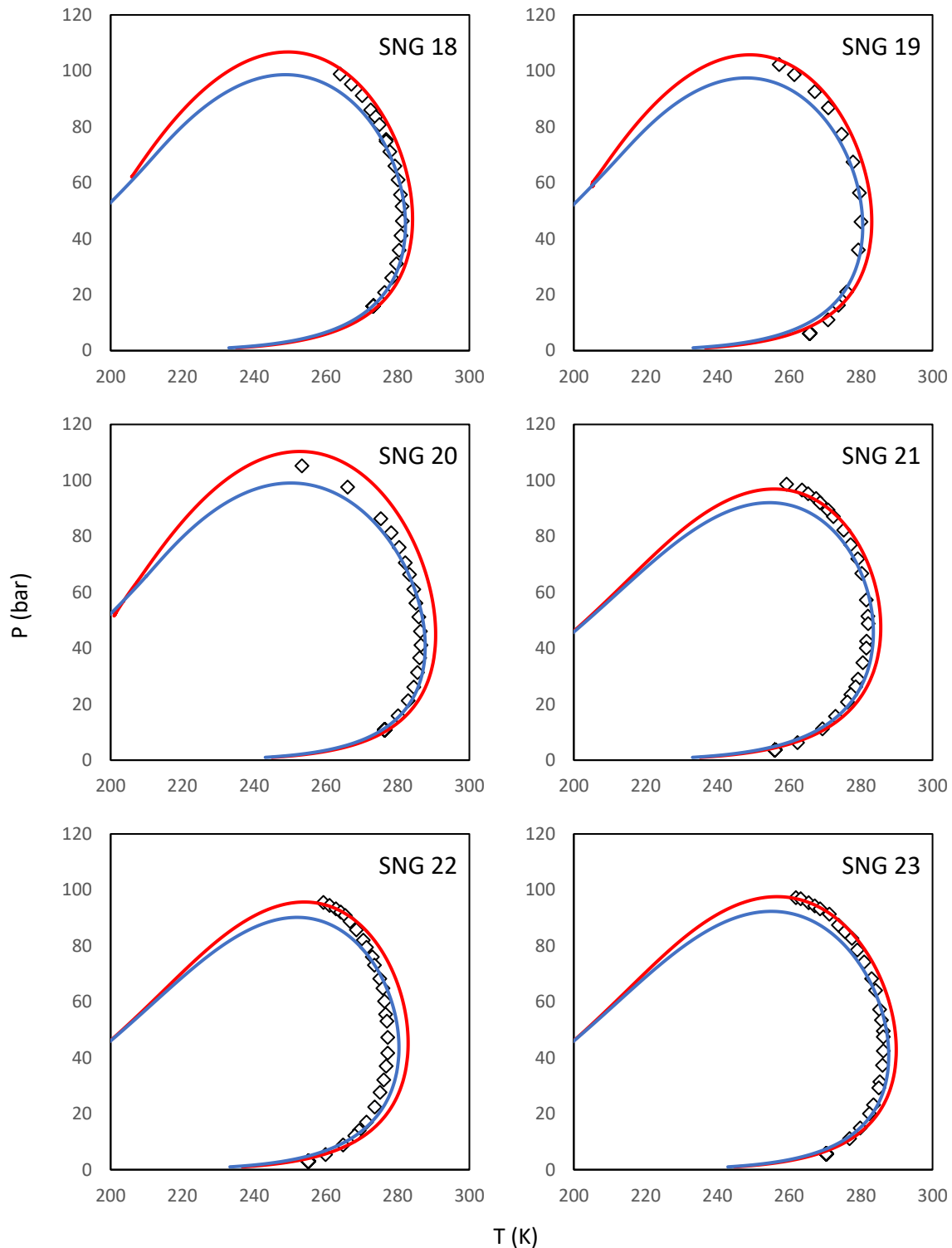
Αρχικά, επιλέγεται να αξιολογηθεί η επίδραση της περιεκτικότητας σε C₇₊, δηλαδή του κλάσματος των συστατικών με σημείο βρασμού μεγαλύτερο του κανονικού εξανίου. Στα διαγράμματα 4-1 και 4-2 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και οι προβλέψεις των CricoT και CricoP αντίστοιχα. Στα ίδια διαγράμματα εμφανίζονται και οι συστάσεις των μιγμάτων φυσικού αερίου σε C₇₊, διαχωρισμένο στα επιμέρους κλάσματα PNA. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι το UMR-NEW φαίνεται να υπερεκτιμά συστηματικά τις τιμές των CricoT και CricoP στα μίγματα που περιέχουν βαρύ κλάσμα, αλλά δεν υπάρχει αντίστοιχη συστηματική τάση για τα μίγματα χωρίς C₇₊. Στην περίπτωση των CricoT μάλιστα, αυτή η υπερεκτίμηση οδηγεί σε μεγαλύτερα σφάλματα από ότι η PPR78. Εστιάζοντας στα SNG 18 έως 23 που προέρχονται από την έρευνα των Louli et al [12], παρατηρείται από το Διάγραμμα 4-1, πως τα SNG με ναφθενικό βαρύ κλάσμα (SNG 18 & 21) εμφανίζουν ελαφρώς μεγαλύτερη θερμοκρασία CricoT από αυτά με ίση περιεκτικότητα αρωματικού βαρέος κλάσματος (SNG 19 & 22). Η παρατήρηση αυτή αναπαράγεται και από τις προβλέψεις των δύο μοντέλων και συνάδει πλήρως με τις τιμές θερμοκρασίας βρασμού των αντίστοιχων καθαρών συστατικών. Ακόμη, αξίζει να σημειωθεί πως για τα SNG 18-23, οι καμπύλες κορεσμού των οποίων φαίνονται και στο Διάγραμμα 4-3, γίνεται φανερό η πρόβλεψη μιας πιο ευρείας διφασικής περιοχής από το UMR-NEW, η οποία φαίνεται να είναι πιο ακριβής στην περιοχή γύρω από το CricoP και λιγότερο ακριβής γύρω από το CricoT, συγκριτικά με την PPR78. Η παρατήρηση αυτή είναι κρίσιμη καθώς δίνει μια πρώτη γεύση για την επίδοση που αναμένεται να έχουν τα μοντέλα στα πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου.



Διάγραμμα 4-1. CricoT συναρτήσει της σύστασης του C₇₊ σε PNA των SNG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά C₇₊. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα



Διάγραμμα 4-2. CricoP συναρτήσει της σύστασης του C₇₊ σε PNA των SNG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά C₇₊. Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

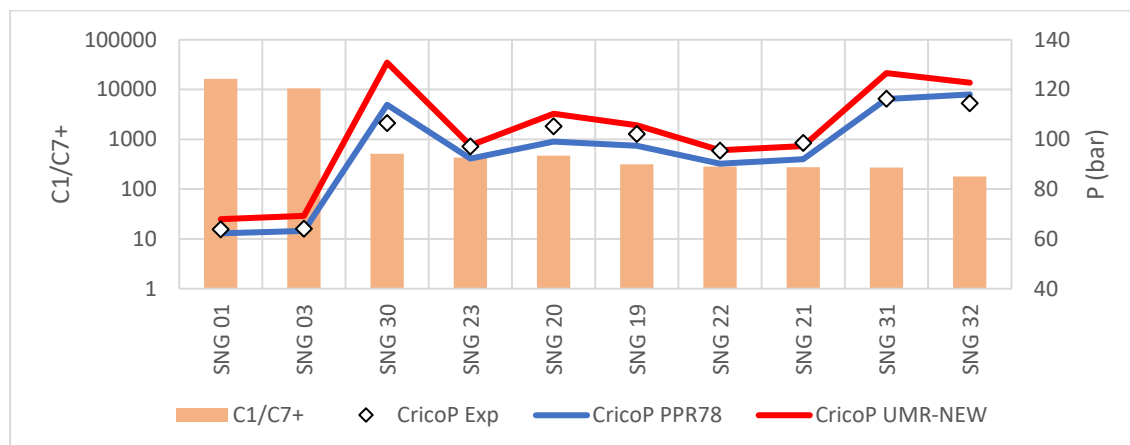


Διάγραμμα 4-3. Καμπύλη κορεσμού για τα μίγματα SNG 18-23
 Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

Τα διαγράμματα P-T του συνόλου της βάσης δεδομένων των συνθετικών μιγμάτων φυσικού αερίου περιέχονται στο [Παράρτημα Γ](#).

Η μελέτη σχετικά με την επίδραση της σύστασης ολοκληρώνεται για τα συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου εξετάζοντας την επίδραση του λόγου C_1/C_{7+} στο CrisoP. Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4-4 γίνεται εμφανές πως, αν και όχι μονοσήμαντη, υπάρχει φανερή φθίνουσα σχέση

μεταξύ του λόγου C_1/C_{7+} και του C_{ricoP} , τόσο σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, όσο και με τα μοντέλα.



Διάγραμμα 4-4. C_{ricoP} συναρτήσεως του λόγου C_1/C_{7+} των SNG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά λόγου C_1/C_{7+} . Λογαριθμική κλίμακα δεξιά άξονα λόγου C_1/C_{7+} -Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

4.2 Σημεία Δρόσου Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων

Η μελέτη των συνθετικών μιγμάτων επεκτείνεται στα αέρια συμπυκνώματα, για τα οποία εξετάζεται η δυνατότητα πρόβλεψης των σημείων κορεσμού από τα μοντέλα UMR-NEW και PPR78. Αξίζει να αναφερθεί εδώ η στη πράξη διαφοροποίηση των μιγμάτων αυτών από εκείνα του φυσικού αερίου, εάν παρατηρήσει κανείς την ύπαρξη ενώσεων αρκετά βαρύτερων του δεκανίου στα μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων. Στον Πίνακα 4-6, φαίνονται οι συστάσεις των υπό εξέταση μιγμάτων, τα οποία περιλαμβάνουν υδρογονάνθρακες έως και 36 μορίων άνθρακα.

Πίνακας 4-6. Γραμμομοριακή σύσταση Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων (Synthetic gas condensate, SGC)

Μίγμα Πηγή	SGC 01 [51]	SGC 02 [51]	SGC 03 [51]	SGC 05 [16]	SGC 08 [16]	SGC 09 [16]	SGC 12 [52]	SGC 15 [53]	SGC 16 [53]
C ₁	0,791	0,791	0,791	0,747	0,730	0,763	0,600	0,700	0,900
C ₂	-	-	-	0,110	-	0,114	-	-	-
C ₃	-	-	-	-	0,177	-	-	-	-
n-C ₄	-	-	-	0,044	-	0,049	0,310	0,120	0,030
iC ₅	0,002	0,002	0,002	-	-	-	-	-	-
nC ₅	0,200	0,200	0,200	-	-	-	-	-	-
nC ₆	0,002	0,002	0,002	-	0,046	-	-	-	-
nC ₈	-	-	-	0,039	-	0,027	-	0,070	0,030
Toluene	-	-	-	0,027	-	0,020	-	-	-
nC ₁₀	-	-	-	-	-	-	0,090	-	-
nC ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	0,050	0,021
nC ₁₃	-	-	-	-	0,013	-	-	-	-
nC ₁₆	-	-	-	0,033	-	0,023	-	0,030	0,015
nC ₂₀	-	-	-	-	-	-	-	0,030	0,005
nC ₂₄	0,005	-	0,002	-	-	-	-	-	-
nC ₃₆	-	-	-	-	-	0,004	-	-	-
Naphthalene	-	0,005	0,003	-	-	-	-	-	-
1-M-naphthalene	-	-	-	-	0,025	-	-	-	-
2,2,4,4,6,8,8 -7M- nC ₉	-	-	-	-	0,009	-	-	-	-

4.2.1 Αποτελέσματα

Παρακάτω, στους Πίνακες 4-7 και 4-8 παρουσιάζονται οι σχετικές αποκλίσεις μεταξύ των υπολογιζόμενων πιέσεων σημείου δρόσου, $CricoP$ και των αντίστοιχων πειραματικών τιμών για τα δύο μοντέλα. Η PPR78 φαίνεται να δίνει πιο ακριβείς εκτιμήσεις με 6,5% και 7,7% μέσο σχετικό απόλυτο σφάλμα πίεσης σημείων δρόσου και $CricoP$, ενώ το UMR-NEW δίνει 8,1% και 8,7% αντίστοιχα. Ακόμα, στο Διάγραμμα 4-5 παρουσιάζονται οι καμπύλες κορεσμού των συνθετικών μιγμάτων αέριων συμπυκνωμάτων. Ο λόγος αυτής της συμπεριφοράς των μοντέλων μελετάται διεξοδικότερα στην επόμενη υποενότητα, όπου γίνεται μια προσπάθεια ανάλυσης της συμπεριφοράς των ελκτικών όρων με σκοπό την απομόνωση της επίδρασης αυτών από την επίδραση των κανόνων ανάμιξης στην συνολική πρόβλεψη των μοντέλων.

Πίνακας 4-7. Απόλυτη σχετική απόκλιση^a πιέσεων σημείων δρόσου για τα SGC μίγματα με χρήση των μοντέλων UMR-NEW και PPR78

SGC	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NP ^b	UMR-NEW	PPR78
SGC 01	303,7-413,2	246,5-290,8	8	4,8	4,8
SGC 02	305,2-410,5	117,4-177,3	12	12,4	11,1
SGC 03	305,7-419,6	207,2-244,1	7	4,4	2,9
SGC 05	298,6-423,2	311-329	7	1,7	3,0
SGC 08	323-423	274,8-294,7	3	10,7	16,9
SGC 09	340,3-426,1	421-435	6	19,1	7,4
SGC 12	410,7-485,1	93,2-166,8	15	5,5	7,3
SGC 15	298,1-463,2	287-321	10	5,0	3,9
SGC 16	298,1-473,1	318-448	10	9,2	4,7
AARD^a			78	7,7	6,5

$${}^a AARD\% = \frac{100}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}}$$

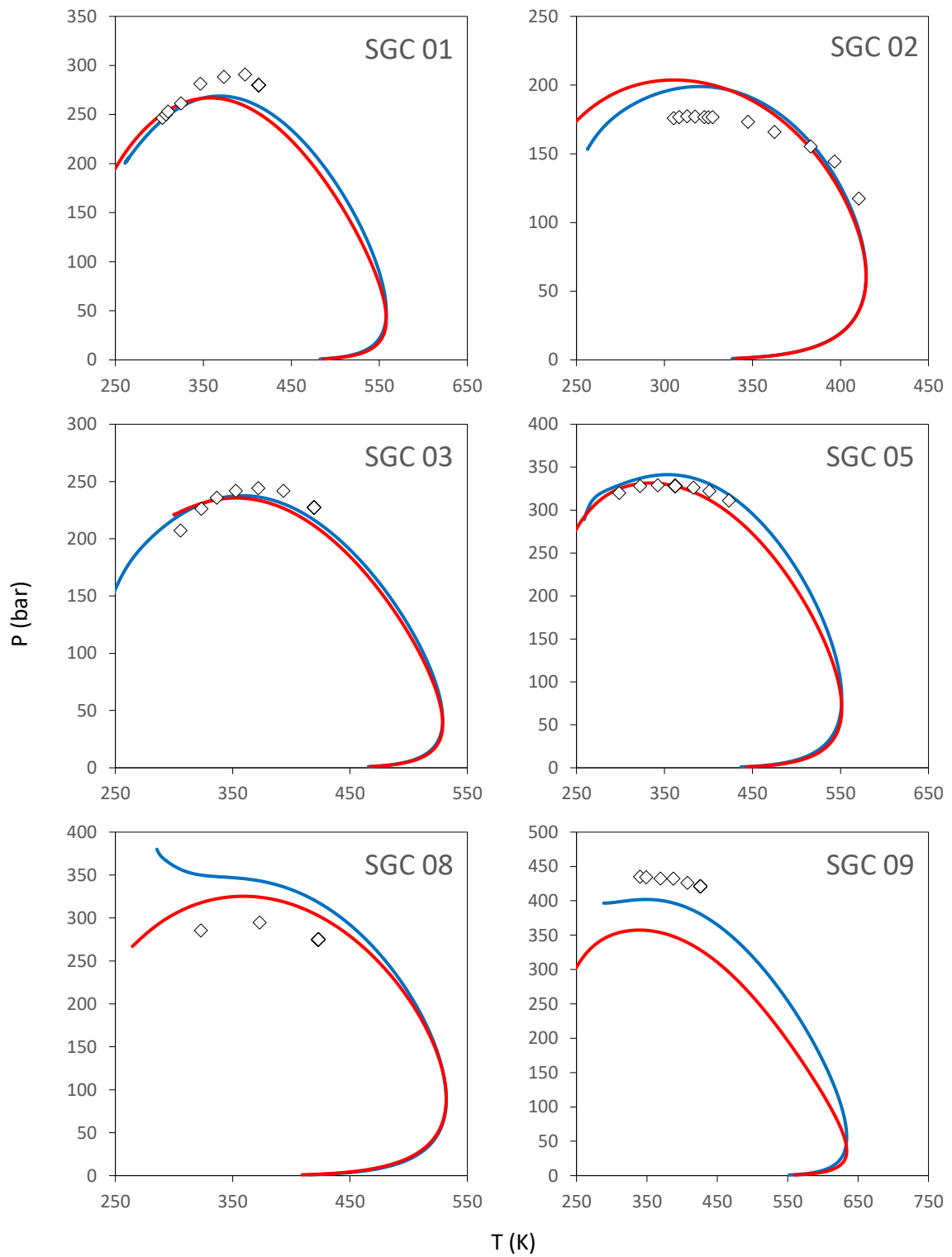
^bNP=αριθμός πειραματικών σημείων

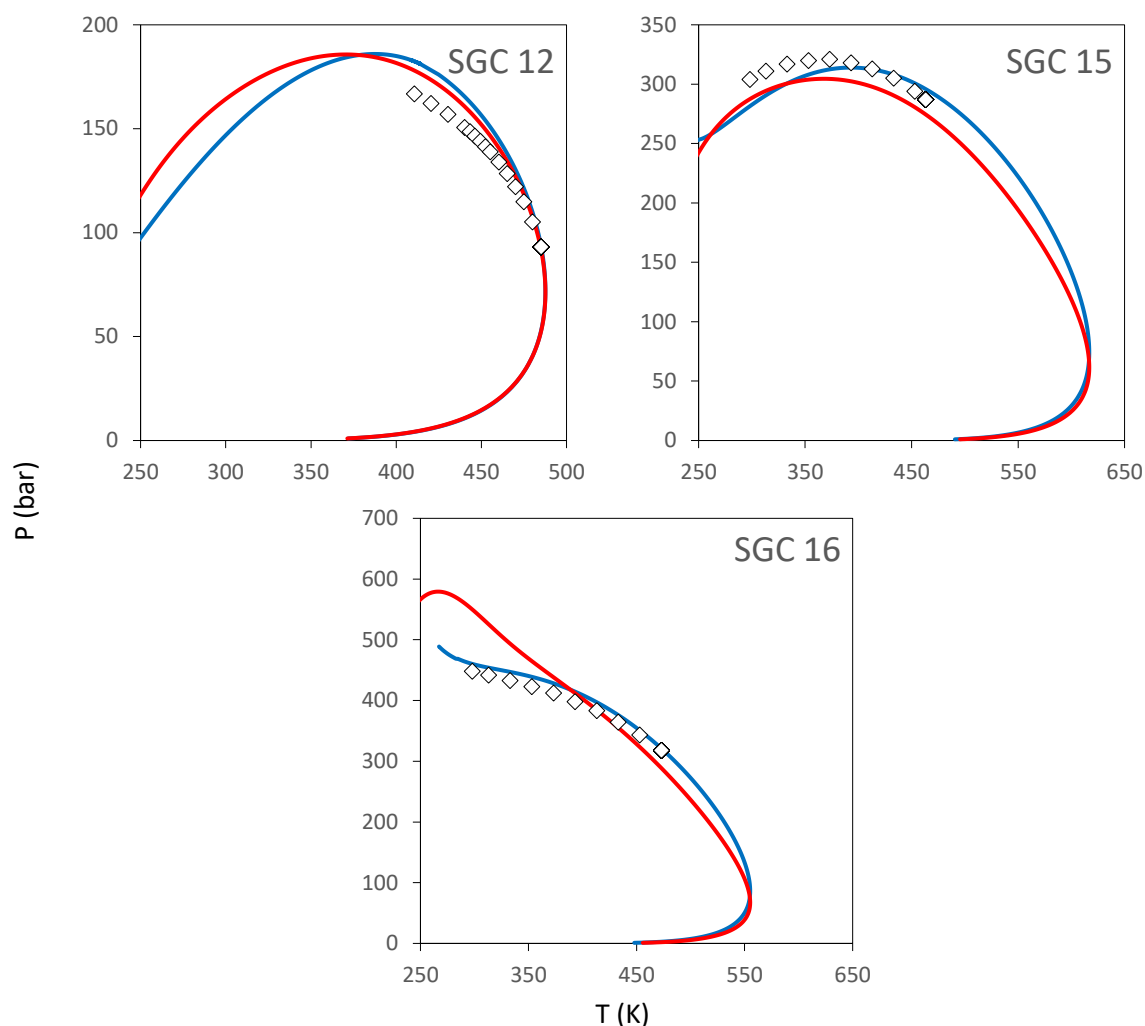
Πίνακας 4-8. Σχετική απόκλιση^a πιέσεων $Cricondenbar$ για τα SGC μίγματα με χρήση των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 (SGCs που τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα καλύπτουν την περιοχή του $CricoP$)

SGC	ARD ^b	
	UMR-NEW	PPR78
SGC 01	8,2	7,6
SGC 02	-14,9	-12,1
SGC 03	3,5	2,7
SGC 05	-0,8	-3,7
SGC 08	-10,4	-21,3
SGC 09	17,8	7,6
SGC 15	5,1	2,3
AARD^a	8,7	8,2

$${}^a AARD\% = \frac{100}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{|CricoP_{exp} - CricoP_{calc}|}{CricoP_{exp}}$$

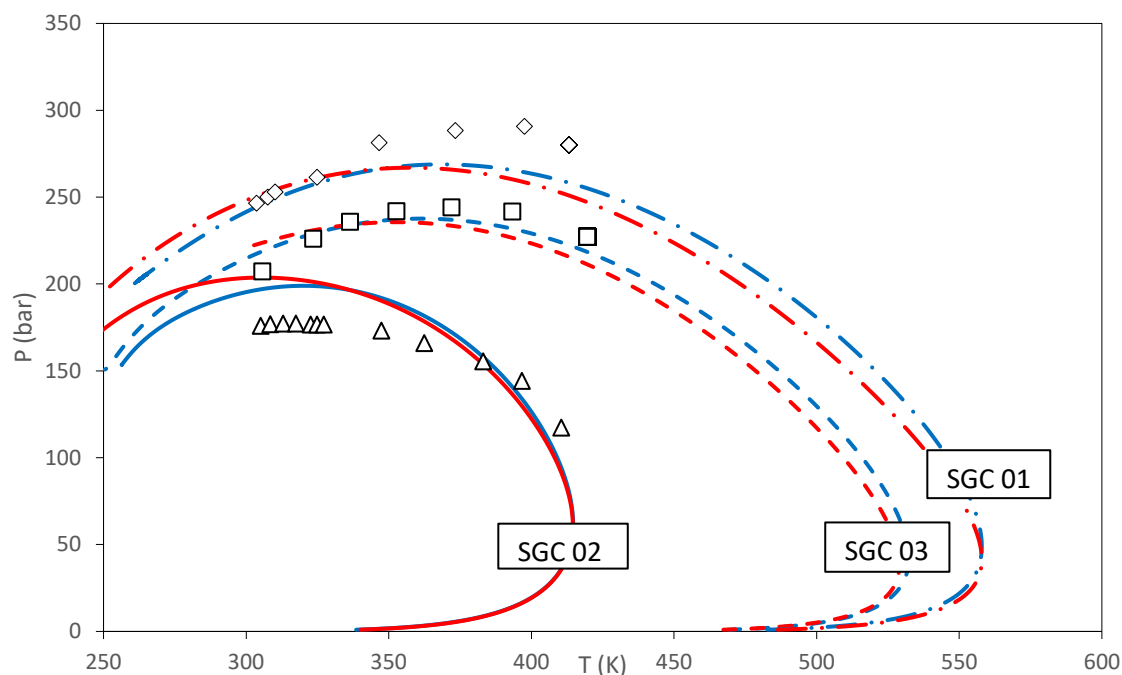
$${}^b ARD\% = \frac{100}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{CricoP_{exp} - CricoP_{calc}}{CricoP_{exp}}$$





Διάγραμμα 4-5. Διαγράμματα φάσης P-T Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων.
Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

Συμπληρωματικά, στο Διάγραμμα 4-6 παρουσιάζονται μαζί οι καμπύλες κορεσμού τριών SGC με κοινή σύσταση, τα οποία διαφοροποιούνται μόνο στην αναλογία παραφινών και αρωματικών ενώσεων που περιέχονται στο C_{7+} . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η παρατήρηση πως τα μοντέλα τείνουν να υποτιμούν τις πιέσεις γύρω από το C_{7+} CrisoP για το SGC 02 του οποίου το C_{7+} αποτελείται από 100% αρωματικό ναφθαλένιο, ενώ υπερεκτιμούν τις πιέσεις στο SGC 01 που περιέχει αποκλειστικά nC_{24} και εμφανίζουν μια μέση κατάσταση στο SGC 03 που περιέχει συνδυασμό των δύο ενώσεων. Η παρατήρηση αυτή μπορεί να υποδηλώνει μια υπερεκτίμηση των θερμοκρασιών βρασμού του καθαρού nC_{24} από τους ελκτικούς όρους και των δύο μοντέλων και αντίστοιχα υποεκτίμηση του ναφθαλενίου. Παρόλα αυτά, δεν μπορεί να αγνοηθεί η ενδεχόμενη επίδραση των αντιστοιχών παραμέτρων αλληλεπίδρασης μέσα από την χρήση τους στους κανόνες ανάμιξης των δύο μοντέλων. Για τον λόγο αυτό, κρίνεται απαραίτητη η αξιολόγηση της επίδρασης που έχει ο ελκτικός όρος και οι κανόνες ανάμιξης ξεχωριστά, πράγμα που αναλύεται στην υποενότητα 4.2.2.



Διάγραμμα 4-6. Διαγράμματα φάσης P-T Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων.
Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

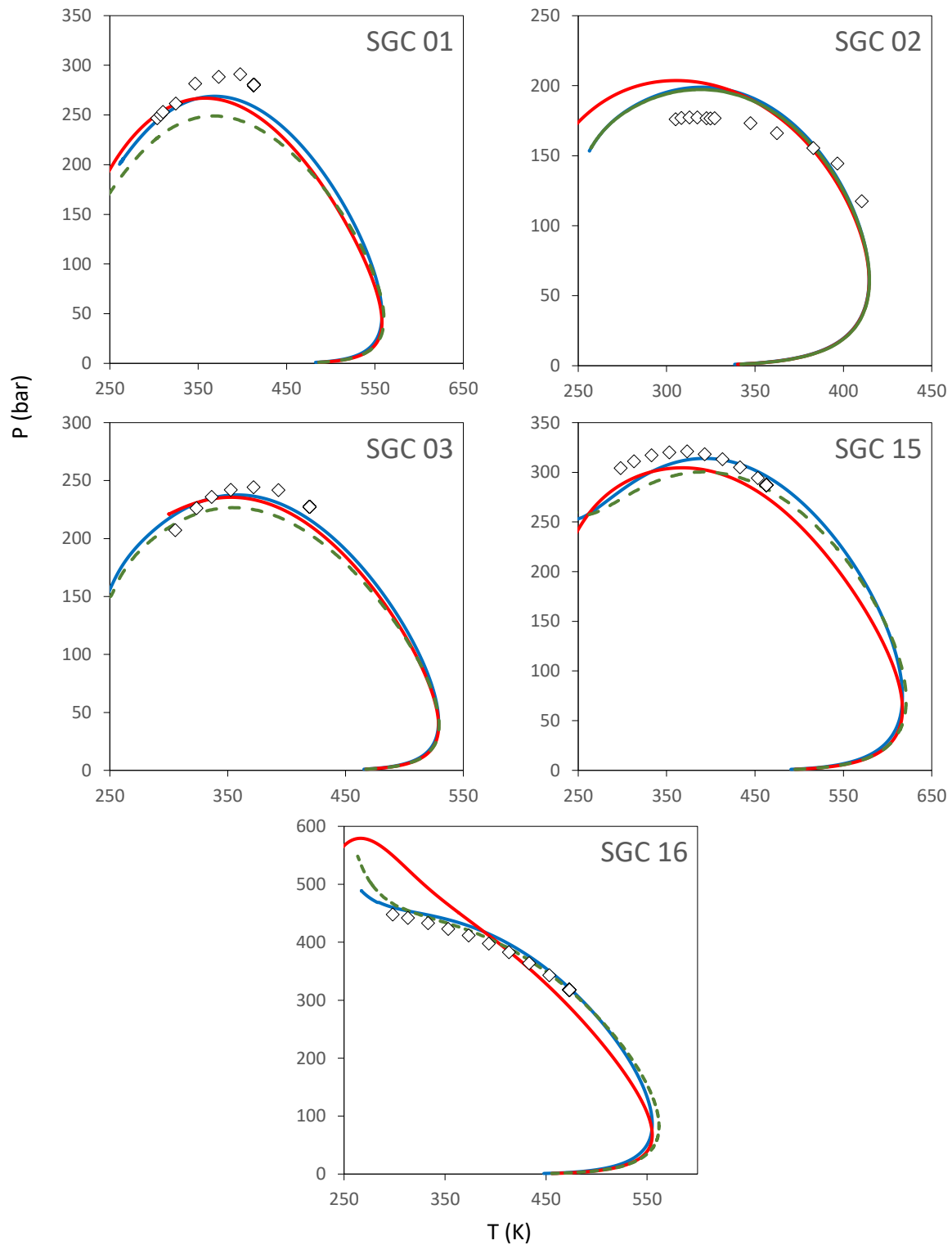
4.2.2 Επίδραση ελκτικού όρου

Η επίδραση των ελκτικών όρων των δύο μοντέλων μελετάται με την κατασκευή της καμπύλης κορεσμού για τα τρία μίγματα SGC 01, 02, 03, 15 και 16 με τα υπό μελέτη μοντέλα αλλά και με ένα συνδυαστικό που χρησιμοποιεί τους κανόνες ανάμιξης της PPR78 και την συνάρτηση του ελκτικού όρου $\alpha(T)$ του UMR-NEW, το οποίο θα αναφέρεται στο εξής ως PPR78-MC₅. Οι αντίστοιχες καμπύλες κορεσμού φαίνονται στο Διάγραμμα 4-7, εκ των οποίων συμπεραίνεται πως για τα SGC 01, 03 και 15 η PPR78-MC₅ υποεκτιμά περισσότερο από το UMR-NEW τις πιέσεις σημείου δρόσου γύρω από την περιοχή του CricoP. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως οι κανόνες ανάμιξης της PPR78 προβλέπουν εσφαλμένα πιο μικρή διφασική περιοχή. Δεδομένου του ότι η PPR78, παρά το σφάλμα αυτό, παρέχει ακριβέστερες προβλέψεις, συμπεραίνεται πως το σφάλμα που προέρχεται από του κανόνες ανάμιξης εξουδετερώνεται από ένα σφάλμα υποεκτίμησης των τάσεων ατμού, ή ισοδύναμα υπερεκτίμησης των θερμοκρασιών βρασμού, που προβλέπει η έκφραση του ελκτικού όρου της PPR78 για τα βαριά συστατικά των μιγμάτων, δηλαδή τα nC₂₀, nC₂₄ και nC₃₆.

Παρατηρώντας τις καμπύλες κορεσμού του SGC 02, το κλάσμα C₇₊ του οποίου αποτελείται από ναφθαλένιο, είναι φανερό πως οι δύο ελκτικοί όροι προβλέπουν ίδιες τάσεις ατμών, καθώς οι καμπύλες της PPR78 και PPR78-MC₅ συμπίπτουν. Με άλλα λόγια, η υπερεκτίμηση των πιέσεων σε αυτό το μίγμα αφορά τους κανόνες ανάμιξης και κατά επέκταση τις παραμέτρους αλληλεπίδρασης των μοντέλων και ειδικότερα αυτές που αφορούν τις αρωματικές ομάδες.

Από την άλλη μεριά, ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει το διάγραμμα φάσεων του SGC 16, το οποίο περιέχει τα ίδια συστατικά με το SGC 15, αλλά με σημαντικά μεγαλύτερο βαθμό ασυμμετρίας λόγω μεγάλης περιεκτικότητας μεθανίου έναντι των λοιπών ενδιάμεσων υδρογονανθράκων στους οποίους διαλύονται καλύτερα τα βαρύτερα συστατικά. Συγκεκριμένα, παρατηρείται πως για το SGC 16, το οποίο έχει 90% περιεκτικότητα σε C₁, το UMR-NEW εμφανίζει μια πολύ σημαντική υπερεκτίμηση των πιέσεων σημείων δρόσου γύρω από το CricoP. Εφόσον σε αυτή την περίπτωση τα μοντέλα PPR78 και PPR78-MC₅ εμφανίζουν πολύ κοντινές προβλέψεις, συμπεραίνεται πως το σφάλμα του UMR-NEW μπορεί να αποδοθεί στους κανόνες ανάμιξης και συγκεκριμένα στις παραμέτρους αλληλεπίδρασης.

Συνολικά, σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση και παρά τα μικρότερα σφάλματα της PPR78, δεν μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως αποτελεί πιο αξιόπιστο μοντέλο για τα συνθετικά μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων.



Διάγραμμα 4-7. Διαγράμματα φάσης P-T Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων.
Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Πράσινη Γραμμή: PPR78-MC₅, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

4.3 Liquid Dropouts Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων

Η μελέτη των συνθετικών μιγμάτων ολοκληρώνεται με την ανάλυση των Liquid Dropout. Τα διαθέσιμα δεδομένα αφορούν αποκλειστικά μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων και οι συστάσεις τους παρουσιάζονται παρακάτω, στους Πίνακες 4-9 και 4-10.

Πίνακας 4-9. Γραμμομοριακές συστάσεις των συνθετικών μιγμάτων αέριων συμπυκνωμάτων με μετρήσεις για Liquid Dropout (VPL 01-10)

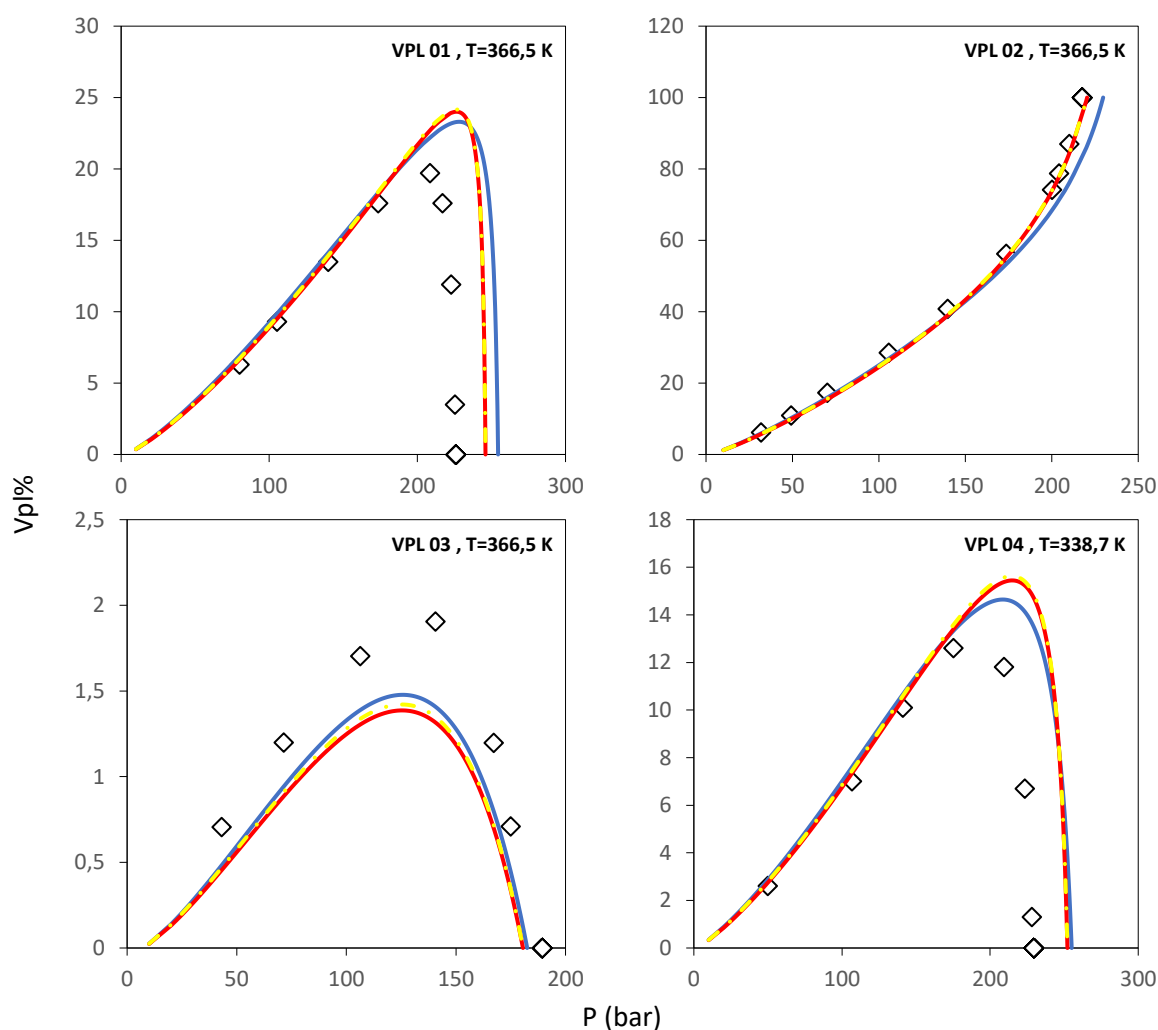
VPL Πηγή	VPL 01 [54]	VPL 02 [54]	VPL 03 [54]	VPL 04 [54]	VPL 05 [54]	VPL 06 [54]	VPL 07 [54]	VPL 08 [54]	VPL 09 [54]	VPL 10 [54]
T (K)	366,5	366,5	366,5	338,7	366,5	366,5	366,5	338,7	310,9	310,9
N ₂	-	-	-	-	-	-	-	0,49	15,04	12,74
CO ₂	-	-	-	-	-	-	-	0,21	0,17	15,06
C ₁	76,35	63,38	85,11	80,69	81,59	82,52	80,97	81,34	64,38	54,9
C ₂	5,68	4,7	6,91	6,02	5,95	5,45	5,66	6,01	4,15	3,59
C ₃	2,95	2,35	3,11	3,04	2,98	2,92	3,06	3	3,01	2,58
nC ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC ₅	5,29	10,5	1,69	3,56	3,39	2,04	4,57	4,1	3,05	2,56
nC ₇	3,73	7,42	1,3	2,65	2,49	1,36	3,3	2,78	2,06	1,73
nC ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC ₁₀	3,04	5,88	0,94	2,02	1,73	1,08	2,44	2,08	1,59	1,35
Toluene	2,96	5,77	0,94	2,02	1,87	4,63	0	0	6,56	5,48
nC ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
nC ₃₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Πίνακας 4-10. Γραμμομοριακές συστάσεις συνθετικών μιγμάτων αέριων συμπυκνωμάτων με μετρήσεις για Liquid Dropout (VPL 11-17)

SGC Πηγή	VPL 11 [54]	VPL 12 [55]	VPL 13 [55]	VPL 14 [55]	VPL 15 [55]	VPL 16 [55]	VPL 17 [55]
T (K)	394,3	278,2	303,2	313,2	333,2	353,2	383,2
N ₂	15,19	-	-	-	-	-	-
CO ₂	0,19	-	-	-	-	-	-
C ₁	63,88	82,32	82,32	82,05	82,05	82,05	82,05
C ₂	4,22	0	0	0	0	0	0
C ₃	3,08	8,71	8,71	8,95	8,95	8,95	8,95
nC ₄	-	-	-	-	-	-	-
nC ₅	3,09	5,05	5,05	5	5	5	5
nC ₇	2,13	-	-	-	-	-	-
nC ₈	-	-	-	-	-	-	-
nC ₁₀	1,59	1,98	1,98	1,99	1,99	1,99	1,99
Toluene	6,64	-	-	-	-	-	-
nC ₁₆	-	1,94	1,94	2,01	2,01	2,01	2,01
nC ₃₆	-	-	-	-	-	-	-

4.3.1 Επίδραση διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου

Στο Διάγραμμα 4-8 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα VPL 01-04 για μίγματα συνθετικών αέριων συμπυκνωμάτων. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα Vpl, έτσι όπως αυτά προβλέπονται από την PPR78, το UMR-NEW και το UMR-NEW χωρίς την διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου. Στόχος αυτής της ανάλυσης είναι ο προσδιορισμός της επίδρασης της διόρθωσης στον υπολογισμό των Vpl, η οποία αναμένεται να είναι μικρή, αφού ο όρος εμφανίζεται στον αριθμητή και τον παρονομαστή της εξίσωσης 2-16 και πρακτικά απαλείφεται. Πράγματι, παρατηρείται πως η διόρθωση έχει γενικά αμελητέα επίδραση, η οποία γίνεται ελαφρώς πιο σημαντική για θερμοκρασίες κοντά στο CrisoT όπου η καμπύλη Vpl εμφανίζει μέγιστο χαμηλής τιμής (VPL 03). Συνεπώς στο εξής τα αποτελέσματα των Vpl θα παρουσιάζονται συγκρίνοντας την PPR78 με το UMR-NEW με την διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου.

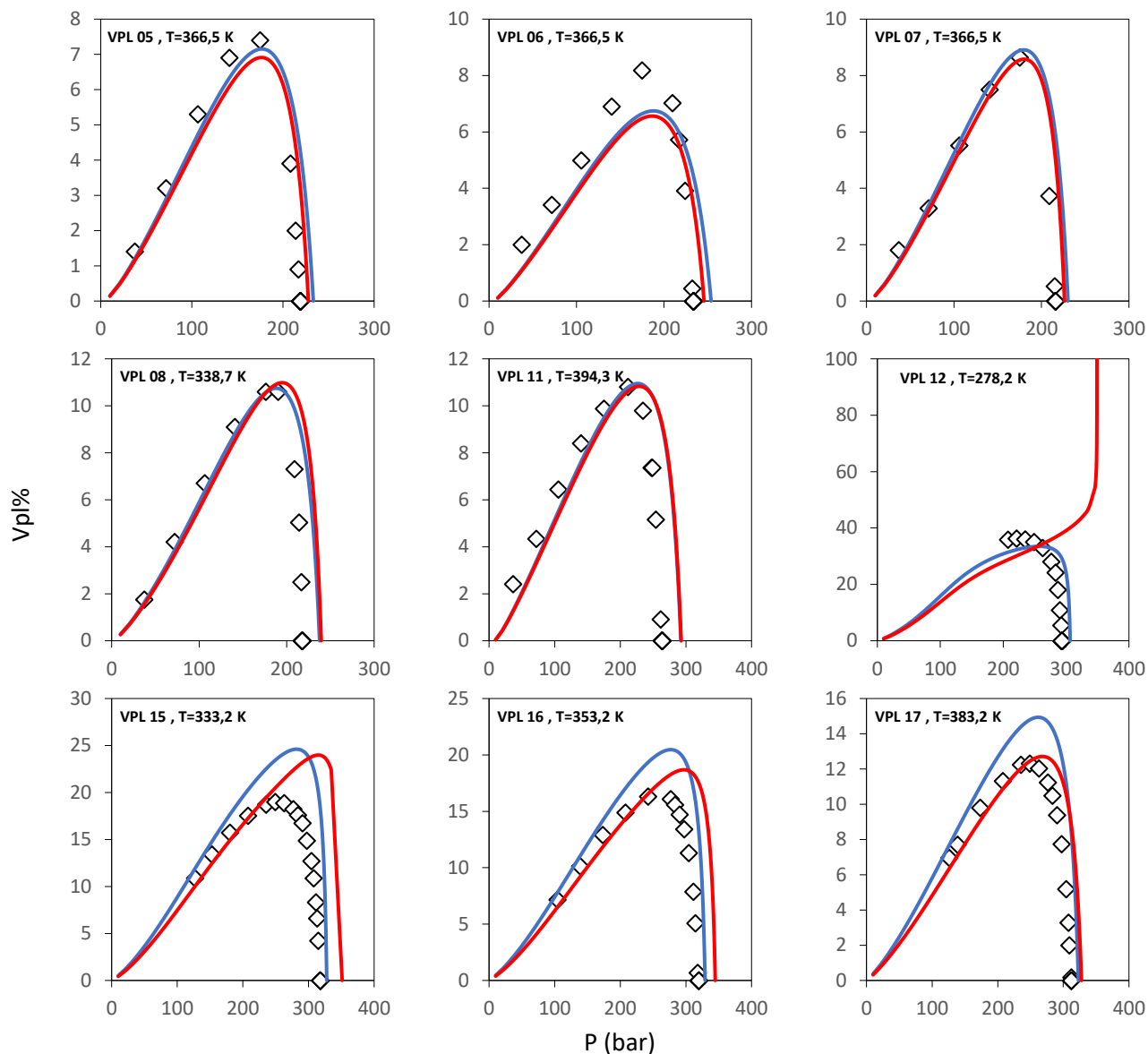


Διάγραμμα 4-8. Καμπύλες Liquid Dropout Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων.
Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Κίτρινη Τετμημένη Γραμμή: UMR-NEW χωρίς διόρθωση γραμμομοριακού όγκου, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

4.3.2 Αποτελέσματα

Στο Διάγραμμα 4-9 παρουσιάζονται κάποιες εκ των καμπύλων Liquid Dropout, ενώ το σύνολο τους παρατίθεται στο Παράρτημα Γ. Παρατηρώντας τις παρουσιαζόμενες καμπύλες, προκύπτει πως για χαμηλές πιέσεις, πριν την εμφάνιση μεγίστου Vpl, τα δύο μοντέλα οδηγούν σε παρόμοιες προβλέψεις, ενώ από το μέγιστο μέχρι και τις πιέσεις σημείων κορεσμού τα μοντέλα εμφανίζουν πιο σημαντικές διαφορές. Συνολικά, η PPR78 εμφανίζει υψηλότερες τιμές Vpl, ειδικά γύρω από το μέγιστο. Ακόμα, παρατηρείται πως για θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη, στις οποίες η μέγιστη τιμή

Vpl παίρνει σχετικά υψηλότερες τιμές (VPL 12 & 15), το UMR-NEW εμφανίζει μεγαλύτερες αποκλίσεις από την PPR78, ενώ ειδικά για το VPL 12 δεν προβλέπει σωστά την περιοχή της παλινδρομικής συμπύκνωσης. Αξίζει να τονιστεί πως συγκρίνοντας τα VPL 15, 16 και 17, τα οποία αντιστοιχούν σε κοινό μίγμα αέριου συμπυκνώματος, το UMR-NEW φαίνεται να δίνει καλύτερες προβλέψεις για την πίεση του σημείου δρόσου αλλά και των Vpl στην περιοχή γύρω από την μέγιστη τιμή, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.



Διάγραμμα 4-9. Καμπύλες Liquid Dropout Συνθετικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων.
 Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

4.4 Συμπεράσματα

Στο παρόν κεφάλαιο αναλύθηκε η ικανότητα της πρόβλεψης της Ισορροπίας Φάσεων Υγρού-Ατμού (ΙΦΥΑ) και των Liquid Dropout συνθετικών μιγμάτων φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων από τα δύο εξεταζόμενα μοντέλα συνεισφοράς ομάδων. Η αξιοποίηση συνθετικών μιγμάτων βοήθησε στην ανάλυση της επίδρασης που έχει η σύσταση στην αξιοπιστία των ελκτικών όρων, των κανόνων ανάμιξης, αλλά και των μοντέλων συνολικά.

Σε ότι αφορά την ΙΦΥΑ συνθετικών μιγμάτων φυσικού αερίου, το UMR-NEW προβλέπει ευρύτερη διφασική περιοχή από την PPR78 για μίγματα που περιέχουν C₇₊. Αυτό οδηγεί σε ακριβέστερες προβλέψεις στην περιοχή κοντά στο CricoP. Οι προβλέψεις του UMR-NEW για το CricoT εμφανίζουν μικρότερο μέσο σφάλμα από την PPR78, όμως παρατηρείται μια συστηματική υπερεκτίμηση της θερμοκρασίας του CricoT από το πρώτο για τα μίγματα που περιέχουν C₇₊. Επεκτείνοντας την ανάλυση στα αέρια συμπυκνώματα, παρατηρήθηκε πως το μοντέλο που προβλέπει ευρύτερη διφασική περιοχή είναι η PPR78. Η συμπεριφορά αυτή αποδίδεται στην υποεκτίμηση των τάσεων ατμών των βαρύτερων συστατικών από την PR78, η οποία ενσωματώνεται στην PPR78. Από την άλλη διαπιστώθηκε πως οι παράμετροι αλληλεπίδρασης του μεθανίου για το UMR-NEW οδηγούν σε μεγάλες υπερεκτιμήσεις των πιέσεων για μίγμα αέριων συμπυκνωμάτων με μεγάλη περιεκτικότητα σε μεθάνιο, δηλαδή σε μίγματα που εμφανίζουν ιδιαίτερα μεγάλη ασυμμετρία.

Η ανάλυση των προβλέψεων για τα Liquid Dropouts έδειξε πως η προσθήκη της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου έχει αμελητέα επίδραση στις υπολογιζόμενες καμπύλες του Vpl. Τα δύο μοντέλα έδωσαν κοντινά και ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα Liquid Dropouts, ειδικά στις χαμηλές πιέσεις. Οι υπολογισμοί σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη αποτέλεσε μια πρόκληση για την σύγκλιση και των αλγορίθμων, γεγονός που δεν επέτρεψε την αξιόπιστη σύγκριση των μεταξύ των δύο μοντέλων. Ακόμα, σημειώνεται πως στην περιοχή γύρω από την εμφάνιση μέγιστης τιμής Vpl αλλά και στο σημείο δρόσου, το UMR-NEW δίνει ακριβέστερες προβλέψεις όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.

5 Μοντελοποίηση Πραγματικών Μιγμάτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, απώτερος σκοπός της ανάπτυξης θερμοδυναμικών μοντέλων είναι η ακριβής πρόβλεψη ιδιοτήτων πραγματικών μιγμάτων που συναντώνται στην βιομηχανία. Ταυτόχρονα, είναι και το πιο απαιτητικό μέτρο αξιολόγησης στο οποίο μπορεί να δοκιμαστεί ένα μοντέλο πρόορησης ιδιοτήτων πετρελαϊκών μιγμάτων, καθώς τα αξιόπιστα αποτελέσματα προϋποθέτουν και τον συνδυασμό του θερμοδυναμικού μοντέλου με μία κατάλληλη μέθοδο χαρακτηρισμού του κλάσματος των βαρύτερων υδρογονανθράκων.

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται η σύγκριση μεταξύ των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 ως προς τις προβλέψεις ισορροπίας φάσης υγρού-ατμού πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων, αλλά και τα liquid dropout των τελευταίων. Σε ότι αφορά τα πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου, τα πειραματικά δεδομένα, τα οποία μετρήθηκαν σε πραγματικές βιομηχανικές συνθήκες, αντλήθηκαν από την εταιρεία Equinor και ο χαρακτηρισμός του C₇₊ έγινε με την μεθοδολογία PNA. Στην περίπτωση των πραγματικών αερίων συμπυκνωμάτων, τα μοντέλα αυτά συνδυάζονται με την μέθοδο χαρακτηρισμού των Pedersen et al. [19], όπου για τις κρίσιμες ιδιότητες των ψευδοσυστατικών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των Retzekas et al. [21], ενώ ο ακκεντρικός παράγοντας υπολογίστηκε βάσει της μεθόδου Ambrose-Walton [22]. Για το τελικό στάδιο του χαρακτηρισμού (lumping) θεωρήθηκαν ψευδοσυστατικά κανονικά αλκάνια, δώδεκα στον αριθμό, καθώς έχει βρεθεί πως η θεώρηση μεγαλύτερου πλήθους ψευδοσυστατικών δεν βελτιώνει τις προβλέψεις, αλλά αυξάνει τον υπολογιστικό χρόνο. [3] [17]

5.1 Σημεία Δρόσου Πραγματικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου

Η αξιολόγηση των μοντέλων ως προς την πρόβλεψη ισορροπίας φάσεων υγρού-ατμού γίνεται πάνω σε μια βάση δεδομένων πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου της ενεργειακής εταιρείας Equinor. Η βάση δεδομένων αρχικά αποτελούταν από μετρήσεις σημείων δρόσου, κυρίως μεταξύ των περιοχών CricoP και CricoT των μιγμάτων. Όπως γίνεται φανερό και από την αρίθμηση της τελικής βάσης δεδομένων, τα συστήματα αξιολογήθηκαν και συμπεριλήφθηκαν 45 από αυτά, ενώ τα άλλα, απορρίφθηκαν καθώς εμφάνιζαν είτε ιδιαίτερα χαμηλή πίεση CricoP, η οποία δεν δικαιολογείται από την σύσταση, συγκρίνοντας τα με την υπόλοιπη βάση δεδομένων, είτε μια ιδιαίτερα απότομη κλίση στο σημείο πριν το CricoT, οδηγώντας σε ασυνήθιστο σχήμα της διφασικής περιοχής και σε σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες CricoT από αυτές που θα ήταν αναμενόμενες.

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 5-1, όπου φαίνονται συνολικά οι διαθέσιμες πειραματικές μετρήσεις P-T των μιγμάτων, συμπεραίνεται πως η βάση δεδομένων αποτελείται από τρεις κατηγορίες ρευστών. Οι κατηγορίες αυτές είναι τα Rich Gases και τα Sales Gases, για τα οποία γίνεται αναφορά στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας, και τα Lean Gases που συναντώνται σε ενδιάμεσο στάδιο επεξεργασίας του φυσικού αερίου και έχουν σχετικά χαμηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο. Παρακάτω, στον Πίνακα 5-1 παρουσιάζονται ανά κατηγορία τα εύρη των συστάσεων των μιγμάτων σε διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, μεθάνιο και C₇₊. Η αναλυτική αντιστοίχιση των μιγμάτων σε κατηγορία παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-3.

Πίνακας 5-1. Εύρη ποσοστιαίων (%) γραμμομοριακών συστάσεων Πραγματικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου ανά κατηγορία

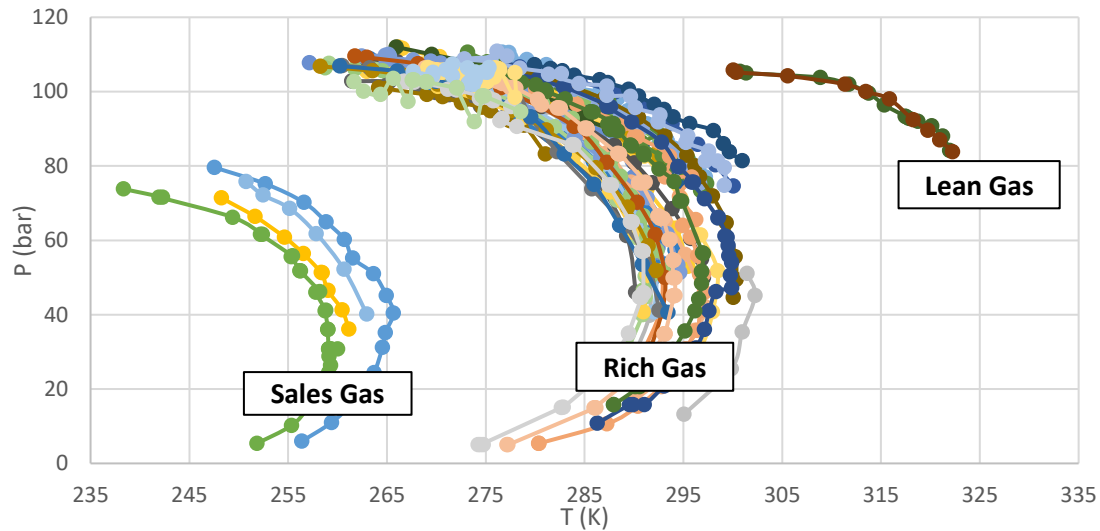
Κατηγορία	No RG	Εύρος CO ₂	Εύρος N ₂	Εύρος C ₁	Εύρος C ₇₊
Lean Gas	2	1,078-1,081	0,95-0,96	54,65-55,31	0,06-0,07
Rich Gas	39	0,639-4,018	0,32-1,15	75,86-89,01	0,17-0,33
Sales Gas	4	0,321-1,614	0,49-1,63	87,43-93,21	0,03-0,07

Ειδικά για τα Real Gases χρησιμοποιείται από το Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς ο χαρακτηρισμός PNA όπου το σύνολο των μη χαρακτηρισμένων

συστατικών, ανάλογα τον αριθμό ατόμων άνθρακα και την είδος του μορίου, αντιστοιχίζονται με τις τυπικές ενώσεις που φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 5-2.

Πίνακας 5-2. Ανατεθειμένα συστατικά για χαρακτηρισμό PNA

	P	N	A
C ₇	n-heptane	Cyclo-hexane	Benzene
C ₈	n-octane	Cyclo-heptane	Toluene
C ₉	n-nonane	Cyclo-octane	m-xylene
C _{>9}	n-alkanes	-	-



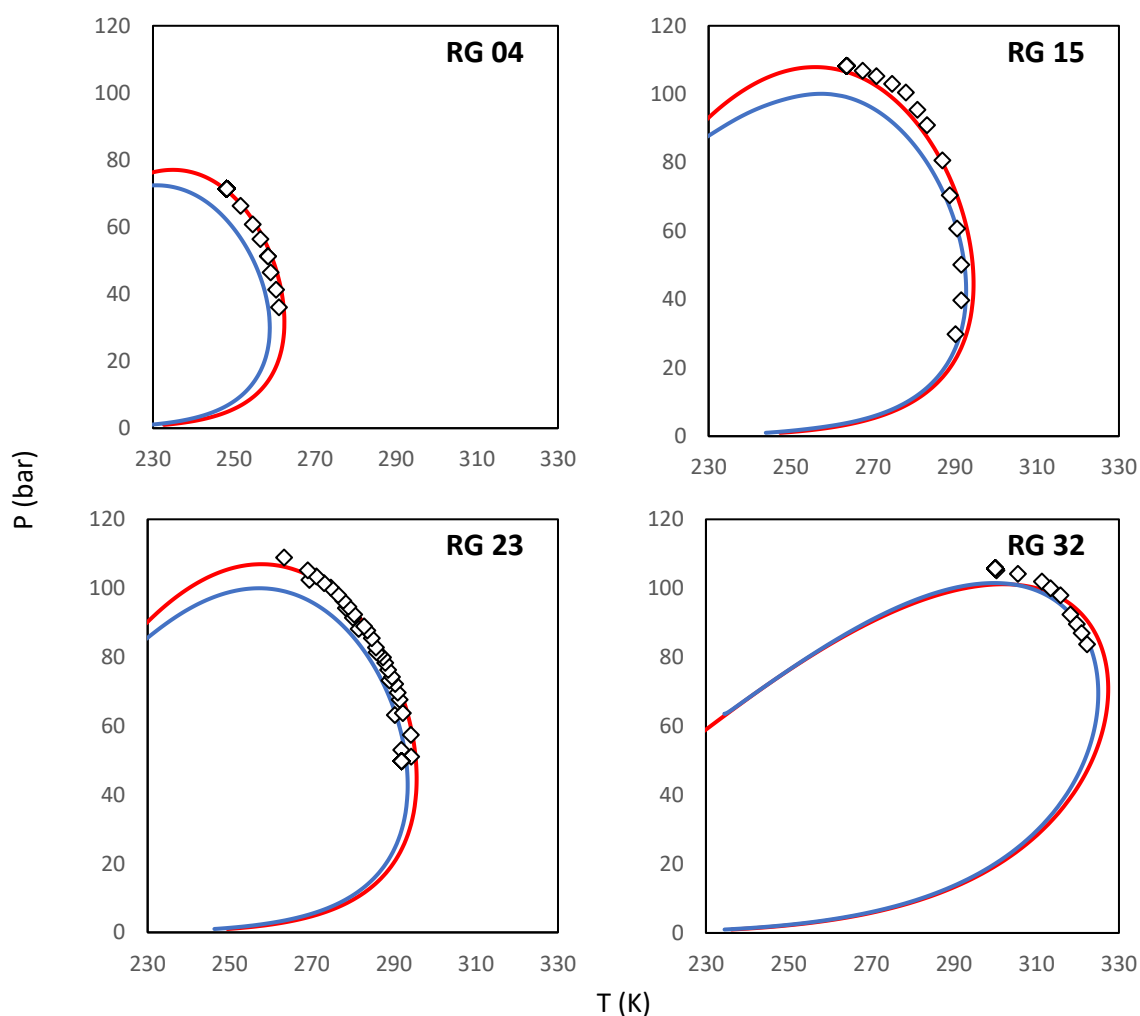
Διάγραμμα 5-1. Πειραματικές μετρήσεις P-T Ισορροπίας Φάσεων Υγρού-Ατμού Πραγματικών Μιγμάτων Φυσικού Αερίου

Πίνακας 5-3. Αναλυτική κατηγοριοποίηση RG

RG	Κατηγορία	RG	Κατηγορία
RG 04	Sales Gas	RG 33	Rich Gas
RG 05	Sales Gas	RG 34	Rich Gas
RG 06	Sales Gas	RG 35	Rich Gas
RG 09	Rich Gas	RG 36	Rich Gas
RG 10	Rich Gas	RG 37	Rich Gas
RG 11	Rich Gas	RG 38	Rich Gas
RG 12	Lean Gas	RG 39	Rich Gas
RG 13	Rich Gas	RG 40	Rich Gas
RG 14	Rich Gas	RG 41	Sales Gas
RG 15	Rich Gas	RG 42	Rich Gas
RG 16	Rich Gas	RG 43	Rich Gas
RG 17	Rich Gas	RG 44	Rich Gas
RG 18	Rich Gas	RG 45	Rich Gas
RG 19	Rich Gas	RG 46	Rich Gas
RG 22	Rich Gas	RG 47	Rich Gas
RG 23	Rich Gas	RG 48	Rich Gas
RG 24	Rich Gas	RG 49	Rich Gas
RG 25	Rich Gas	RG 50	Rich Gas
RG 26	Rich Gas	RG 51	Rich Gas
RG 28	Rich Gas	RG 52	Rich Gas
RG 29	Rich Gas	RG 53	Rich Gas
RG 30	Rich Gas	RG 54	Rich Gas
RG 32	Lean Gas		

5.1.1 Αποτελέσματα

Παρακάτω, στους Πίνακες 5-4, 5-5 και 5-6 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα των μοντέλων σε ότι αφορά τις πιέσεις σημείων δρόσου στην περιοχή πιέσεων άνω των 65 bar, την θερμοκρασία του CricoT και την πίεση του CricoP αντίστοιχα. Για το πρώτο μέγεθος, συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα των UMR-NEW και PPR78, τα οποία δεν έδωσαν κανένα απορριφθέν σημείο λόγω λανθασμένης πρόβλεψης μονής φάσης, όπου το UMR-NEW εμφανίζει μέση τυπική απόκλιση μόλις 2,9 bar, έναντι των 5,8 bar της PPR78. Σε ότι αφορά το CricoT, η PPR78 εμφανίζει την μικρότερη μέση απόλυτη τυπική απόκλιση με 2,2 K, ενώ ακολουθεί το UMR-NEW με 3,8. Από την άλλη, τις ακριβέστερες προβλέψεις πιέσεων CricoP δίνει το UMR-NEW με μέση απόλυτη τυπική απόκλιση 1,8 bar, έναντι της PPR78 με 6,0 bar. Τα αποτελέσματα αυτά συνάδουν με τις παρατηρήσεις των αποτελεσμάτων των SNG, όπου για μίγματα με C_{7+} το UMR-NEW παράγει ακριβέστερες προβλέψεις ισορροπίας φάσεων στην περιοχή γύρω από το CricoP, ενώ είναι λιγότερο ακριβές από την PPR78 στην περιοχή κοντά στο CricoT. Η συμπεριφορά αυτή των μοντέλων φαίνεται καθαρά και από το Διάγραμμα 5-2, όπου παρουσιάζονται ενδεικτικά τέσσερα RG από τις τρεις κατηγορίες.



Διάγραμμα 5-2. Καμπύλες Κορεσμού RG 04 (Sales Gas), 15 & 23 (Rich Gas) και 32 (Lean Gas)
Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

Πίνακας 5-4. Σφάλματα υπολογισμών πιέσεων δρόσου των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου στην περιοχή υψηλών πιέσεων (άνω των 65 bar)

#RG	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NP	AAD ^a (NRP ^b)	
				PPR78	UMR-NEW
RG 04	248,3-251,7	66,4-71,4	2	9,6 (0)	0,1 (0)
RG 05	247,6-258,9	65-79,6	4	10,7 (0)	1,3 (0)
RG 06	238,4-249,4	66,2-73,8	4	9,4 (0)	2 (0)
RG 09	261,5-286	76,2-102,8	10	6,5 (0)	1 (0)
RG 10	264,2-281,1	83,2-101	10	7,7 (0)	1,1 (0)
RG 11	274-294,6	75,5-105,3	10	6,2 (0)	0,9 (0)
RG 12	300,8-322	84,2-105,4	13	0,3 (0)	1,3 (0)
RG 13	257,2-290,3	66,8-107,8	15	9,6 (0)	1,4 (0)
RG 14	263,6-290,6	70,6-108,3	9	10,7 (0)	3,7 (0)
RG 15	263,7-288,8	70,5-108,3	9	9,7 (0)	2,2 (0)
RG 16	264,2-291,4	73,8-112	24	7,3 (0)	0,2 (0)
RG 17	272,2-297,3	75,7-110,6	35	6 (0)	0,8 (0)
RG 18	274,8-296,5	75,3-106,1	10	4,4 (0)	0,7 (0)
RG 19	276,3-300,1	74,6-107,8	10	5,5 (0)	0,3 (0)
RG 22	264,1-292,5	81-106,8	15	6,7 (0)	0,8 (0)
RG 23	263,3-291,5	67,6-108,9	27	7,2 (0)	1,2 (0)
RG 24	273,2-297,4	73,4-110,6	20	3,9 (0)	1,3 (0)
RG 25	272,4-296,7	75,3-107,1	11	3,6 (0)	1,5 (0)
RG 26	262,9-293,2	65,2-108	10	0,3 (0)	7,3 (0)
RG 28	270,4-294,8	71,4-107	12	1,2 (0)	7 (0)
RG 29	263,3-289,5	70,6-108	7	8,6 (0)	1,6 (0)
RG 30	259,2-288,3	70,8-107,6	10	7,3 (0)	0,3 (0)
RG 32	300,1-322,3	83,8-105,8	10	1,6 (0)	0,3 (0)
RG 33	262,6-293,9	68,5-109	14	8,6 (0)	0,9 (0)
RG 34	270,4-298	71,9-107,3	13	11,6 (0)	5,6 (0)
RG 35	280-301	81,4-107,2	16	11,5 (0)	6,1 (0)
RG 36	266-287,6	90-112	12	6,6 (0)	0,4 (0)
RG 37	262,5-291,4	71,4-110	23	7,9 (0)	0,4 (0)
RG 38	280,1-296,3	65,6-100,6	10	2,1 (0)	4,3 (0)
RG 40	263-287,6	73-105,4	7	2,8 (0)	4,2 (0)
RG 41	250,8-255,2	68,6-75,8	3	8,3 (0)	1,3 (0)
RG 42	258,8-291	66,6-106,4	13	8,7 (0)	0,6 (0)
RG 43	276,3-298,6	66-105,8	19	1,4 (0)	4,5 (0)
RG 44	261,8-290,4	70,2-109,6	8	9,8 (0)	2,1 (0)
RG 45	260,5-285,8	73,8-107	11	5,1 (0)	1,9 (0)
RG 46	258,3-289,4	68,9-106,8	9	2,5 (0)	6,1 (0)
RG 47	260,3-286	75-106,9	9	2,3 (0)	4,7 (0)
RG 48	272,4-294,9	70,6-105,6	29	0,1 (0)	5,7 (0)
RG 49	272,9-299,2	74,8-110,9	21	4,1 (0)	0,9 (0)
RG 50	267,2-293	65,9-107,1	40	3,3 (0)	3,3 (0)
RG 51	266,7-289,9	65-103,9	31	4,2 (0)	1,5 (0)
RG 52	269,2-287,9	94,6-106,5	39	3,7 (0)	1,5 (0)
RG 53	267,7-287,7	95,7-107,4	40	4,4 (0)	0,9 (0)
RG 54	261,7-281,5	90,6-103,5	24	5,1 (0)	0,3 (0)
AAD^a			678	5,8 (0)	2,9(0)

$${}^aAAD = \frac{1}{NP-NRP} \sum_{i=1}^{NP-NRP} |P_{exp} - P_{calc}|$$

^bNRP = Number of Rejected Points

^cNP = Number of experimental data Points

Πίνακας 5-5. Σφάλματα υπολογισμών θερμοκρασίας CricoT των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου

RG	UMR-NEW			PPR78	
	CricoT Exp (K)	CricoT (K)	ΔT (K)	CricoT (K)	ΔT (K)
RG 04	261,2	262,4	-1,3	258,8	2,3
RG 05	265,7	268,7	-3,0	265,3	0,3
RG 09	290,2	295,3	-5,1	293,3	-3,1
RG 13	292,6	297,0	-4,5	294,8	-2,3
RG 14	292,9	294,8	-1,9	293,1	-0,2
RG 15	291,6	294,6	-3,0	292,8	-1,2
RG 16	295,5	299,3	-3,8	297,1	-1,7
RG 23	294,3	295,6	-1,3	293,4	0,9
RG 26	297,2	300,3	-3,1	298,6	-1,5
RG 28	298,5	305,5	-7,0	303,6	-5,1
RG 29	292,3	294,6	-2,4	292,9	-0,6
RG 30	291,2	294,5	-3,4	292,7	-1,6
RG 33	297,1	297,8	-0,7	295,7	1,4
RG 34	300,4	300,5	-0,2	298,9	1,5
RG 37	294,7	296,9	-2,2	294,7	0,0
RG 38	297,2	304,3	-7,1	302,4	-5,2
RG 39	302,3	308,5	-6,3	306,2	-4,0
RG 40	291,4	296,3	-5,0	294,4	-3,0
RG 41	263,0	265,9	-2,9	262,7	0,2
RG 42	293,0	295,8	-2,8	293,6	-0,6
RG 43	299,9	305,6	-5,7	303,6	-3,7
RG 44	293,2	294,6	-1,5	292,8	0,4
RG 45	292,6	296,2	-3,6	294,5	-1,9
RG 46	292,3	299,4	-7,1	297,0	-4,7
RG 47	293,5	297,2	-3,8	295,5	-2,1
RG 48	297,1	303,7	-6,7	301,8	-4,8
RG 50	294,2	299,6	-5,5	297,7	-3,5
RG 51	291,1	295,6	-4,6	293,7	-2,7
AAD^a			3,8		2,2

$${}^aAAD = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |CricoT_{exp} - CricoT_{calc}|$$

$$\Delta T = CricoT_{exp} - CricoT_{calc}$$

Πίνακας 5-6. Σφάλματα υπολογισμών πίεσης *CricoP* των μοντέλων *UMR-NEW* και *PPR78* για πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου

RG	UMR-NEW			PPR78	
	<i>CricoP</i> Exp (bar)	<i>CricoP</i> (bar)	ΔP (bar)	<i>CricoP</i> (bar)	ΔP (bar)
RG 05	79,6	80,0	-0,4	74,8	4,8
RG 06	73,8	72,0	1,8	67,5	6,3
RG 09	102,8	100,9	1,9	96,0	6,8
RG 10	101,0	101,0	0,0	94,3	6,7
RG 11	105,3	104,8	0,5	100,5	4,8
RG 12	105,4	100,8	4,6	101,3	4,1
RG 13	107,8	107,7	0,1	100,5	7,3
RG 14	108,3	106,2	2,1	98,7	9,6
RG 15	108,3	107,9	0,4	99,8	8,5
RG 16	112,0	109,8	2,2	102,6	9,4
RG 17	110,6	107,1	3,5	102,7	7,9
RG 18	106,1	106,6	-0,5	102,3	3,8
RG 19	107,8	108,0	-0,2	103,7	4,1
RG 22	106,8	105,3	1,5	99,8	7,0
RG 23	108,9	107,0	1,9	100,0	8,9
RG 24	110,6	107,1	3,5	102,7	7,9
RG 25	107,1	107,1	0,0	102,8	4,3
RG 26	108,0	112,2	-4,2	104,3	3,7
RG 28	107,0	110,6	-3,6	105,0	2,0
RG 29	108,0	106,2	1,8	99,3	8,7
RG 30	107,6	106,6	1,0	99,4	8,2
RG 32	105,8	101,2	4,6	101,5	4,3
RG 33	109,0	107,8	1,2	101,1	7,9
RG 34	107,3	105,0	2,3	100,6	6,7
RG 35	107,2	106,0	1,2	102,3	4,9
RG 36	112,0	109,8	2,2	103,1	8,9
RG 37	110,0	108,3	1,7	101,3	8,7
RG 40	105,4	107,2	-1,8	100,5	4,9
RG 42	106,4	106,6	-0,2	99,8	6,6
RG 43	105,8	108,5	-2,7	103,6	2,2
RG 44	109,6	108,2	1,4	100,2	9,4
RG 45	107,0	109,0	-2,0	100,8	6,2
RG 46	106,8	110,1	-3,3	101,8	5,0
RG 47	106,9	109,9	-3,0	101,4	5,5
RG 48	105,6	108,4	-2,8	103,5	2,1
RG 49	110,9	108,8	2,1	104,3	6,6
RG 50	106,9	107,7	-0,8	101,8	5,1
RG 51	102,8	102,9	-0,1	98,0	4,8
RG 52	106,4	108,4	-2,0	103,5	2,9
RG 53	106,5	108,1	-1,6	103,2	3,3
RG 54	103,5	103,3	0,2	98,3	5,2
AAD^a			1,8		6,0

$$^a AAD = \frac{1}{NP} \sum_{i=1}^{NP} |CricoP_{exp} - CricoP_{calc}|$$

$$\Delta P = CricoP_{exp} - CricoP_{calc}$$

5.1.2 Ανάπτυξη Στατιστικών συσχετίσεων Σημείων δρόσου και σύστασης πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου

Λόγω του μεγάλου αριθμού των εξεταζόμενων μιγμάτων, είναι δυνατή η αξιόπιστη ανάπτυξη στατιστικών συσχετίσεων των θερμοκρασιών και πιέσεων των σημείων δρόσου με την περιεκτικότητα των πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου. Συγκεκριμένα, αναπτύχθηκαν δύο εμπειρικά μοντέλα, ένα για την πρόβλεψη πιέσεων σημείων δρόσου στην περιοχή πιέσεων άνω των 65 bar, από το οποίο απορρέει και μια πρόβλεψη για το CricoP, και ένα για την πρόβλεψη του σημείου CricoT λαμβάνοντας υπόψη τα κλάσματα C₆ και C₇₊. Παραπάνω λεπτομέρειες για την ανάπτυξη και απόδοση αυτών των συσχετίσεων, παρουσιάζονται στις παρακάτω υποενότητες.

5.1.2.1 Ανάπτυξη Εμπειρικού Μοντέλου πρόβλεψης σημείων δρόσου στην περιοχή των υψηλών πιέσεων και CricoP

Μελετώντας τις καμπύλες κορεσμού για τα RG, παρατηρήθηκε πως τα σημεία δρόσου για πιέσεις μεγαλύτερες των 65 bar προσεγγίζουν την μορφή μιας παραβολής ως προς τη θερμοκρασία. Έτσι, διερευνήθηκε η ανάπτυξη μιας εμπειρικής συσχέτισης της πίεσης των σημείων δρόσου των πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της σύστασης του μίγματος. Οι παράμετροι της συνολικής συνάρτησης προσδιορίστηκαν με παλινδρόμηση ελαχιστοποιώντας το σφάλμα της πίεσης των σημείων δρόσου, μέσω του λογισμικού Design-Expert 7.0.0 Trial. Το μοντέλο, που στο εξής θα αναφέρεται ως HighP-Stat παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-7 και την εξίσωση 5-1, ενώ η στατιστική αξιολόγηση του μοντέλου παρουσιάζεται στους Πίνακες 5-8 και 5-9.

$$P_{dew}^2 = f(T, z) = C_0 + C_A \cdot A + C_B \cdot B + C_C \cdot C + C_D \cdot D + C_E \cdot E + C_{AB} \cdot AB + C_{AC} \cdot AC + C_{AE} \cdot AE + C_{BC} \cdot BC + C_{BD} \cdot BD + C_{CD} \cdot CD + C_{CE} \cdot CE + C_{A^2} \cdot A^2 + C_{B^2} \cdot B^2 + C_{E^2} \cdot E^2 \quad (\text{Εξ. 5-1})$$

Πίνακας 5-7. Τιμές συντελεστών και παρουσίαση μεταβλητών, όπου T σε K και C₁, C₂, C₃ & C₇₊ απλές γραμμομοριακές συστάσεις

Σύμβολο	Τιμή Συντελεστή C _i	Μεταβλητή i
Intercept	34513,94	-
A	650990,45	T/100
B	-15185,11	100·C ₁
C	-39815,61	100·C ₂
D	-44036,92	100·nC ₃
E	15851,16	C ₁ / C ₇₊ /1000
A·B	-2972,62	
A·C	-3514,17	
A·E	-10366,68	
B·C	513,76	
B·D	363,40	
C·D	1634,31	
C·E	504,57	
A ²	-70332,87	
B ²	104,23	
E ²	1123,87	

Πίνακας 5-8. Στατιστική αξιολόγηση εμπειρικού μοντέλου πρόβλεψης πιέσεων σημείων δρόσου πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου στην περιοχή υψηλών πιέσεων (άνω των 65 bar)

Μεταβλητή	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value
Μοντέλο	2,22E+09	15	1,48E+08	331,9	< 0,0001
A	1,43E+07	1	1,43E+07	32,1	< 0,0001
B	2,11E+07	1	2,11E+07	47,5	< 0,0001
C	2,36E+07	1	2,36E+07	53,0	< 0,0001
D	2,39E+07	1	2,39E+07	53,7	< 0,0001
E	9,79E+06	1	9,79E+06	22,0	< 0,0001
A·B	7,75E+07	1	7,75E+07	173,9	< 0,0001
A·C	1,70E+07	1	1,70E+07	38,1	< 0,0001
A·E	2,41E+07	1	2,41E+07	54,1	< 0,0001
B·C	2,19E+07	1	2,19E+07	49,2	< 0,0001
B·D	1,70E+07	1	1,70E+07	38,1	< 0,0001
C·D	2,37E+07	1	2,37E+07	53,2	< 0,0001
C·E	1,03E+07	1	1,03E+07	23,1	< 0,0001
A²	1,63E+08	1	1,63E+08	366,8	< 0,0001
B²	7,87E+06	1	7,87E+06	17,7	< 0,0001
E²	1,41E+07	1	1,41E+07	31,6	< 0,0001
Residual	1,62E+08	363	4,45E+05		

Πίνακας 5-9. Αξιολόγηση προσαρμογής εμπειρικού μοντέλου πρόβλεψης πιέσεων σημείων δρόσου πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου στην περιοχή υψηλών πιέσεων (άνω των 65 bar)

Std. Dev.	667,43	R-Squared	0,932
Mean	8573,46	Adj R-Squared	0,929
C.V. %	7,78	Pred R-Squared	0,926
PRESS	1,75E+08	Adeq Precision	71,91

Παρατηρώντας τις p-values των μεταβλητών στον Πίνακα 5-8, αλλά και λαμβάνοντας υπόψη του συντελεστές R² του Πίνακα 5-9, γίνεται φανερό πως το προτεινόμενο εμπειρικό μοντέλο χρησιμοποιεί μεταβλητές με μεγάλη επίδραση στην τιμή της πίεσης των σημείων δρόσου και μπορεί να περιγράψει επιτυχώς την σχέση μεταξύ τους.

Η επέκταση του μοντέλου για την απευθείας πρόβλεψη του CricoP, το οποίο αποτελεί την μέγιστη τιμή των πιέσεων δρόσου, απαιτεί τον μηδενισμό της μερικής παραγώγου της συνάρτησης της πίεσης ως προς την θερμοκρασία, όπως αυτή δίνεται από της σχέση 5-1. Ο απευθείας προσδιορισμός της θερμοκρασίας του CricoP μπορεί να γίνει ακολουθώντας την παρακάτω μεθοδολογία.

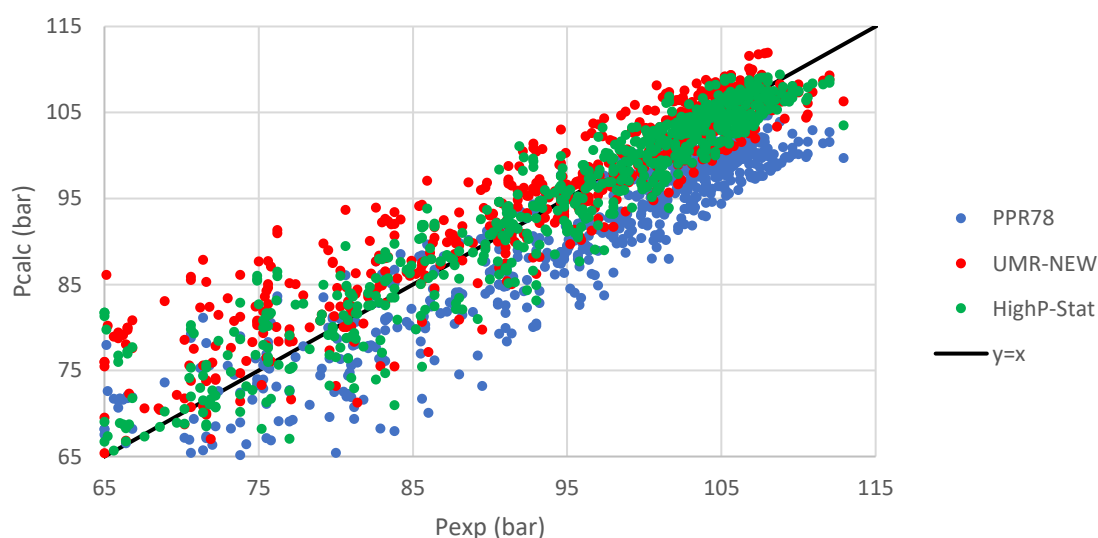
$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial T} = 0 &\Leftrightarrow \frac{\partial(\sqrt{f})}{\partial T} = 0 \Leftrightarrow \frac{1}{2\sqrt{f}} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} = 0 \Leftrightarrow \\ &\Leftrightarrow \frac{2 \cdot a \cdot T + \beta}{\sqrt{f}} = 0 \Leftrightarrow T_{Cricop} = -\frac{\beta}{2a} \end{aligned} \quad (\text{Εξ. 5-2})$$

Όπου α και β οι συντελεστές μπροστά από τους όρους T² και T όταν η εξίσωση 5-1 παραγοντοποιείται ως τριώνυμο της θερμοκρασίας. Χρησιμοποιώντας την παραπάνω προσδιορισμένη θερμοκρασία του CricoP στην εξίσωση 5-1 του μοντέλου HighP-Stat επιτυγχάνεται έμμεσος προσδιορισμός του CricoP

απευθείας από το στατιστικό μοντέλο, χωρίς την ανάγκη για παλινδρόμηση σε ξεχωριστό σετ δεδομένων.

Τα σφάλματα των προβλέψεων αυτού του μοντέλου, τόσο για τις πιέσεις σημείων δρόσου, όσο και των CricoP, για τα μίγματα για τα οποία υπάρχουν τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-10. Ακόμα, στο Διάγραμμα 5-3 παρουσιάζονται οι προβλέψεις των πιέσεων σημείων δρόσου του UMR-NEW, της PPR78 και του HighP-Stat έναντι των πειραματικών μετρήσεων. Στο Διάγραμμα αυτό φαίνεται καθαρά πως τα UMR-NEW και HighP-Stat προσφέρουν ιδιαίτερα ακριβείς προβλέψεις, ειδικά για πιέσεις άνω των 90 bar, χωρίς συστηματικά σφάλματα, εν αντιθέσει με την PPR78, η οποία παρουσιάζει συστηματική υποεκτίμηση των πιέσεων αυτής της περιοχής. Αξίζει να σημειωθεί πως το εμπειρικό μοντέλο προσφέρει ακριβέστερες προβλέψεις συγκριτικά με το UMR-NEW, όχι μόνο για τις πιέσεις σημείων δρόσου, αλλά και στις πιέσεις των CricoP οι οποίες προσδιορίζονται έμμεσα χωρίς είναι προϊόντα κάποιας προσαρμογής σε ειδικά πειραματικά δεδομένα. Συγκεκριμένα, το εμπειρικό μοντέλο δίνει μέση απόλυτη τυπική απόκλιση 1,6 bar και 2,4 bar για τα CricoP και σημεία δρόσου, έναντι 1,8 bar και 2,9 bar αντίστοιχα για το UMR-NEW.

Παρόλα αυτά, το εμπειρικό μοντέλο έχει αυστηρό πεδίο εφαρμογής στην περιοχή των υψηλών πιέσεων και για μίγματα με σύσταση εντός του εύρους της βάσης δεδομένων. Όπως φαίνεται και από τα διαγράμματα φάσεων του [Παραρτήματος E](#), στην περιοχή του CricoT, η παραβολοειδής μορφή της καμπύλης αποτυγχάνει πλήρως να περιγράψει την καμπύλη κορεσμού. Το γεγονός πως ένα πλήρες μοντέλο προόρησης, όπως το UMR-NEW, δίνει σφάλματα τόσο κοντινά με ένα εμπειρικό μοντέλο, το οποίο προσαρμόστηκε σε μια τόσο συγκεκριμένη περιοχή των πειραματικών δεδομένων, υπογραμμίζει την υπεροχή του πρώτου. Παρόλα αυτά, το αναπτυχθέν εμπειρικό μοντέλο, ή πιθανή τροποποίησή του, έχει πρακτικό ενδιαφέρον ιδιαίτερα λόγω του ότι απαιτεί τη γνώση μόνο ενός μικρού μέρους της σύστασης των μιγμάτων, σε αντίθεση με ένα θερμοδυναμικό μοντέλο. Τέτοιες εμπειρικές συσχετίσεις μπορούν να παίξουν έναν σημαντικό συνοδευτικό ρόλο στην βιομηχανία, είτε προσφέροντας καλές αρχικές εκτιμήσεις που απαιτούνται κατά την εκτέλεση θερμοδυναμικών υπολογισμών, είτε αποτελώντας ένα μέσο αξιολόγησης και σύγκρισης θερμοδυναμικών μοντέλων πρόρρησης με βάσεις πειραματικών δεδομένων.



Διάγραμμα 5-3. Προβλέψεις πιέσεων σημείων δρόσου πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου για πιέσεις άνω των 65 Bar έναντι των αντίστοιχων πειραματικών μετρήσεων

Πίνακας 5-10. Σφάλματα υπολογισμού πίεση σημείων δρόσου και $CricoP$ από το HighP-Stat Model για πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου και σύγκριση με τα μοντέλα UMR-NEW και PPR78

#RG	NP ^c	HighP-Stat Model			UMR-NEW	PPR78
		AAD ^a (NPR ^b)	CricoP (bar)	ΔP_{CricoP} (bar)	ΔP_{CricoP} (bar)	ΔP_{CricoP} (bar)
RG 04	2	0,2 (0)	-	-	-	-
RG 05	4	7,2 (0)	75,7	3,9	-0,4	4,8
RG 06	4	2,8 (0)	80,9	-7,1	1,8	6,3
RG 09	10	1,9 (0)	102,7	0,1	1,9	6,8
RG 10	10	0,8 (0)	105,3	-4,3	0,0	6,7
RG 11	10	1,1 (0)	105,6	-0,3	0,5	4,8
RG 12	13	0,7 (0)	106,2	-0,8	4,6	4,1
RG 13	15	4,4 (0)	107,7	0,1	0,1	7,3
RG 14	9	2,2 (0)	106,7	1,6	2,1	9,6
RG 15	9	2,6 (0)	106,8	1,5	0,4	8,5
RG 16	24	2,3 (0)	109,5	2,5	2,2	9,4
RG 17	35	0,3 (0)	108,5	2,1	3,5	7,9
RG 18	10	1,3 (0)	107,2	-1,1	-0,5	3,8
RG 19	10	2,3 (0)	108,3	-0,5	-0,2	4,1
RG 22	15	3 (0)	107,1	-0,3	1,5	7,0
RG 23	27	0,1 (0)	107,6	1,3	1,9	8,9
RG 24	20	1,9 (0)	108,5	2,1	3,5	7,9
RG 25	11	1,9 (0)	107,9	-0,8	0,0	4,3
RG 26	10	1,6 (0)	109,2	-1,2	-4,2	3,7
RG 28	12	1,2 (0)	108,9	-1,9	-3,6	2,0
RG 29	7	0,1 (0)	106,5	1,5	1,8	8,7
RG 30	10	1,2 (0)	106,8	0,8	1,0	8,2
RG 32	10	1 (0)	106,8	-1,0	4,6	4,3
RG 33	14	2,7 (0)	108,0	1,0	1,2	7,9
RG 34	13	2,9 (0)	105,9	1,4	2,3	6,7
RG 35	16	0,3 (0)	108,5	-1,3	1,2	4,9
RG 36	12	2,6 (0)	109,3	2,7	2,2	8,9
RG 37	23	1,3 (0)	108,2	1,8	1,7	8,7
RG 38	10	4,3 (0)	-	-	-	-
RG 40	7	0,2 (0)	103,9	1,5	-1,8	4,9
RG 41	3	1,9 (0)	-	-	-	-
RG 42	13	1,7 (0)	107,1	-0,7	-0,2	6,6
RG 43	19	0,7 (0)	107,6	-1,77	-2,7	2,2
RG 44	8	2,6 (0)	107,1	2,49	1,4	9,4
RG 45	11	0,5 (0)	107,4	-0,43	-2,0	6,2
RG 46	9	0,9 (0)	108,3	-1,50	-3,3	5,0
RG 47	9	2,3 (0)	107,7	-0,83	-3,0	5,5
RG 48	29	3 (0)	107,9	-2,26	-2,8	2,1
RG 49	21	0,9 (0)	109,7	1,17	2,1	6,6
RG 50	40	0,7 (0)	103,7	3,22	-0,8	5,1
RG 51	31	5,2 (0)	104,0	-1,19	-0,1	4,8
RG 52	39	1,7 (0)	104,7	1,67	-2,0	2,9
RG 53	40	2 (0)	104,8	1,69	-1,6	3,3
RG 54	24	2,2 (0)	103,3	0,22	0,2	5,2
AAD^a	678	2,4(0)	-	1,6	1,8	6,0

$${}^aAAD = \frac{1}{NP-NRP} \sum_{i=1}^{NP-NRP} |P_{exp} - P_{calc}|$$

^bNRP = Number of Rejected Points

^cNP = Number of experimental data Points

$$\Delta P_{CricoP} = CricoP_{exp} - CricoP_{calc}$$

5.1.2.2 Ανάπτυξη Εμπειρικού συσχέτισης C_{ricot} και σύστασης βαρέων κλασμάτων

Η δεύτερη εμπειρική συσχέτιση που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αφορά το C_{ricot} . Για τον σκοπό αυτό, πραγματοποιήθηκαν παλινδρομήσεις για την παραμετροποίηση πολυωνύμων δευτέρου βαθμού που υπολογίζουν την πίεση και τη θερμοκρασία του C_{ricot} συναρτήσει των μεταβλητών C_6 και C_{7+} . Σημειώνεται πως διερευνήθηκαν και οι επιδράσεις των ανόργανων CO_2 και N_2 , αλλά λόγω της μικρής διακύμανσης που παρουσιάζουν στην διαθέσιμη βάση δεδομένων δεν εξήχθησαν μοντέλα όπου η σημαντικότητα αυτών των μεταβλητών να ήταν επαρκής, δηλαδή $p < 0.05$. Παρακάτω, στις εξισώσεις 5-3 και 5-4 φαίνονται οι εξαρτήσεις της θερμοκρασίας και της πίεσης από την σύσταση του μίγματος στα βαρέα κλάσματα, ενώ στον Πίνακα 5-11 παρουσιάζονται οι τιμές των αντίστοιχων συντελεστών και οι τιμές των t-tests και p-values.

$$T_{Cricot} = A_0 + A_1 \cdot C_6 + A_2 \cdot C_{7+} \cdot C_6 + A_3 \cdot C_{7+}^2 \quad (\text{Εξ. 5-3})$$

$$P_{Cricot} = A_4 + A_5 \cdot C_{7+} + A_6 \cdot C_6 + A_7 \cdot C_6 \cdot C_{7+} \quad (\text{Εξ. 5-4})$$

Πίνακας 5-11. Σύνοψη εμπειρικού μοντέλου C_{ricot} μιγμάτων φυσικού αερίου

	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P
A₀	248,94	3,25	76,62	3,35E-30
A₁	55235,52	8864,09	6,23	1,93E-06
A₂	-21658939,12	5746477,01	-3,77	9,42E-04
A₃	7280155,83	1671091,29	4,36	2,13E-04
A₄	28,65	1,29	22,14	1,76E-17
A₅	5353,89	1468,43	3,65	1,28E-03
A₆	13249,82	1847,35	7,17	2,06E-07
A₇	-4609381,17	1331066,54	-3,46	2,02E-03

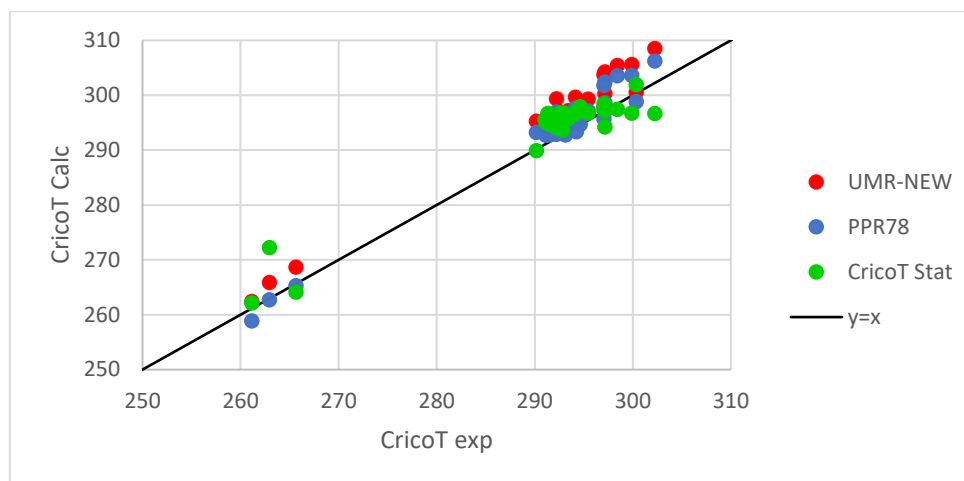
Ακολουθεί ο Πίνακας 5-12, όπου φαίνονται τα σφάλματα του εμπειρικού μοντέλου C_{ricot} . Σύμφωνα με αυτόν, το μοντέλο εμφανίζει μέση απόλυτη τυπική απόκλιση 2,68 K, η οποία είναι μικρότερη από τις αντίστοιχες τιμές του UMR-NEW, αλλά μεγαλύτερη των 2,17 K της PPR78. Συνοδευτικά, παρουσιάζεται και το Διάγραμμα 5-4, στο οποίο φαίνονται οι προβλέψεις των μοντέλων έναντι των πειραματικών μετρήσεων θερμοκρασίας του C_{ricot} . Σημειώνεται πως η παλινδρόμηση πραγματοποιήθηκε με αντικειμενική συνάρτηση την ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων των προβλέψεων σε σχέση με τις πειραματικές τιμές, μόνο για μίγματα όπου τα πειραματικά δεδομένα θεωρείται πως καλύπτουν την περιοχή του C_{ricot} .

Πίνακας 5-12. Συγκεντρωτικός πίνακας σφαλμάτων στατιστικού μοντέλου πρόβλεψης CricoT

RG	CricoT exp (K)	P _{CricoT} exp (bar)	CricoT Stat (K)	P _{CricoT} Stat (bar)	ΔT _{CricoT} (K)	ΔP _{CricoT} (bar)
RG 04	261,2	33,1	262,1	32,9	-1,0	0,2
RG 05	265,7	33,1	264,1	33,6	1,5	-0,5
RG 09	290,2	42,1	289,9	42,6	0,2	-0,5
RG 13	292,6	44,0	296,7	45,1	-4,2	-1,0
RG 14	292,9	44,7	293,6	44,0	-0,8	0,7
RG 15	291,6	44,7	294,7	44,2	-3,1	0,5
RG 16	295,5	44,7	296,7	45,1	-1,3	-0,4
RG 23	294,3	44,7	297,1	45,2	-2,9	-0,5
RG 26	297,2	45,4	297,1	44,2	0,0	1,2
RG 28	298,5	45,8	297,4	45,4	1,0	0,5
RG 29	292,3	44,9	294,1	44,1	-1,8	0,8
RG 30	291,2	45,8	295,1	44,4	-3,9	1,4
RG 33	297,1	45,2	298,5	45,6	-1,4	-0,4
RG 34	300,4	46,8	301,9	46,7	-1,6	0,0
RG 37	294,7	45,4	297,9	45,5	-3,2	-0,1
RG 38	297,2	42,5	294,2	44,3	2,9	-1,8
RG 39	302,3	41,9	296,7	44,2	5,6	-2,3
RG 40	291,4	45,6	296,7	44,9	-5,4	0,7
RG 41	263,0	36,6	272,2	36,1	-9,3	0,5
RG 42	293,0	44,3	296,8	45,0	-3,8	-0,8
RG 43	299,9	44,3	296,7	44,8	3,2	-0,6
RG 44	293,2	45,4	295,6	44,5	-2,5	0,8
RG 45	292,6	44,7	295,3	44,3	-2,7	0,4
RG 46	292,3	41,7	294,6	44,4	-2,4	-2,8
RG 47	293,5	44,5	295,7	44,2	-2,3	0,3
RG 48	297,1	47,2	297,3	45,0	-0,3	2,2
RG 50	294,2	45,6	296,6	45,0	-2,4	0,6
RG 51	291,1	45,2	295,5	44,3	-4,5	0,9
Μέσο Απόλυτο Σφάλμα					2,7	0,8

$$\Delta T_{CricoT} = T_{CricoT,exp} - T_{CricoT,calc}$$

$$\Delta P_{CricoT} = P_{CricoT,exp} - P_{CricoT,calc}$$



Διάγραμμα 5-4. Προβλέψεις θερμοκρασιών CricoT πραγματικών μιγμάτων φυσικού αερίου για πιέσεις έναντι των αντίστοιχων πειραματικών μετρήσεων

Τέλος, στους Πίνακες 5-13, 5-14 και 5-15 φαίνονται τα στατιστικά μέτρα αξιολόγησης του μοντέλου και οι αναλύσεις διακύμανσης, από τα οποία προκύπτει πως το μοντέλο προβλέπει ικανοποιητικά τόσο τις θερμοκρασίες όσο και τις πιέσεις των CricoT για μίγματα φυσικού αερίου.

Πίνακας 5-13. Στατιστικά μέτρα αξιολόγησης παλινδρόμησης εμπειρικού μοντέλου CricoT

	P_{Cricot}	T_{Cricot}
Πολλαπλό R^2	0,952	0,966
R^2	0,907	0,933
Προσαρμοσμένο R^2	0,895	0,925
Τυπικό σφάλμα	1,155	2,841
Μέγεθος δείγματος	28	28

Πίνακας 5-14. Ανάλυση Διακύμανσης της παλινδρόμησης T_{Cricot} εμπειρικού μοντέλου προσδιορισμού CricoT

	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F
Παλινδρόμηση	3	2703,17	901,06	111,66	3,11E-14
Υπόλοιπο	25	193,66	8,07		
Σύνολο	28	2896,84			

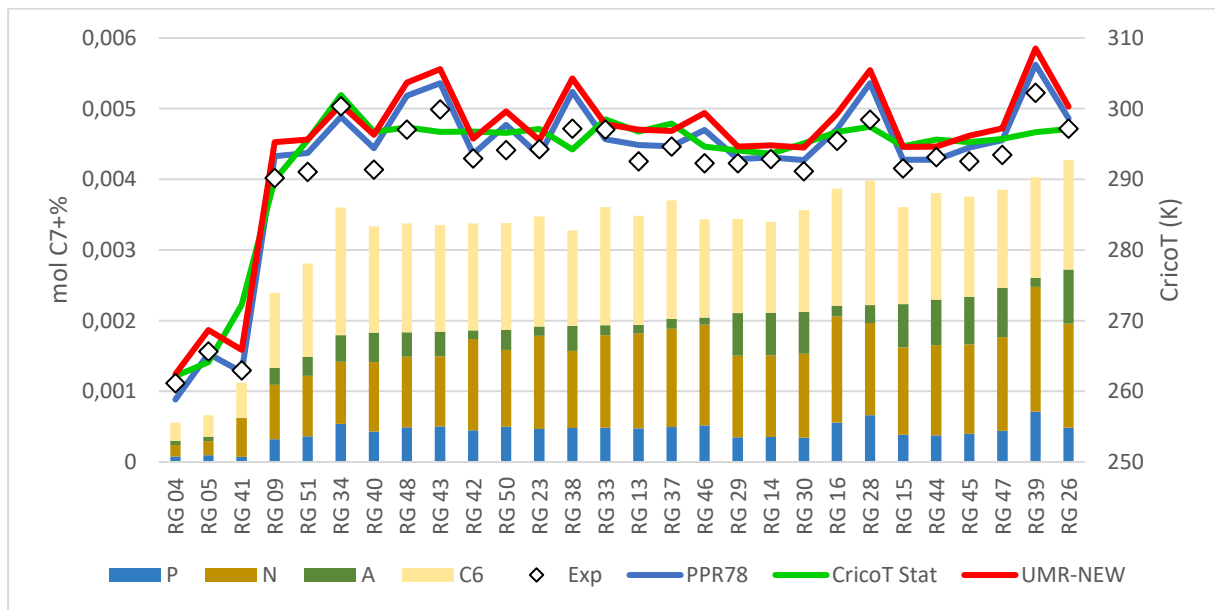
Πίνακας 5-15. Ανάλυση Διακύμανσης της παλινδρόμησης P_{Cricot} εμπειρικού μοντέλου προσδιορισμού CricoT

	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F
Παλινδρόμηση	3	311,94	103,98	77,97	1,624E-12
Υπόλοιπο	24	32,001	1,33		
Σύνολο	27	343,95			

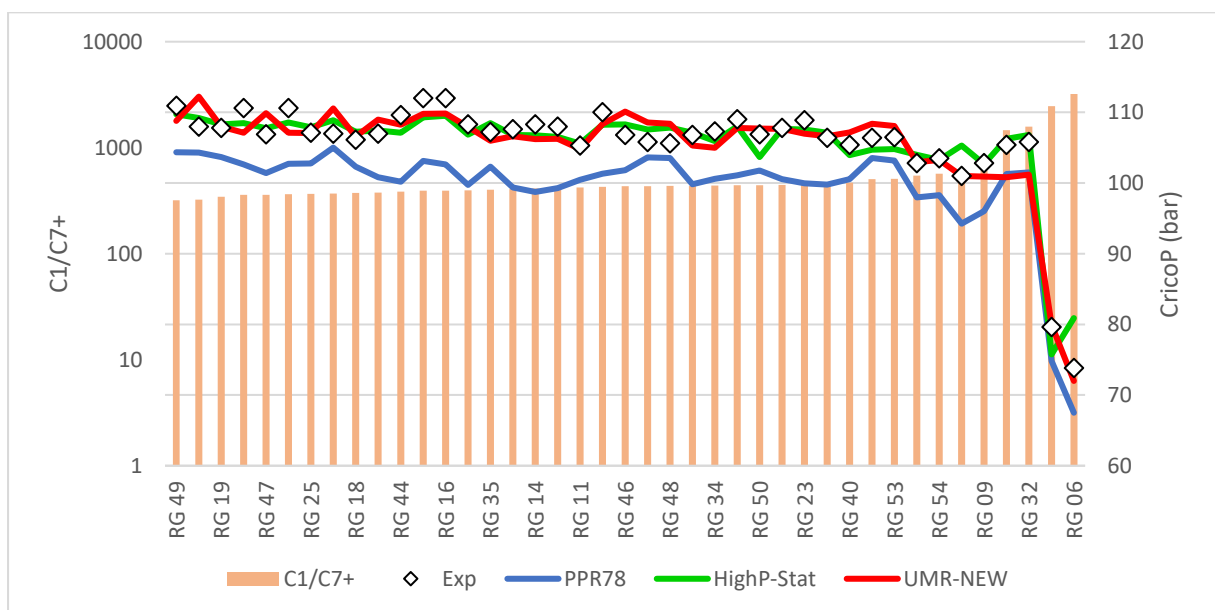
5.1.3 Επίδρασης σύστασης στην ακρίβεια των προβλέψεων

Παρακάτω, στα διαγράμματα 5-5 και 5-6 παρουσιάζονται συνολικές επισκοπήσεις της επίδρασης των κρισιμότερων παραμέτρων στις προβλέψεις των CricoT και CricoP των υπό εξέταση μοντέλων. Από την ανάλυση αυτή προκύπτει πως κανένα θερμοδυναμικό μοντέλο δεν αστοχεί έντονα συναρτήσει των μεγεθών αυτών. Τα μοντέλα UMR-NEW και PPR78 υπερεκτιμούν το CricoT

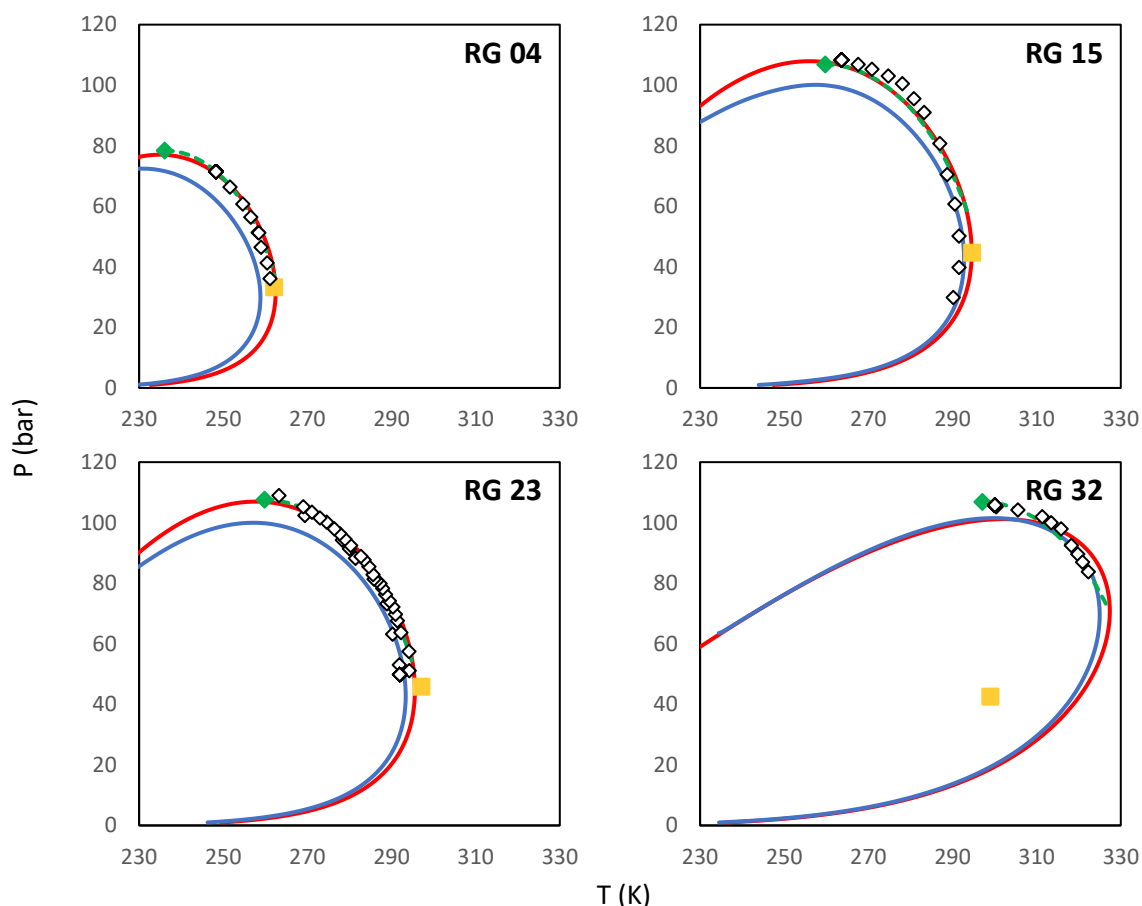
ενώ το CricoP φαίνεται να το υποτιμά αρκετά η PPR78. Αξίζει να σημειωθεί πως όλα τα μοντέλα εμφανίζουν παρόμοιες τάσεις με τα πειραματικά δεδομένα, ακολουθώντας τις αυξομειώσεις λόγω των μη εξεταζόμενων από τα διαγράμματα μεταβλητών. Αντιθέτως τα στατιστικά μοντέλα δείχνουν να διέρχονται ανάμεσα από τα πειραματικά σημεία εκφράζοντας μια μέση τιμή χωρίς να λαμβάνουν υπόψη διακυμάνσεις λόγω άλλων μεταβλητών. Η αδυναμία αυτή λόγω της απλότητας των εμπειρικών μοντέλων, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν χρησιμοποιούνται σε μίγματα εκτός της βάσης δεδομένων και εκτός των περιοχών για τις οποίες αναπτύχθηκαν. Παραδείγματος χάριν, το εμπειρικό μοντέλο προσδιορισμού CricoT δίνει πολύ μη ικανοποιητικά αποτελέσματα στο RG 12 και 32 (lean gas) τα οποία περιέχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε C₁ χωρίς πολύ C₇₊. Συμπληρωματικά, στο Διάγραμμα 5-7 παρουσιάζονται ενδεικτικές καμπύλες κορεσμού, όπου συγκρίνονται τα θερμοδυναμικά μοντέλα με τις εμπειρικές συσχετίσεις.



Διάγραμμα 5-5. CricoT συναρτήσει της σύστασης του C₇₊ σε PNA και C₆ των RG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά C₇₊



Διάγραμμα 5-6. CricoP συναρτήσει του λόγου C₁/C₇₊ RG ταξινομημένων κατά αύξουσα σειρά C₁/C₇₊



Διάγραμμα 5-7. Καμπύλες Κορεσμού RG 04 (Sales Gas), 15 & 23 (Rich Gas) και 32 (Lean Gas)
 Κόκκινη Γραμμή: UMR-RPU, Μπλε Γραμμή: PPR78, Πράσινη Τετμημένη γραμμή: HighP-Stat Model
 Πράσινα Σημεία: HighP-Stat CricoP Prediction, Κίτρινα Σημεία: Εμπειρικό μοντέλο CricoT, Λευκά Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 5-7 προκύπτει πως το HighP-Stat δίνει ικανοποιητικές προβλέψεις από την περιοχή του CricoP έως και το CricoT, καθώς εντός αυτής βρίσκονται τα πειραματικά δεδομένα βάση των οποίων αναπτύχθηκε το μοντέλο. Ακόμα, η εμπειρική συσχέτιση του CricoT φαίνεται να αποτυγχάνει πλήρως στην περίπτωση του RG 32, το οποίο δεν ανήκει στα μίγματα πάνω στο οποίο παραμετροποιήθηκε η συσχέτιση, αφού τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα δεν καλύπτουν την περιοχή του CricoT. Έτσι, η εμπειρική συσχέτιση για το CricoT, η οποία δεν λαμβάνει υπόψη το μεθάνιο, αδυνατεί να περιγράψει την περίπτωση του RG 32, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των Lean Gases με σύσταση μεθανίου μόλις στο 55%. Η παρατήρηση αυτή καταδεικνύει πως οι εμπειρικές συσχετίσεις αφορούν μόνο εφαρμογές μέσα σε συγκεκριμένα εύρη συστάσεων και συνθηκών και κατά βάση δεν μπορούν να υποκαταστήσουν τα θερμοδυναμικά μοντέλα πρόορησης στην περιγραφή της συμπεριφοράς μεγάλης ποικιλίας περίπλοκων πραγματικών μιγμάτων. Συγκεκριμένα, το εμπειρικό μοντέλο HighP-Stat προτείνεται για πρόβλεψη σημείων δρόσου μιγμάτων φυσικού αερίου οποιασδήποτε εκ των τριών κατηγοριών και για πιέσεις μεταξύ 65 και 120 bar, ενώ το εμπειρικό μοντέλο προσδιορισμού του CricoT μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς σε μίγματα με σύσταση C_{7+} από 0,03% έως 0,33% και C_1 πάνω από 75%.

5.2 Σημεία Δρόσου Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων

Η μελέτη των προβλέψεων ισορροπίας φάσεων των δύο μοντέλων στηρίχθηκε σε βιβλιογραφικά δεδομένα πραγματικών αέριων συμπυκνωμάτων, η σύσταση των οποίων παρουσιάζεται στον Πίνακα 5-16. Σημειώνεται πως το περιορισμένο εύρος των διαθέσιμων πειραματικών μετρήσεων δεν επιτρέπει παρά μόνο έναν γενικό σχολιασμό της απόδοσης των μοντέλων στον υπολογισμό πίεσης των σημείων κορεσμού, χωρίς να είναι δυνατή η αξιολόγηση των προβλέψεων των CricoT και CricoP, ειδικά σε τόσο ιδιαίτερες καμπύλες κορεσμού, όπως αυτές των RGC.

Πίνακας 5-16. Γραμμομοριακή σύσταση (%) Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων (RGC)

RGC Πηγή	RGC 01 [56]	RGC 02 [57]	RGC 03 [57]	RGC 04 [58]	RGC 05 [58]	RGC 06 [59]	RGC 07 [59]	RGC 08 [59]	RGC 09 [59]	RGC 10 [59]	RGC 11 [19]	RGC 12 [60]	RGC 13 [60]	RGC 14 [61]
CO2	3,91	0,60	0,44	0,44	0,75	0,55	0,53	0,52	0,52	0,51	3,34	0,22	1,69	2,12
N2	0,75	5,56	5,47	0,84	0,52	3,11	2,98	2,96	2,93	2,89	0,60	7,81	0,81	0,23
C1	70,20	85,19	85,48	95,79	96,00	75,57	72,89	72,46	71,74	70,93	74,16	71,05	84,63	73,15
C2	9,22	3,57	3,50	2,31	2,10	9,10	8,96	8,93	8,88	8,85	7,90	10,57	5,90	9,39
C3	2,76	1,54	1,46	0,21	0,20	2,78	2,81	2,81	2,82	2,83	4,15	4,82	2,88	4,86
i-C4	0,66	0,37	0,37	0,06	0,05	0,54	0,55	0,56	0,56	0,56	0,71	0,66	0,57	1,02
nC4	0,98	0,57	0,58	0,07	0,06	0,60	0,62	0,62	0,63	0,64	1,44	1,61	0,82	1,78
i-C5	0,40	0,27	0,28	0,02	0,03	0,16	0,17	0,17	0,17	0,18	0,53	0,38	0,27	0,60
nC5	0,42	0,23	0,23	0,02	0,02	0,47	0,62	0,65	0,69	0,73	0,66	0,59	0,24	0,49
nC6	0,82	-	-	0,03	0,04	0,46	0,62	0,64	0,69	0,73	0,81	0,55	0,25	0,93
C7+	9,87	2,10	2,14	0,21	0,23	6,67	9,25	9,67	10,36	11,15	5,69	1,74	1,95	5,43

5.2.1 Αποτελέσματα

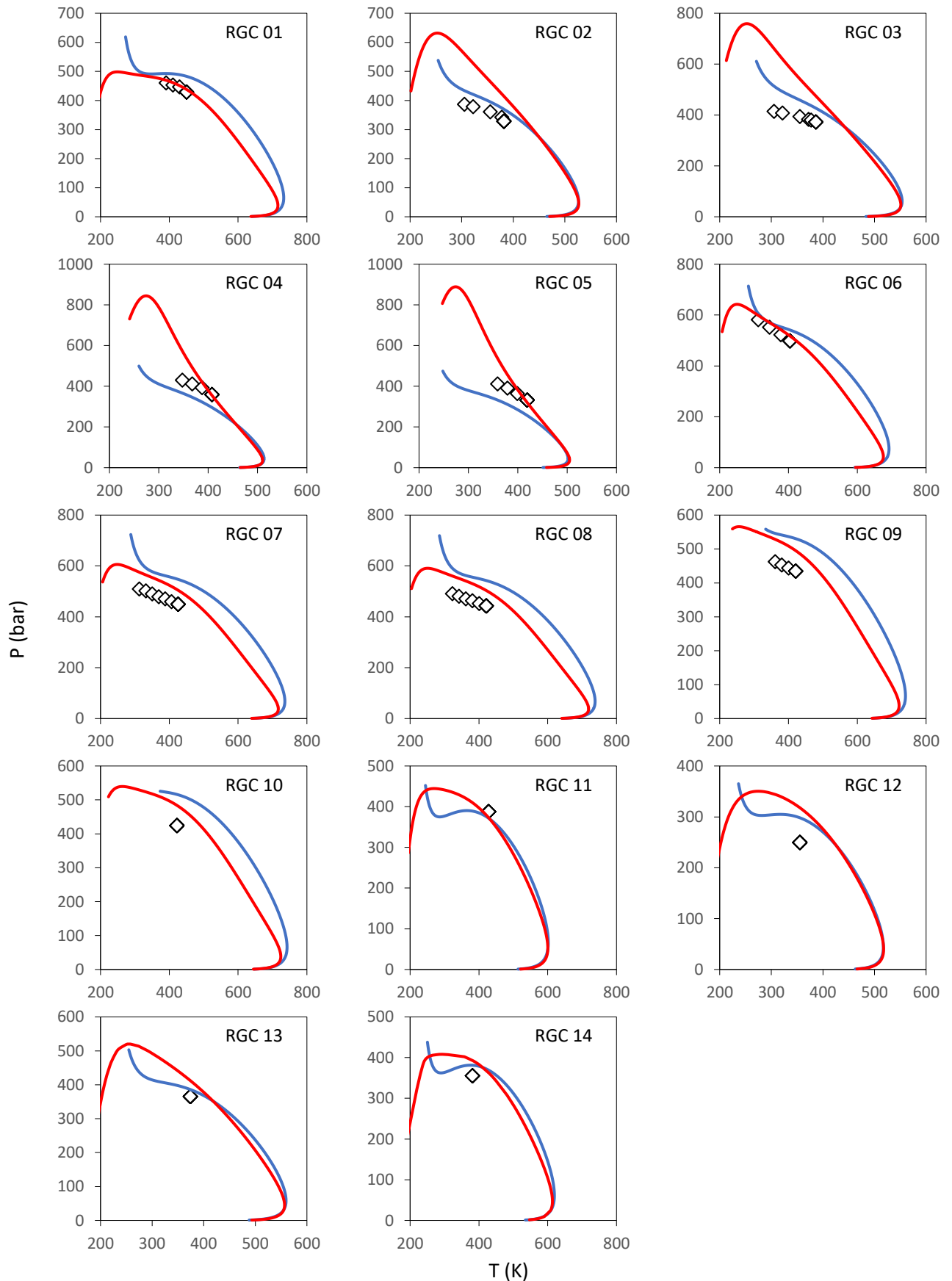
Παρακάτω, στον Πίνακα 5-17 παρουσιάζονται τα σφάλματα των δύο μοντέλων στον υπολογισμό της πίεσης των σημείων κορεσμού. Σε πρώτη ανάγνωση φαίνεται το UMR-NEW να υστερεί ελαφρώς με μέση σχετική τυπική απόκλιση 17,92% έναντι 15,8% της PPR78. Παρατηρώντας τις καμπύλες κορεσμού, που φαίνονται στο Διάγραμμα 5-8, το UMR-NEW προσφέρει ακριβέστερες προβλέψεις για τα RGC 01 και 06 έως 14. Αντιθέτως, στις καμπύλες κορεσμού των RGC 02 έως 06, στα οποία η περιεκτικότητα του C₁ είναι μεγαλύτερη του 85%, το UMR-NEW κάνει ιδιαίτερα μεγάλη υπερεκτίμηση των πιέσεων των σημείων δρόσου για θερμοκρασίες κάτω των 350 Κ. Επιβεβαιώνονται έτσι τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν από την αντίστοιχη μελέτη των συνθετικών μιγμάτων αερίων συμπυκνωμάτων. Από την άλλη μεριά, η PPR78 φαίνεται να προβλέπει καμπύλες κορεσμού σιγμοειδούς σχήματος για τα RGC, οδηγώντας σε μια γενικότερη αναξιοπιστία σε ότι αφορά την ικανότητα του μοντέλου να εκτελεί έγκυρους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων σε θερμοκρασίες κάτω των 300 Κ.

Πίνακας 5-17. Απόλυτη σχετική απόκλιση^a πιέσεων σημείων δρόσου και φυσαλίδας για τα RGC μίγματα με χρήση των μοντέλων UMR-NEW και PPR78

RGC	Εύρος T (K)	Εύρος P (bar)	NP ^b	PPR78	UMR-NEW
RGC 01	390,5-450,3	428,8-460,7	4	9,8	2,2
RGC 02	305,4-382	329,1-387	5	11,0	32,4
RGC 03	305,4-386,5	373,2-414,6	6	17,6	39,8
RGC 04	347,7-407,7	359,9-430,2	4	16,9	15,2
RGC 05	359,2-419,2	332,4-411,4	4	21,1	14,1
RGC 06	312,5-404,4	498,4-581,6	4	5,3	3,3
RGC 07	312,6-425,1	449,8-510,1	7	19,9	12,8
RGC 08	322,8-421,6	443,4-491,5	6	20,6	14,3
RGC 09	361,6-421	434,8-462,5	4	20,0	14,2
RGC 10	422,0	425,0	1	21,7	14,0
RGC 11	428,2	388,0	1	4,1	3,6
RGC 12	355,5	250,0	1	19,3	27,3
RGC 13	374,0	365,4	1	5,8	12,8
RGC 14	381,0	355,0	1	7,4	11,0
^aAARD			49	15,8	17,2

$${}^a AARD\% = \frac{100}{NP} \sum_{i=1}^{NP} \frac{|P_{exp} - P_{calc}|}{P_{exp}}$$

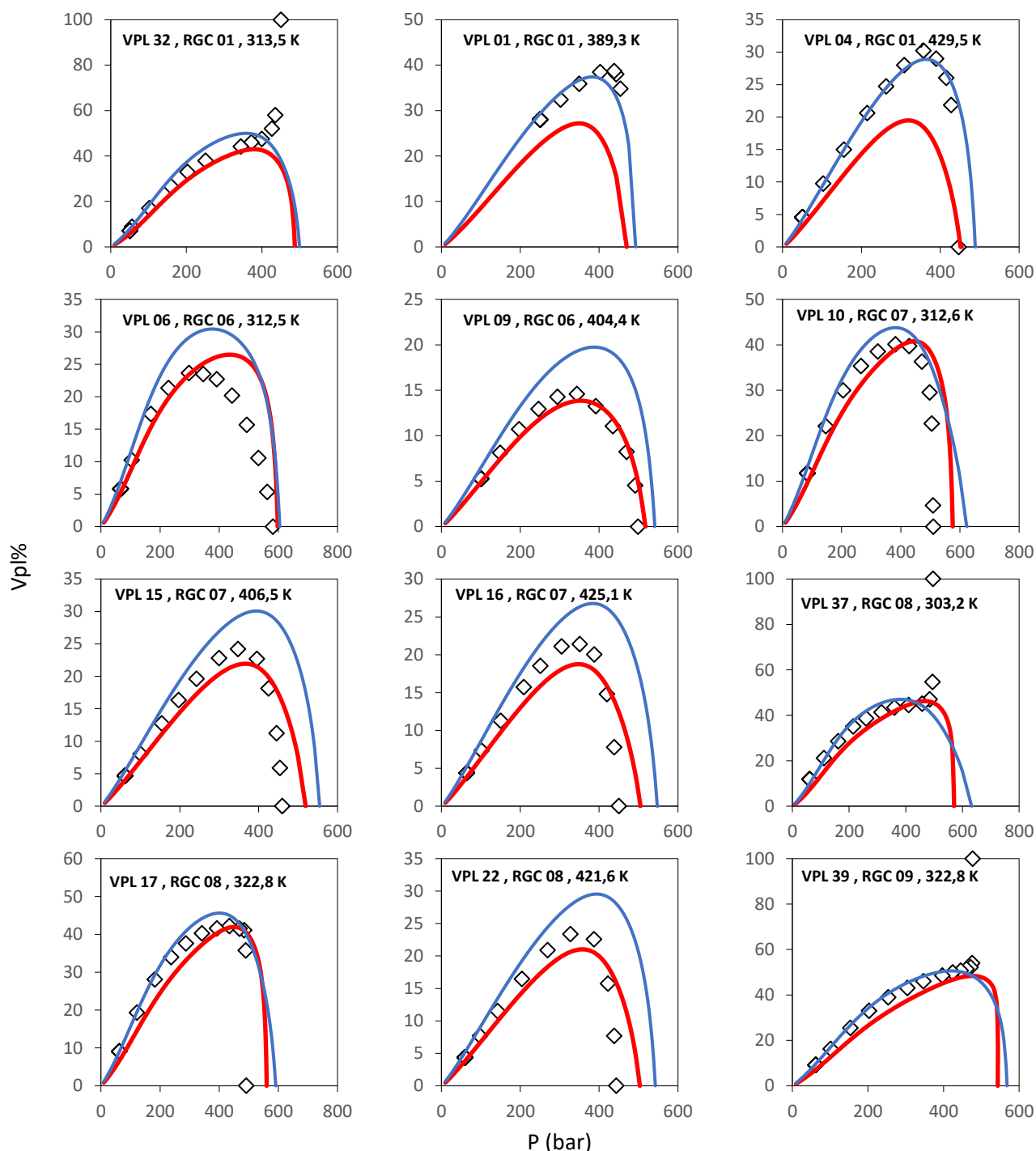
^bNP=αριθμός πειραματικών σημείων

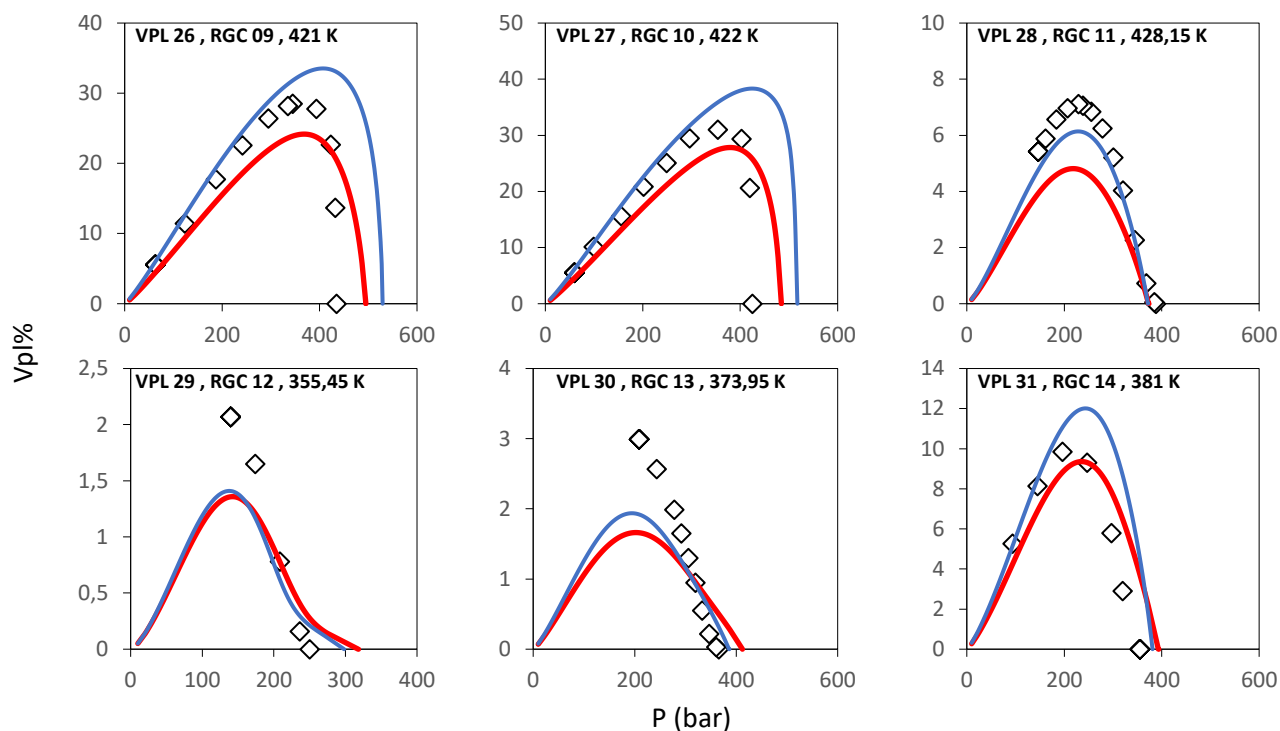


Διάγραμμα 5-8. Διαγράμματα φάσης P-T Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων.
 Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

5.3 Liquid Dropouts Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων

Η μελέτη των καμπύλων liquid dropout για πραγματικά μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων έγινε πάνω σε βάση δεδομένων Vpl σε διάφορες θερμοκρασίες των RGC που έχουν ήδη παρουσιαστεί. Το σύνολο των διαγραμμάτων Vpl σαν συνάρτηση της πίεσης παρουσιάζεται στο [Παράρτημα ΣΤ](#), ενώ στο Διάγραμμα 5-9 παρουσιάζονται κάποιες ενδεικτικές καμπύλες, βάση των οποίων εξαγονται τα συνολικά συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των μοντέλων.





Διάγραμμα 5-9. Καμπύλες Liquid Dropout Πραγματικών Μιγμάτων Αέριων Συμπυκνωμάτων.
Κόκκινη Γραμμή: UMR-NEW, Μπλε Γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα

Τόσο το UMR-NEW, όσο και η PPR78, εμφανίζουν μια αδυναμία να προβλέψουν υγρή μονοφασική περιοχή στην περίπτωση που η θερμοκρασία αντιστοιχεί σε σημείο φυσαλίδας. Σε ότι αφορά τα σημεία δρόσου, σημειώνεται πως το UMR-NEW προβλέπει συστηματικά ακριβέστερα το σημείο δρόσου, αλλά εμφανίζει σημαντικές αποκλίσεις γύρω από το σημείο όπου εμφανίζεται η μέγιστη τιμή Vpl. Από την άλλη, η PPR78 υπερεκτιμά τις πιέσεις των σημείων δρόσου, προβλέποντας μια ευρύτερη διφασική περιοχή. Η αιτία αυτής της συμπεριφοράς είναι κατά πάσα πιθανότητα η υποτίμηση των τάσεων ατμού από τον ελκτικό όρο της PPR78, όπως αναλύθηκε και στην περίπτωση των συνθετικών μιγμάτων. Στην περίπτωση των χαμηλών θερμοκρασιών, οι υπερεκτιμήσεις των ορίων της διφασικής περιοχής οδηγούν σε πιο ικανοποιητικές προβλέψεις των Vpl, όμως με την άνοδο της θερμοκρασίας παρατηρείται μια υπερεκτίμηση και των Vpl. Ακόμα, οι αποκλίσεις του UMR-NEW γίνονται μικρότερες καθώς μεγαλώνει η θερμοκρασία. Μάλιστα, για θερμοκρασίες άνω των 400 K φαίνεται το UMR-NEW να δίνει συνολικά πιο ακριβείς προβλέψεις. Συνεπώς, μπορεί να υποστηριχθεί πως το UMR-NEW εμφανίζει συνολικά μια μεγαλύτερη συνέπεια και αξιοπιστία στην πρόβλεψη των liquid droplets για πραγματικά μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων.

5.4 Συμπεράσματα

Η ικανότητα πρόβλεψης ιδιοτήτων πραγματικών πετρελαϊκών μιγμάτων αποτελεί το βασικό κριτήριο για την καταλληλότητα ενός μοντέλου για χρήση στην βιομηχανία. Η αξιοπιστία των εκάστοτε προβλέψεων επαφίεται στον κατάλληλο συνδυασμό ενός ακριβούς θερμοδυναμικού μοντέλου με επιτυχή χαρακτηρισμό του κλάσματος C_{7+} . Ο χαρακτηρισμός χωρίζεται σε τρία στάδια, splitting, assigning και lumping, για το καθένα από τα οποία μπορεί να ακολουθηθεί μια ποικιλία μεθόδων.

Στο παρόν κεφάλαιο αξιολογήθηκαν οι προβλέψεις ΙΦΥΑ των μοντέλων UMR-NEW και PPR78 για πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου και αέριων συμπυκνωμάτων. Στην πρώτη περίπτωση, ο χαρακτηρισμός έγινε με την μέθοδο PNA της εταιρείας Equinor, ενώ για τα αέρια συμπυκνώματα ακολουθήθηκε η μέθοδος των Pedersen et al. [19] για το splitting, των Retzekas et al. [21] για την

απόδοση των κρίσιμων ιδιοτήτων, ο ακκεντρικός παράγοντας με την μέθοδο Ambrose-Walton [22] και το lumping γίνεται θεωρώντας 12 ψευδοστατικά, τα οποία είναι κανονικά αλκάνια. Η σύγκριση των μοντέλων αναφορικά με τα μίγματα φυσικού αερίου αναδεικνύει το UMR-NEW ως το ακριβέστερο μοντέλο στην περιοχή του CricoP και γενικότερα των υψηλών πιέσεων, ενώ η PPR78 εμφανίζει μικρότερες αποκλίσεις γύρω από το CricoT. Συγκεκριμένα, για τον υπολογισμό των πιέσεων σημείων δρόσου, το UMR-NEW είχε μέση τυπική απόκλιση 2,9 bar έναντι των 5,8 bar της PPR78. Η ανάδειξη ακριβέστερου μοντέλου στην περίπτωση των αέριων συμπυκνωμάτων δεν είναι εξίσου ξεκάθαρη, αφού και τα δύο μοντέλα δίνουν μέση σχετική απόκλιση κοντά στο 16%. Παρατηρώντας όμως καλύτερα τα αποτελέσματα, προκύπτει πως το UMR-NEW εμφανίζει μεγάλες αποκλίσεις σε μίγματα με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μεθανίου, όπου εμφανίζεται μεγάλος βαθμός ασυμμετρίας και υπερεκτιμά σημαντικά τις πιέσεις κορεσμού. Στα υπόλοιπα αέρια συμπυκνώματα, το UMR-NEW φαίνεται να υπερέχει της PPR78, η οποία κατά πάσα πιθανότητα υποεκτιμά τις τάσεις ατμών των βαρύτερων συστατικών λόγω της χρήση του ελκτικού όρου της PR78.

Στα πλαίσια της διερεύνησης της επίδρασης που έχει η σύσταση των μιγμάτων φυσικού αερίου στην καμπύλη κορεσμού, αναπτύχθηκαν εμπειρικές συσχετίσεις πρόβλεψης της πίεσης των σημείων δρόσου για την περιοχή των πιέσεων άνω των 65 bar και του CricoT. Σε ότι αφορά το πρώτο μοντέλο, η πίεση προσδιορίζεται ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, των ελαφρών υδρογονανθράκων και του C₇₊. Η εφαρμογή αυτού του εμπειρικού μοντέλου, οδηγεί στην πιο επιτυχημένη πρόβλεψη των πιέσεων, με μέση απόλυτη τυπική απόκλιση στα 2,4 bar, αποτέλεσμα αρκετά εντυπωσιακό δεδομένου του μικρού αριθμού δεδομένων της σύστασης που απαιτούνται. Παράλληλα, μηδενίζοντας την μερική παράγωγο της ανεπτυγμένης συνάρτησης ως προς την θερμοκρασία προκύπτει μια εκτίμηση του σημείου CricoP η οποία είναι ελαφρώς ακριβέστερη του UMR-NEW για την εξεταζόμενη βάση δεδομένων, με 1,6 bar μέση τυπική απόκλιση έναντι 1,8 bar. Σε ότι αφορά το δεύτερο μοντέλο, συσχετίστηκαν ξεχωριστά η πίεση και η θερμοκρασία του CricoT με την σύσταση των μιγμάτων σε C₆ και C₇₊, δίνοντας ένα ικανοποιητικό μοντέλο με μέσα απόλυτα σφάλματα T_{Cricot} και P_{Cricot} 2,7 K και 0,8 bar.

Επεκτείνοντας την αξιολόγηση των μοντέλων στις προβλέψεις των Liquid Dropout, μελετήθηκαν μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων, για τα οποία υπήρχαν διαθέσιμα δεδομένα. Σε αυτή την ανάλυση φάνηκε για άλλη μια φορά η τάση της PPR78 να προβλέπει ευρύτερες διφασικές περιοχές για μίγματα που περιέχουν βαριά συστατικά, υπερεκτιμώντας συστηματικά τις πιέσεις των σημείων δρόσου. Η υπερεκτίμηση αυτή οδήγησε σε πρόβλεψη υψηλότερων τιμών Vpl οι οποίες ήταν πιο κοντά στις πειραματικές από τις προβλέψεις του UMR-NEW στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στις μεγαλύτερες τιμές της θερμοκρασίας, το UMR-NEW γίνεται ακριβέστερο, εμφανίζοντας σημαντικά μικρότερες υποτιμήσεις γύρω από το σημείο μεγίστου Vpl. Στις περιοχές των χαμηλών πιέσεων και τα δύο μοντέλα προσφέρουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Τέλος, σε ότι αφορά τα σημεία φυσαλίδας, και τα δύο μοντέλα παράγουν και πάλι ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περιοχή χαμηλών πιέσεων, αλλά εμφανίζουν σημαντικές αποκλίσεις στις υψηλές, με την PPR78 να αποτυγχάνει σε όλες τις περιπτώσεις να προβλέψει σωστά το είδος της ισορροπίας, υποδεικνύοντας ένα πρόβλημα στον προσδιορισμό του κρίσιμου σημείου.

6 Συνολικά Συμπεράσματα

Η χρήση ενός αξιόπιστου θερμοδυναμικού μοντέλου αποτελεί κρίσιμο στάδιο για τον επιτυχή σχεδιασμό διεργασιών επεξεργασίας φυσικού αερίου και γενικότερα πετρελαϊκών μιγμάτων. Η δυνατότητα βελτιστοποίησης των διεργασιών που απορρέει από την ανάπτυξη ακριβέστερων μοντέλων μπορεί να αποφέρει μείωση των ενεργειακών αναγκών και των εκπομπών των εγκαταστάσεων, αλλά και ελαχιστοποίηση της απώλειας προϊόντων. Συνεπώς, η βιομηχανία αναζητά συνεχώς προηγμένες θερμοδυναμικές λύσεις που να μπορούν να ανταποκρίνονται στα σύνθετα και απαιτητικά προβλήματα που συναντά. Έτσι, μοντέλα που συνδυάζουν τις απλές κυβικές καταστατικές εξισώσεις με προηγμένους κανόνες ανάμιξης, αποτελούν ελκυστικό εργαλείο για τη βιομηχανία.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η αξιολόγηση ενός τέτοιου μοντέλου, του UMR-NEW. Το μοντέλο αξιοποιεί τους προηγμένους κανόνες ανάμιξης Universal Mixing Rules (UMR), ενώ προβλέπει τις ιδιότητες των καθαρών συστατικών μέσω μιας τροποποιημένης Peng-Robinson, με μια έκφραση Mathias-Corpean πέντε παραμέτρων για τον ελκτικό όρο και μια διόρθωση γραμμομοριακού όγκου γραμμικά εξαρτώμενης από την θερμοκρασία. Η αξιολόγηση αυτή πραγματοποιείται συγκρίνοντας το εν λόγω μοντέλο με πειραματικά δεδομένα και με ένα αντίστοιχο μοντέλο προόρησης, την PPR78. Η αξιολόγηση αφορά τις προβλέψεις των μοντέλων για την Ισορροπία Φάσεων Υγρού-Ατμού για μίγματα φυσικού αερίου και αερίων συμπυκνωμάτων, ενώ για τα τελευταία εξετάστηκαν και οι προβλέψεις των καμπυλών απόληψης υγρού συμπυκνώματος. Η ανάλυση αυτή παρουσιάζεται τόσο για συνθετικά, όσο και για πραγματικά μίγματα φυσικού αερίου, με σκοπό την ανάλυση της επίδρασης των διαφόρων παραμέτρων της σύστασης, αλλά και την αξιολόγηση των μοντέλων ως προς την εφαρμογή τους σε πραγματικά ρευστά.

Εκκινώντας από τα συνθετικά μίγματα φυσικού αερίου, παρατηρήθηκε πως το UMR-NEW παρέχει προβλέψεις με μικρότερες αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με την PPR78. Συγκεκριμένα, το UMR-NEW φαίνεται να προβλέπει ευρύτερες διφασικές περιοχές, γεγονός που το οδηγεί σε μικρότερα σφάλματα στην περιοχή πιέσεων άνω των 60 bar και ειδικά γύρω από το σημείο μέγιστη πίεσης της καμπύλης κορεσμού (CricoP). Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση μιγμάτων που περιείχαν C₇₊, το UMR-NEW κάνει υπερεκτίμηση των θερμοκρασιών και των πιέσεων γύρω από το CricoT. Μελετώντας τα συνθετικά αέρια συμπυκνώματα παρατηρήθηκε πως η έκφραση του ελκτικού όρου της PPR78 υποεκτιμά την τάση ατμών των βαρύτερων υδρογονανθράκων, ενώ για τα πολύ ασύμμετρα μίγματα με περιεκτικότητα σε μεθάνιο μεγαλύτερη του 85%, το UMR-NEW οδηγεί σε σημαντικές υπερεκτιμήσεις της πίεσης σημείων δρόσου στην περιοχή θερμοκρασιών κάτω των 350 K και ιδιαίτερα γύρω από το CricoP.

Προχωρώντας στις προβλέψεις των μοντέλων για την ΙΦΥΑ πραγματικών μιγμάτων, βρέθηκαν παρόμοια αποτελέσματα με αυτά των συνθετικών. Στην περιοχή των υψηλών πιέσεων άνω των 65 bar, το UMR-NEW προβλέπει την πίεση σημείων δρόσου με μέση τυπική απόκλιση 2,9 bar και την πίεση του CricoP με 1, 8 bar. Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με τα σφάλματα της PPR78, τα οποία είναι 5,8 bar και 6 bar αντίστοιχα, επιβεβαιώνεται πως στην περιοχή των υψηλών πιέσεων το UMR-NEW είναι το καταλληλότερο μοντέλο. Από την άλλη, η πρόβλεψη του CricoT του UMR-NEW έχει 3,8 K μέση απόλυτη τυπική απόκλιση, έναντι των 2,2 K της PPR78. Σε ότι αφορά τα αέρια συμπυκνώματα, και τα δύο μοντέλα εμφάνισαν μέση σχετική τυπική απόκλιση 16% στις προβλέψεις πίεσης σημείων κορεσμού, με το UMR-NEW να εμφανίζει μεγαλύτερα σφάλματα στα ασύμμετρα μίγματα με περιεκτικότητα μεθανίου μεγαλύτερη του 90%.

Στην περίπτωση των Liquid Dropout για συνθετικά και πραγματικά μίγματα, τα δύο μοντέλα προσφέρουν ακριβείς προβλέψεις για χαμηλές πιέσεις, ενώ εμφανίζονται πιο σημαντικές αποκλίσεις

γύρω από την μέγιστη τιμή V_{PI} . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός πως καθώς η θερμοκρασία προσεγγίζει το C_{ricot} , το UMR-NEW παρέχει ακριβέστερες προβλέψεις των καμπύλων V_{PI} , τόσο στα συνθετικά όσο και στα πραγματικά αέρια συμπυκνώματα. Σε ότι αφορά την PPR78, παρατηρήθηκε πως προβλέπει μεγαλύτερα V_{PI} από το UMR-NEW στην περιοχή των υψηλών πιέσεων και μια υπερεκτίμηση των σημείων δρόσου. Η υπερεκτίμηση αυτή αποδίδεται στην τάση του ελκτικού όρου της PPR78 να υποεκτιμά τις τάσεις ατμών των υδρογονανθράκων μεγαλύτερων του $n_{C_{20}}$. Τα καλύτερα αποτελέσματα που φαίνεται να δίδει η PPR78 γύρω από την μέγιστη τιμή των V_{PI} αποτελούν προϊόν αυτής της υπερεκτίμησης των σημείων δρόσου και όχι ακριβέστερη πρόβλεψη των καμπυλών των Liquid Dropouts. Τέλος, εξετάστηκε και κρίθηκε αμελητέα η επίδραση της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου στους υπολογισμούς για τα Liquid Dropouts.

Συνολικά, το UMR-NEW φάνηκε να αποτελεί ένα πολύ ελκυστικό εργαλείο για την βιομηχανία. Η νέα προτεινόμενη έκφραση του ελκτικού όρου φαίνεται να προσφέρει ακριβείς προβλέψεις τάσεων ατμού, ακόμα και για συστατικά με πάνω από 20 άτομα άνθρακα, ενώ οι κανόνες ανάμιξης φαίνεται να είναι πιο αξιόπιστοι συγκριτικά με του άλλου υπό εξέταση μοντέλου, ενώ οδηγούν σε σημαντικές αποκλίσεις μόνο σε πολύ ασύμμετρα μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων, πλούσια σε μεθάνιο.

Παράλληλα με την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων, εξετάστηκε η ανάπτυξη εμπειρικών μοντέλων πρόβλεψης των πιέσεων δρόσου και των C_{ricot} μιγμάτων φυσικού αερίου συναρτήσει επιλεγμένων μεταβλητών της σύστασης, μέσω παλινδρόμησης στα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Το πρώτο μοντέλο εμφανίζει μέση τυπική απόκλιση 2,4 bar για τον υπολογισμό πίεσης σημείων δρόσου και 1,6 bar για τον προσδιορισμό του C_{ricot} . Αντίστοιχα, το δεύτερο εμπειρικό μοντέλο, προβλέπει πλήρως το σημείο C_{ricot} με μέση τυπική απόκλιση 2,7 K στον υπολογισμό της θερμοκρασίας. Μέσα από αυτήν την ανάλυση, αποδείχθηκε η γνωστή από την βιβλιογραφία επίδραση που έχουν τα βαρύτερα κλάσματα C_{7+} και C_6 στο C_{ricot} και αντίστοιχα τα κλάσματα C_1 , C_2 , C_3 σε συνδυασμό με το C_{7+} στο C_{ricot} και γενικότερα στα σημεία δρόσου γύρω από αυτό.

7 Προτάσεις για μελλοντικά βήματα

Η ακριβής πρόβλεψη των ιδιοτήτων και της ισορροπίας φάσεων πετρελαϊκών μιγμάτων αναμένεται να προσελκύει το ενδιαφέρον επιστημόνων και μηχανικών για τα αρκετά επόμενα χρόνια, ενώ οι ερωτήσεις που προκύπτουν από την μελέτη τους δεν δύνανται να απαντηθούν στα πλαίσια μιας μόνο διπλωματικής εργασίας. Στην παρούσα ενότητα αναφέρονται κάποια βασικά βήματα που προτείνονται για την περαιτέρω βελτίωση της μοντελοποίησης πετρελαϊκών μιγμάτων και διεύρυνσης του πεδίου εφαρμογής του μοντέλου UMR-NEW.

Βασική προϋπόθεση για την θερμοδυναμική μοντελοποίηση μιγμάτων αποτελεί η ύπαρξη αξιόπιστων πειραματικών δεδομένων, τόσο για καθαρά συστατικά όσο και για δυαδικά μίγματα με σκοπό την καλύτερη δυνατή παραμετροποίηση των μοντέλων, αλλά και δεδομένα πολυσυστατικών μιγμάτων για την αξιολόγησή τους σε πραγματικές εφαρμογές της βιομηχανίας. Σε ότι αφορά την Ισορροπία Φάσεων Υγρού-Ατμού, η έλλειψη πειραματικών δεδομένων αφορά κυρίως τα μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων και ειδικά στην περιοχή του CricoT. Αναφορικά με τα Liquid Drout, η εκτενέστερη διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων ισόθερμης εκτόνωσης πετρελαϊκών μιγμάτων θα επέτρεπε την αναλυτικότερη μελέτη της επίδρασης που έχει η σύσταση στην μορφή των καμπυλών τις οποίες προβλέπουν τα εκάστοτε μοντέλα. Μάλιστα, θα είχε ενδιαφέρον η μελέτη και μιγμάτων φυσικού αερίου, καθώς δεν βρέθηκαν αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις για αυτά κατά την επισκόπηση της βιβλιογραφία. Ακόμα, η διεξαγωγή πειραμάτων σε μεγαλύτερο θερμοκρασιακό εύρος, ειδικά γύρω από το κρίσιμο σημείο, θα ήταν επίσης σημαντική. Συμπληρωματικά, πειράματα προσδιορισμού κρίσιμων σημείων πολυσυστατικών μιγμάτων και η μελέτη της ισορροπίας πολλαπλών φάσεων που εμφανίζουν, θα επέτρεπε την συστηματικότερη ανάλυση και καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς των ρευστών. Έτσι, θα μπορούσαν να γίνουν ουσιαστικές προτάσεις βελτιώσεων που θα αύξαναν την ικανότητα των μοντέλων σε περιπτώσεις που εμφανίζουν συστηματικές αδυναμίες, όπως η εμφάνιση πολλαπλών κρίσιμων σημείων και περίπλοκων ισορροπιών φάσεων.

Προχωρώντας στην καθαυτή μοντελοποίηση πετρελαϊκών μιγμάτων μέσω του μοντέλου UMR-NEW, υπάρχει μια πληθώρα τροποποιήσεων οι οποίες αξίζουν περαιτέρω διερεύνηση. Αρχικά, δεδομένου του ότι η επιλογή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης, αλλά και του κανόνα ανάμιξης του απωστικού όρου έχει γίνει πάνω σε παλαιότερες εκδοχές UMR μοντέλων, κρίνεται χρήσιμη η επαναξιολόγηση αυτών των επιλογών για την νέα έκφραση του ελκτικού όρου, αλλά και την χρήση της διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου. Ακόμα, κρίνεται πως ο προσδιορισμός ενός επιπρόσθετου σετ παραμέτρων UNIFAC για εφαρμογή σε μίγματα αέριων συμπυκνωμάτων, μπορεί να οδηγήσει σε πολύ καλύτερες προβλέψεις σε πολύ ασύμμετρα μίγματα, πλούσια σε μεθάνιο, όπου το UMR-NEW εμφάνισε συστηματική αδυναμία. Ο προσδιορισμός αυτού του επιπλέον σετ παραμέτρων μπορεί να γίνει με την προσαρμογή σε μια νέα βάση πειραματικών δεδομένων με έμφαση σε δυαδικά μίγματα, πλούσια σε μεθάνιο και με μικρές ποσότητες βαρέων υδρογονανθράκων. Ακόμα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον θα είχε η εξέταση ανάπτυξης κριτηρίων θερμοδυναμικής συνέπειας για τους κανόνες ανάμιξης, κατά αντιστοιχία των κριτηρίων που αφορούν τις εκφράσεις του ελκτικού όρου και της διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου. Ακόμα, καθώς τα πραγματικά πετρελαϊκά μίγματα περιέχουν όξινα συστατικά όπως το υδρόθειο, αλλά και αρκετά βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος, κρίνεται σημαντική η αξιολόγηση του νέου μοντέλου και σε τέτοια μίγματα.

Καθώς ο απώτερος σκοπός των θερμοδυναμικών μοντέλων είναι η ακριβής περιγραφή των μιγμάτων σε όλα τα στάδια επεξεργασίας του φυσικού αερίου, απαιτείται το εκάστοτε μοντέλο να είναι ικανό να προβλέπει τις ισορροπίες φάσεων υδρογονανθράκων με πολικά μόρια όπως το νερό, οι γλυκόλες και οι αμίνες που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του νερού και των όξινων συστατικών αντιστοιχά. Καθώς τα παραδοσιακά μοντέλα με κανόνες ανάμιξης UMR δεν έχουν δώσει

επαρκώς ικανοποιητικά αποτελέσματα σε μίγματα με συστατικά που σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου (όπως το νερό) κρίνεται απαραίτητη η περαιτέρω τροποποίηση των μοντέλων. Χαρακτηριστικό παράδειγμα λύσης αυτού του προβλήματος είναι η εξίσωση CPA (Cubic Plus Association), όπως αυτή που αναπτύχθηκε από τους Kontogeorgis et al το 1996 [62], όπου στην ΚΚΕ SRK προστέθηκε ένας επιπλέον όρος που περιγράφει τους δεσμούς υδρογόνου.

Μια ακόμα ιδιαίτερη περίπτωση, η οποία εμφανίζεται συχνά στην βιομηχανία, είναι η στερεοποίηση των βαρύτερων υδρογονανθράκων των αέριων συμπυκνωμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως, σε επόμενο στάδιο, κρίνεται σκόπιμο να εφαρμοστεί το μοντέλο UMR-NEW για υπολογισμούς ισορροπίας στερεού-υγρού, ώστε να μελετηθεί η ικανότητα του να δώσει λύσεις και σε αυτό το συχνό πρόβλημα της βιομηχανίας.

Ο συνδυασμός του κανόνων ανάμιξης UMR με τα προαναφερθέντα μοντέλα θα είχε ιδιαίτερο ενδιαφέρον να μελετηθεί πάνω στην προσομοίωση μιας ολόκληρης διεργασίας και τα αποτελέσματα να συγκριθούν με πειραματικά δεδομένα από όλα τα επιμέρους στάδια της, συνεπώς η ύπαρξη πειραματικών δεδομένων από τις πραγματικές μονάδες επεξεργασίας φυσικού αερίου, αν και δύσκολη, είναι απαραίτητη για την πλήρη τεκμηρίωση της καταλληλότητας των μοντέλων.

8 Αναφορές

- [1] E. Commission, «Press Corner,» 2 2 2022. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/QANDA_22_712. [Πρόσβαση 16 7 2022].
- [2] A. P. G. Association, «A Brief History of Natural Gas,» [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.apga.org/apgamainsite/aboutus/facts/history-of-natural-gas#:~:text=Around%20500%20B.C.%2C%20the%20Chinese,to%20light%20houses%20and%20streets..> [Πρόσβαση 16 7 2022].
- [3] N. Novak, *Thermodynamic Modeling of Natural Gas and Gas Condensate Mixtures*, Athens: National Technical University of Athens, 2018.
- [4] D.-Y. Peng και D. B. Robinson, «A New Two-Constant Equation of State,» *Ind. Eng. Chem. Fundamen*, pp. 59-64, 1976.
- [5] G. Soave, «Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state,» *Chemical Engineering Science*, pp. 1197-1203, 1972.
- [6] C. Boukouvalas, N. Spiliotis, P. Coutsikos, N. Tzouvaras και D. Tassios, «Prediction of vapor-liquid equilibrium with the LCVM model: a linear combination of the Vidal and Michelsen mixing rules coupled with the original UNIFAC and the t-mPR equation of state,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 75-106, 1994.
- [7] J.-N. Jaubert, R. Privat και F. Mutelet, «Predicting the Phase Equilibria of Synthetic Petroleum Fluids with the PPR78 Approach,» *AIChE Journal*, pp. 3225-3235, 2010.
- [8] M. L. Michelsen, «A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 213-219, 1990.
- [9] E. Voutsas, V. Louli, C. Boukouvalas, K. Magoulas και D. Tassios, «Thermodynamic property calculations with the universal mixing rule for EoS/GE models: Results with the Peng–Robinson EoS and a UNIFAC model,» *Fluid Phase Equilibria*, p. 216–228, 2006.
- [10] A. Fredenslund, R. L. Jones και J. M. Prausnitz, «Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures,» *AIChE J.*, pp. 1086-1099, 1975.
- [11] V. Louli, C. Boukouvalas, E. Voutsas, K. Magoulas και D. Tassios, «Application of the UMR-PRU model to multicomponent systems: Prediction of the phase behavior of synthetic natural gas and oil systems,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 351-358, 13 7 2007.
- [12] V. Louli, G. Pappa, C. Boukouvalas, S. Skouras, E. Solbra, K. O. Christensen και E. Voutsas, «Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 1-9, 6 8 2012.
- [13] N. Novak, V. Louli, S. Skouras και E. Voutsas, «Prediction of dew points and liquid dropouts of gas condensate mixtures,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 62-73, 3 11 2017.
- [14] N. Novak, E. Voutsas, V. Louli, G. Pappa, E. Petropoulou, C. Boukouvalas, E. Panteli και S. Skouras, «Thermodynamic Modeling of Natural Gas and Gas Condensate Mixtures,» *Natural Gas Processing from Midstream to Downstream*, pp. 57-88, 2018.
- [15] P. M. Mathias και T. W. Copeman, «Extension of the Peng-Robinson equation of state to complex mixtures: Evaluation of the various forms of the local composition concept,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 91-108, 1983.
- [16] P. Ungerer, «High pressure-high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon,» *International Journal of Multiphase Flow*, p. 111, 1996.
- [17] A. M. Elsharkawy, «Predicting the dew point pressure for gas condensate reservoirs: Empirical models and equations of state,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 147-165, 2002.
- [18] K. S. Pedersen, J. Milter και H. Sørensen, «Cubic Equations of State Applied to HT/HP and Highly Aromatic Fluids,» *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, pp. 529-537, 2002.
- [19] K. S. Pedersen, P. L. Christensen και J. A. Shaikh, *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*, Boca Raton, Florida: US: CRC Press, 2012.

- [20] D. Katz και A. Firoozabadi, «Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients,» *Journal of Petroleum Technology*, pp. 1649-1655, 1978.
- [21] E. Retzekas, E. Voutsas, K. Magoulas και D. Tassios, «Prediction of physical properties of hydrocarbons, petroleum, and coal liquid fractions,» *Industrial and Engineering Chemistry Research*, pp. 1695-1702, 2002.
- [22] B. E. Poling, J. M. Prausnitz και J. P. O'Connell, *The properties of gases and liquids Vol.5*, New York: McGraw-Hill, 2001.
- [23] K. S. Pedersen, P. Thomassen και A. Fredenslund, «Thermodynamics of petroleum mixtures containing heavy hydrocarbons. 3. Efficient flash calculation procedures using the SRK equation of state,» *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, p. 948-954, 1985.
- [24] C. H. Whitson, «Characterizing Hydrocarbon Plus Fractions,» *Society of Petroleum Engineers Journal*, pp. 683-694, 1983.
- [25] K. Nasrifar, O. Bolland και M. Moshfeghian, «Predicting Natural Gas Dew Points from 15 Equations of State,» *Energy Fuels*, p. 561-572, 2005.
- [26] D. Tassios, *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*, Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 2001.
- [27] J. O. Valderrama, «The State of the Cubic Equations of State,» *Ind. Eng. Chem. Res.*, p. 1603-1618, 2003.
- [28] Y. Le Guennec, S. Lasala, R. Privat και J.-N. Jaubert, «A consistency test for α -functions of cubic equations of state,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 513-538, 2016.
- [29] D. Robinson και D. Peng, «The characterization of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs,» Gas Processors Association, Research report RR-28, 1978.
- [30] N. Novak, V. Louli και E. Voutsas, «Prediction of Vapor-Liquid Equilibrium and Thermodynamic Properties of Natural Gas and Gas Condensates,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 7370-7388, 14 3 2019.
- [31] C. H. Twu, D. Bluck, J. R. Cunningham και J. E. Coon, «A cubic equation of state with a new alpha function and a new mixing rule,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 35-50, 10 12 1991.
- [32] A. Péneloux, E. Rauzy και R. Fréze, «A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 7-23, 1982.
- [33] K. Magoulas και D. Tassios, «Thermophysical properties of n-Alkanes from C1 to C20 and their prediction for higher ones,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 119-140, 1990.
- [34] J. Shi και H. A. Li, «Criterion for determining crossover phenomenon in volume-translated equation of,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 1-12, 2016.
- [35] i. Shi, H. A. Li και W. Pang, «An improved volume translation strategy for PR EOS without crossover issue,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 164-175, 2018.
- [36] H. de Sant'Ana, P. Ungerer και J. d. Hemptinne, «Evaluation of an improved volume translation for the prediction of hydrocarbon volumetric properties,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 193-204, 1999.
- [37] E. Voutsas, K. Magoulas και D. Tassios, «Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Asymmetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State,» *American Chemical Society*, pp. 6238-6246, 8 7 2004.
- [38] H. B. G. a. B. K. Hansen, «Vapor-Liquid equilibria by UNIFAC group contribution,» *Phase Equilibria and Separation Processes*, 1992.
- [39] J.-N. Jaubert και F. Mutelet, «VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method,» *Fluid Phase Equilibria*, p. 285-304, 2004.
- [40] A. Peneloux, W. Abooul και E. Rauzy, «Excess functions and equations of,» *Fluid Phase Equilib*, p. 115-132, 1989.
- [41] W. Abooul, E. Rauzy και A. Peneloux, «Group-contribution equation of state for correlating and predicting thermodynamic properties of weakly polar and non-associating mixtures. Binary and multicomponent,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 47-102, 1991.

- [42] R. Privat, F. Mutelet και J.-N. Jaubert, «Addition of the Hydrogen Sulfide Group to the PPR78 Model (Predictive 1978, Peng–Robinson Equation of State with Temperature Dependent kij Calculated through a Group Contribution Method),» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 10041–10052, 2008.
- [43] M. L. Michelsen και J. M. Mollerup, *Thermodynamic Models: Fundamental and Computational Aspects*, Denmark: Tie-Line Publications, 2007.
- [44] E. D. Nikitin και A. P. P. , «Critical temperatures and pressures of C40, C44, and C60 normal alkanes measured by the pulse-heating technique,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 191-195, 2014.
- [45] S. Avila, S. T. Blanco, I. Velasco, E. Rauzy και S. Otín, «Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 1. Dew-Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and Methanol. Measurement and Correlation,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 3714-3721, 2002.
- [46] C. Jarne, S. Avila, S. T. Blanco, E. Rauzy, S. Otín και I. Velasco, «Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 5. Dew Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and with Water and Methanol: Measurement and Correlation,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 209-217, 2004.
- [47] S. T. Blanco, S. Avila, I. Velasco, E. Rauzy και S. Otín, «Dew points of ternary methane+ethane+butane and quaternary methane+ethane+butane+water mixtures: measurement and correlation,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 233-242, 2000.
- [48] Ø. Mørch, K. N. O. Bolland και E. Solbraa, «Measurement and modeling of hydrocarbon dew points,» *Fluid Phase Equilibria*, p. 138–145, 2006.
- [49] S. Avila, S. T. Blanco, I. Velasco, E. Rauzy και S. Otín, «Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 2. Dew Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures with Water and Methanol. Measurement and Correlation,» *Energy Fuels*, pp. 928-934, 2002.
- [50] A. S. Brown, M. J. T. Milton, G. M. Vargha, R. Mounce, C. J. Cowper, A. M. V. Stokes, A. J. B. D. F. Lander, A. Ridge και A. P. Laughton, «Measurement of the Hydrocarbon Dew Point of Real and Synthetic Natural Gas Mixtures by Direct and Indirect Methods,» *Energy Fuels*, p. 1640–1650, 2009.
- [51] M. Jensen, P. Ungerer, B. Weert και E. Behar, «Crystallisation of heavy hydrocarbons from three synthetic condensate gases at high pressure,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 247-260, 2003.
- [52] L. Urlic, L. Florusse, E. Straver, S. Degrange και C. Peters, «Phase and Interfacial Tension Behavior of Certain Model Gas Condensates: Measurements and Modeling,» *Transport in Porous Media*, pp. 52, 141–157, 2003.
- [53] T. Regueira, Y. Liu, A. A. Wibowo, M. Ashrafi, F. Varzandeh, G. Pantelide, E. H. Stenby και W. Yan, «High pressure phase equilibrium of ternary and multicomponent alkane mixtures in the temperature range from (283–473) K,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 186-196, 2017.
- [54] L. Yarborough, N. Spiliotis, C. Boukouvalas, N. Tzouvaras και D. Tassios, «Application of the LCVM model to multicomponent systems: Extension of the UNIFAC interaction parameter table and prediction of the phase behavior of synthetic gas condensate and oil systems,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 187-210, 1994.
- [55] F. Gozalpour, A. Danesh, A. Todd, D.-H. Tehrani και B. Tohidi, «Vapour–liquid equilibrium volume and density measurements of a five-component gas condensate at 278.15–383.15 K,» *Fluid Phase Equilibria*, p. 95–104, 2003.
- [56] T. Yang, W.-D. Chen και T.-M. Guo, «Phase behavior of a near-critical reservoir fluid mixture,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 183-197, 1997.
- [57] M. Bonyadi και F. Esmailzadeh, «Prediction of gas condensate properties by Esmailzadeh–Roshanfekar equation of state,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 326-334, 2007.
- [58] H. Liu, C.-Y. Sun, K.-L. Yan, Q.-L. Ma, J. Wang, G.-J. Chen, X.-J. Xiao, H.-Y. Wang, X.-T. Zheng και S. Li, «Phase behavior and compressibility factor of two China gas condensate samples at pressures up to 95 MPa,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 363-369, 2013.
- [59] W. Yan, L.-K. Wang, L.-Y. Yang και T.-M. Guo, «A systematic experimental study on the phase behavior of complex fluid mixtures up to near-critical region,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 159-178, 2001.

- [60] K. Folsta, G. Camargo και R. Espósito, «Gas condensate characterization from chromatogram areas and retention times,» *Fluid Phase Equilibria*, pp. 87-95, 2010.
- [61] J. L. Vogel και L. Yarborough, «The effect of nitrogen on the phase behavior and physical properties of reservoir fluids,» σε *Proceedings of the SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium*, Tulsa, OK, USA, 1980.
- [62] G. M. Kontogeorgis, E. C. Voutsas, I. V. Yakoumis και D. P. Tassios, «An Equation of State for Associating Fluids,» *Ind. Eng. Chem.*, pp. 4310-4318, 1996.

Παράρτημα Α- Παράμετροι Καθαρών Συστατικών

Πίνακας Α 1. Ειδικές Παράμετροι Καθαρών Συστατικών συναρτήσεων MC_5 και $c(T)$ προτεινομένου μοντέλου UMR-NEW

Abbreviation	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	A	B
CH ₄	0.38658	0.01601	-0.01737	0.01176	0.02079	-4.04	-0.36
C ₂ H ₆	0.49881	0.11557	-0.04078	-0.05779	0.01770	-4.07	-0.33
nC ₃	0.60374	0.00402	0.17875	-0.01355	-0.20200	-1.63	-3.83
nC ₄	0.67160	-0.03782	0.20824	0.14810	-0.30679	-1.00	-5.01
nC ₅	0.73522	0.00132	0.23017	0.19656	-0.37119	2.98	-9.96
nC ₆	0.81470	-0.01200	0.24459	0.30789	-0.58651	6.97	-13.64
nC ₇	0.87266	-0.01725	0.23749	0.56249	-0.76499	7.44	-8.72
nC ₈	0.93768	0.01166	0.04887	0.94555	-0.89636	13.19	-13.47
nC ₉	0.99858	-0.04855	0.17789	0.99352	-1.16604	18.00	-16.00
nC ₁₀	1.06779	-0.03401	0.07016	1.25543	-1.41038	23.82	-18.37
nC ₁₂	1.16496	0.02298	0.04761	1.57953	-1.89317	33.62	-17.74
nC ₁₃	1.23638	-0.01737	-0.10572	2.08493	-2.19352	43.00	-17.00
nC ₁₄	1.25450	0.06888	-0.02230	1.79604	-2.50387	50.80	-16.81
nC ₁₅	1.31581	0.17361	-0.98663	2.60145	-0.49751	58.01	-18.46
nC ₁₆	1.33576	0.30426	-1.15406	2.92504	-0.72768	66.40	-21.44
nC ₁₇	1.41288	0.26563	-1.52636	4.49996	-3.31718	75.00	-30.00
nC ₁₈	1.47378	0.14170	-0.80293	2.58816	-1.68829	86.63	-38.25
nC ₁₉	1.54799	-0.03130	-0.93478	5.02347	-4.43083	98.00	-45.00
nC ₂₀	1.62864	0.03987	-2.15931	6.84181	-3.01083	104.87	-52.54
Benzene	0.69062	-0.03173	0.33421	0.17393	-0.15275	1.05	-6.67
toluene	0.77541	-0.14375	0.49924	-0.07638	-0.01183	6.57	-11.33
m-xylene	0.85760	-0.08792	0.07159	0.73027	-0.66915	4.29	-0.41
E-benzene	0.81298	-0.03388	0.16204	0.62874	-0.66825	9.45	-11.64
o-xylene	0.84541	-0.14208	0.18092	0.77934	-0.37741	3.06	-1.56
Diphenyl	1.00226	-0.25150	0.07436	0.87391	-0.84474	9.34	-37.20
Phenathrene	1.08856	-0.28455	0.07582	0.99384	-0.75385	65.15	-20.56
Pyrene	1.14637	-0.33437	0.02443	0.91073	-1.59091	90.28	-14.33
i-p-Benzene	0.94318	-0.37009	0.11014	1.28305	0.41459	6.38	-5.77
135-tm-Benzene	1.00574	-0.29037	0.06954	1.05467	-0.50056	9.88	-3.98
n-propylBenzene	0.86261	-0.02014	0.12626	0.81764	-0.82730	11.47	-13.21
2-m-Naphthalene	0.96398	-0.43357	0.03861	1.63712	2.89492	23.32	-2.59
1-m-Naphthalene	0.76994	0.95766	-2.24032	1.27480	0.92691	15.93	-18.10
n-PentylBenzene	0.93160	0.73844	-2.29558	1.14827	1.50128	23.67	-23.56
p-xylene	0.89324	-0.26261	-0.28790	1.14905	2.99986	5.76	-1.89
n-Octylbenzene	1.20841	-0.20436	0.15529	1.65585	-1.99845	37.70	-28.56

Tetralin	0.83913	-0.02535	0.46677	-0.13076	-0.02688	3.26	-0.96
Naphthalene	0.83428	-0.17120	0.23997	0.95879	-0.57017	4.24	-2.18
cy-c ₄	0.67918	-0.19728	0.10317	0.58787	-0.04096	-8.58	6.53
cy-C ₅	0.65552	0.02103	0.10689	0.34489	-0.28041	-1.25	-3.65
cy-C ₆	0.67426	-0.01494	0.45093	-0.20574	-0.27722	-3.90	-2.98
m-cy-C ₅	0.70466	0.01231	0.20767	0.33240	-0.39575	-2.30	-1.59
cy-C ₇	0.74792	-0.12071	0.07171	1.13112	0.30916	-3.57	-2.43
M-cy-C ₆	0.70932	-0.01129	0.35446	0.37894	-0.35470	-2.08	-3.48
i-p-cy-C ₆	0.78035	0.06509	0.49622	0.38178	-0.53060	7.25	-7.36
cy-c ₈	0.85465	-0.36986	0.14633	1.43442	1.09589	4.96	-13.07
e-cy-C ₆	0.73629	0.05809	0.24656	0.43551	-0.72349	3.61	4.56
p-cy-c ₆	0.62816	0.94698	-1.03026	-0.29066	1.16301	11.13	-8.45
cis-12-dm-cy-C ₆	0.63750	0.51878	-0.04685	-1.18931	1.33709	6.74	9.36
cis-14-dm-cy-C ₆	0.63673	0.50916	-0.02433	-1.09808	1.15355	12.06	-6.47
cis-13-dm-cy-C ₆	0.65698	0.42068	0.01389	-0.94193	1.08959	8.10	-8.88
trans-13-dm-cy-C ₆	0.63210	0.57875	-0.15916	-1.17988	1.51432	11.67	-5.86
trans-12-dm-cy-C ₆	0.65859	0.46317	-0.26341	-0.95283	1.72951	9.72	-6.59
11-dm-cy-C ₆	0.67259	0.26408	0.01807	0.32706	-0.75709	8.28	-3.32
trans-14-dm-cy-C ₆	0.68129	0.20688	0.42563	-0.79925	0.18800	3.38	-2.48
Bicyclohexyl	1.05935	-0.54629	0.60428	0.17837	1.14615	7.78	3.49
ic ₄	0.65846	0.02090	0.19829	-0.08700	-0.23928	-0.96	-7.80
ic ₅	0.70075	-0.00822	0.20624	0.16916	-0.29050	1.32	-10.38
22-dm-C ₃	0.65248	-0.02086	0.25874	0.20676	0.39954	-1.30	-7.50
22-dm-C ₄	0.73284	-0.08583	0.12542	0.59963	-0.25344	-1.53	-8.53
23-dm-C ₄	0.74245	-0.07944	0.28501	0.38429	-0.30661	-1.70	-3.54
2-m-C ₅	0.76235	0.03491	0.21496	0.04753	-0.24504	0.90	-2.23
3-m-C ₅	0.76626	0.01280	0.07669	0.56033	-0.37222	2.36	-9.77
3-m-C ₆	0.84314	-0.07360	0.42374	0.03321	-0.30653	0.87	-2.16
2-m-C ₆	0.85115	-0.04635	0.13155	0.86633	-0.48599	1.06	-0.74
24-dm-C ₅	0.80683	0.01278	0.13058	0.55743	-0.52670	-0.72	-1.86
23- dm -C ₅	0.79376	0.04281	0.04773	0.39208	-0.43257	-0.93	-2.22
33- dm -C ₅	0.76657	-0.05940	0.42368	-0.46789	0.29584	6.41	-21.04
224-tm-C ₅	0.82264	-0.08733	0.20112	0.72201	-0.43745	4.18	-15.63
2-m-C ₇	0.91407	-0.04764	0.51677	-0.68215	0.58131	4.38	1.78
3-m-C ₇	0.91988	-0.13844	0.51288	-0.08038	0.16481	2.96	1.45
24-dm-C ₆	0.87823	-0.08491	0.11297	1.15194	-0.39698	-0.26	-3.31

2-m-3-e-C ₅	0.84994	-0.02673	0.16434	0.66057	-0.66844	0.56	-2.13
3-e-C ₆	0.91085	-0.11099	0.04181	1.33847	-0.40056	-0.72	2.88
33-dm-C ₆	0.83753	-0.03408	0.17180	0.64936	-0.60899	-1.54	1.68
22-dm-C ₆	0.86299	-0.05978	0.36256	0.42013	-0.62989	5.99	-11.39
2-m-C ₈	0.97136	0.03316	0.39633	-0.64776	0.31872	8.82	-2.46
3-m-C ₈	0.95212	0.07035	-0.08751	0.64850	-0.48687	7.35	-0.98
22-dm-C ₇	0.93121	-0.03374	0.21138	0.90525	-0.85181	8.40	-13.10
26-dm-C ₇	0.91624	0.14921	-0.02183	0.44438	-0.43120	10.98	-10.02
3-m-3-e-C ₅	0.82492	-0.06843	0.08254	0.71402	-0.52307	-1.71	-4.42
233-tm-C ₅	0.79848	-0.00856	-0.02792	0.72733	-0.48063	-1.63	-4.63
34-dm-C ₆	0.87230	-0.09850	0.19003	0.90073	-0.50340	-2.22	-0.05
2233-tm-C ₄	1.01470	0.13757	0.35307	1.20237	-0.99738	-20.84	-1.51
234-tm-C ₅	0.83435	-0.02236	0.05516	0.65046	-0.64709	-0.20	-5.20
25-dm-C ₆	0.87105	-0.04519	0.30552	0.76295	-0.58665	5.34	-5.95
3-e-C ₇	0.96897	-0.11050	0.57005	-0.46166	-0.37756	12.49	-14.16

Παράρτημα Β- Παράμετροι Αλληλεπίδρασης μοντέλων συνεισφοράς ομάδων

Πίνακας Β 1. Παράμετροι Αλληλεπίδρασης UNIFAC προτεινόμενου μοντέλου UMR-NEW

n	m	Anm (K)	Bnm	Cnm (K ⁻¹)	Amn (K)	Bmn	Cnm (K ⁻¹)
CH ₄	CO ₂	85.8	-0.1959	-	126.21	-0,4439	-
CH ₄	N ₂	192.06	0.7909	-	-141.07	-0,8494	-
CH ₄	C ₂ H ₆	79.06	0.2497	-	-56,01	-0,1798	-
CH ₄	CH ₂	555.48	2,8287	-0,010592	-268,42	-1,2346	0,001094
CH ₄	ACH	108.99	1,695	0,000509	-63,53	-1,305	0,002178
CH ₄	ACCH	169.99	-3.1420	0,01018	-88,33	1,393	-0,00843
CH ₄	cCH	155,72	-0,4666	0,007538	-119,88	0,0722	-0,00494
CO ₂	N ₂	366,62	1,53	-	-128,17	-1,665	-
CO ₂	C ₂ H ₆	92.2	-0.6847	-	110,5	-0,3805	-
CO ₂	CH ₂	68.56	-0,8739	-0,00008	90,68	-0,5714	0,00577
CO ₂	ACH	16,2	-2,2538	-0,00105	94,49	1,557	0,00785
CO ₂	ACCH	-102,7	-3,0502	0,012	274,36	15,5931	0,01293
CO ₂	cCH	39,01	0,1982	-0,01413	141,64	-1,3184	0,020399
N ₂	C ₂ H ₆	-157,17	-0,9411	-	308,97	1,003	-
N ₂	CH ₂	833,27	-2,5383	0,036193	-190,64	-0,9754	-0,00198
N ₂	ACH	363,68	1,801	-0,00657	37,23	-1,205	-0,00106
N ₂	ACCH	264,19	-3,614	0,01502	122,55	0,5598	-0,00397
N ₂	cCH	117,22	-1,2861	-0,00216	-13,69	1,3408	0,000741
C ₂ H ₆	CH ₂	-73,88	-0,4092	0,000065	61,45	0,1126	0,000955
C ₂ H ₆	ACH	-104,18	0,1872	-	171,39	-0,7241	0
C ₂ H ₆	ACCH	-240,46	-1,2151	-8,6E-05	674,59	2,5318	0,051615
C ₂ H ₆	cCH	107,27	0,0615	0,009934	-95,39	-0,3512	-0,00512
CH ₂	ACH	64,45	0,3745	-	-6,73	-0,5662	-
CH ₂	ACCH	-93,37	-1,103	-	252,5	2,65	-
ACH	ACCH	-155,4	-1,489	-	366,6	13,22	-
ACH	cCH	-6,73	-0,5662	-	64,45	0,3745	-
ACCH	cCH	252,5	2,65	-	-93,37	-1,103	-

Πίνακας Β 2. Παράμετροι μεγέθους και επιφανείας UNIFAC προτεινόμενου μοντέλου UMR-NEW

	C ₂ H ₆	CH ₃	CH ₂	C _H	C	ACH	AC	ACCH ₃	ACCH ₂	ACCH	cCH ₂	cCH	cC
R_i	1,8022	0,9011	0,6744	0,4469	0,2195	0,5313	0,3652	1,2663	1,0396	0,8121	0,6744	0,4469	0,2195
Q_i	1,696	0,848	0,54	0,228	0	0,4	0,12	0,968	0,66	0,348	0,54	0,228	0

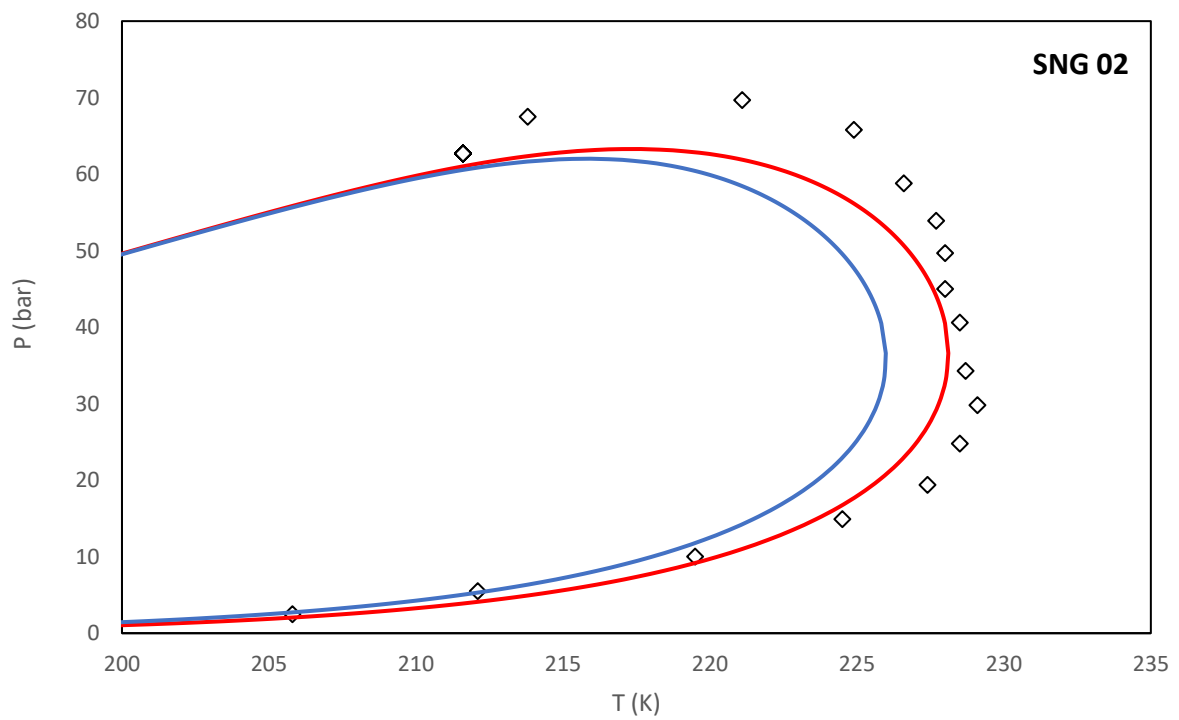
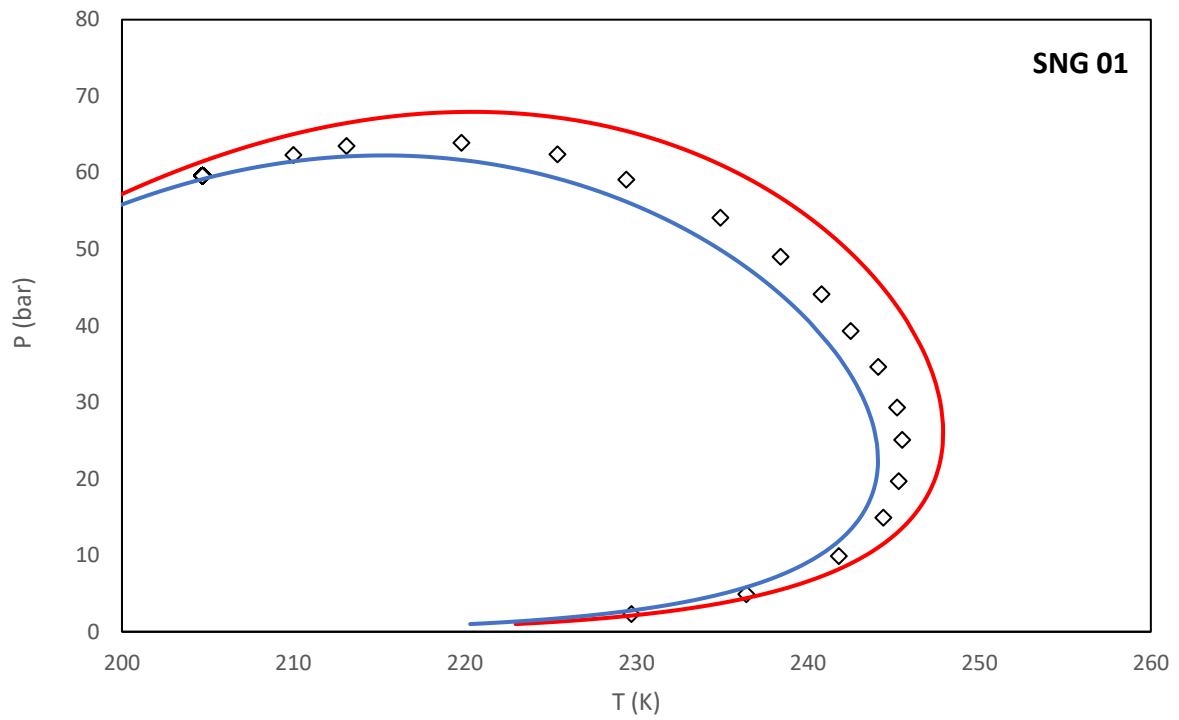
Παράρτημα Β

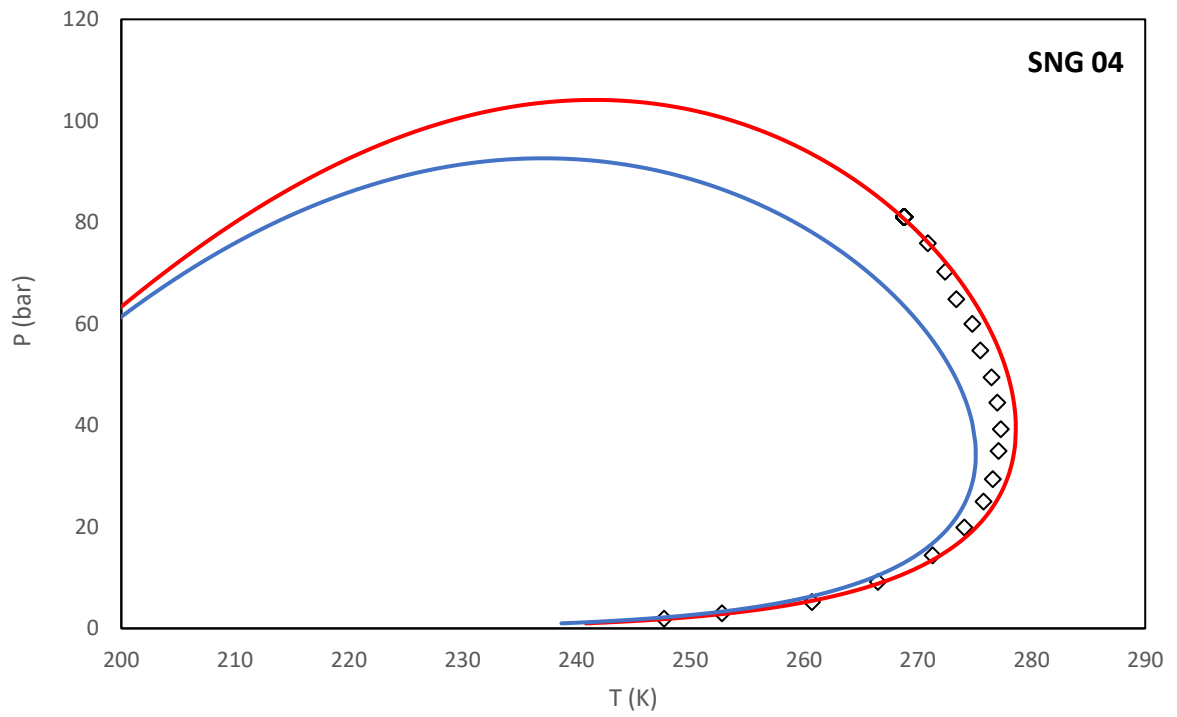
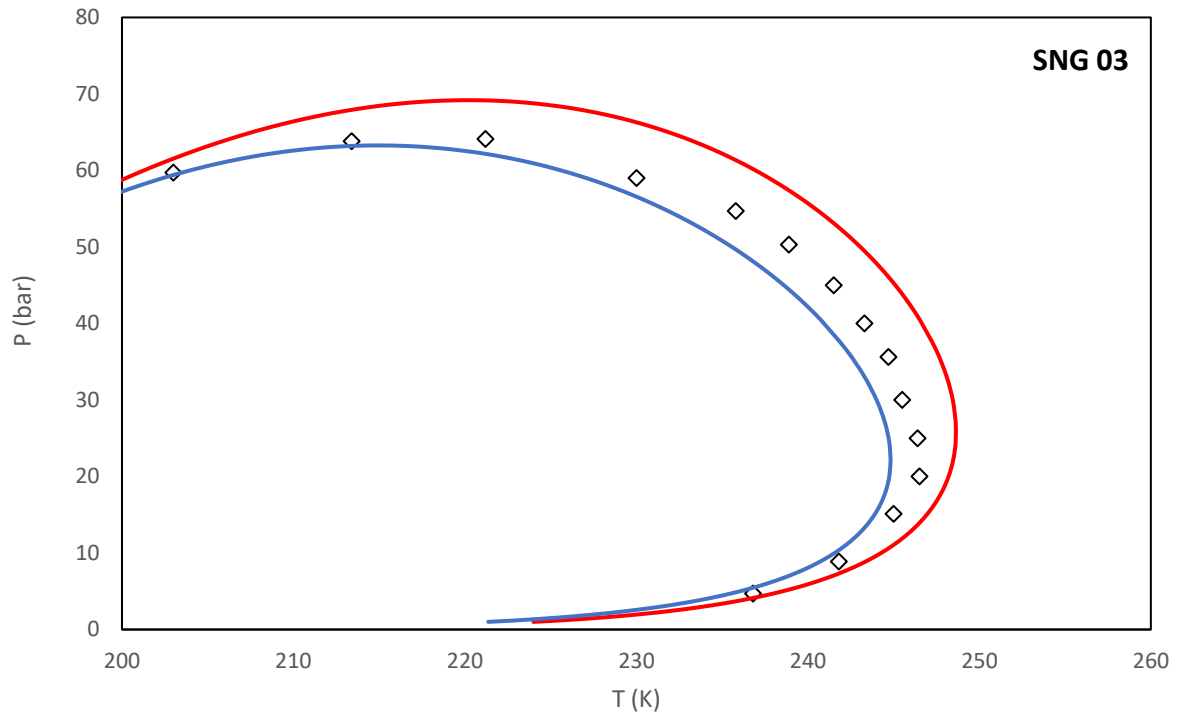
Πίνακας Β 3. Διαδικές Παράμετροι Αλληλεπίδρασης μοντέλου PPR78

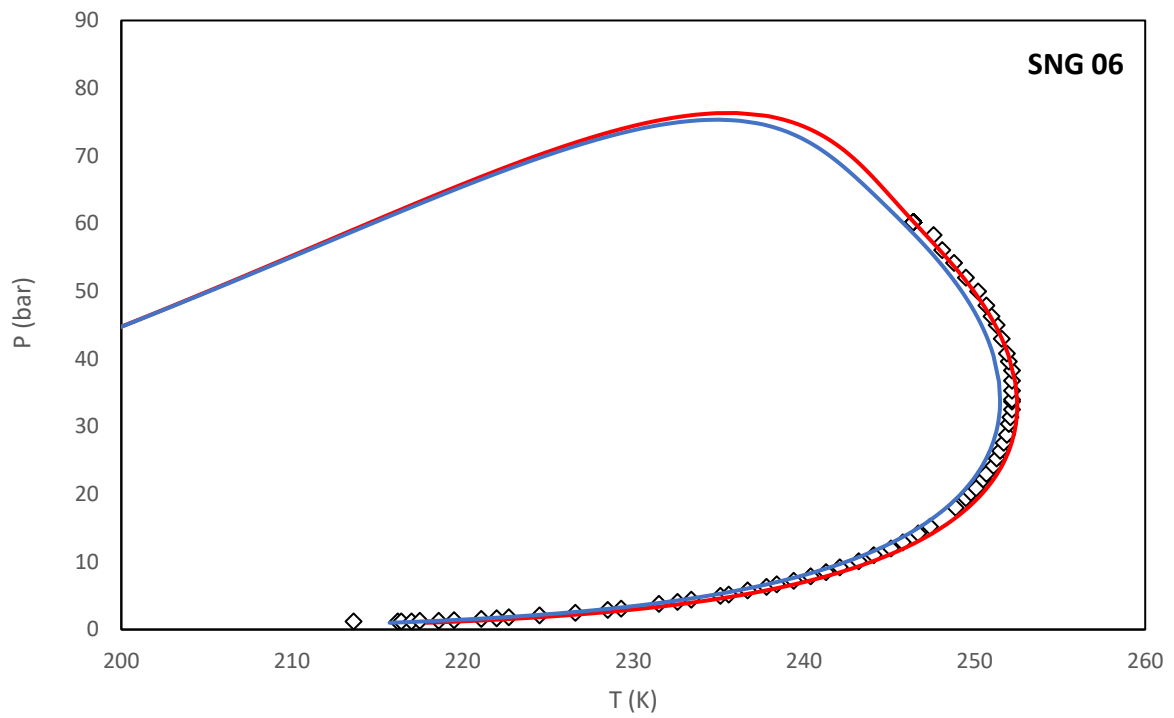
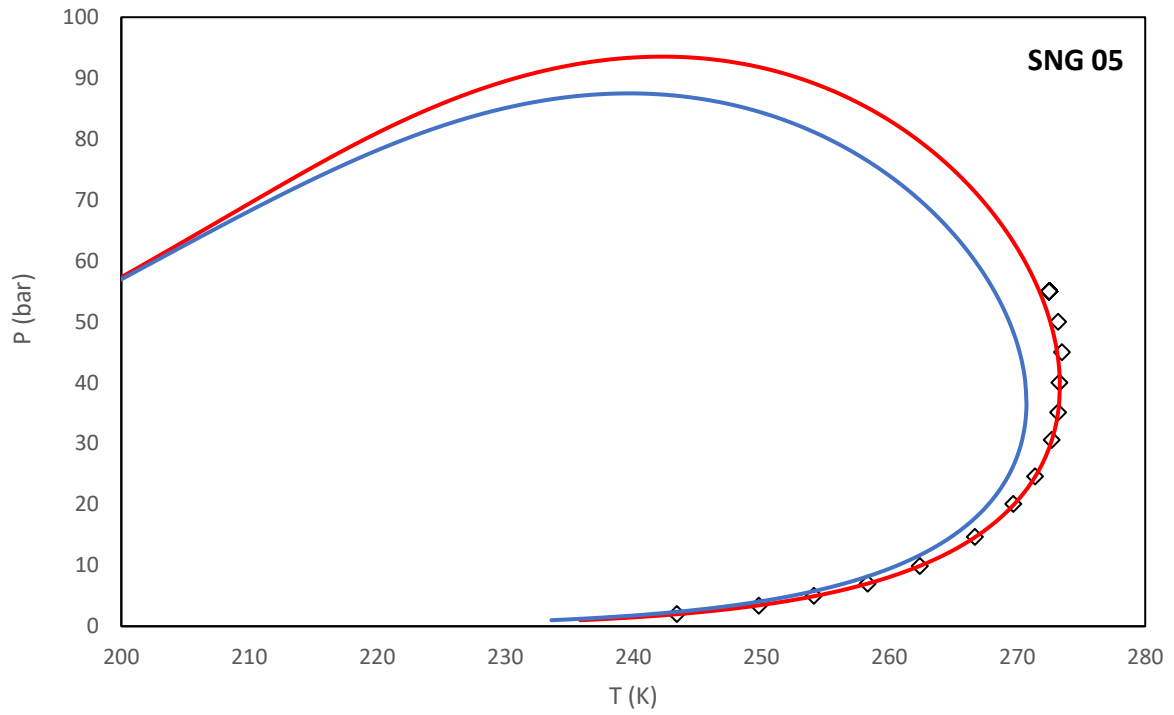
A _{ij}	CH ₃	CH ₂	CH	C	CH ₄	C ₂ H ₆	ACH	AC	ACf	cCH ₂	cCH	CO ₂	N ₂	H ₂ S	H ₂	H ₂ O
CH ₃	0	748,1	2615	3967	329,4	85,79	902,5	628	628	403,8	984,8	1640	527,4	1584	2028	35570
CH ₂	748,1	0	514,7	885,3	367,2	312,3	297,8	37,8	37,8	127,8	-549	1369	822,8	1346	1325	43240
CH	2615	514,7	0	-3057	1452	1743	1033	61,8	61,8	1019	-2265	1843	3654	1939	4152	9714
C	3967	885,3	-3057	0	2639	3332	1589	796,1	796,1	1771	178,4	2879	2639	3051	2265	0
CH ₄	329,4	367,2	1452	2639	0	130,4	672,6	1393	1393	363,7	401,5	1373	379	1812	1561	22650
C ₂ H ₆	85,79	312,3	1743	3332	130,4	0	411,8	-30,9	-30,9	85,8	102,9	1355	615,9	1572	1376	23330
ACH	902,5	297,8	1033	1589	672,6	411,8	0	-133,8	-133,8	291,7	-264,2	1026	1852	219,6	2848	22680
AC	628	37,8	61,8	796,1	1393	-30,9	-133,8	0	0	343,1	-1057	1101	2840	10,29	3775	5435
ACf	628	37,8	61,8	796,1	1393	-30,9	-133,8	0	0	343,1	-1057	2673	7181	10,29	5490	13400
cCH ₂	403,8	127,8	1019	1771	363,7	85,8	291,7	343,1	343,1	0	-501	1301	1795	1208	2320	42110
cCH	984,8	-549	-2265	178,4	401,5	102,9	-264,2	-1057	-1057	-501	0	912,8	1009	-161,3	-3140	2440
CO ₂	1640	1369	1843	2879	1373	1355	1026	1101	2673	1301	912,8	0	984,2	1349	2659	5593
N ₂	527,4	822,8	3654	2639	379	615,9	1852	2840	7181	1795	1009	984,2	0	3195	652	25740
H ₂ S	1584	1346	1939	3051	1812	1572	219,6	10,29	10,29	1208	-161,3	1349	3195	0	1458	6039
H ₂	2028	1325	4152	2265	1561	1376	2848	3775	5490	2320	-3140	2659	652	1458	0	8308
H ₂ O	35570	43240	9714	0	22650	23330	22680	5435	13400	42110	2440	5593	25740	6039	8308	0
B _{ij}	CH ₃	CH ₂	CH	C	CH ₄	C ₂ H ₆	ACH	AC	ACf	cCH ₂	cCH	CO ₂	N ₂	H ₂ S	H ₂	H ₂ O
CH ₃	0	1657	3888	8043	-350	-295	1461	418,6	418,6	959	2316	2690	871,9	2412	3174	111950
CH ₂	1657	0	796,1	3150	1084	847,6	581,7	1448	1448	283,7	-3195	2546	2028	1383	1472	121260
CH	3888	796,1	0	-2508	3016	3521	1918	-339,7	-339,7	-909,3	-514,7	7621	5219	3078	7264	5676
C	8043	3150	-2508	0	5315	2038	6132	-3260	-3260	6019	-1095	3462	7726	-1431	18120	0
CH ₄	-350	1084	3016	5315	0	68,6	1675	4643	4643	264,2	2553	1942	372	2889	929,9	47220
C ₂ H ₆	-295	847,6	3521	2038	68,6	0	507,9	130,4	130,4	768,6	-528,4	2395	849,2	2171	1500	51470
ACH	1461	581,7	1918	6132	1675	507,9	0	202,5	202,5	693,2	-7892	1613	4906	1750	1750	62180
AC	418,6	1448	-339,7	-3260	4643	130,4	202,5	0	0	953,9	-2865	6376	18920	12010	12010	4118
ACf	418,6	1448	-339,7	-3260	4643	130,4	202,5	0	0	953,9	-2865	4444	18920	14760	14760	-658,8
cCH ₂	959	283,7	-909,3	6019	264,2	768,6	693,2	953,9	953,9	0	-8911	2258	5466	1675	1675	130310
cCH	2316	-3195	-514,7	-1095	2553	-528,4	-7892	-2865	-2865	-8911	0	820,1	2498	-2258	-2258	-603,9
CO ₂	2690	2546	7621	3462	1942	2395	1613	6376	4444	2258	820,1	0	2214	2014	2683	2779
N ₂	871,9	2028	5219	7726	372	849,2	4906	18920	18920	5466	2498	2214	0	701	701	54900
H ₂ S	2412	1383	3078	-1431	2889	2171	130,4	-85,79	-85,79	1630	-1476	2014	5501	0	8235	5991
H ₂	3174	1472	7264	18120	929,9	1500	1750	12010	14760	1675	-2258	2683	701	8235	0	-1379
H ₂ O	111950	121260	5676	0	47220	51470	62180	4118	-658,8	130310	-603,9	2779	54900	5991	-1379	0

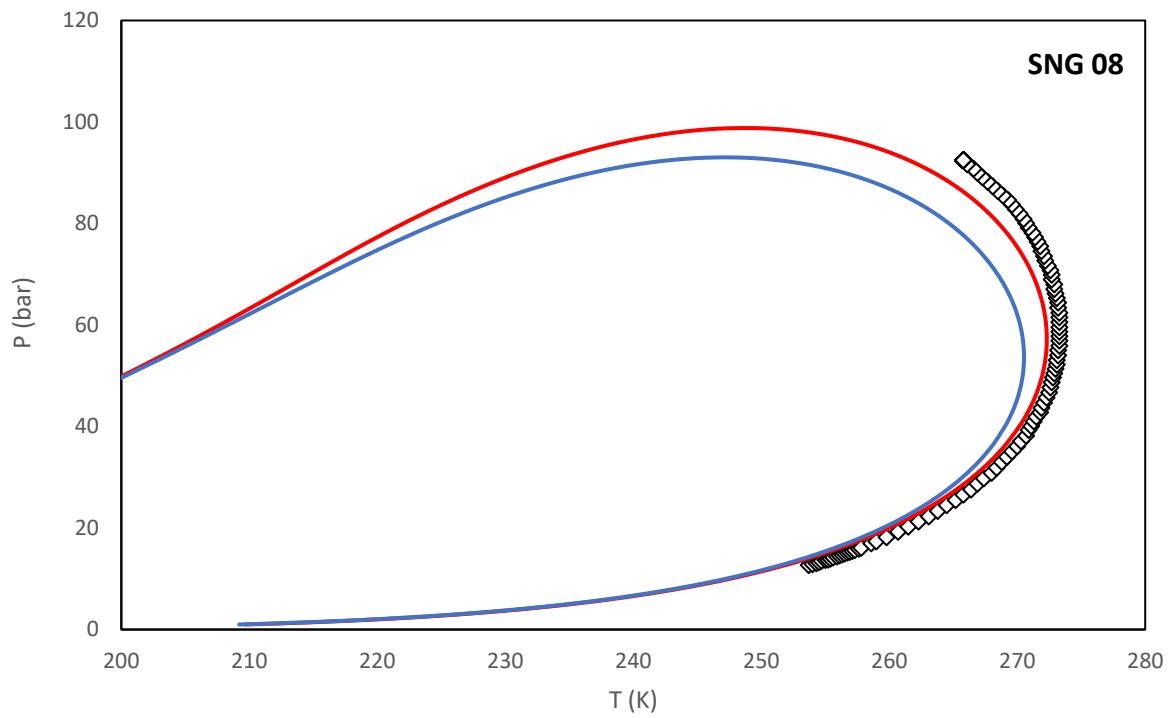
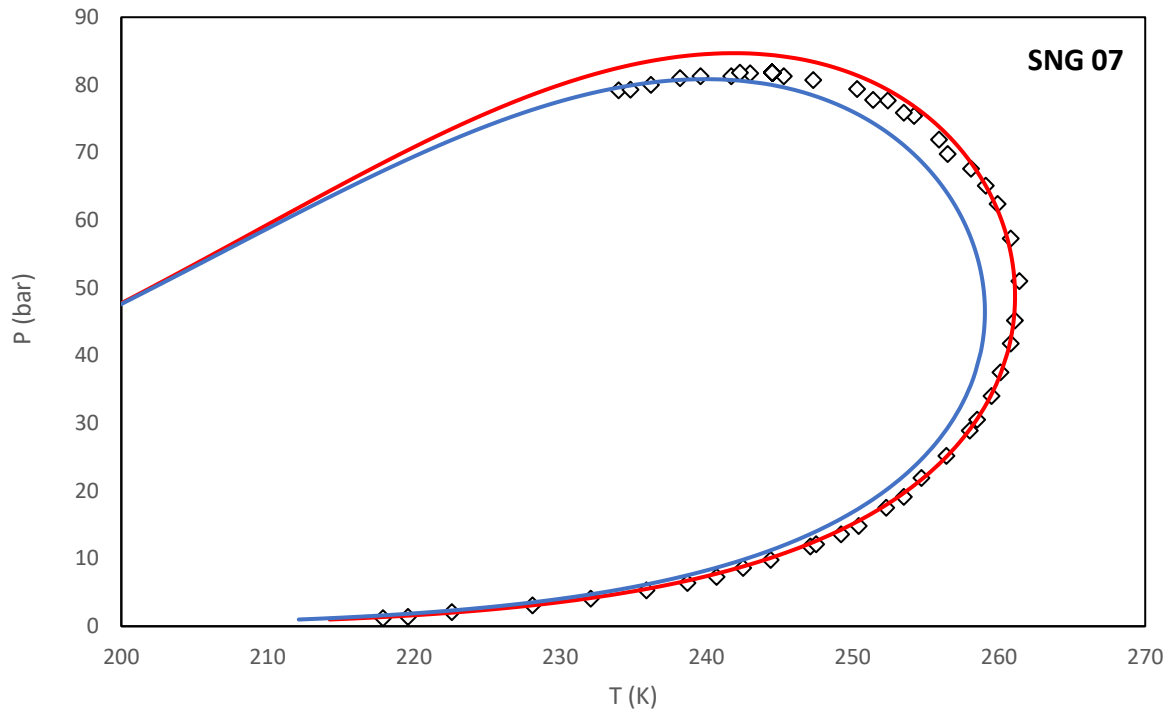
Παράρτημα Γ- Καμπύλες Κορεσμού SNG

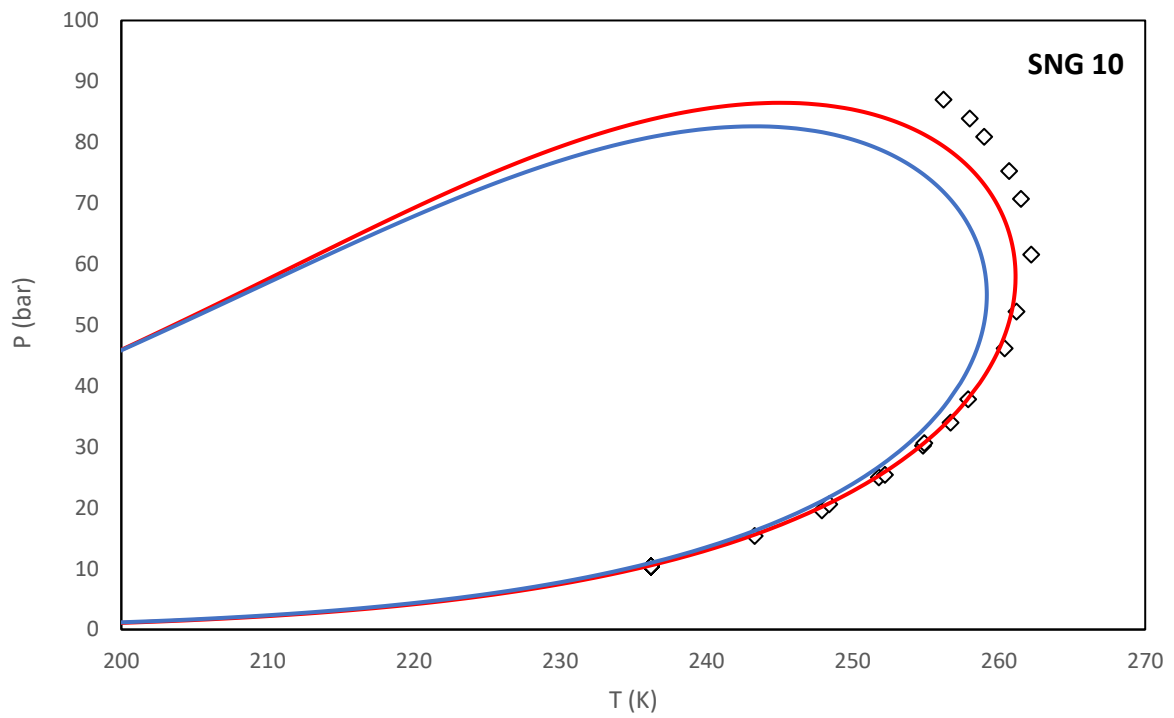
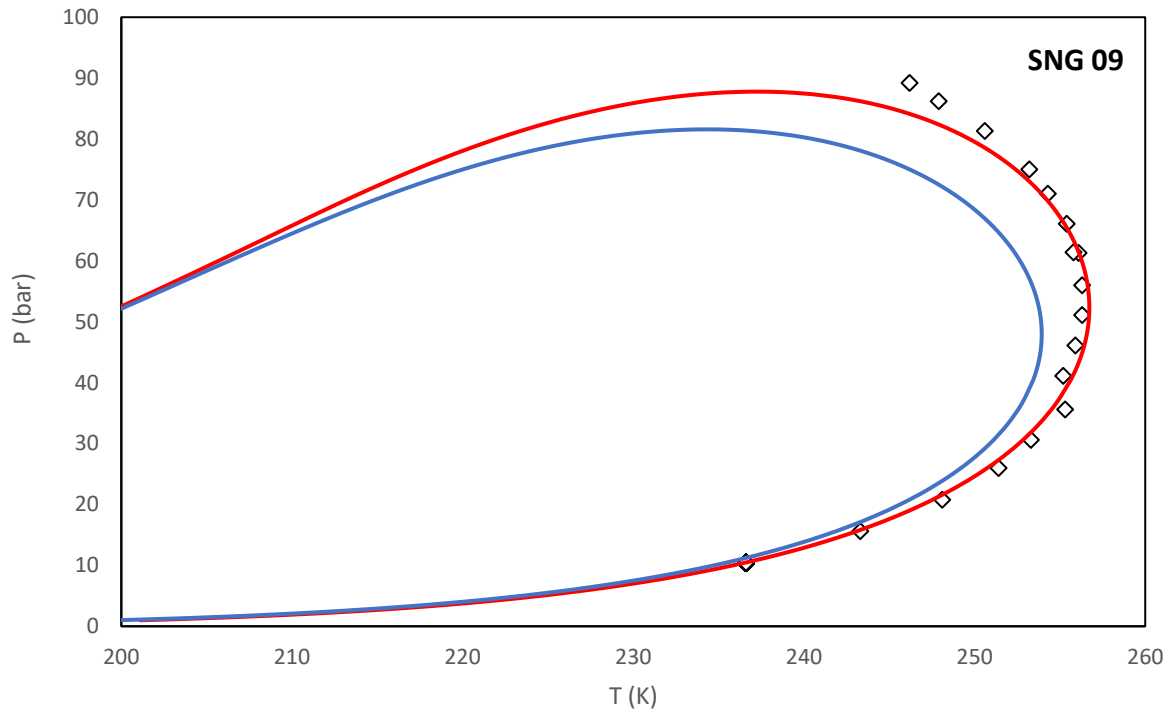
Κόκκινη γραμμή: UMR-NEW, Μπλε γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικές Μετρήσεις

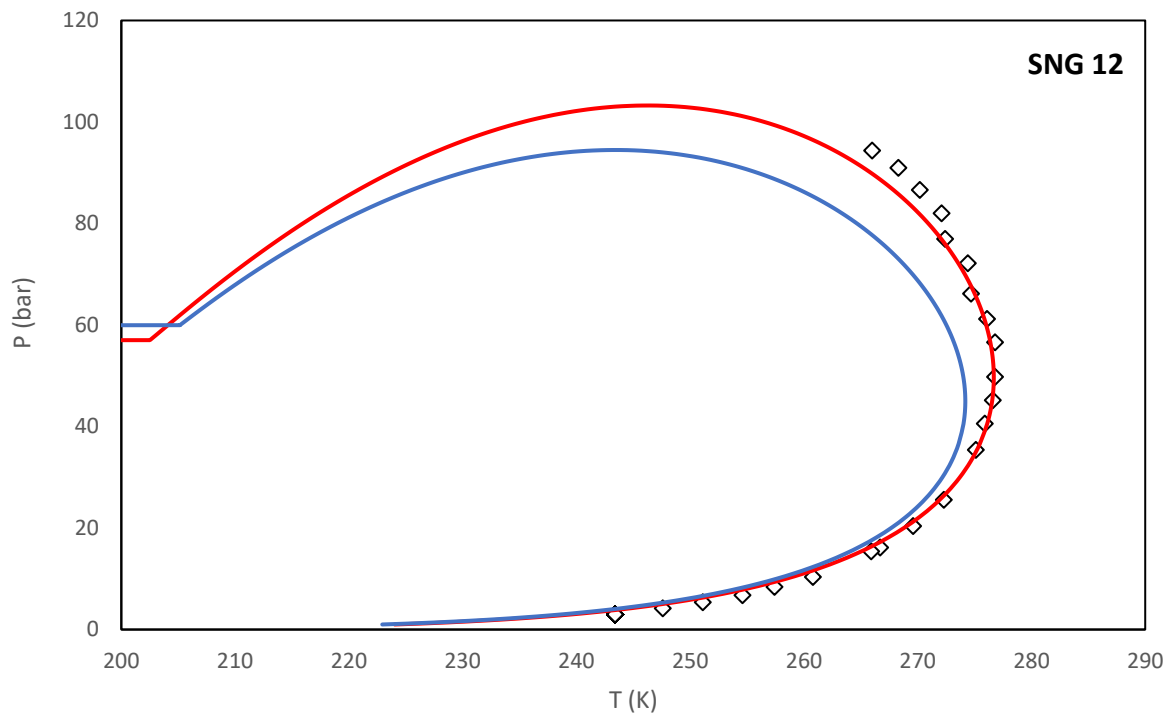
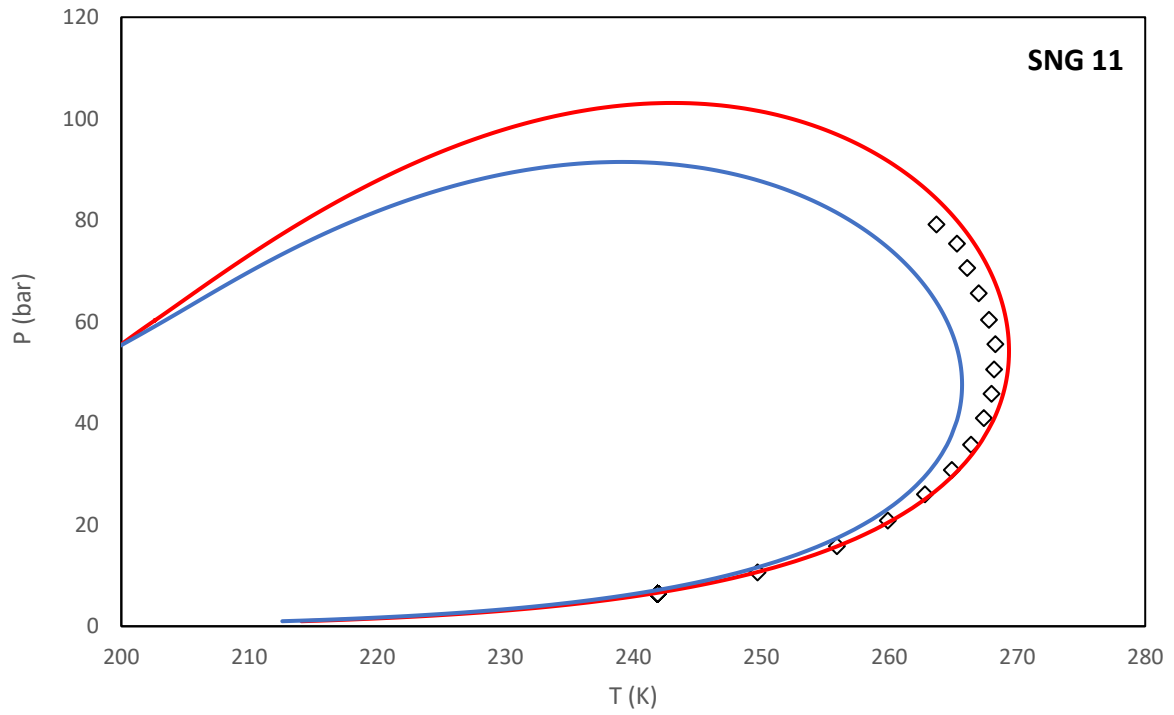


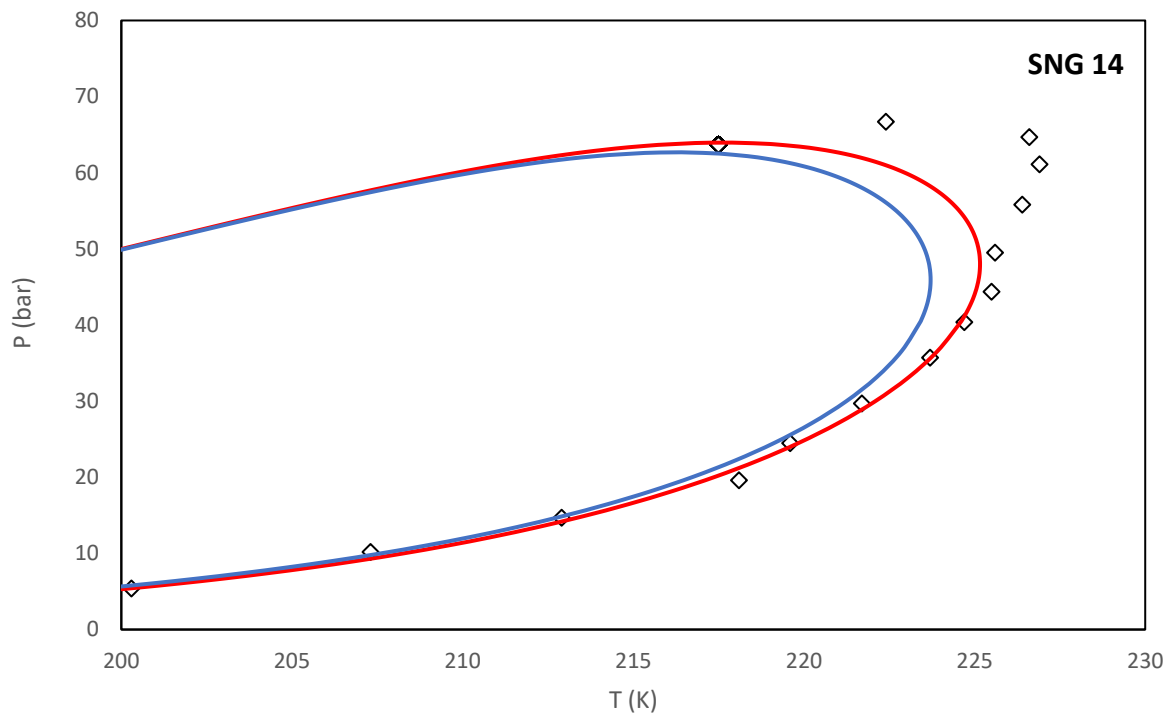
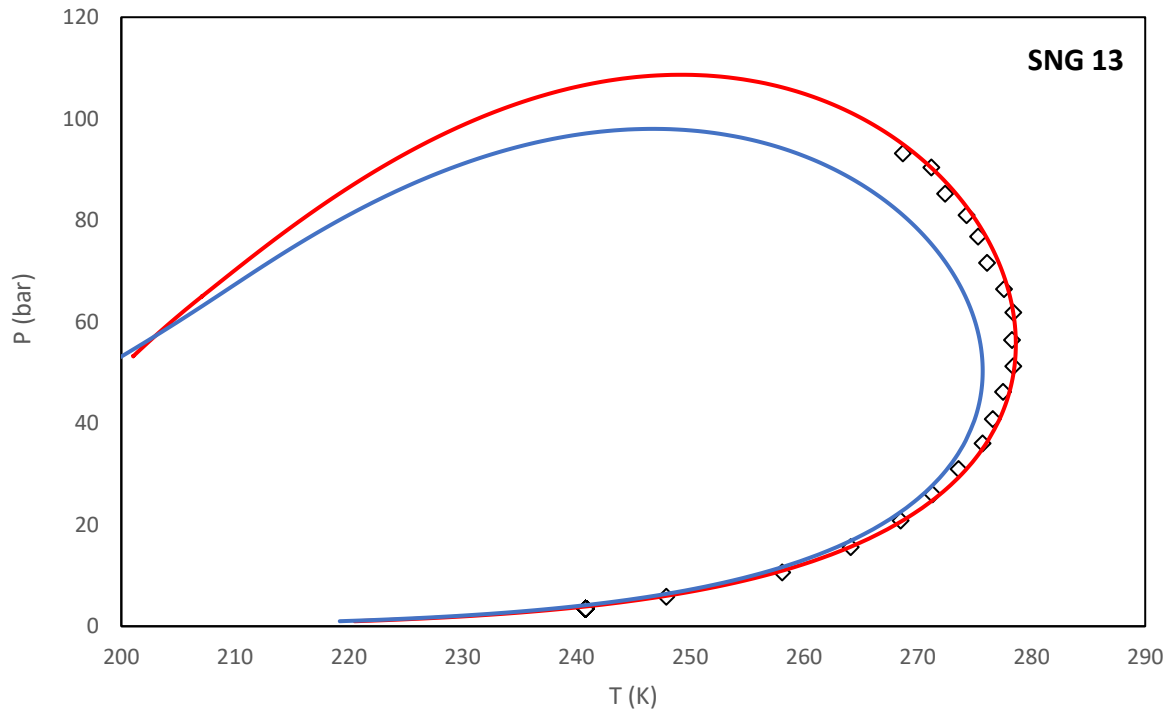


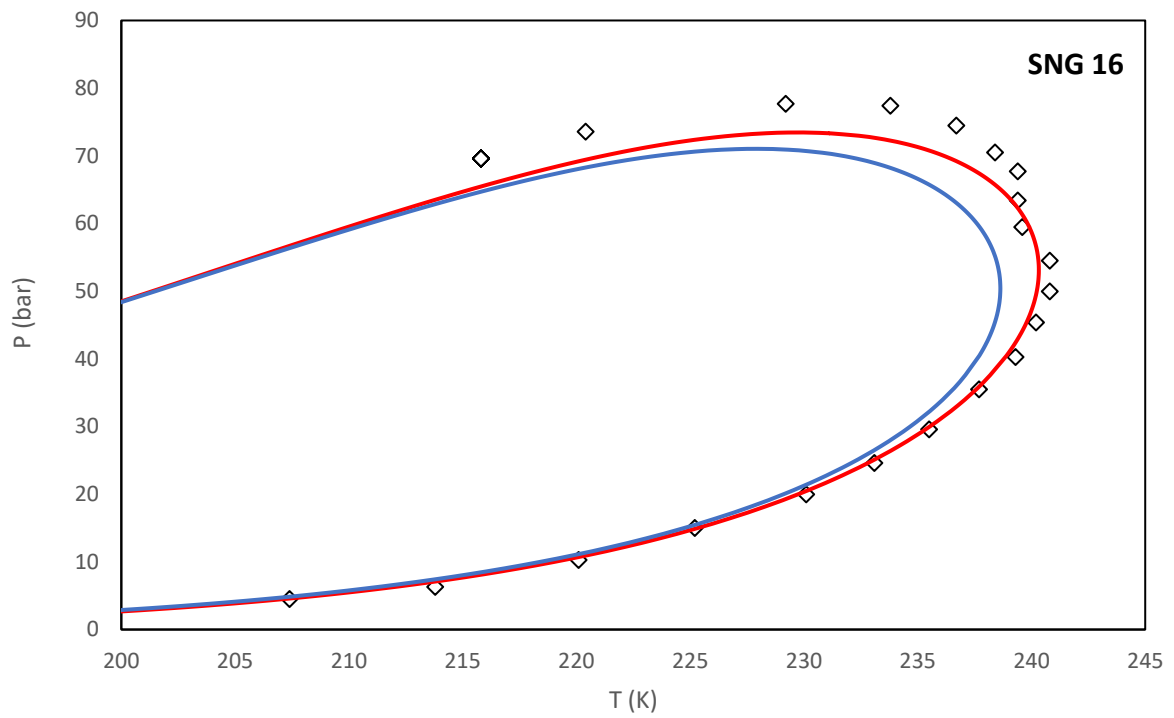
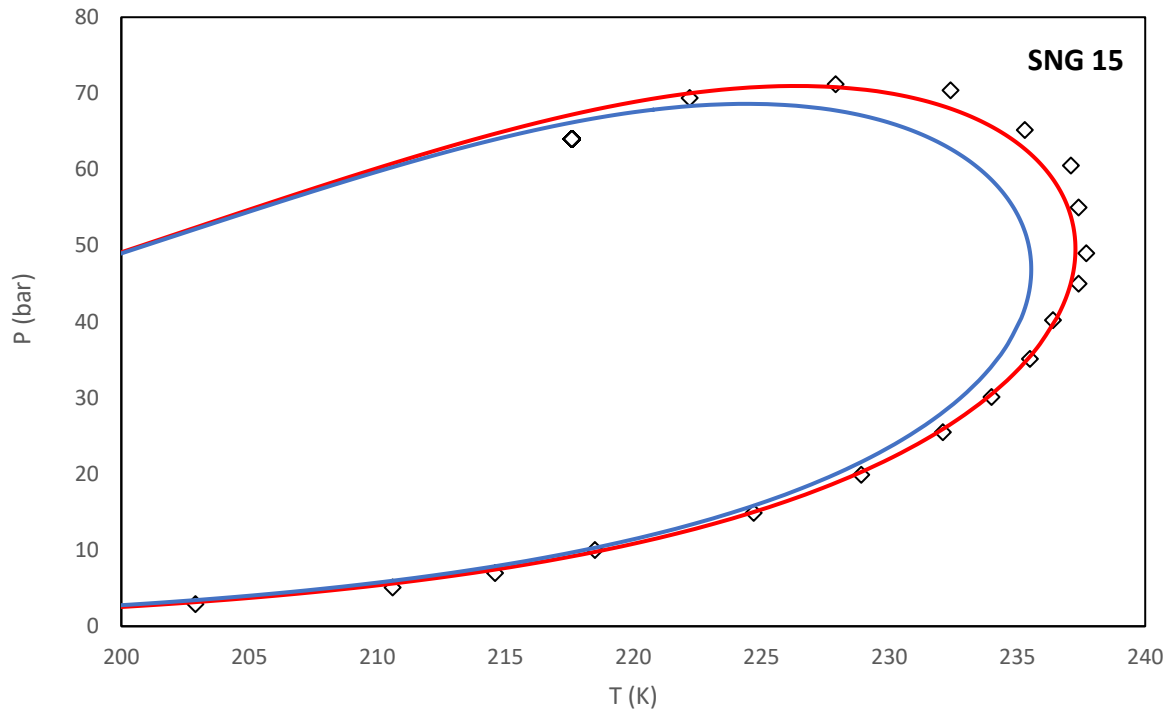


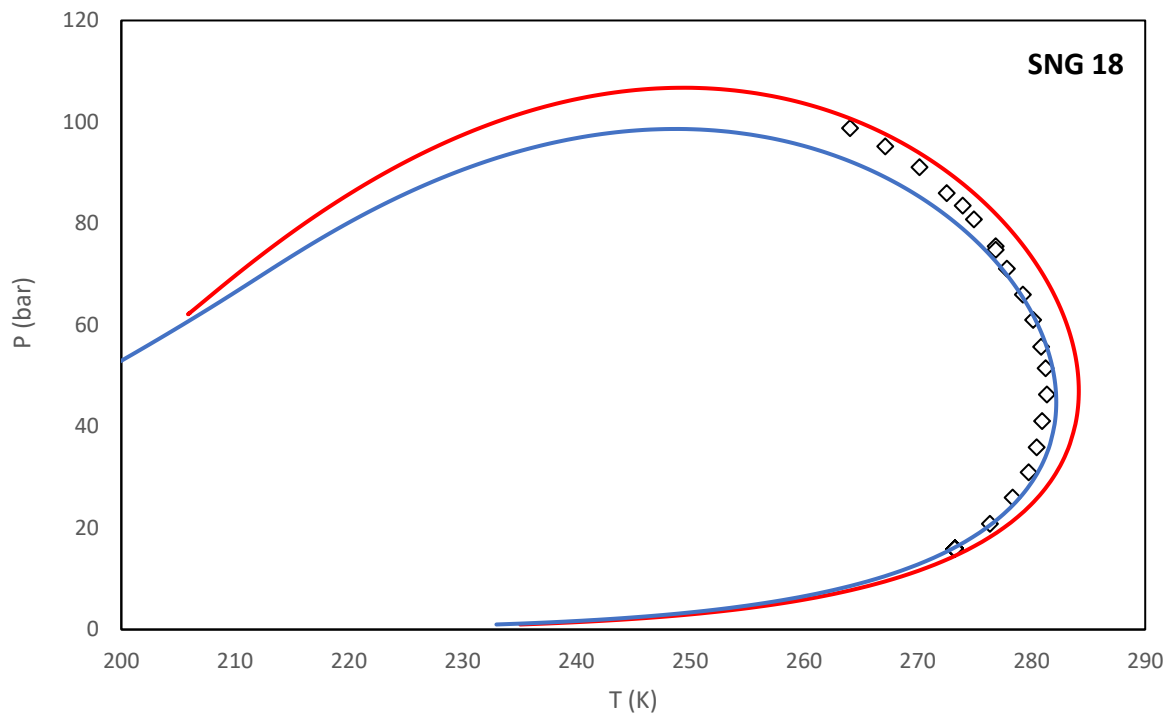
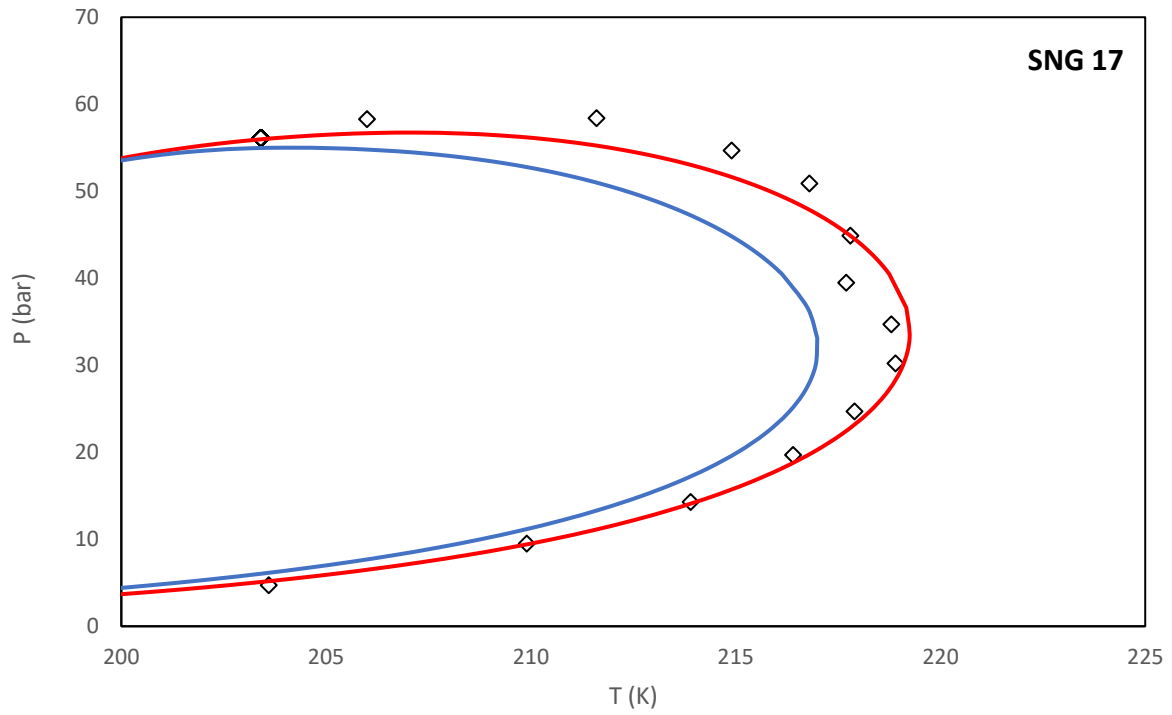


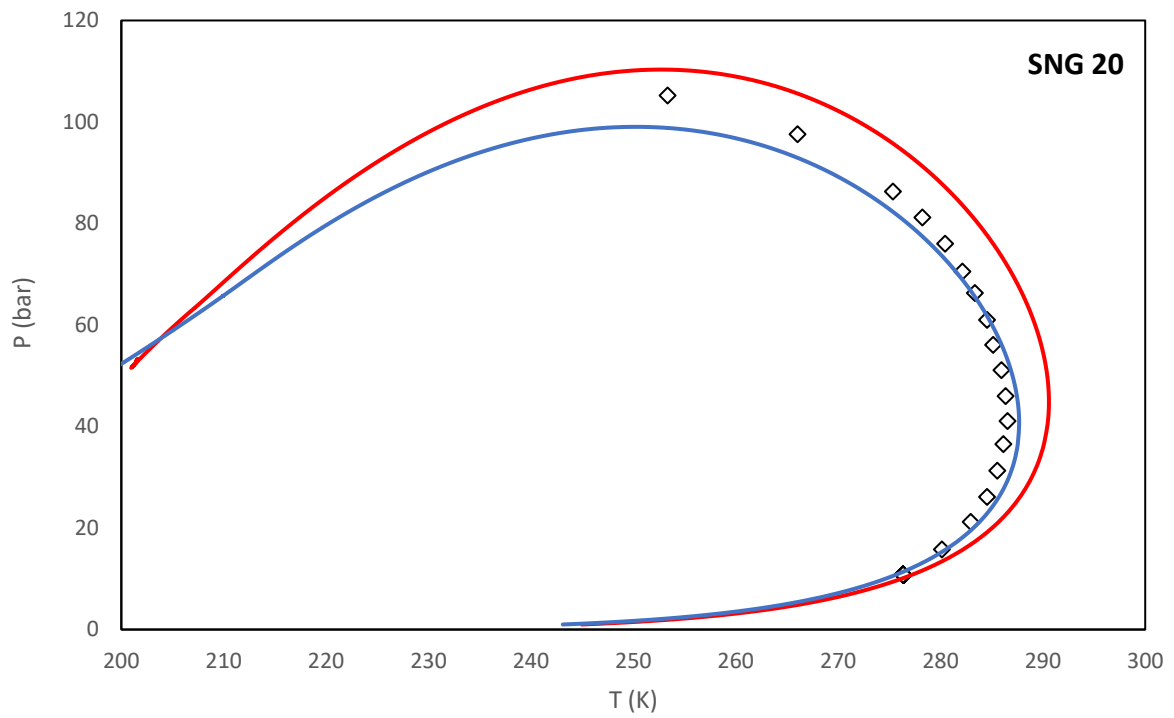
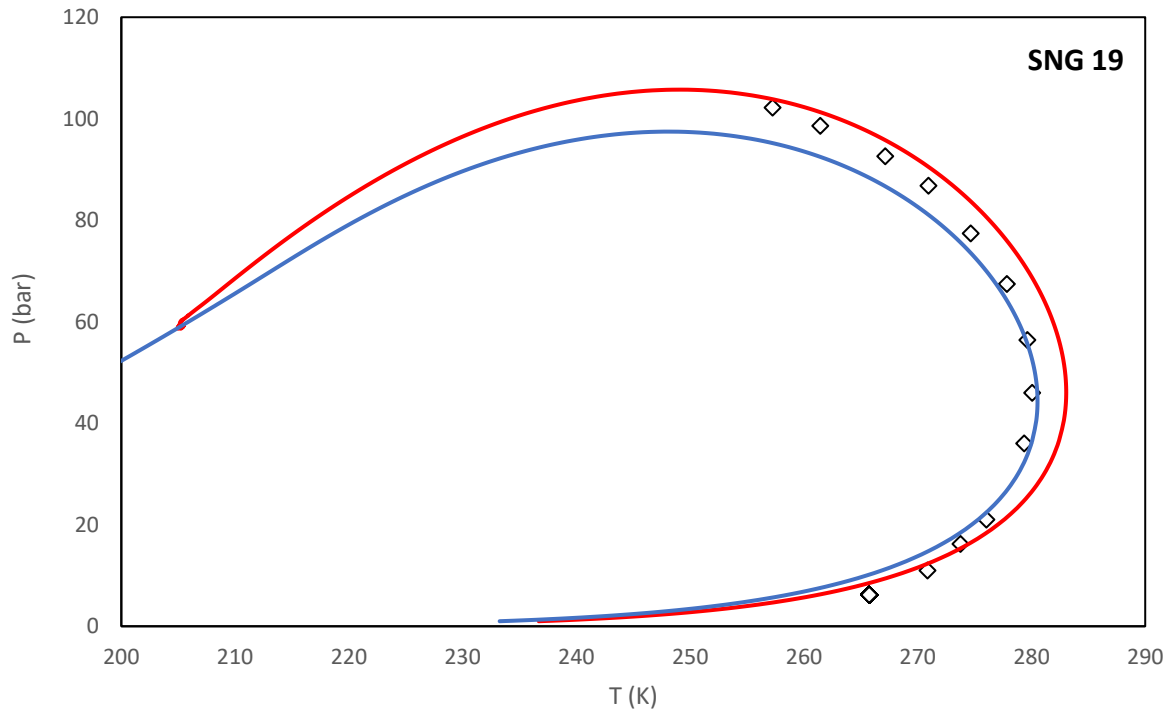


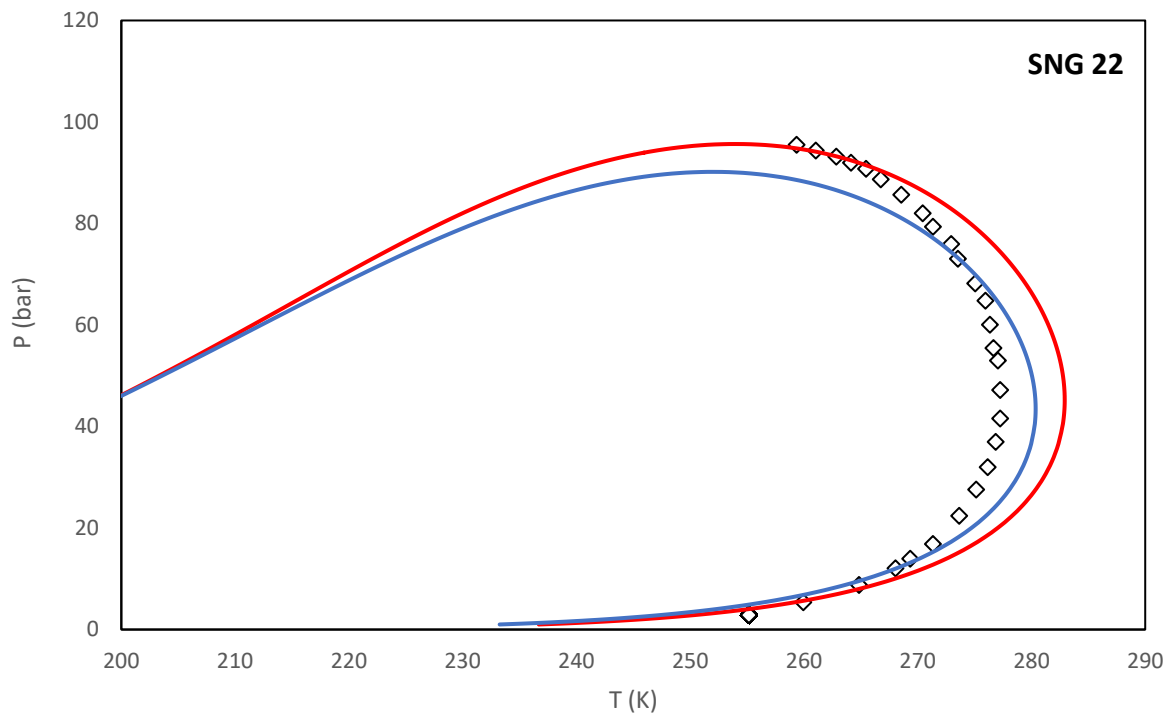
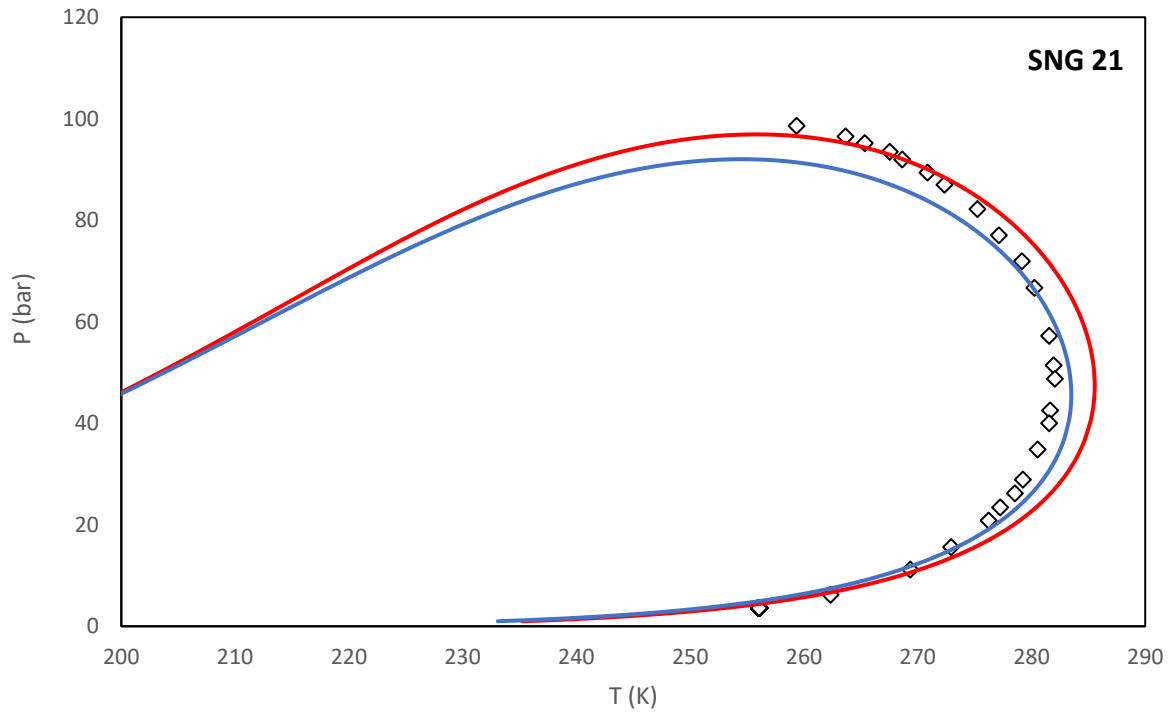


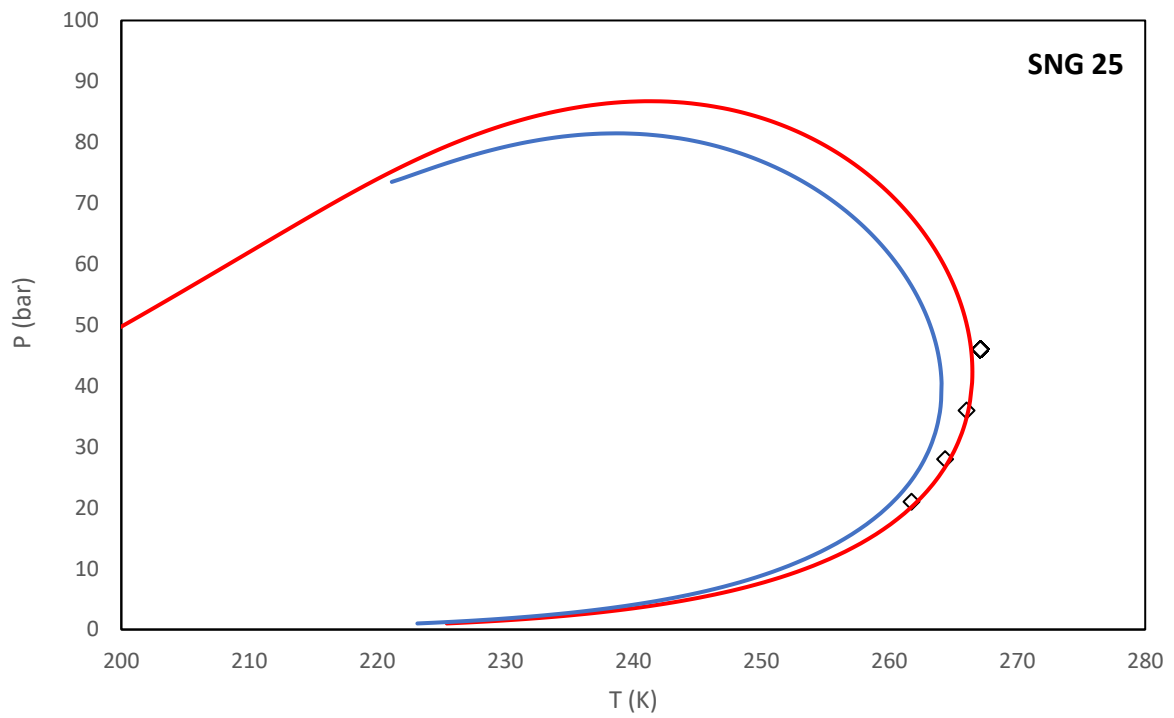
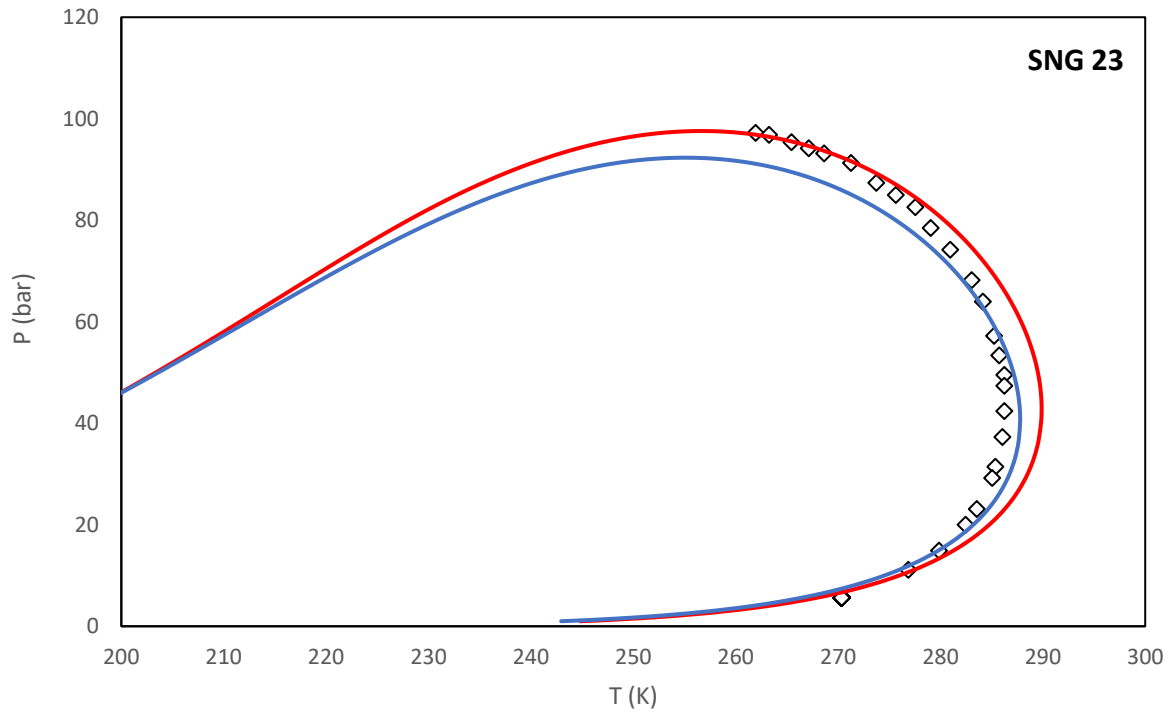


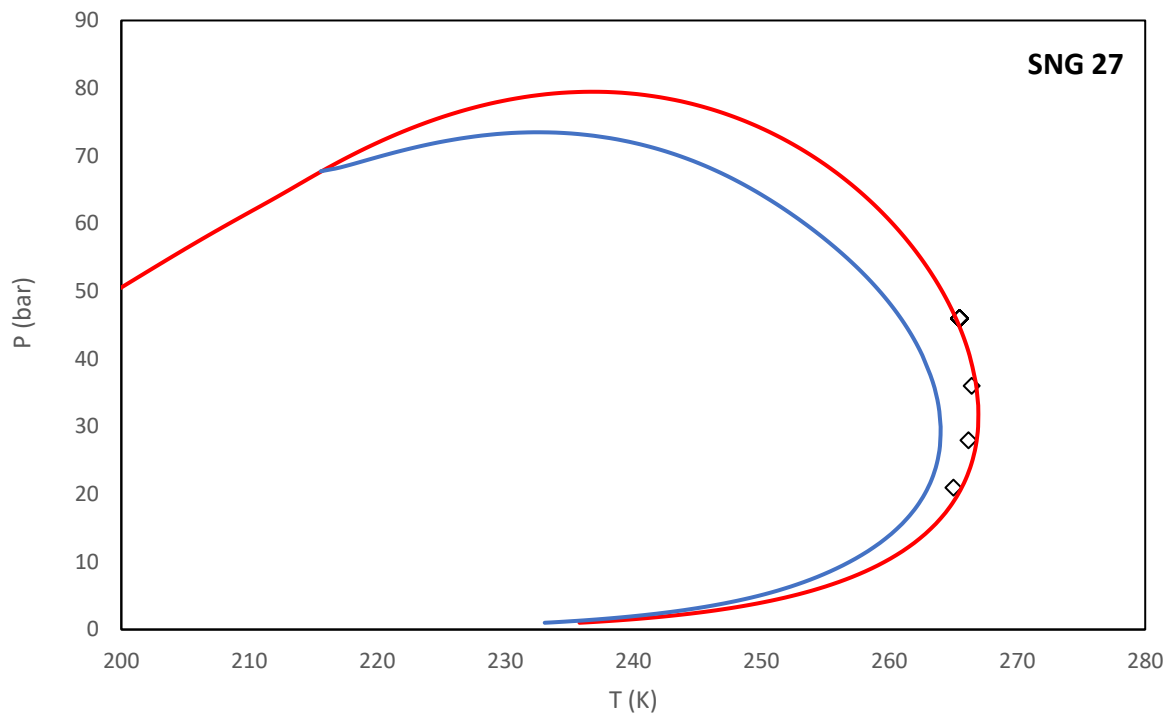
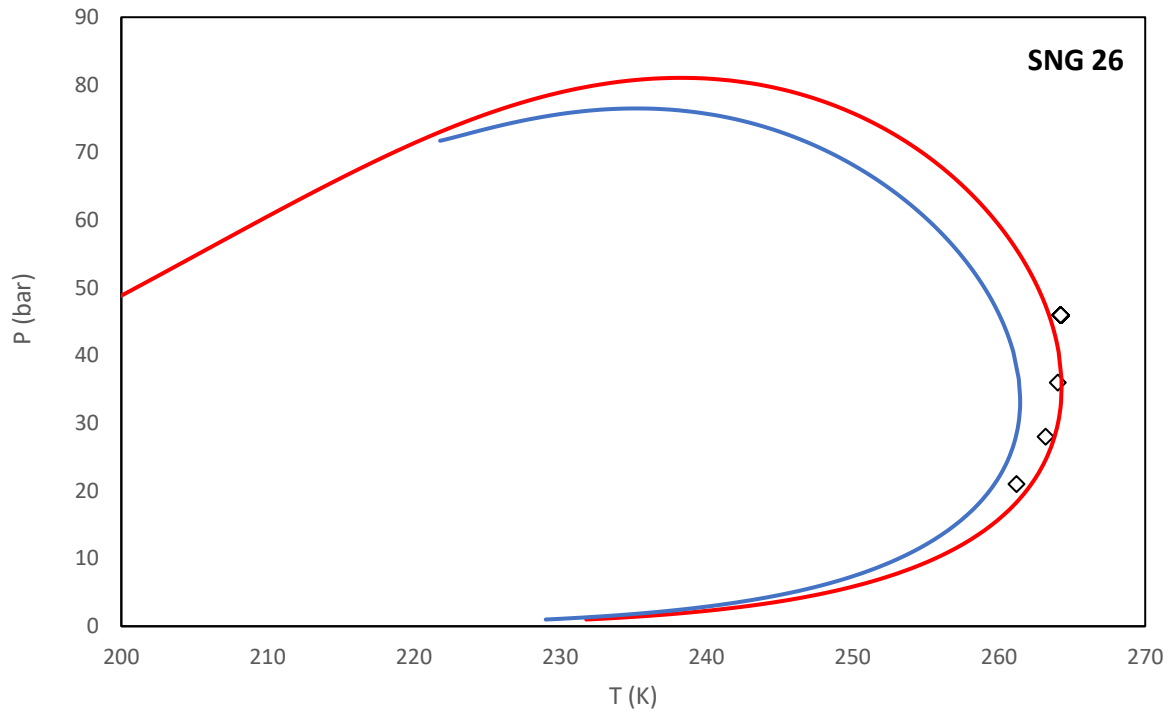


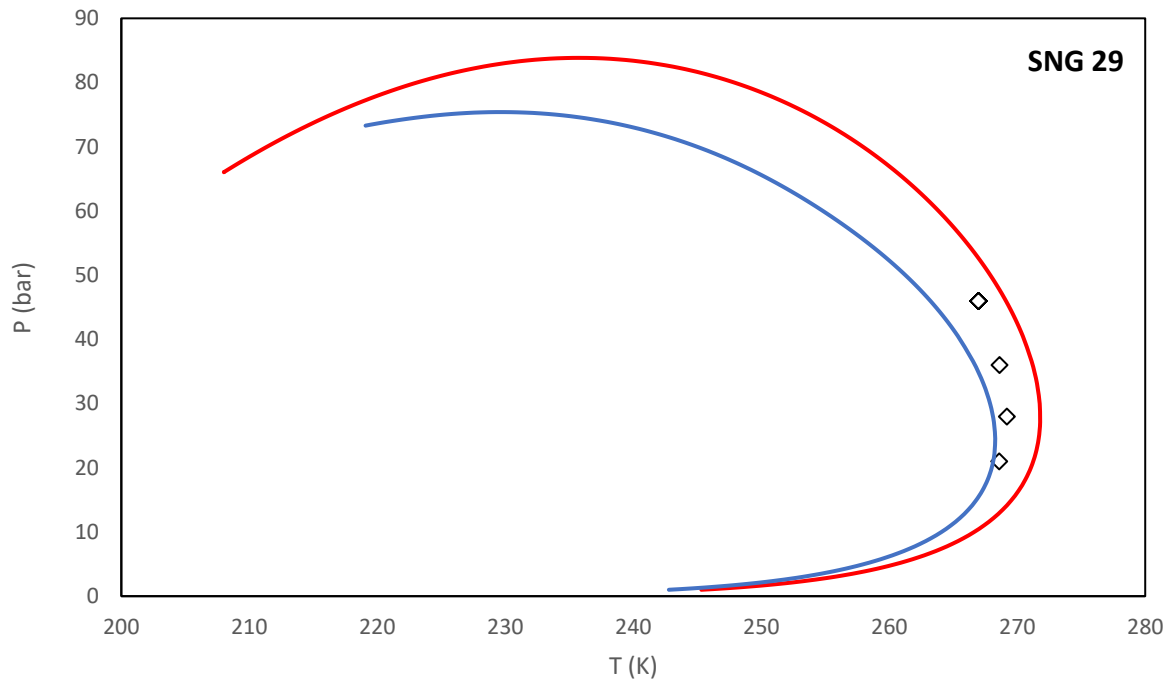
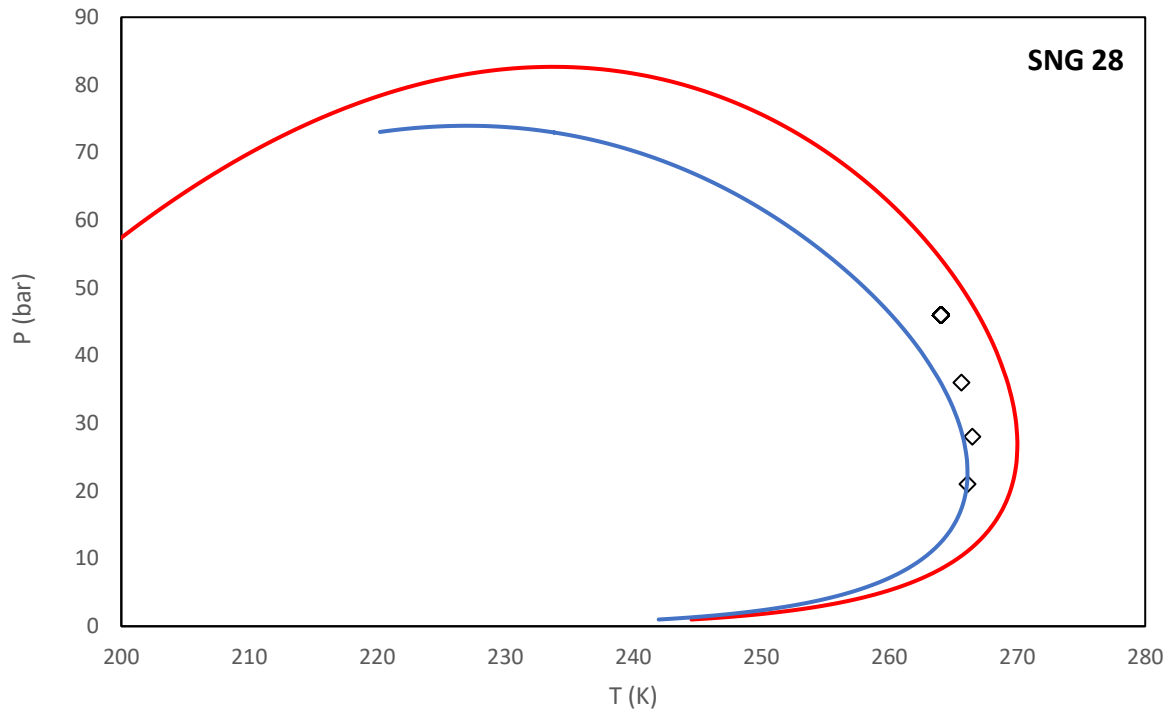








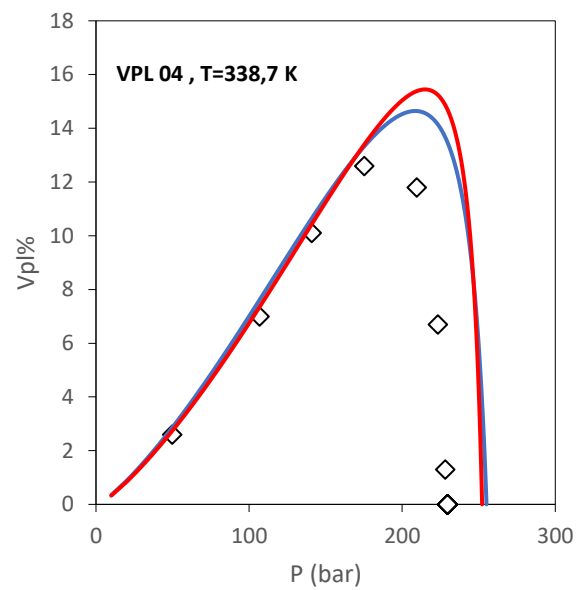
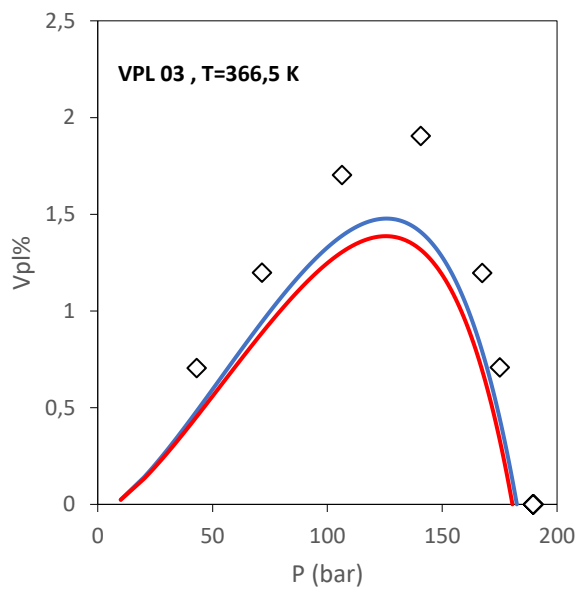
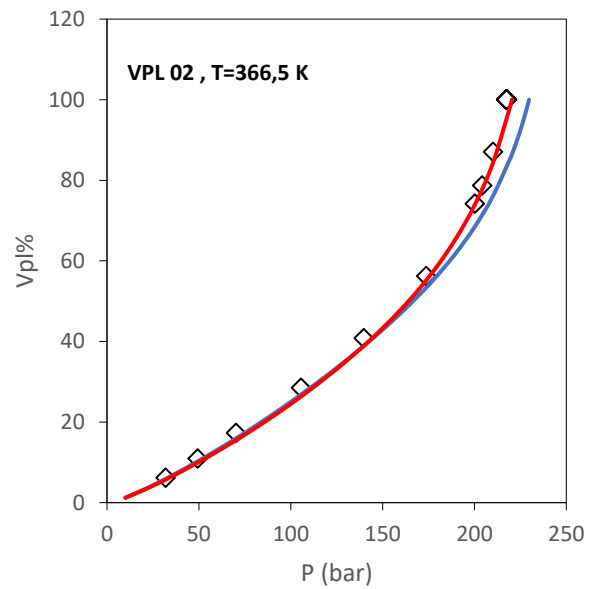
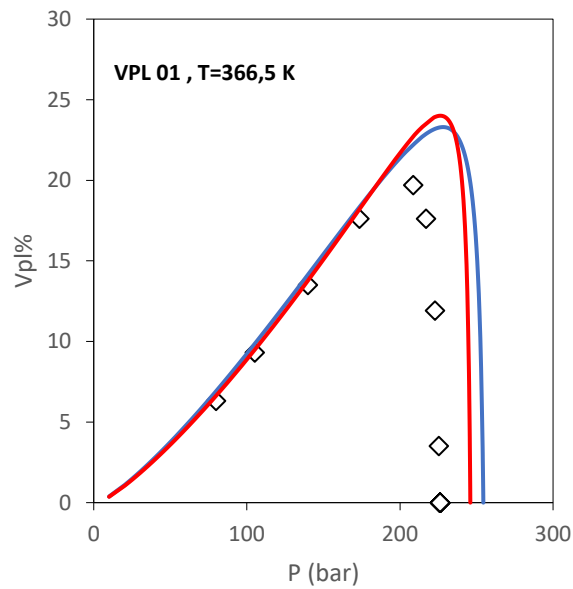


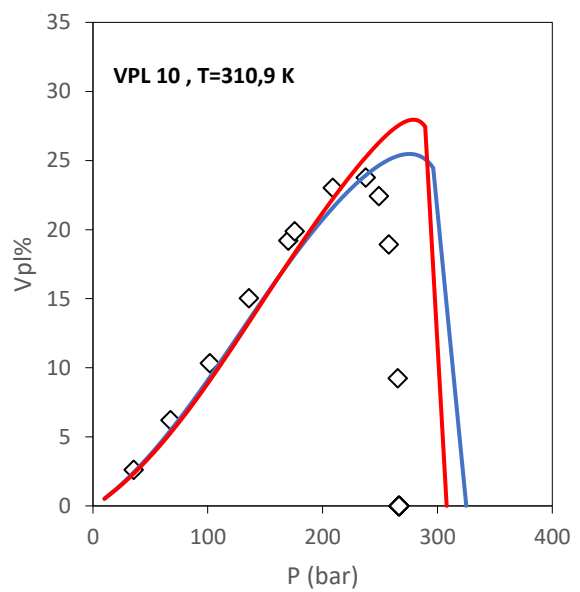
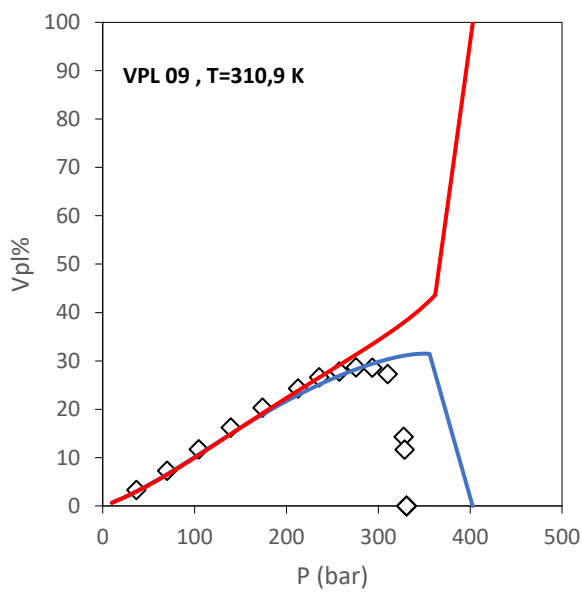
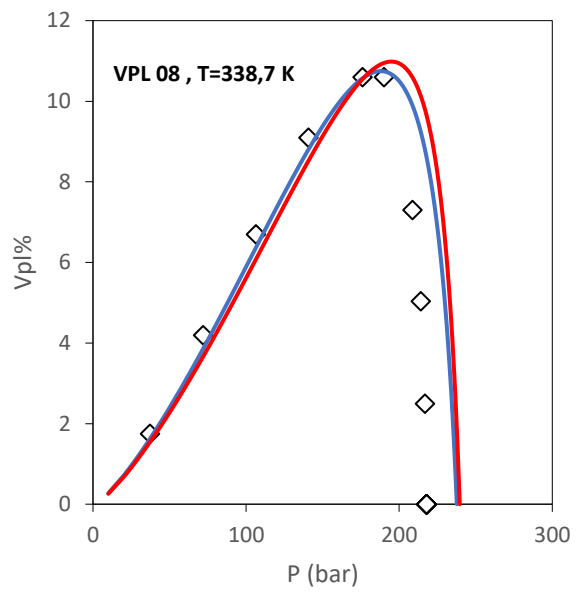
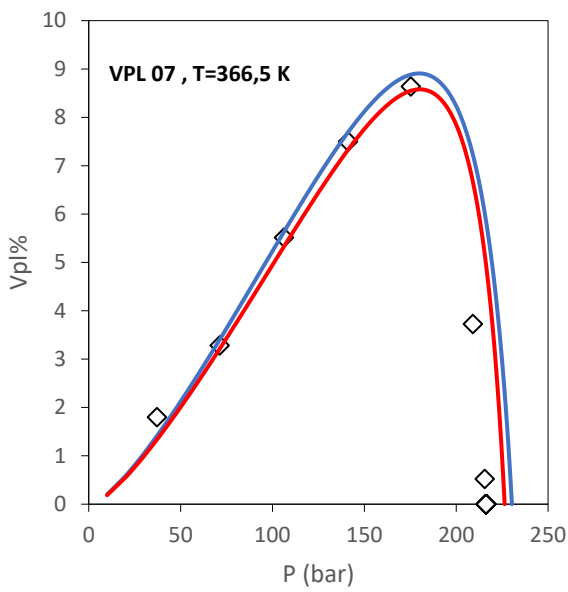
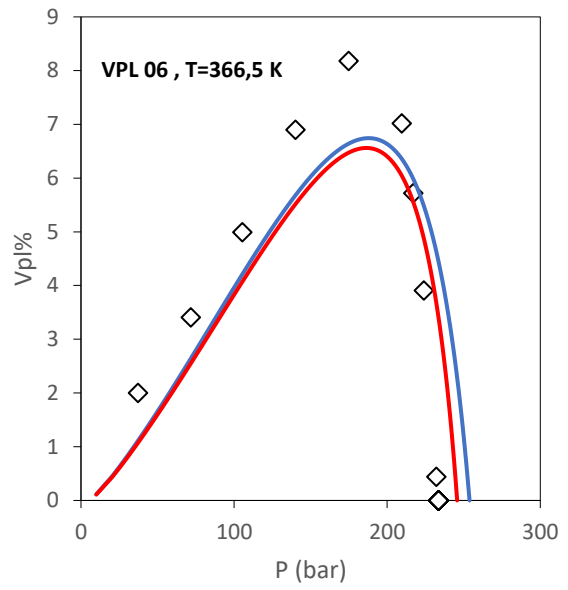
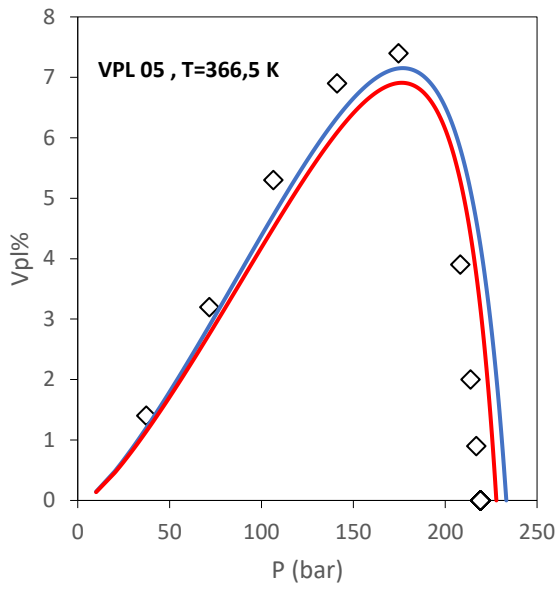


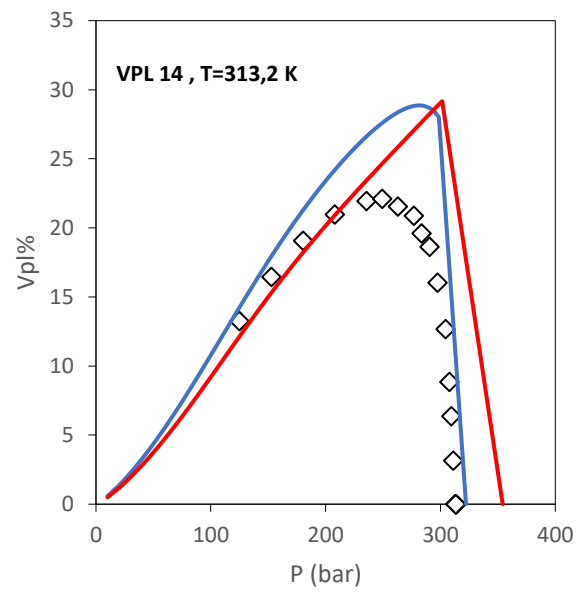
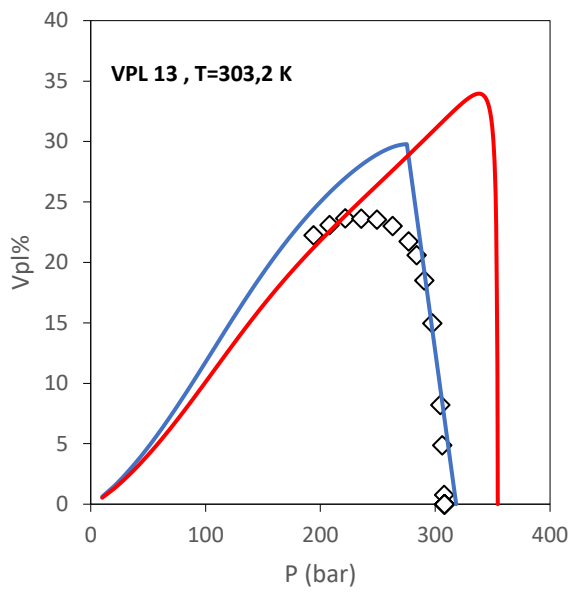
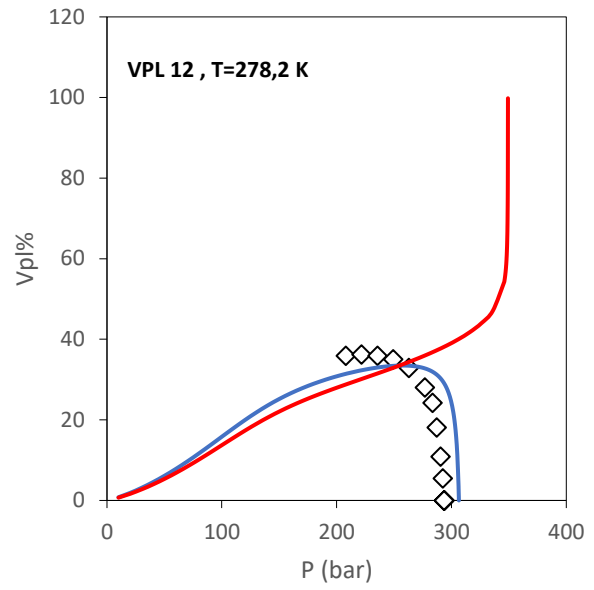
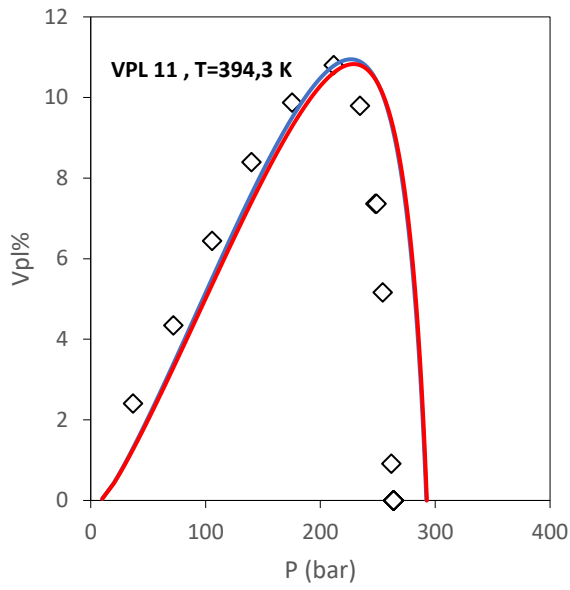
Παράρτημα Δ- Καμπύλες Liquid Dropout για SGC

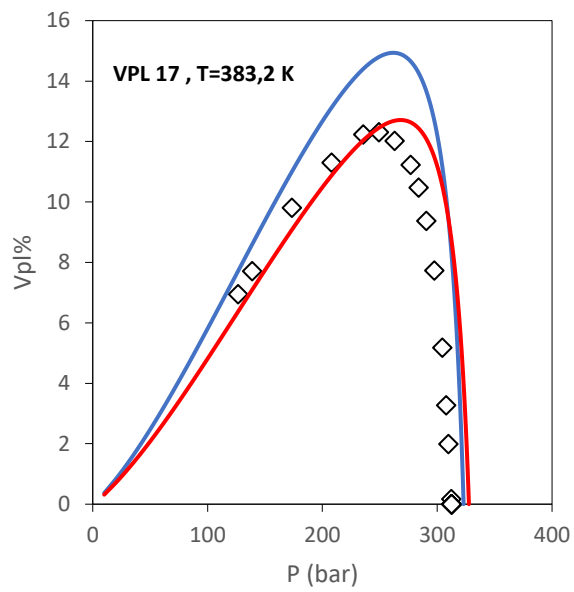
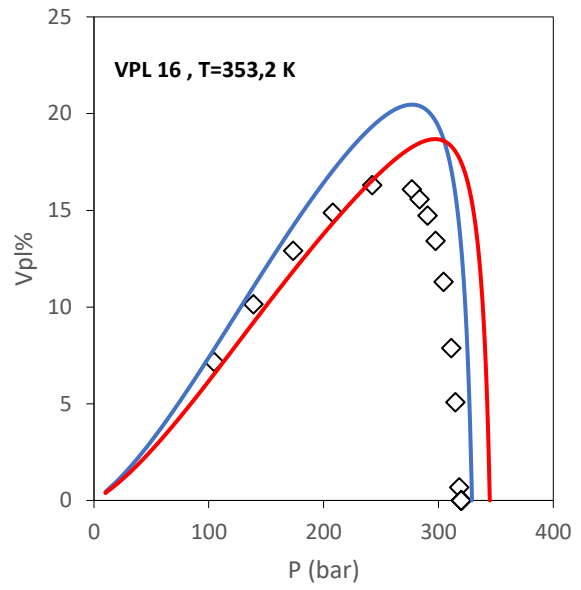
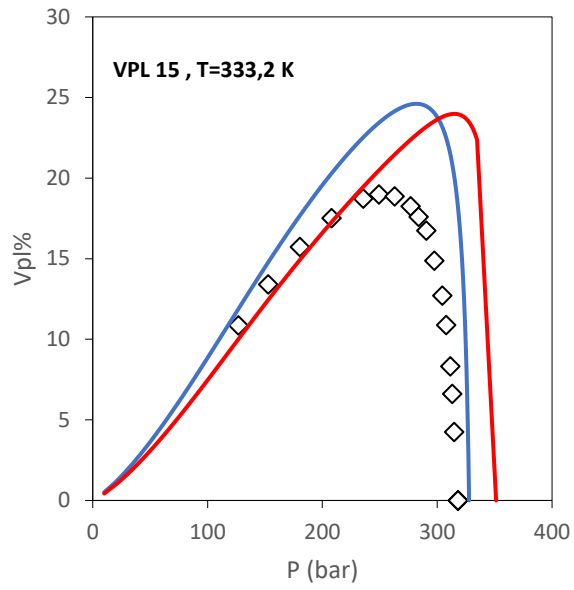
Σημειώνεται πως σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη, ο αλγόριθμος υπολογισμού της καμπύλης εμφάνισε συστηματικά προβλήματα σύγκλισης. Για τον λόγο αυτό, σε ορισμένα γραφήματα του παραρτήματος, παρουσιάζονται ορισμένες ημιτελείς καμπύλες οι οποίες συνδέονται με ευθύγραμμα τμήματα με τα προβλεπόμενα σημεία δρόσου.

Κόκκινη γραμμή: UMR-NEW, Μπλε γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικές Μετρήσεις



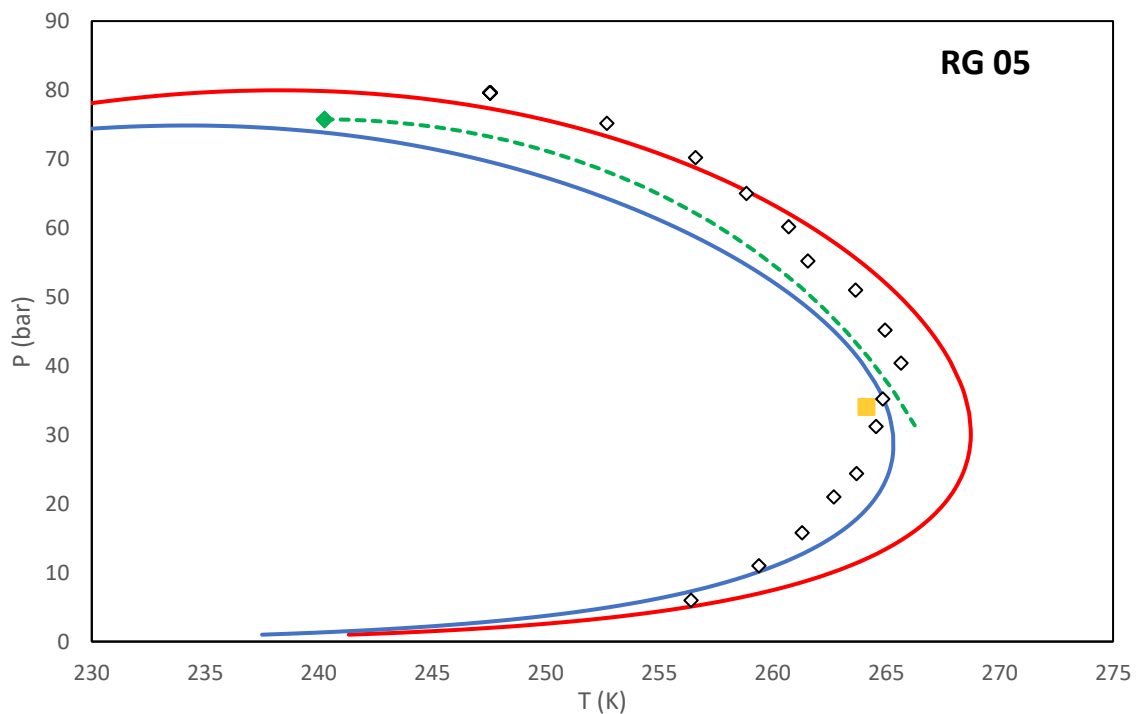
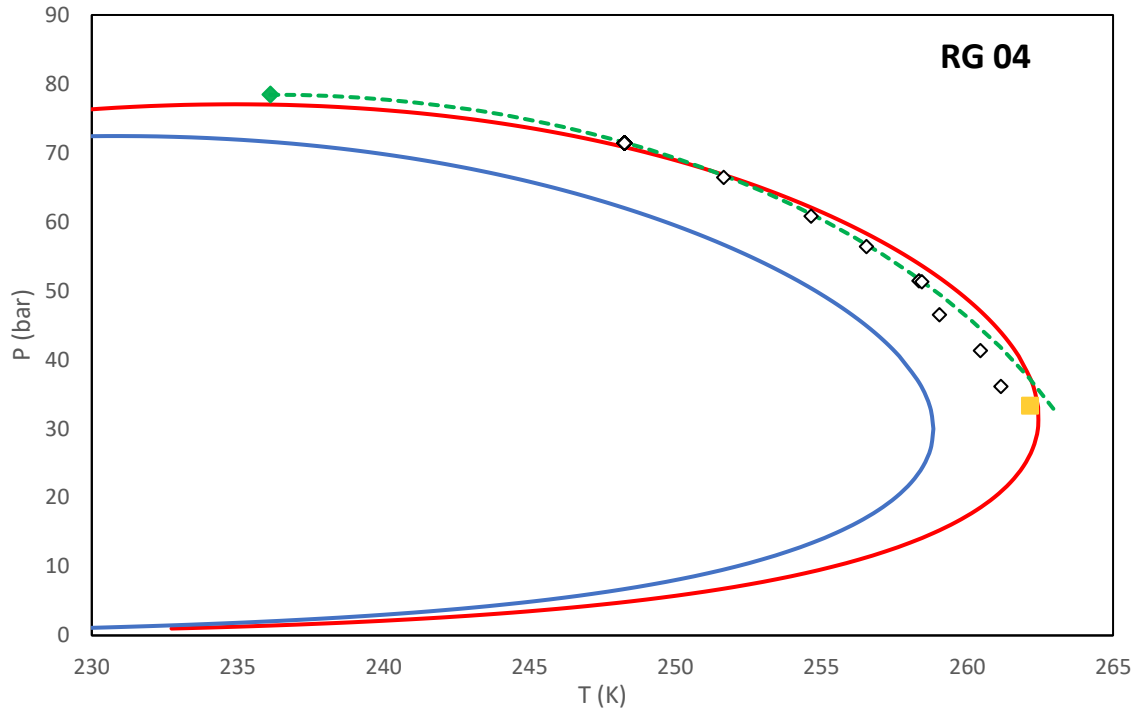


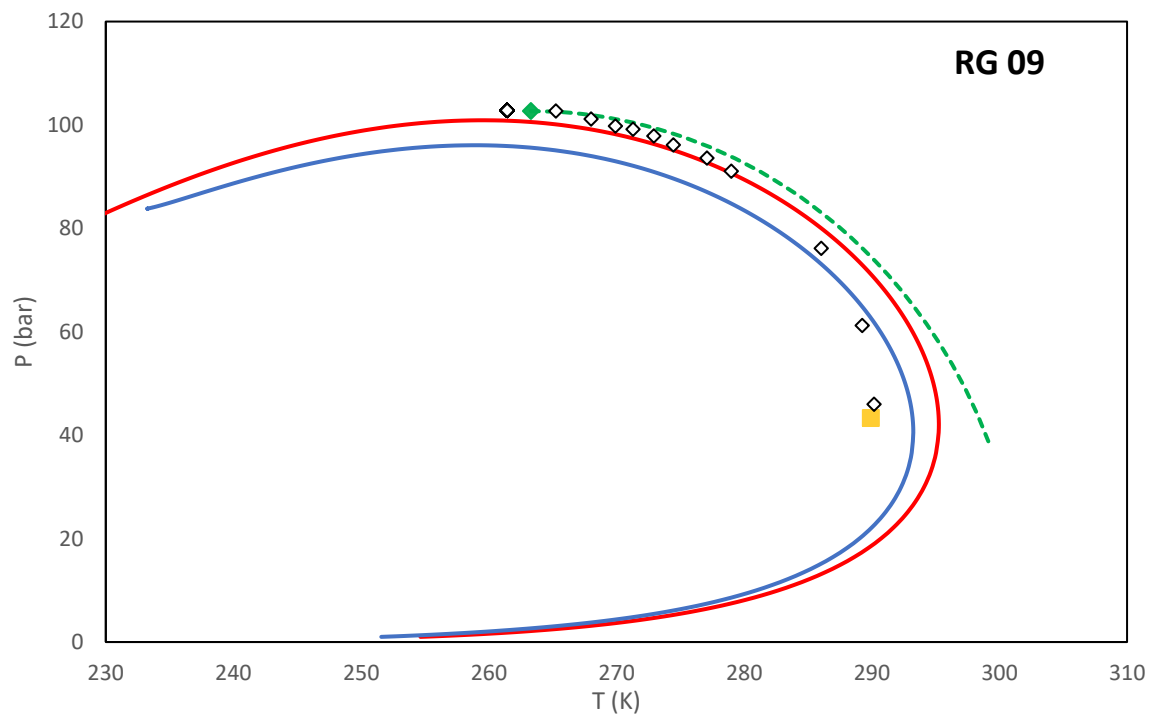
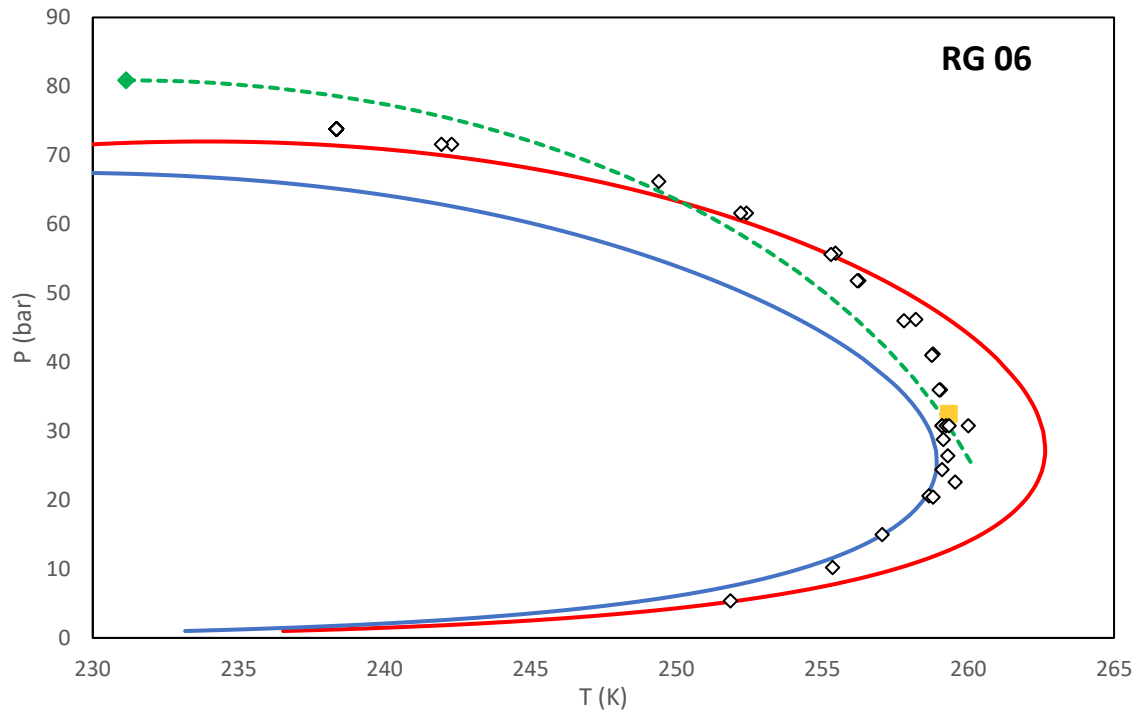


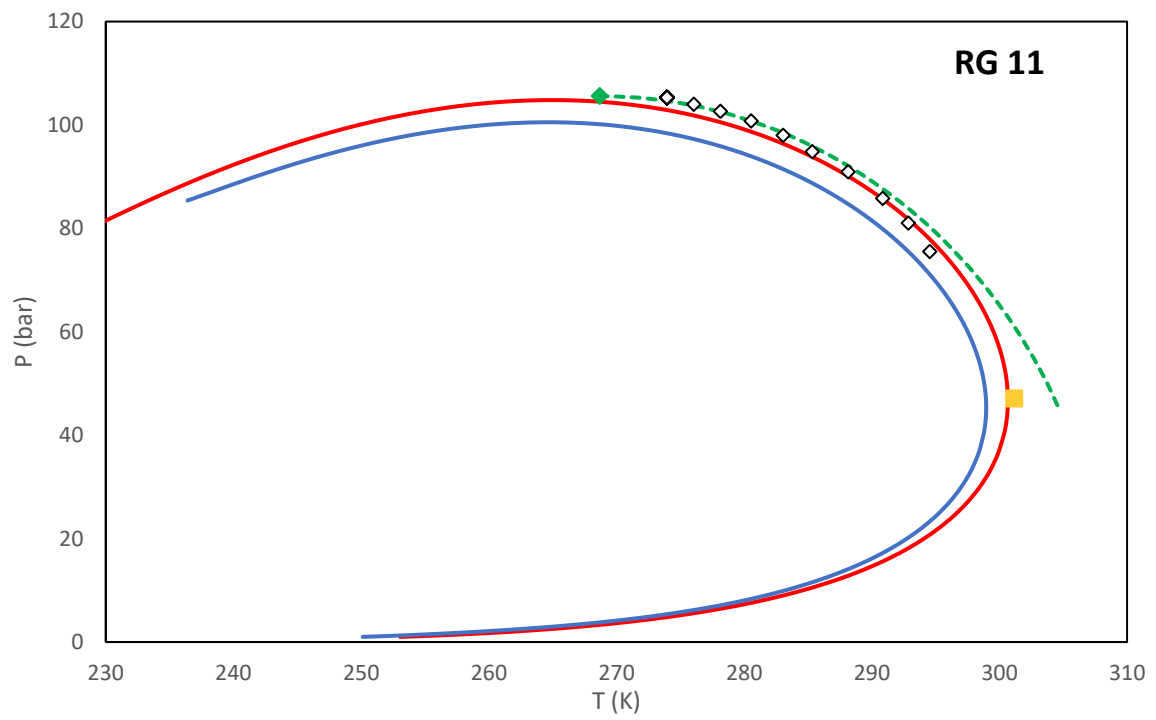
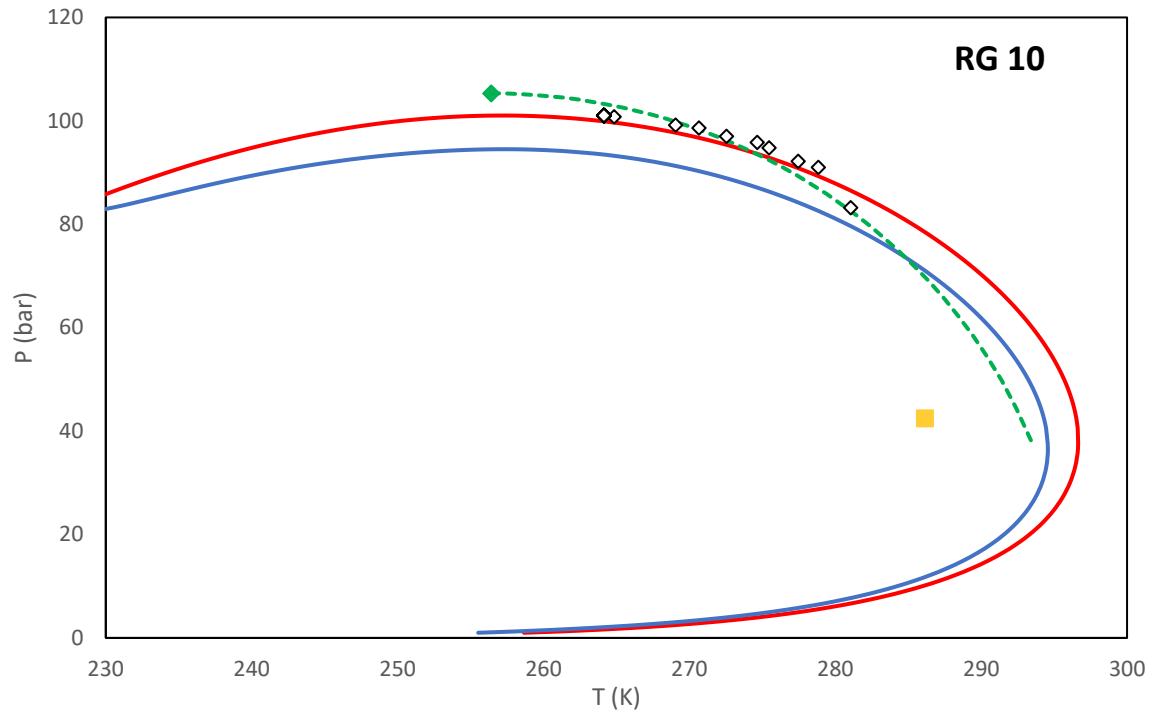


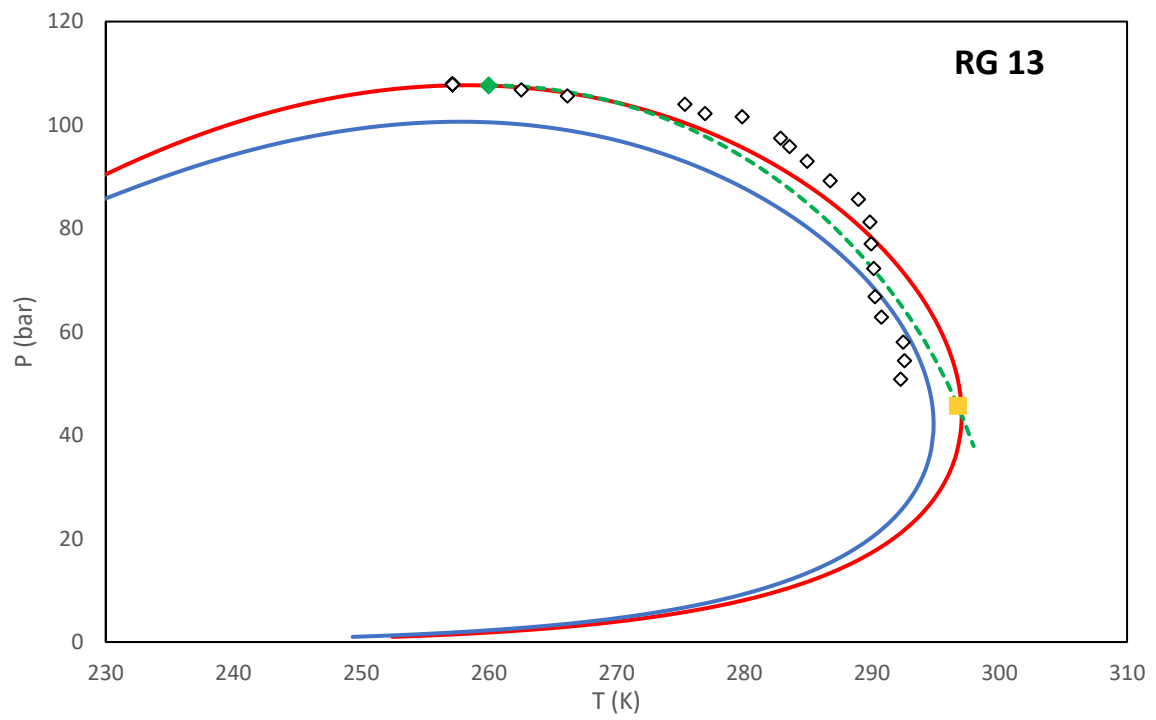
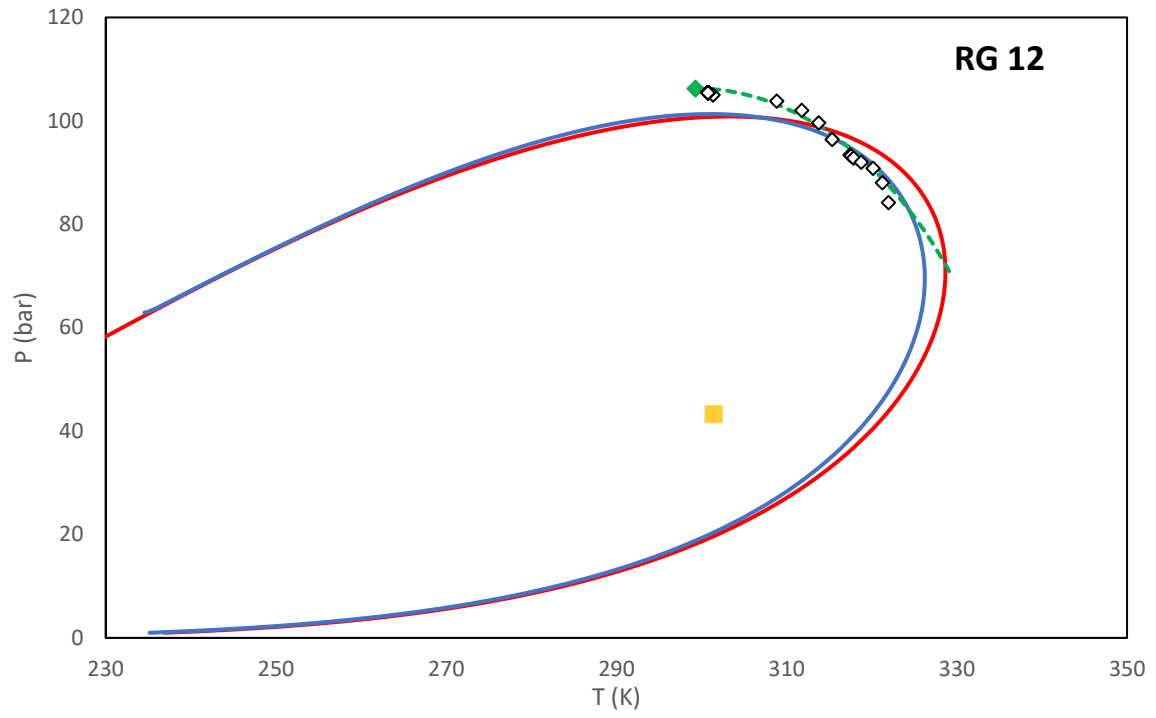
Παράρτημα Ε- Καμπύλες Κορεσμού RG

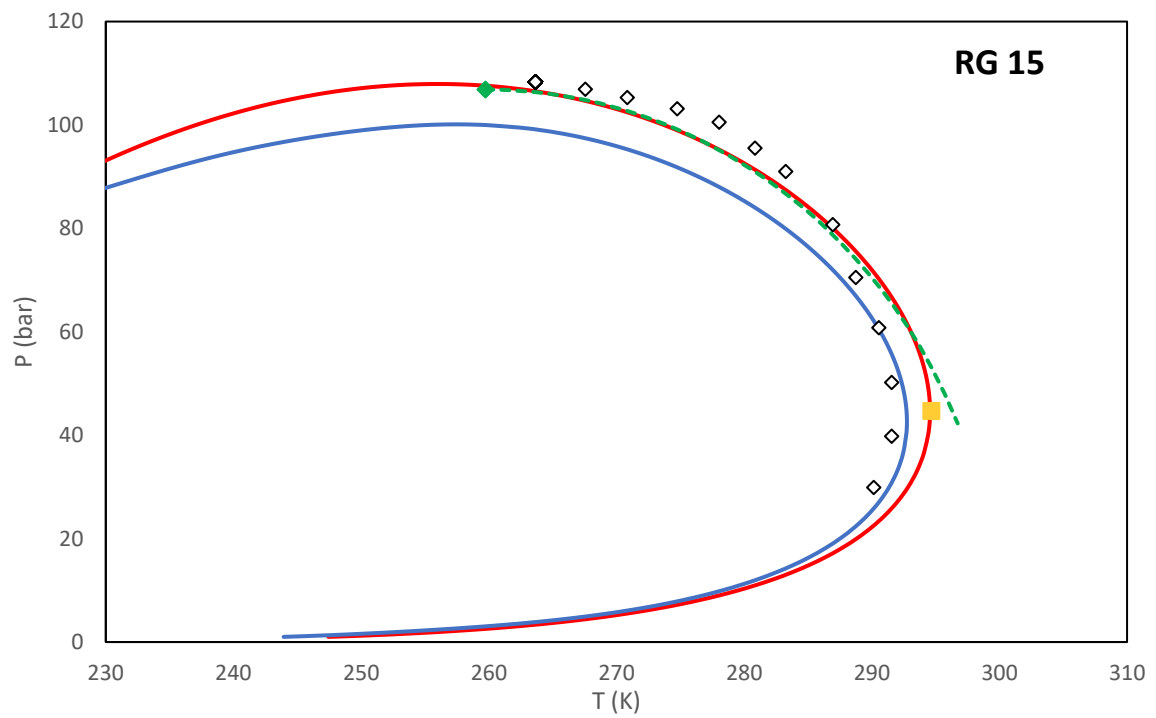
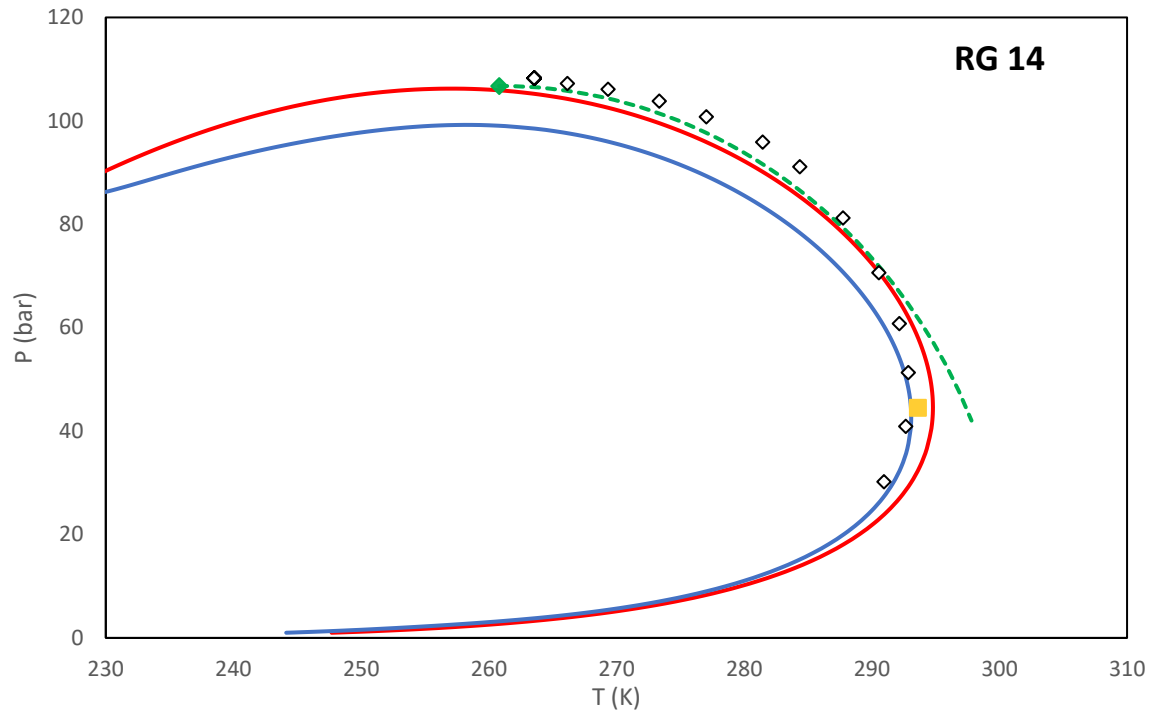
Κόκκινη γραμμή: UMR-NEW, Μπλε γραμμή: PPR78, Πράσινη Τετμημένη γραμμή: HighP-Stat Model
 Λευκά Σημεία: Πειραματικές Μετρήσεις, Πράσινα Σημεία: Statistic CricoP, Κίτρινα Σημεία: Statistic CricoT

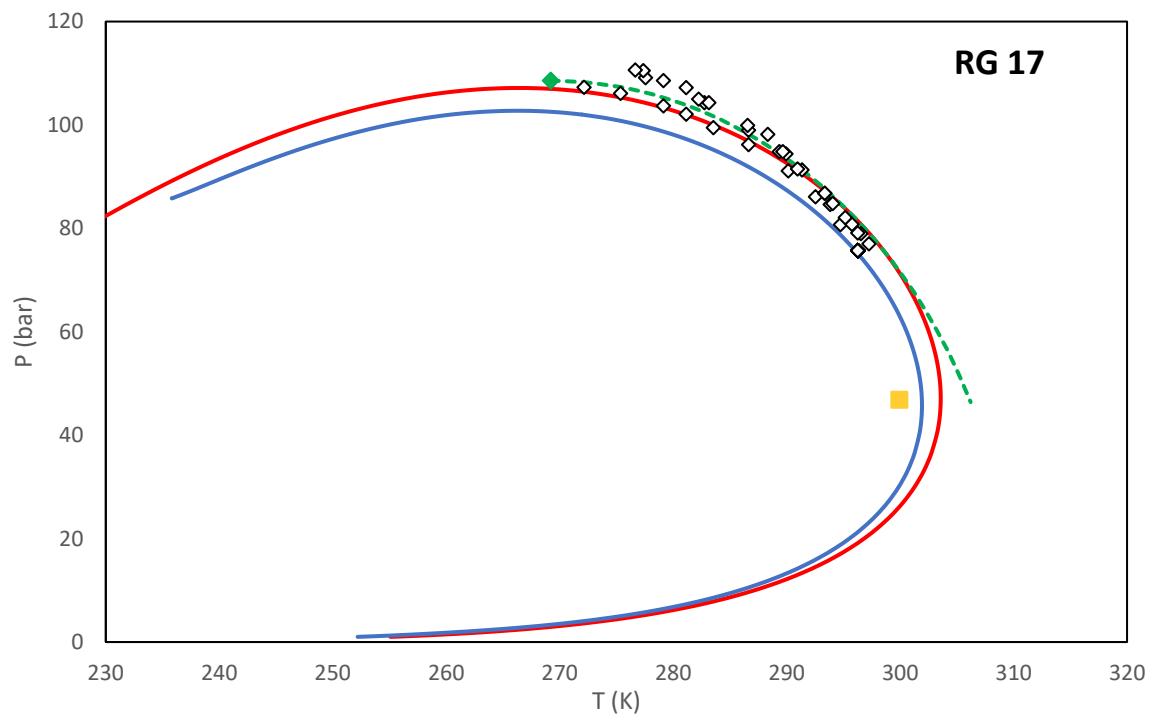
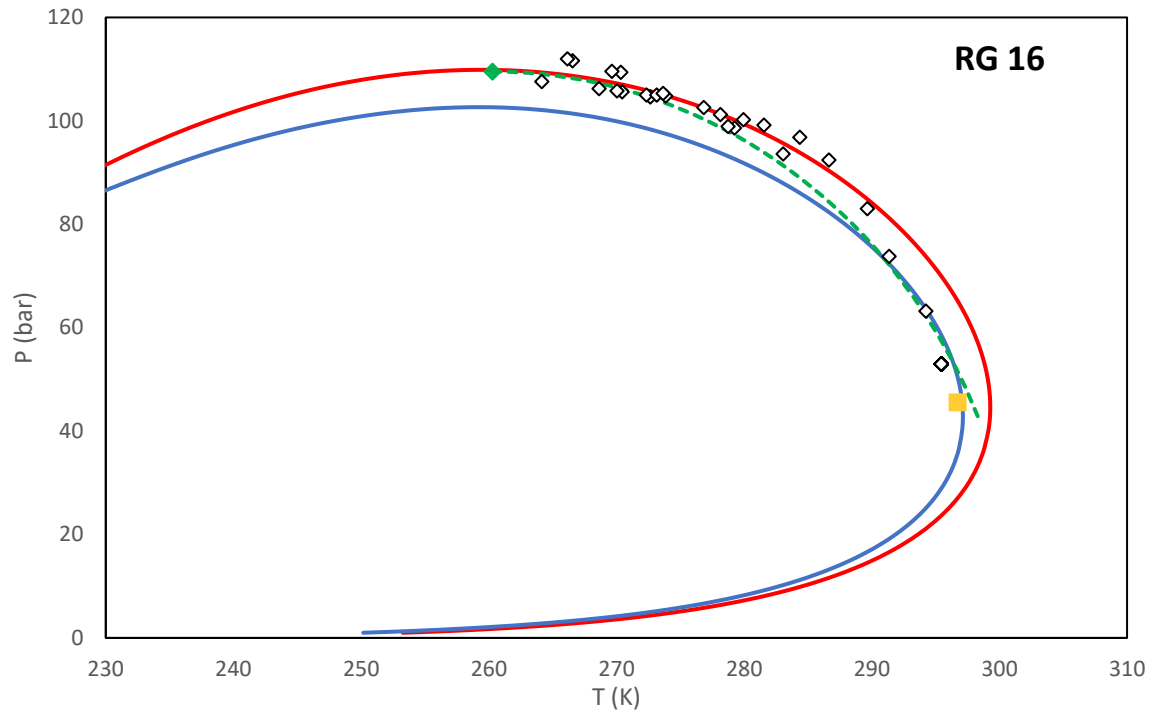


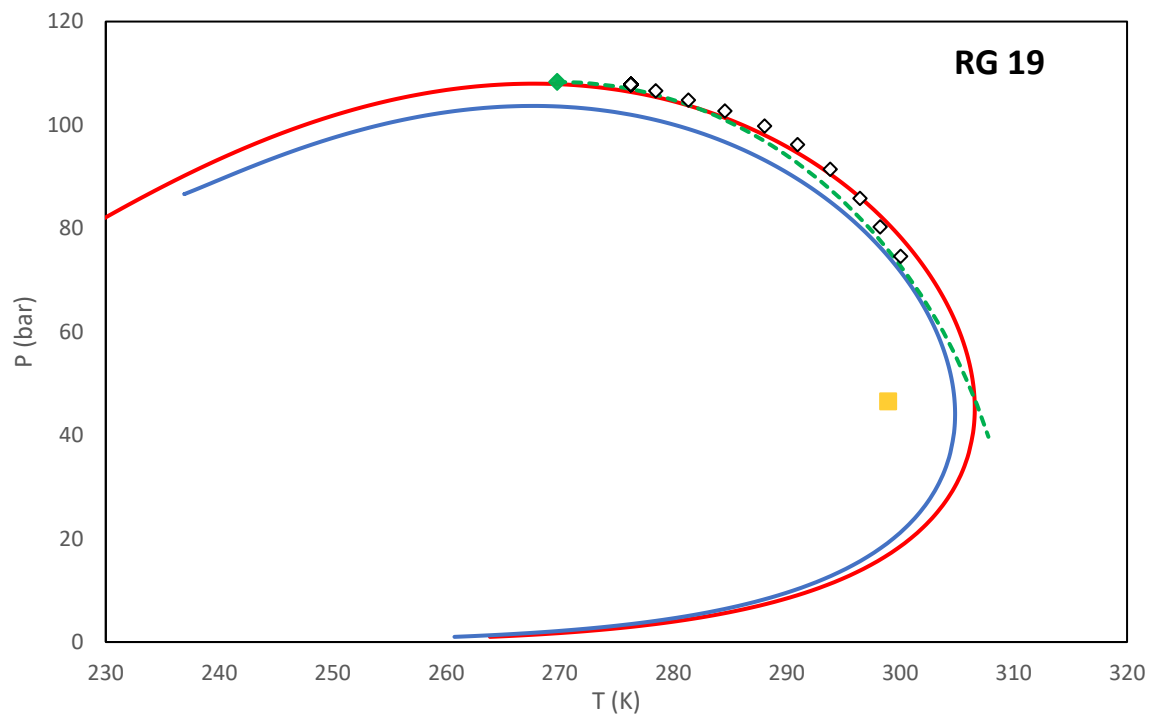
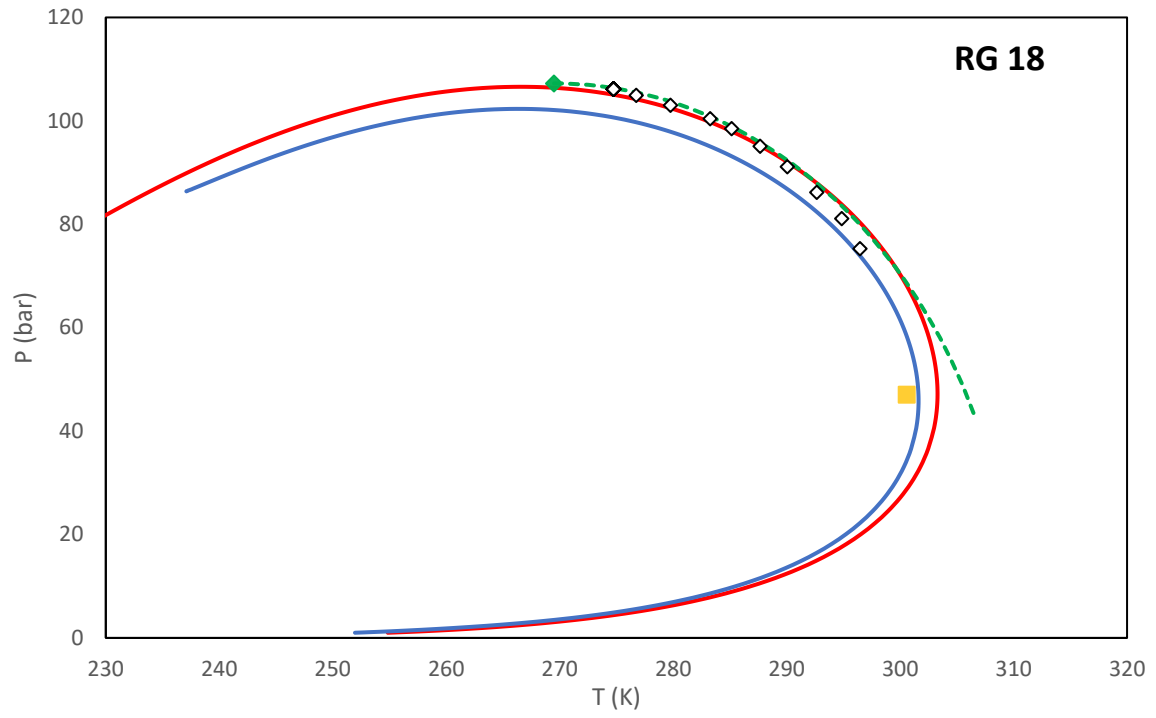


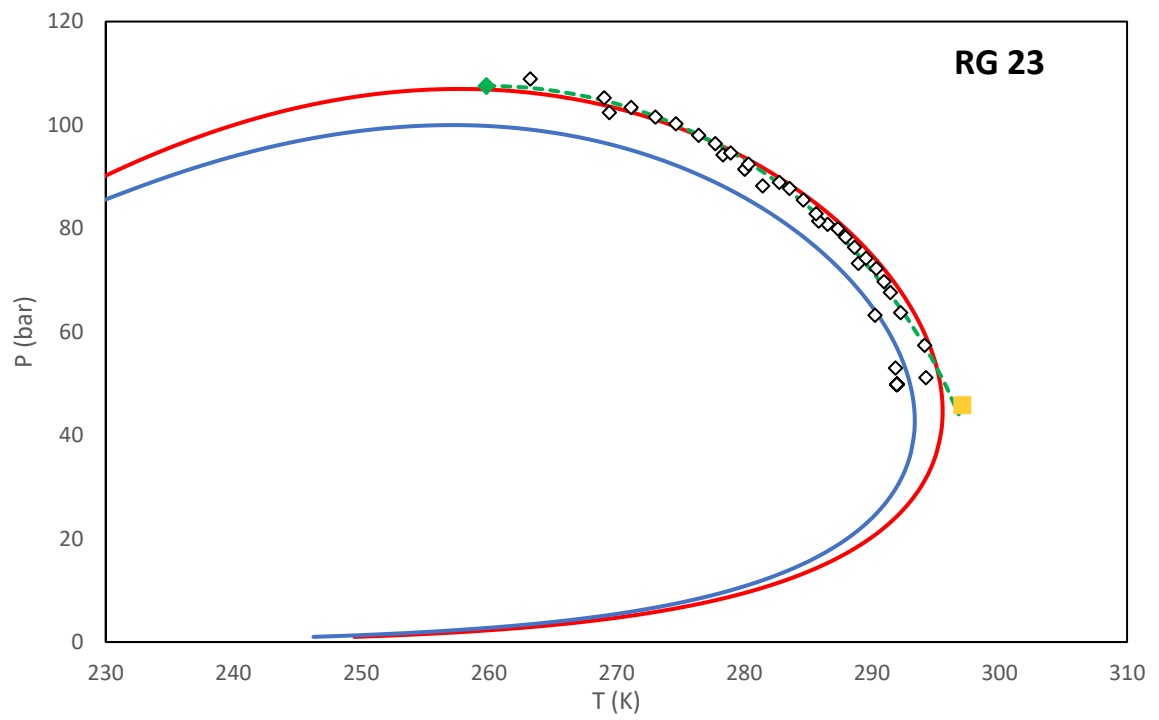
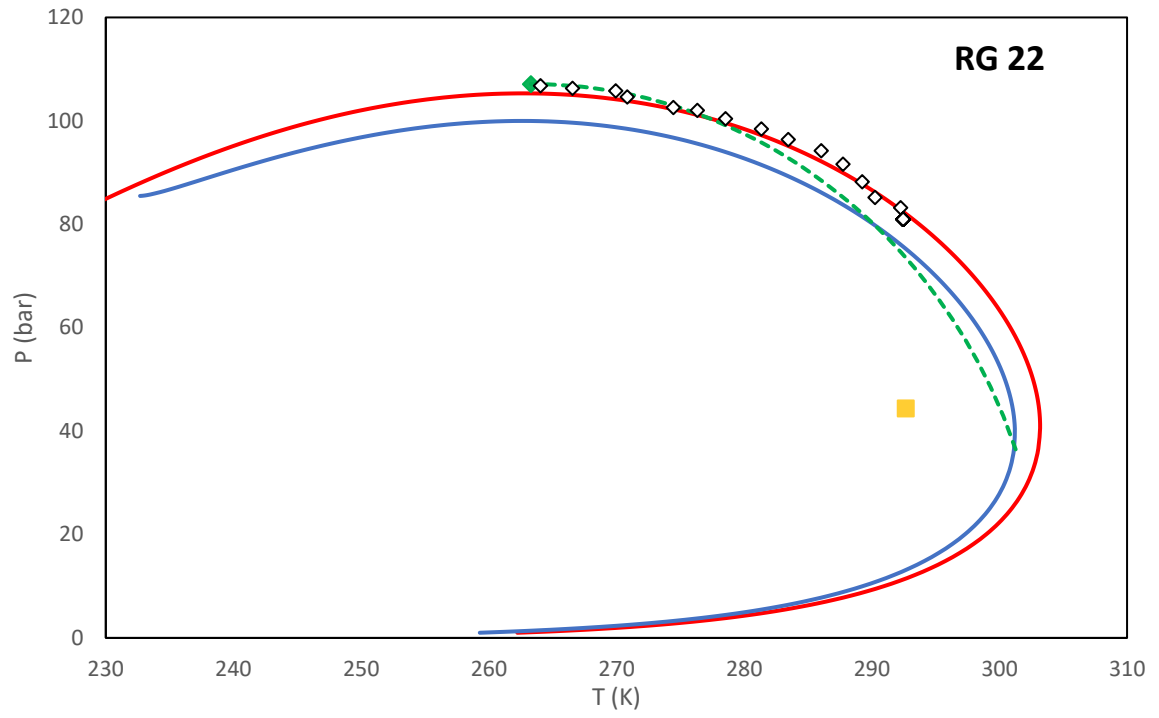


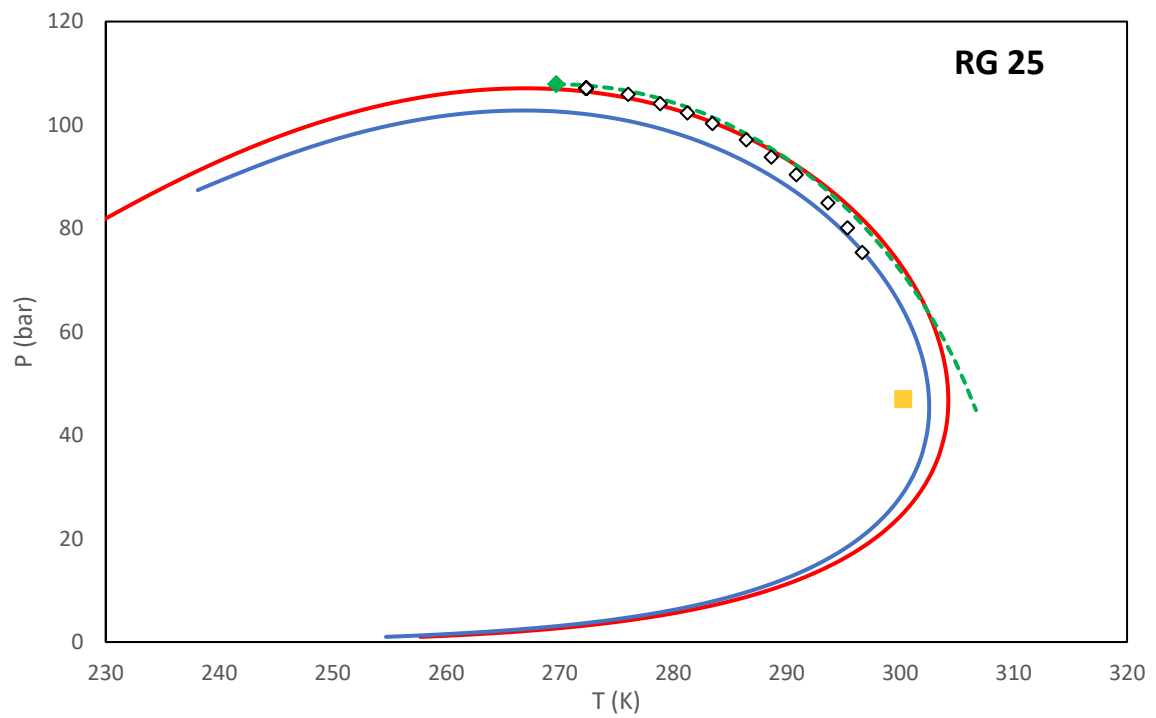
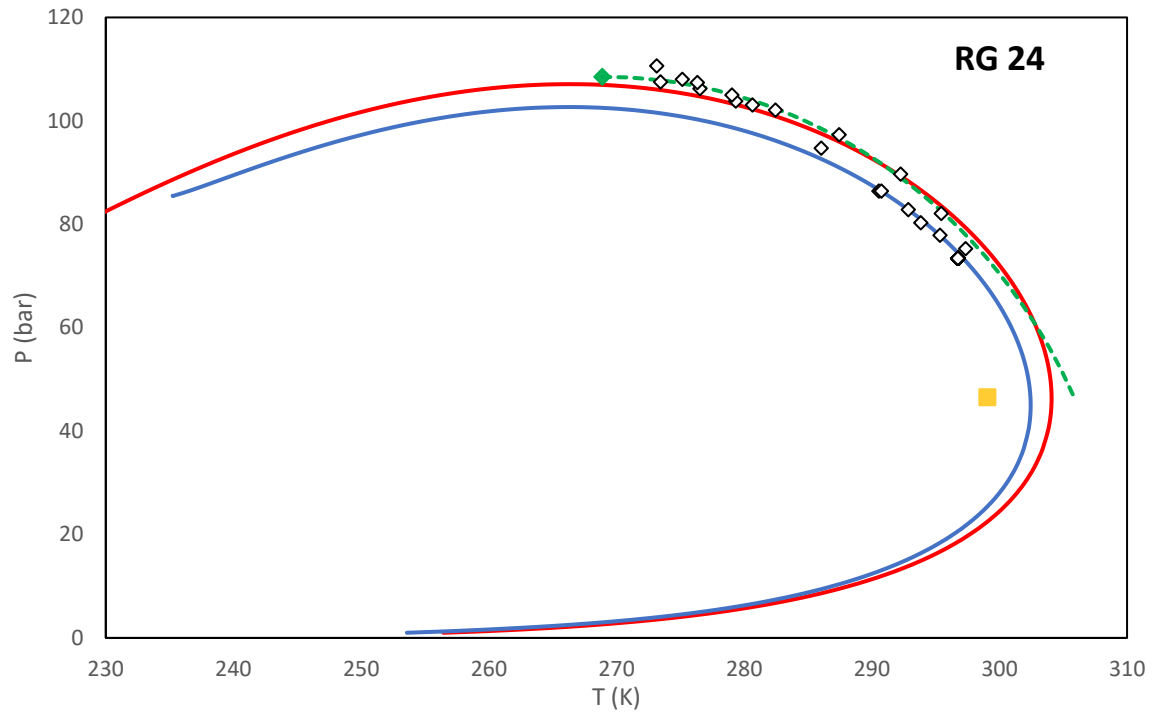


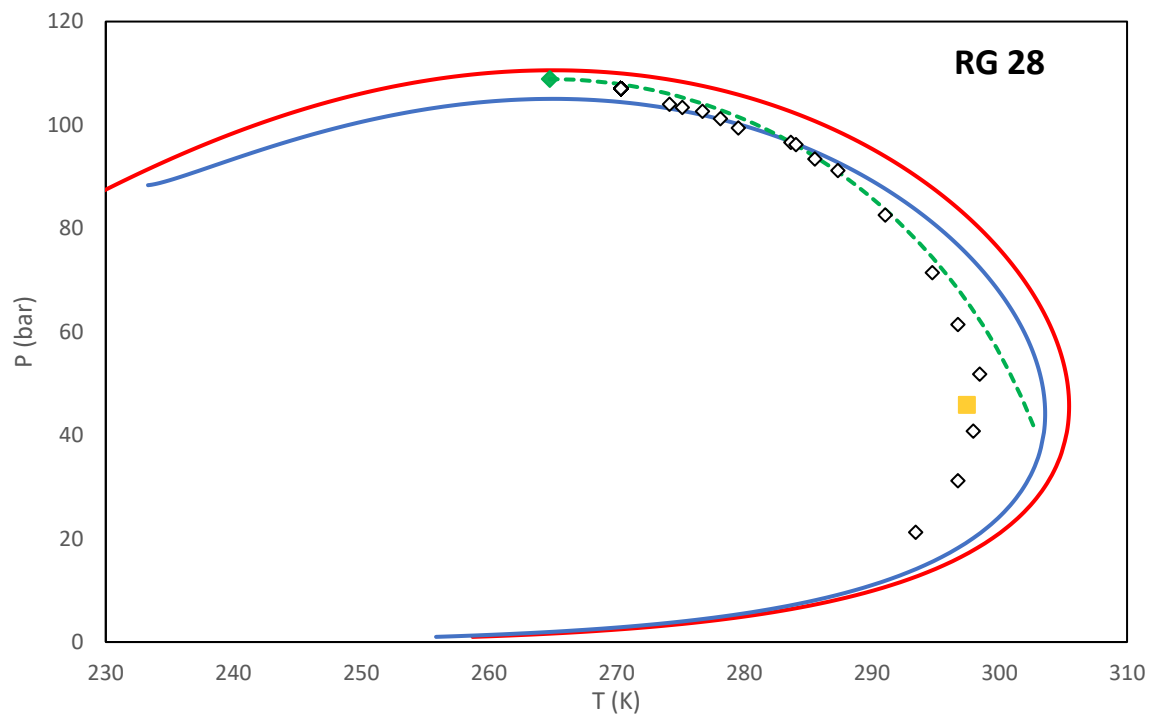
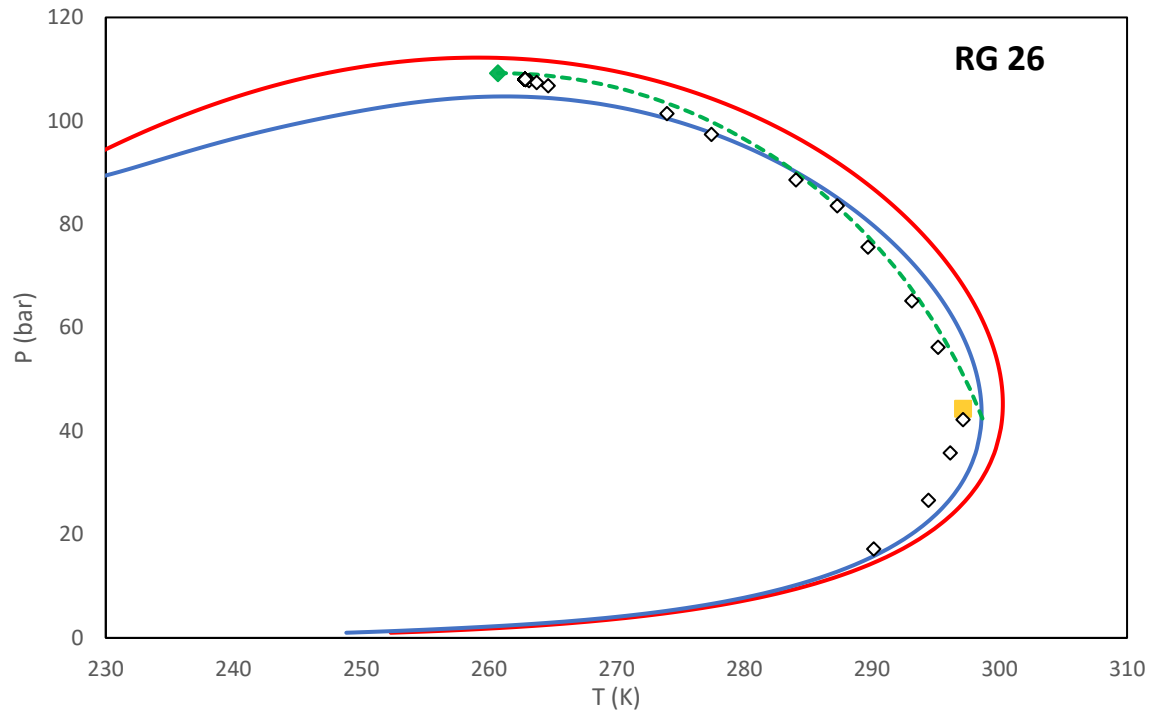


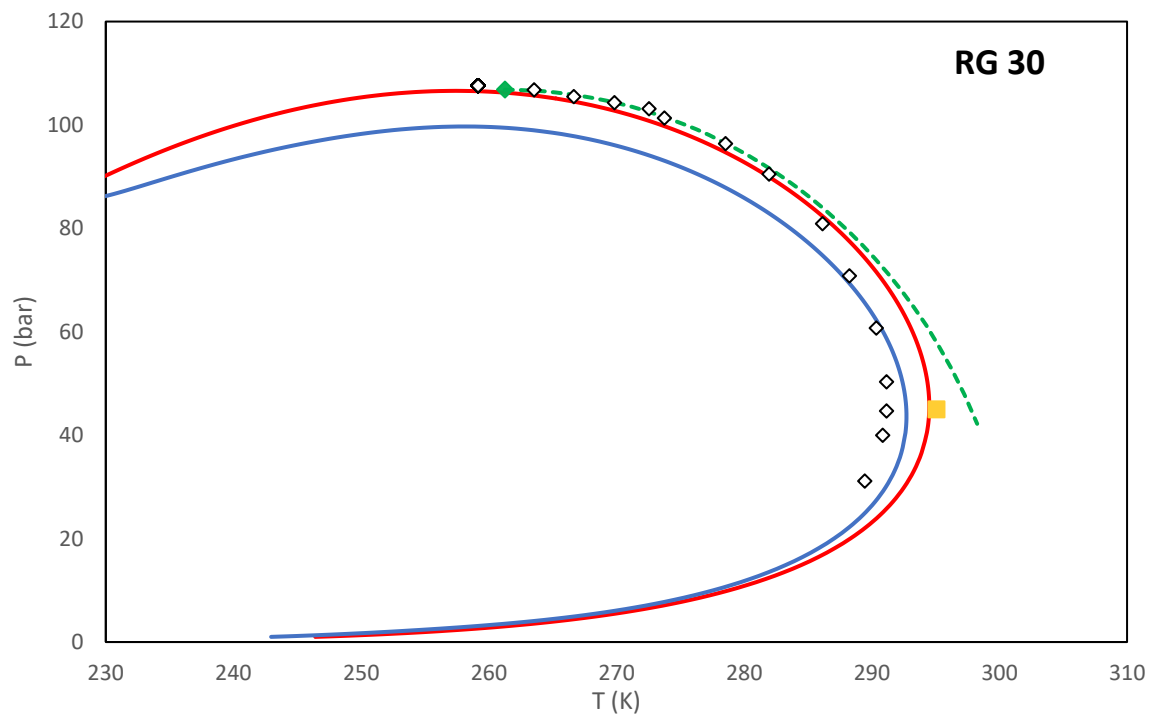
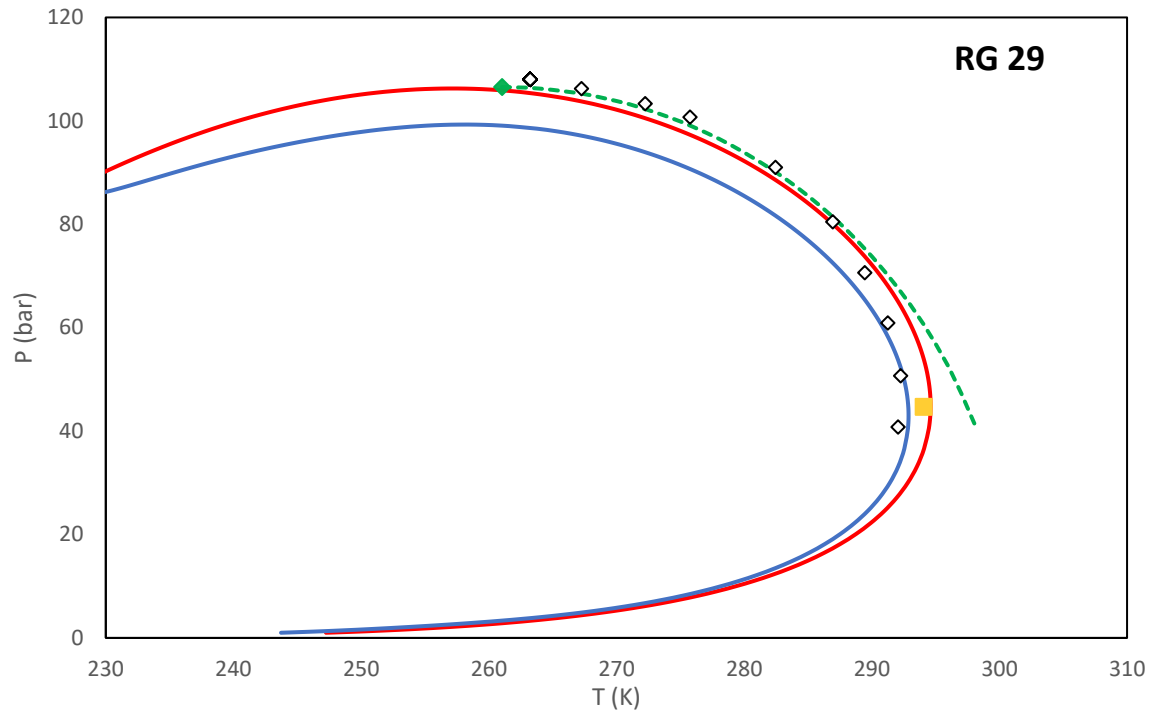


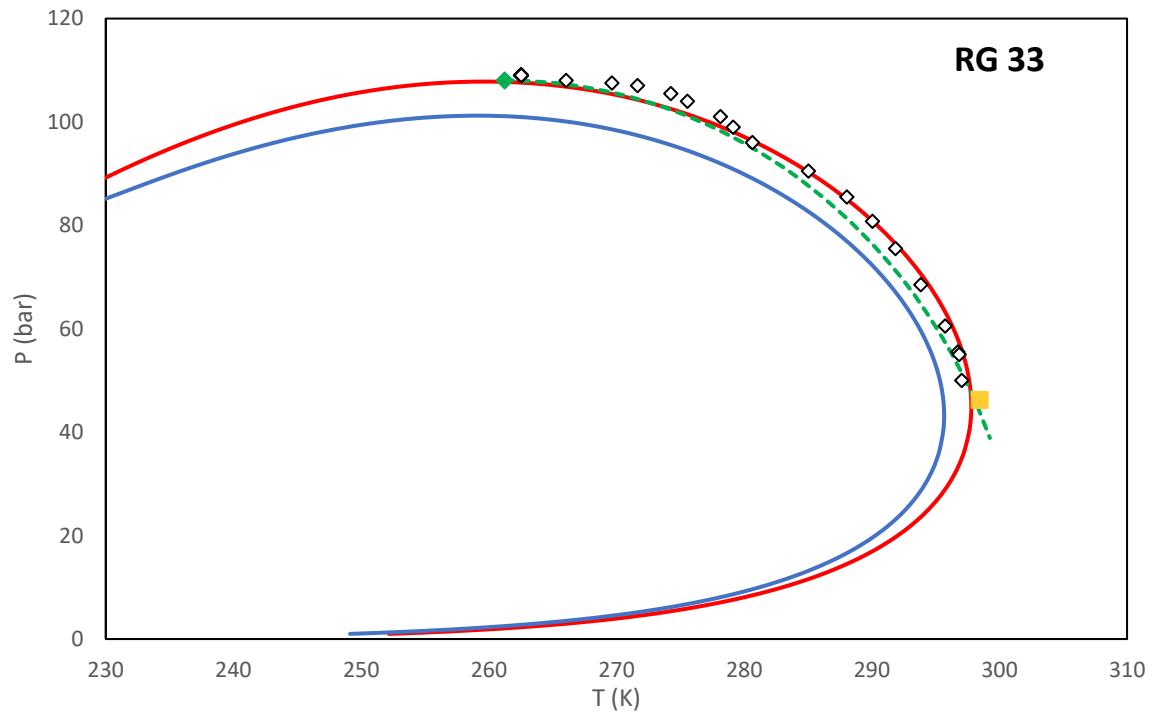
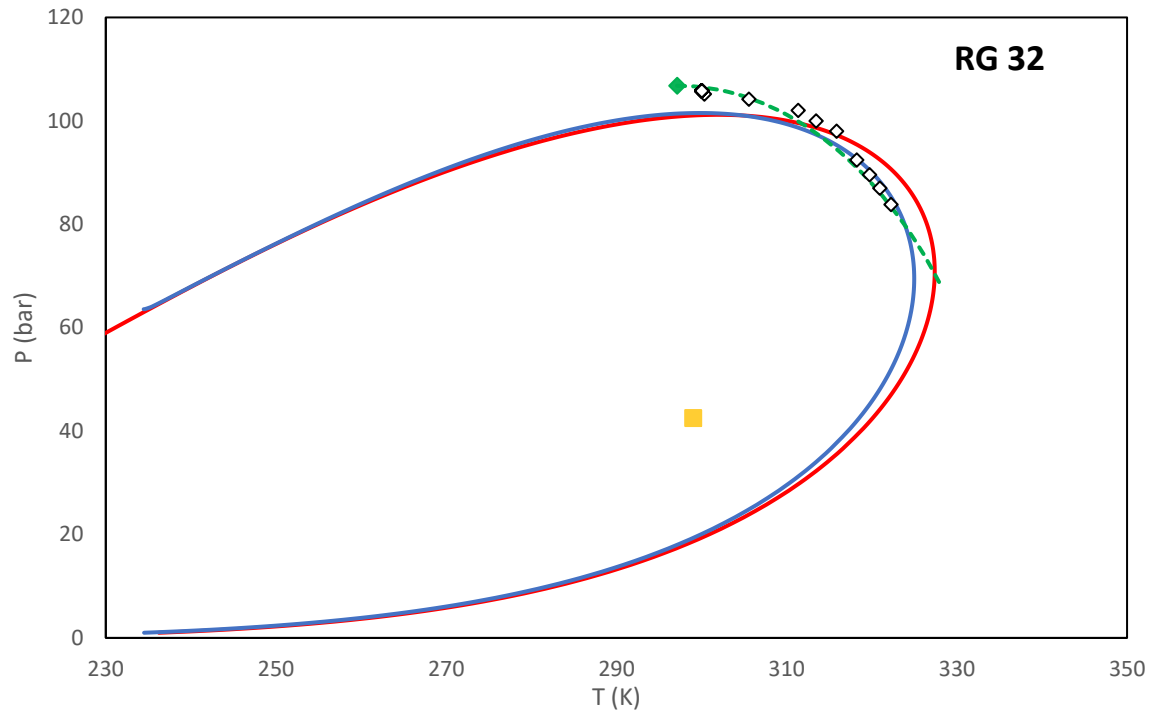


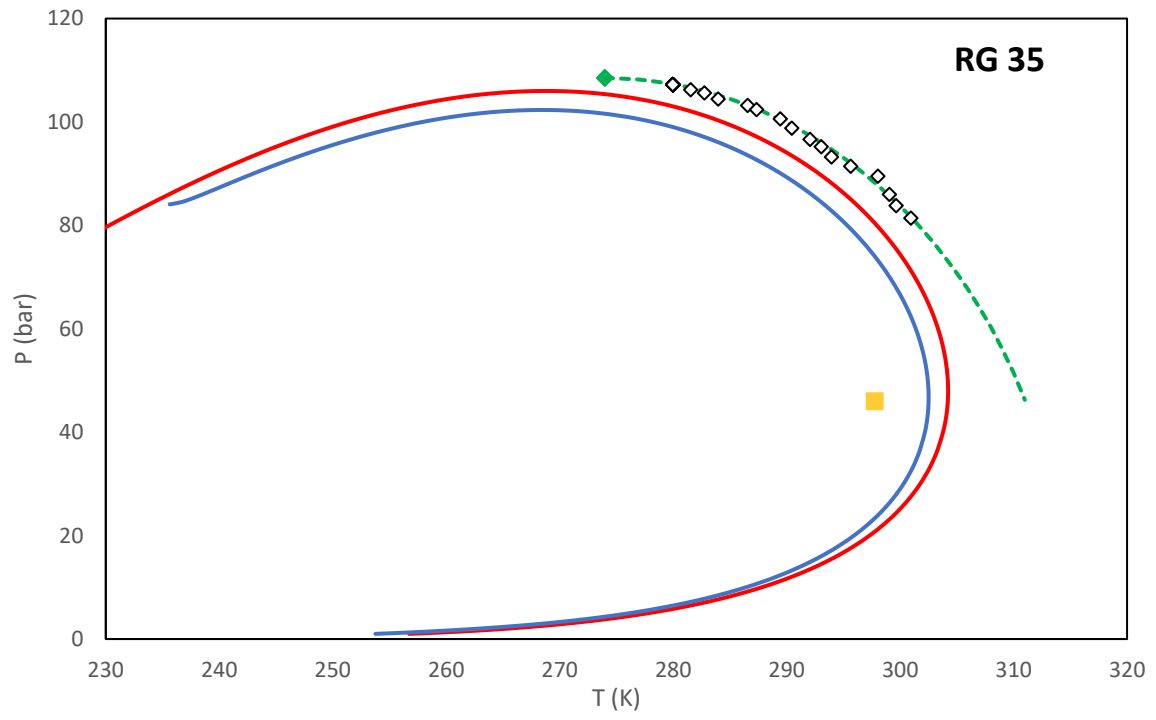
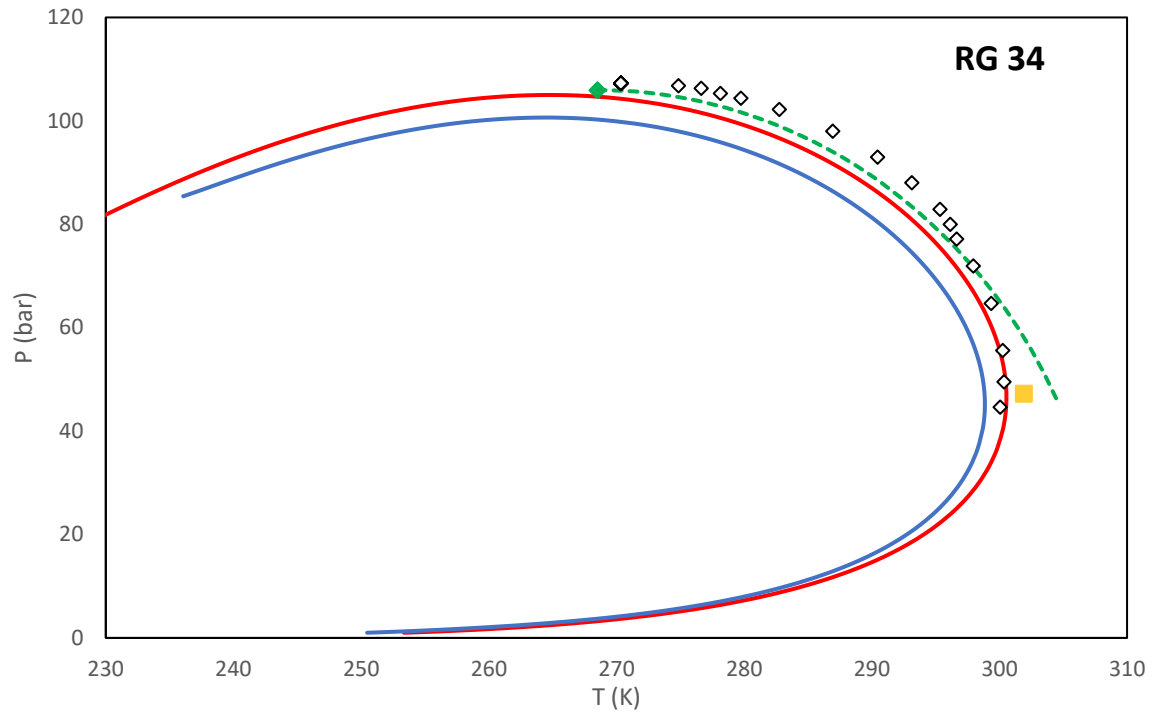


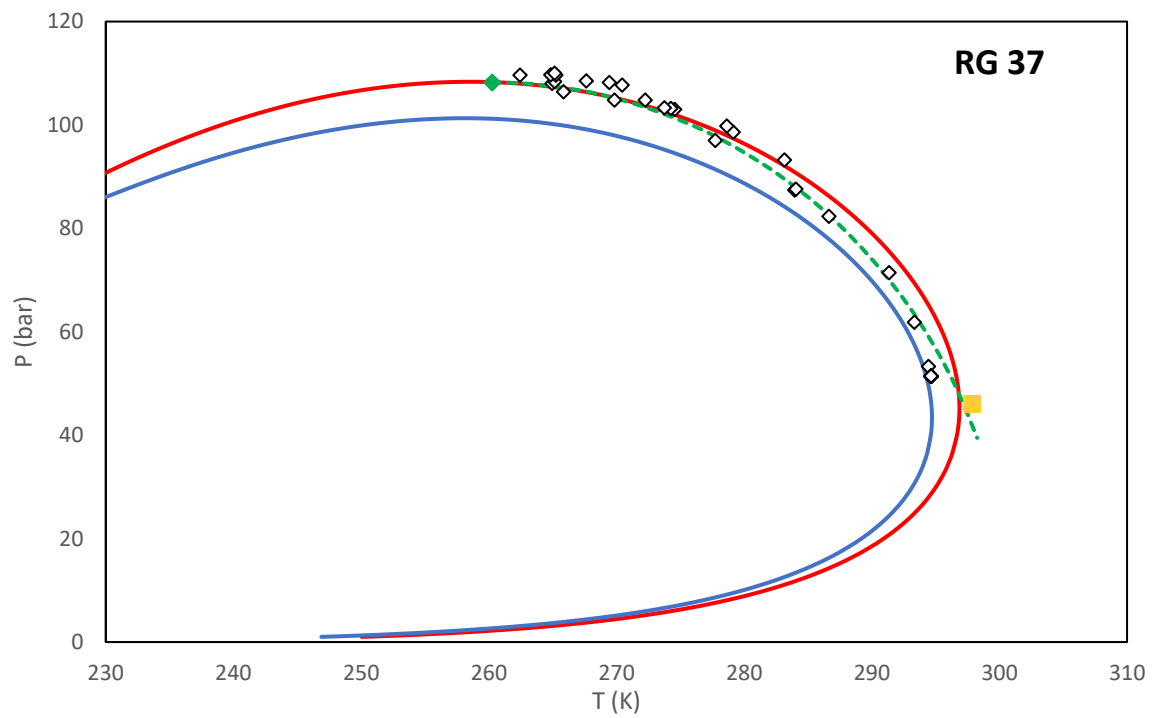
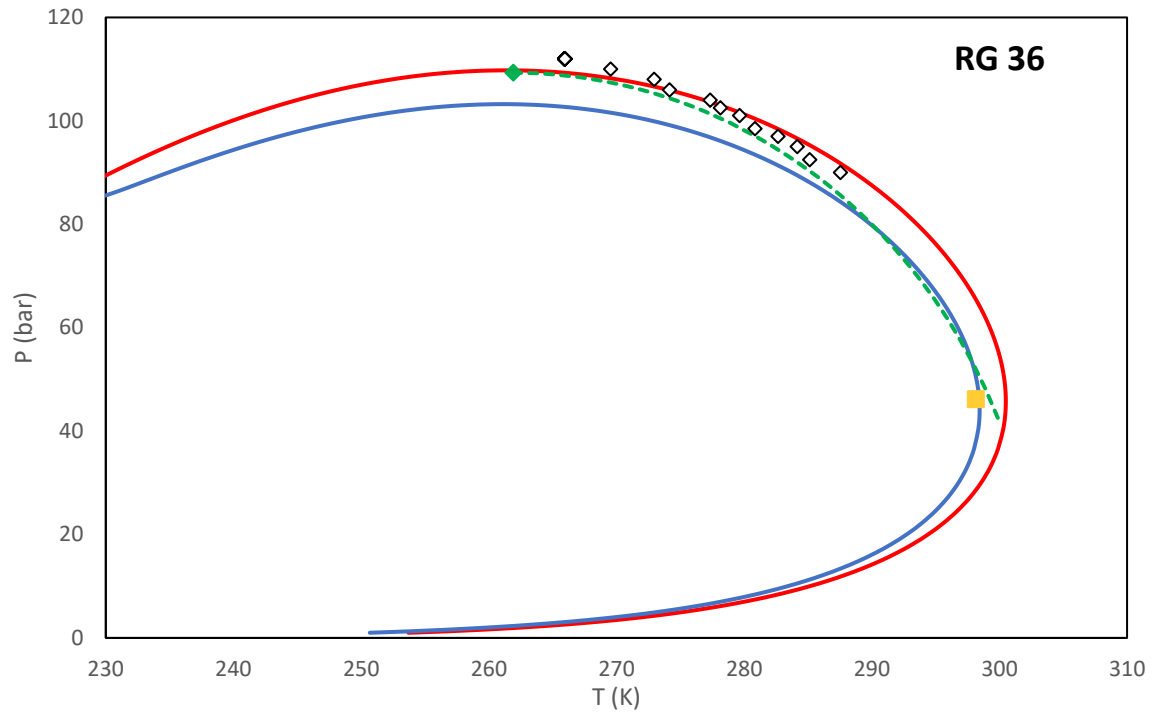


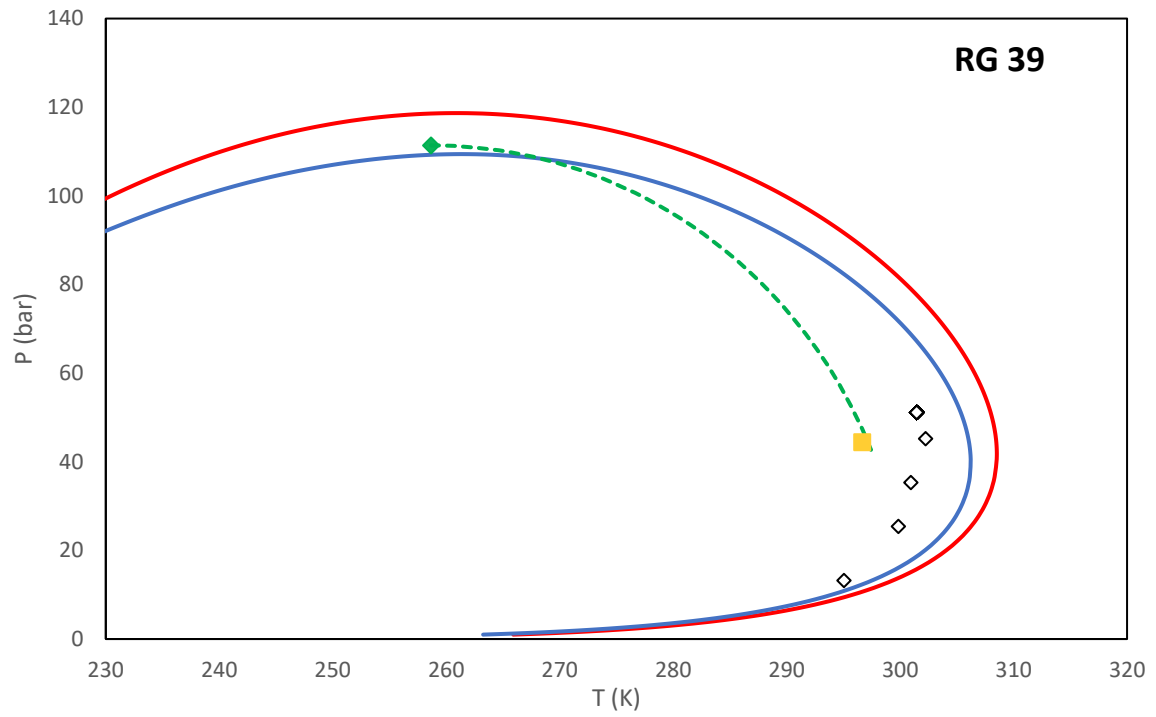
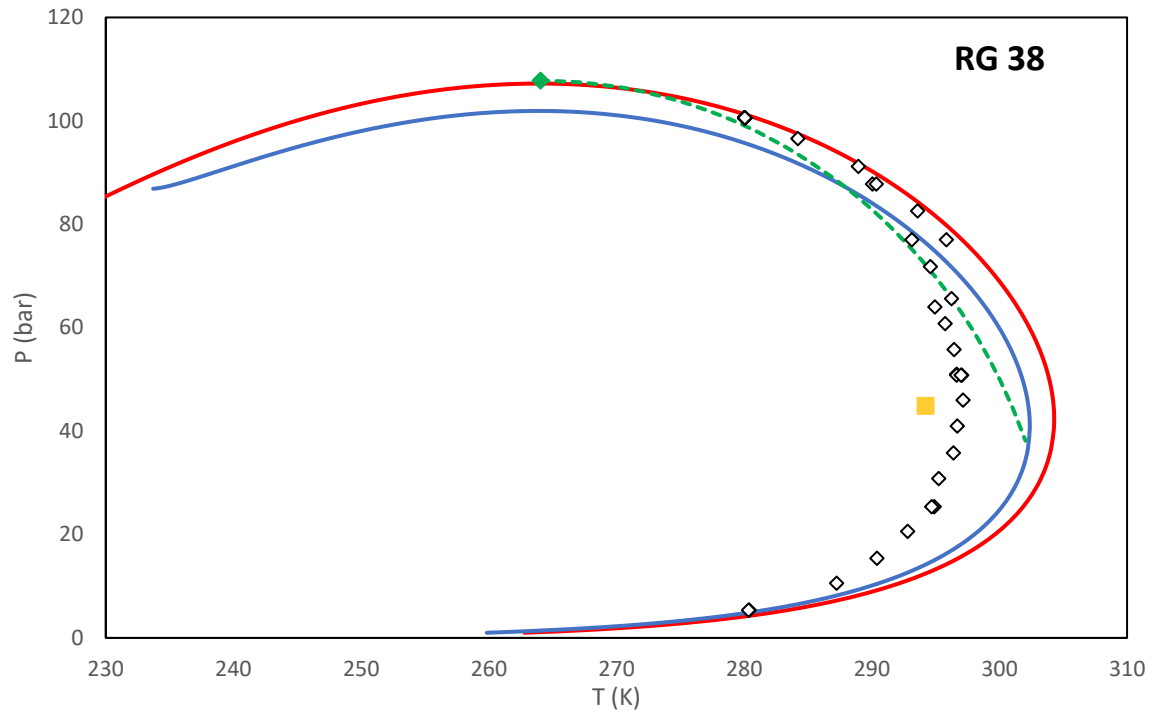


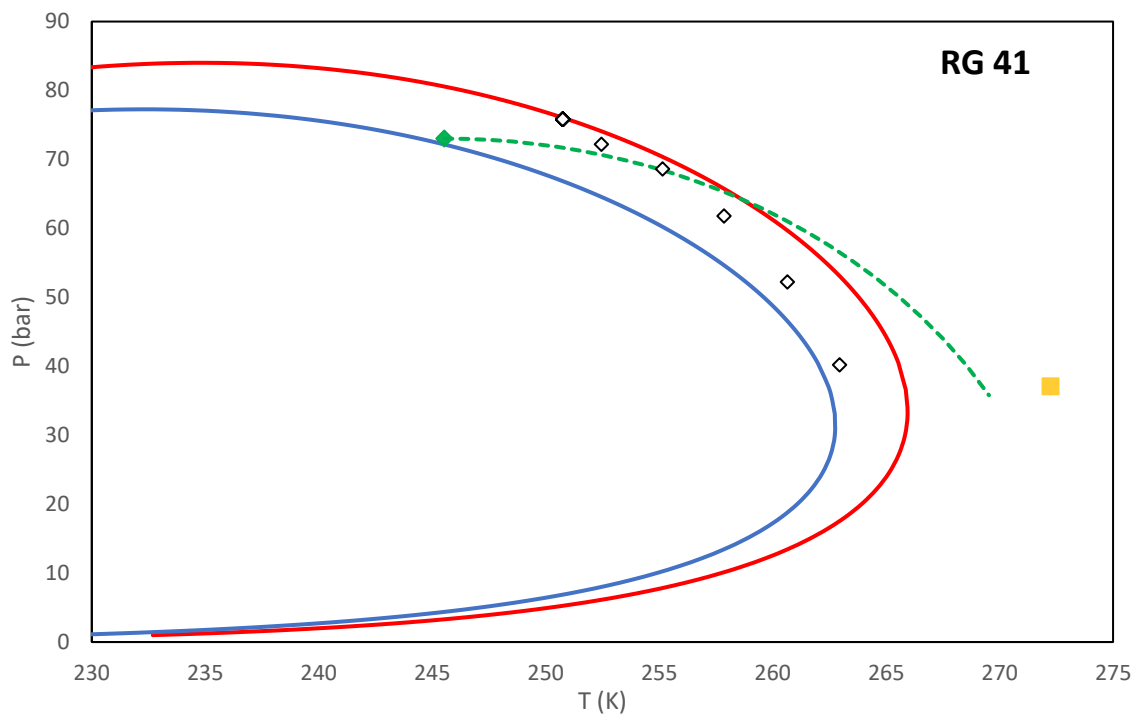
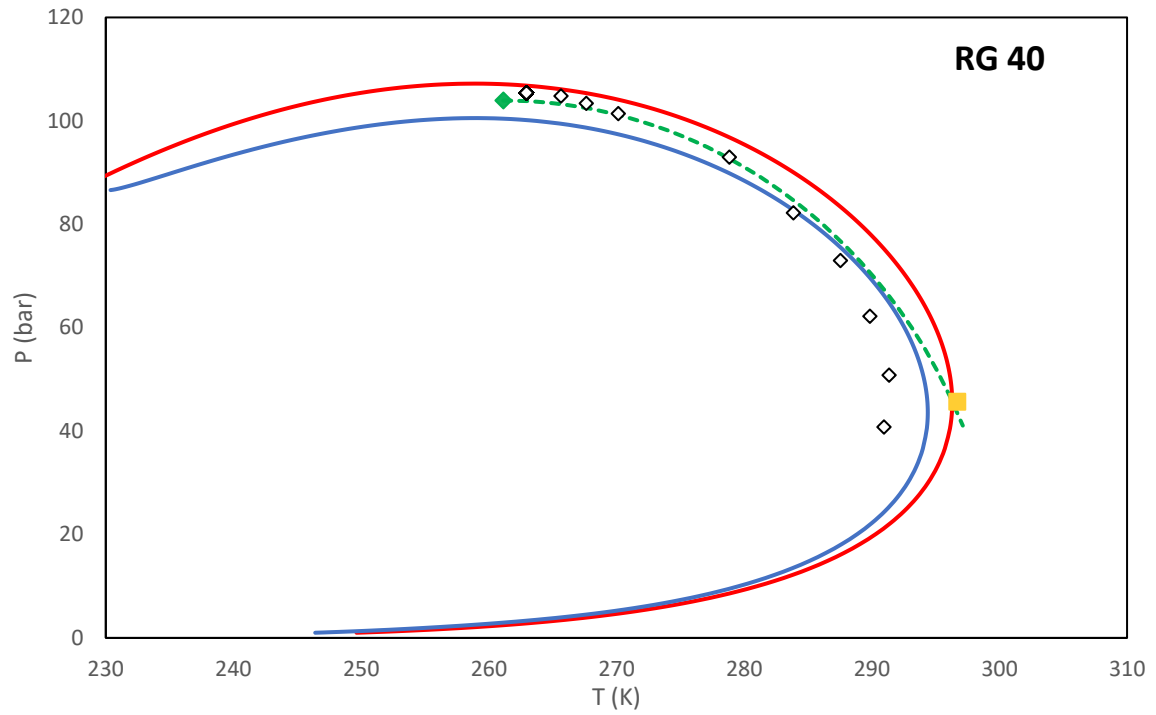


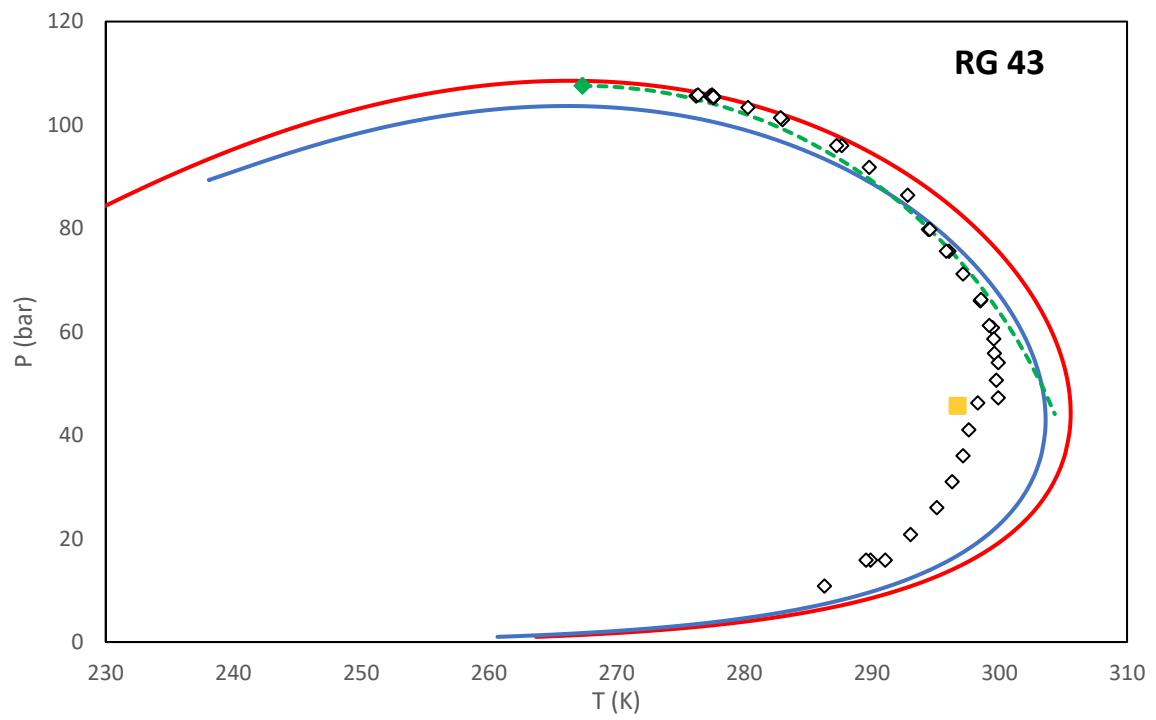
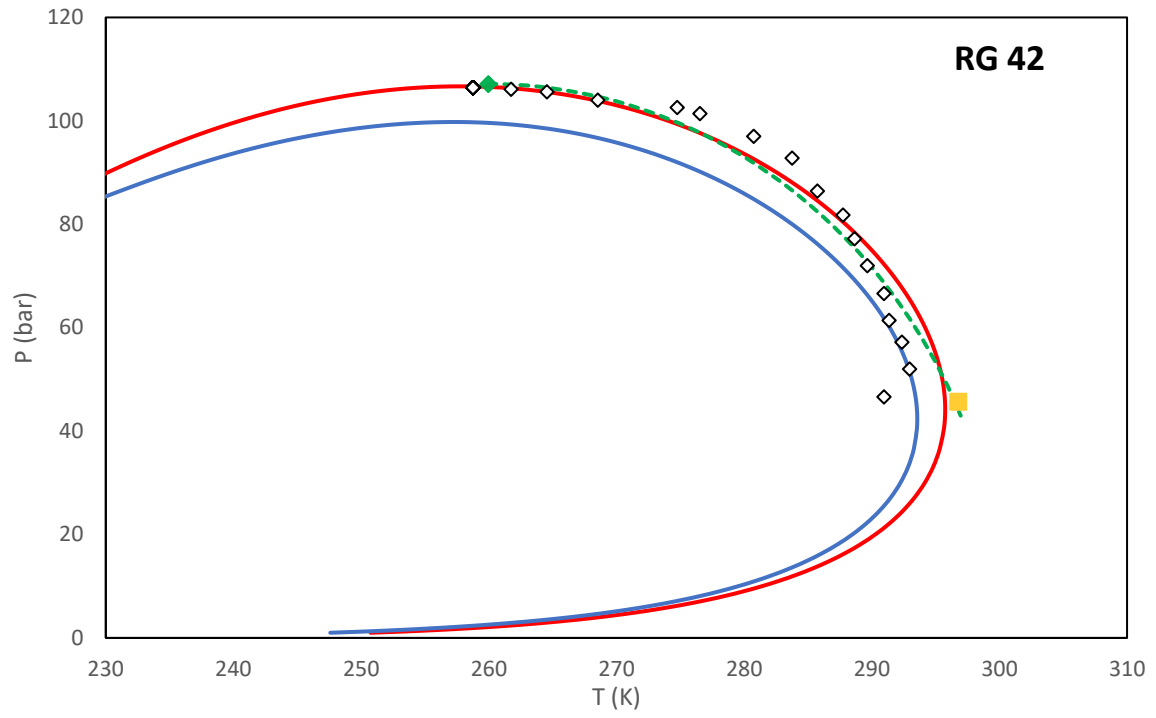


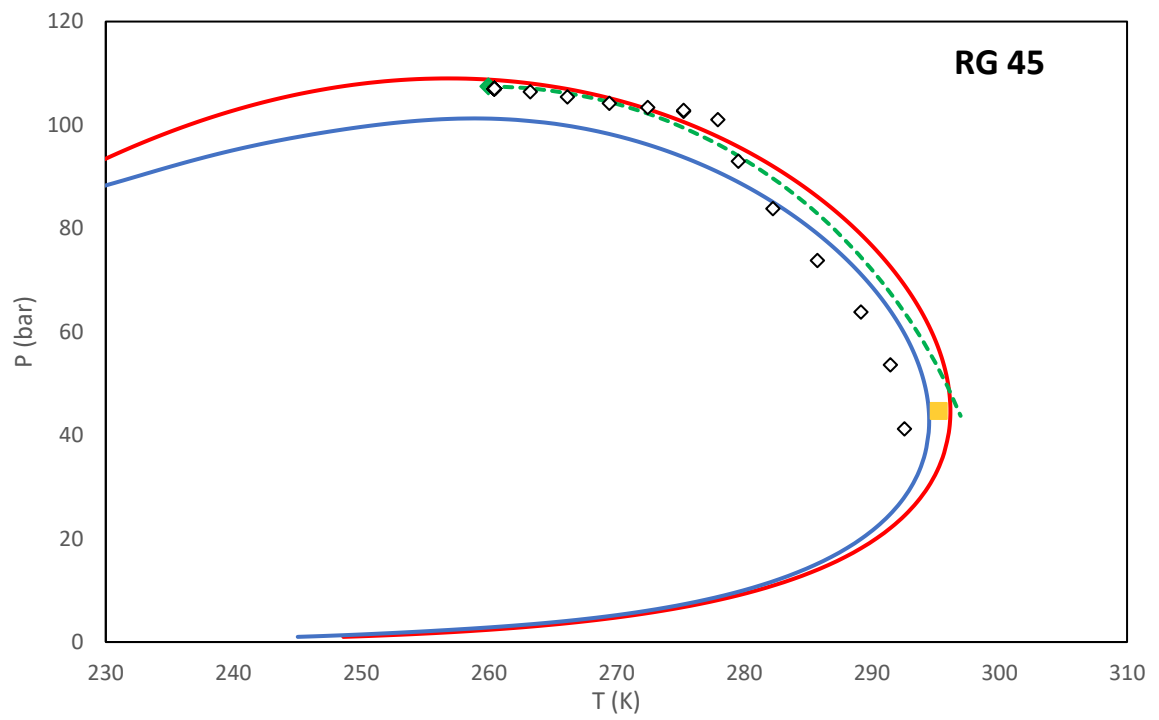
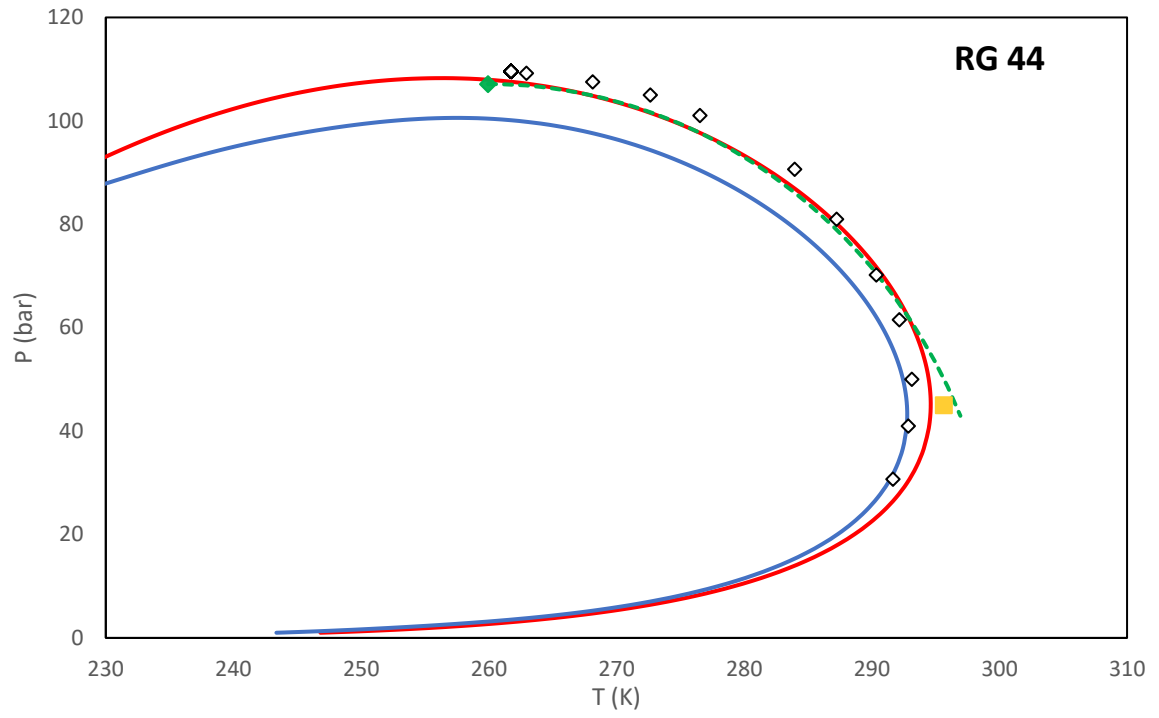


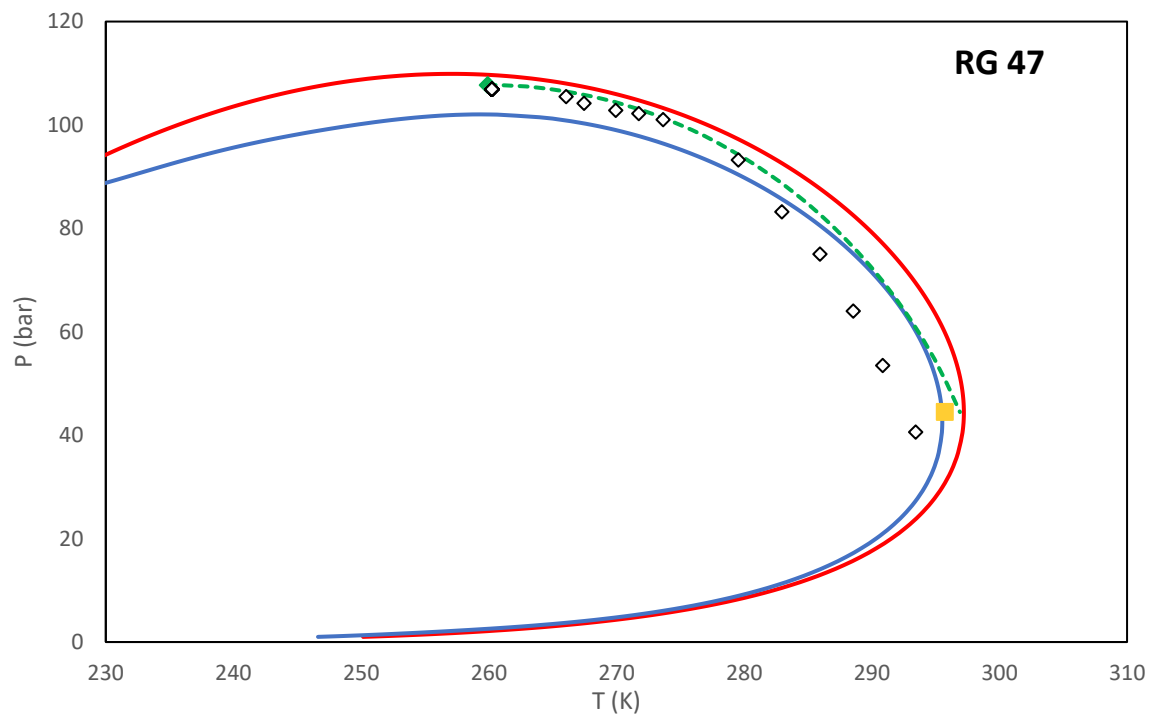
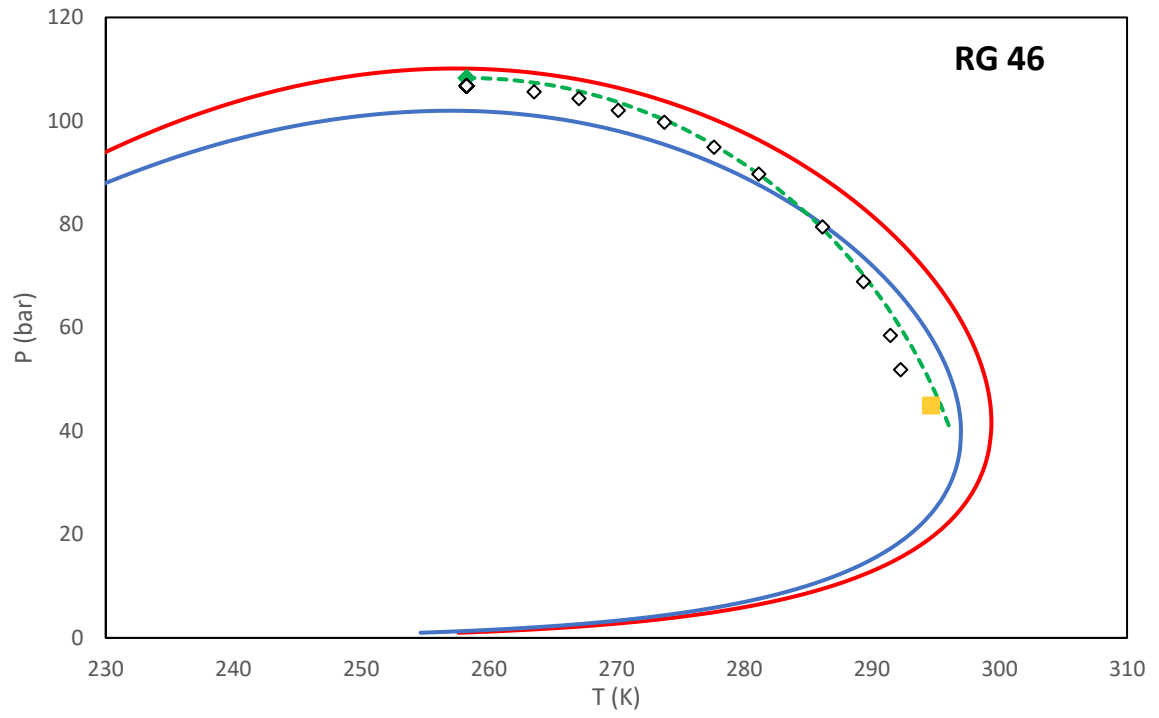


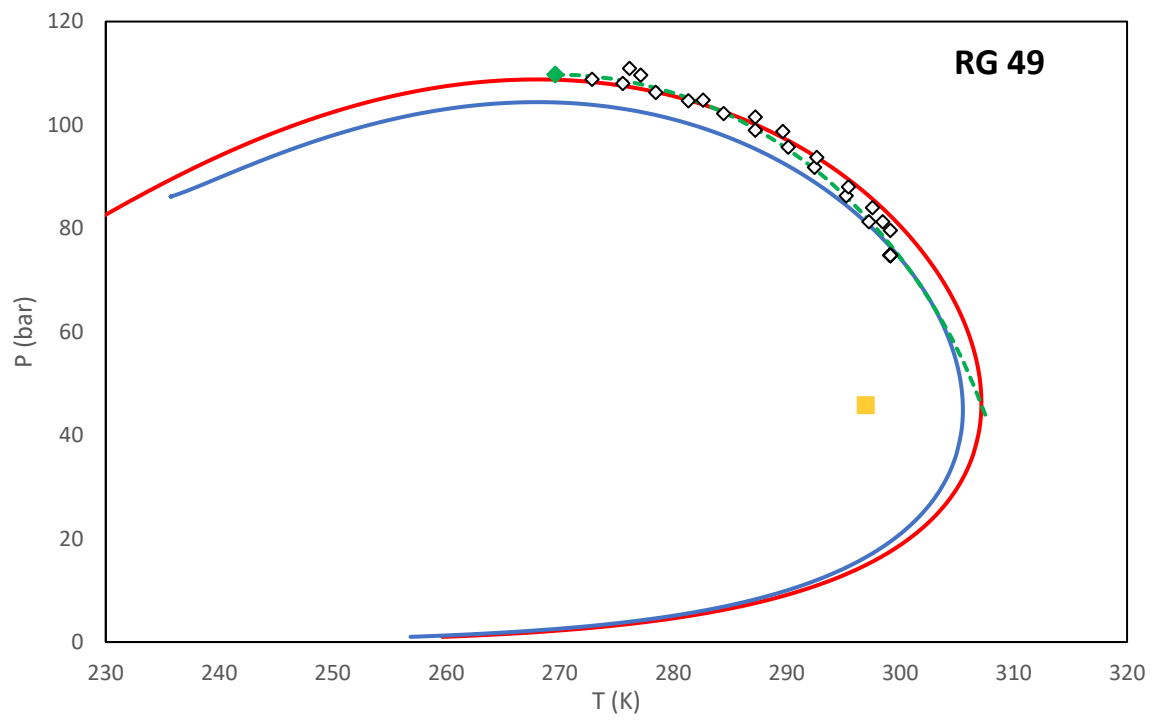
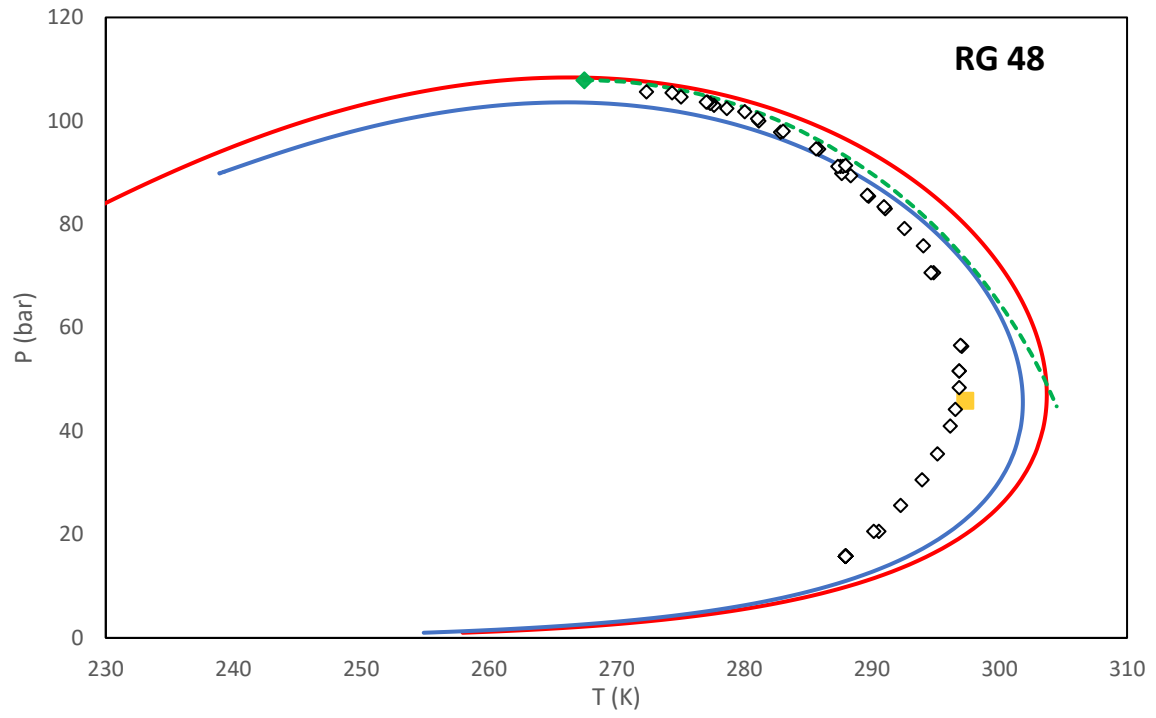


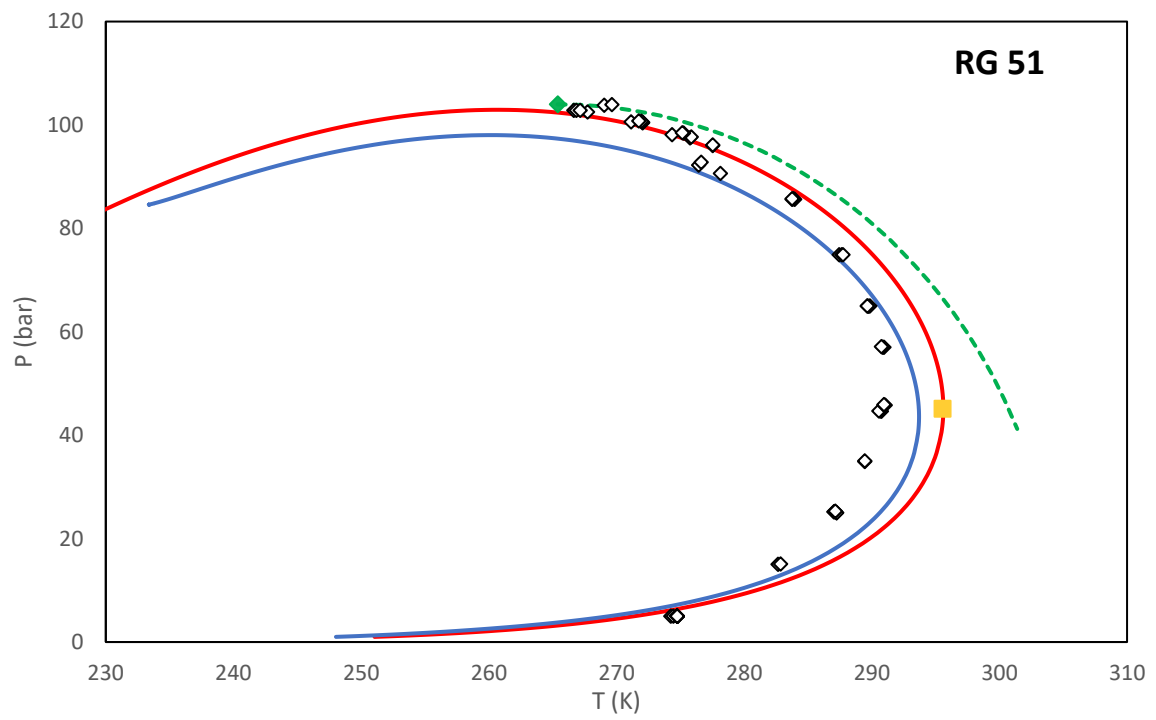
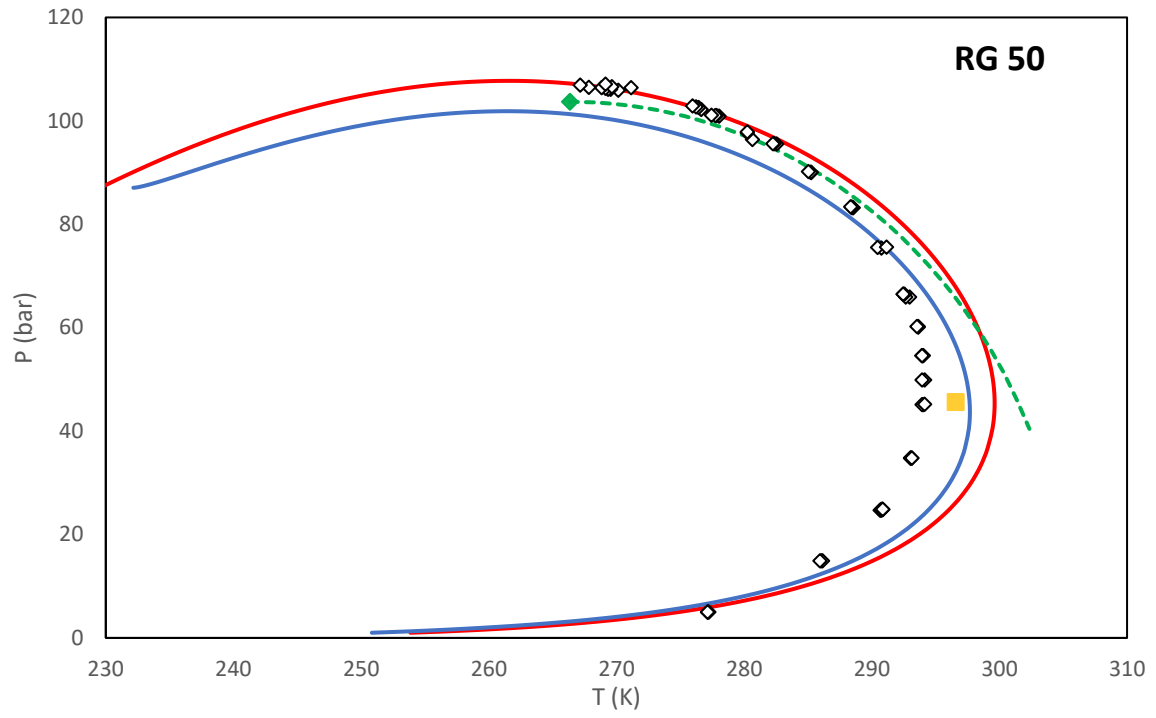


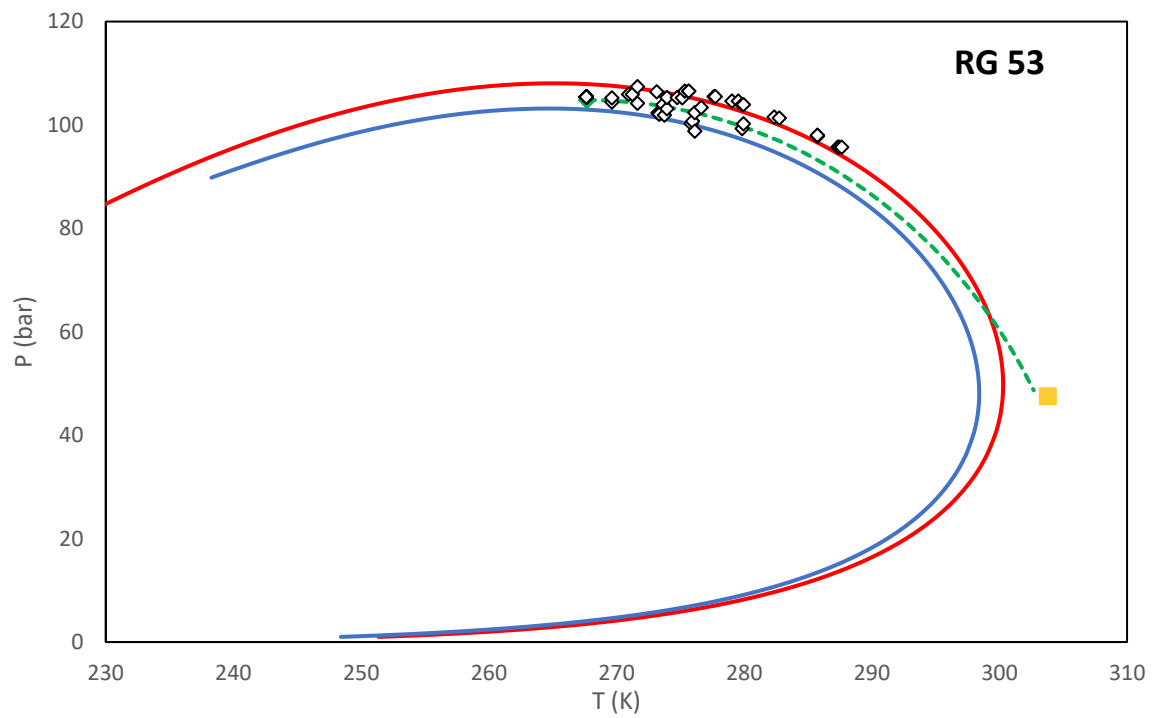
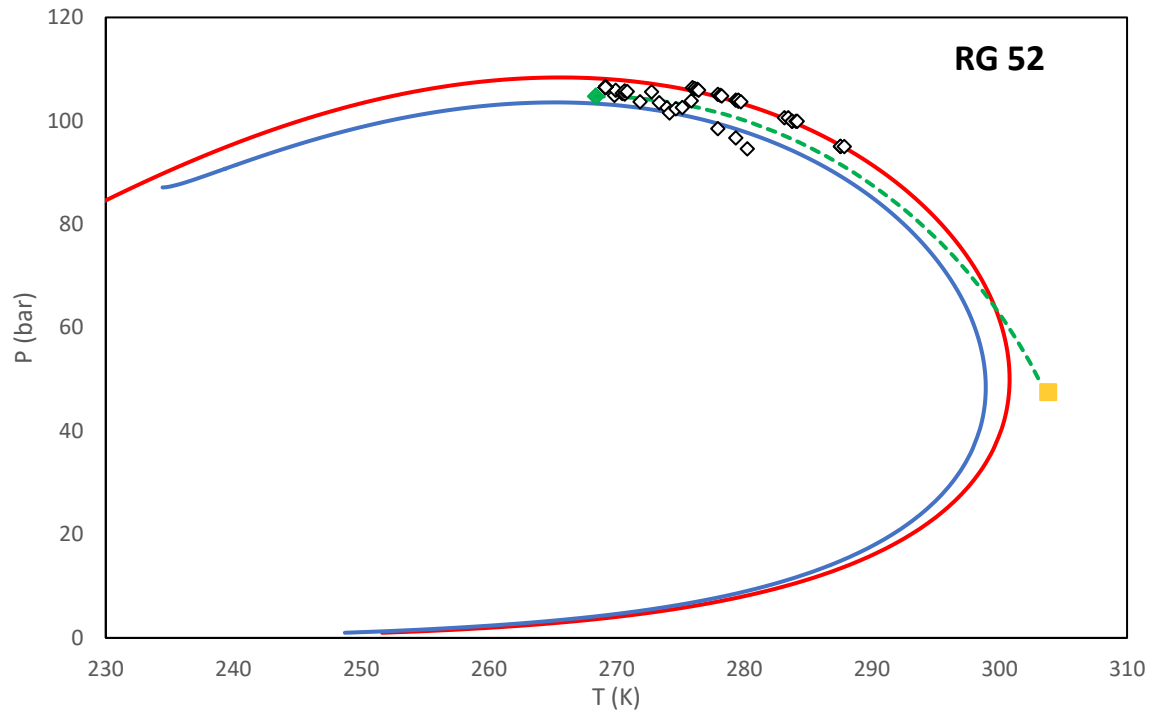


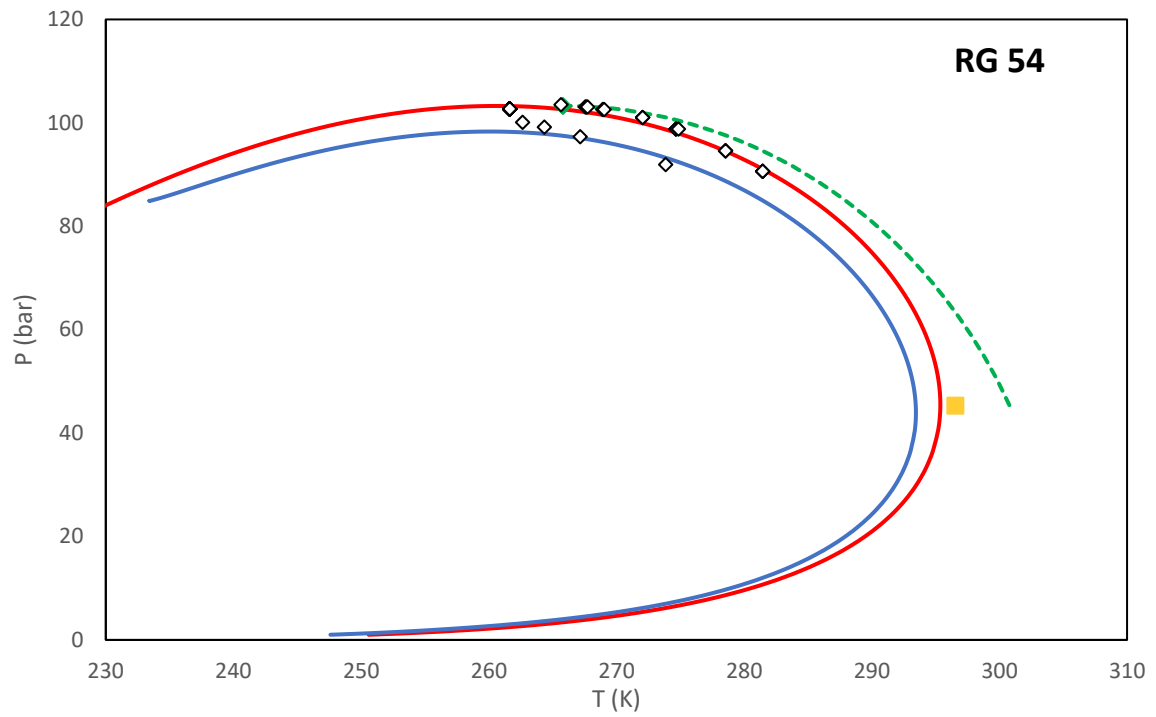












Παράρτημα ΣΤ- Καμπύλες Liquid Dropout για RGC

Κόκκινη γραμμή: UMR-NEW, Μπλε γραμμή: PPR78, Σημεία: Πειραματικές Μετρήσεις

