



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ & ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ & ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ & ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΒΑΡΕΩΣ C6+ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Νόβακ Νεφέλη- Ευφροσύνη

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας, Επίκουρος Καθηγητής

Αθήνα, Φεβρουάριος 2013

Πρόλογος

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

Με την ολοκλήρωση της συγγραφής, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Επίκουρο Καθηγητή κο Βουτσά Επαμεινώνδα για το θέμα που μου εμπιστεύθηκε, καθώς και την πολύτιμη καθοδήγηση που μου προσέφερε καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν και την ψυχολογική υποστήριξη που μου προσέφεραν, και ιδιαίτερα την κα Λούλη Βασιλική, για την πολύτιμη και συνεχή βοήθειά της σε όλες τις φάσεις της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρία Statoil για την παροχή των αναλυτικών χρωματογραφημάτων και των πειραματικών τιμών, χωρίς τα οποία η πραγματοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας δεν θα ήταν εφικτή.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	1
ABSTRACT.....	3
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	5
2. ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ	7
3. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΥΓΡΟΥ- ΑΤΜΟΥ.....	11
3.1 Γενικά για την ισορροπία φάσεων.....	11
3.2 Παλινδρομική συμπύκνωση	12
3.3 Μοντελοποίηση ισορροπίας φάσεων υγρού - ατμού	13
3.3.1 Καταστατικές εξισώσεις.....	13
3.3.2 Το μοντέλο UMR-PRU	14
4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΣ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ.....	17
4.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού βαρέως κλάσματος φυσικού αερίου	18
4.1.1 Μέθοδος Shariati Al. et al (1999)	19
4.1.2 Τροποποιημένη Μέθοδος Shariati (2010).....	21
4.1.3 Μέθοδος PNA Statoil	23
4.1.4 Μέθοδος 3	24
4.1.5 Μέθοδος αντίστοιχων κανονικών αλκανίων.....	26
4.2 Επίδραση του χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος φυσικού αερίου ...	26
5. ΝΕΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΣ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ.....	30
5.1 Περιγραφή διαδικασίας εξαγωγής αποτελεσμάτων	30
5.2 Κατανομή συστατικών του βαρέως κλάσματος C6+	31
5.3 Ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού	42
5.3.1 Μέθοδος Karsto.....	43
5.3.2 Τροποποιημένη Μέθοδος PNA- Statoil.....	46
5.3.3 Μέθοδος C6+	48
6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	50
6.1 Βασικά σημεία στην ανάπτυξη των μεθόδων	50
6.2 Αποτελέσματα μεθόδων και σχολιασμός τους	53
6.3 Αξιολόγηση μεθόδων με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης SRK.....	61

7.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	65
8.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ	67
9.	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	69
10.	ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	71
11.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	72
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	74
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.....	107

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το φυσικό αέριο είναι πετρελαϊκό ρευστό που αποτελείται κυρίως από ελαφρείς υδρογονάνθρακες, με κύριο συστατικό το μεθάνιο. Η χρωματογραφική ανάλυση της σύστασης πετρελαϊκών μιγμάτων και φυσικού αερίου σε καθαρές ενώσεις καλύπτει υδρογονάνθρακες ως το κανονικό πεντάνιο ή το κανονικό εξάνιο. Τα συστατικά πέραν αυτών των κανονικών αλκανίων συγκεντρώνονται σε ένα σύνθετο μίγμα το οποίο αναφέρεται σαν C6+ ή C7+ κλάσμα αντίστοιχα. Το C6+ κλάσμα (ή C7+), αν και είναι ένα μικρό ποσοστό του συνολικού μίγματος, επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες και κυρίως την ισορροπία φάσεων των πετρελαϊκών μιγμάτων και του φυσικού αερίου.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η ανάπτυξη εύχρηστων και αξιόπιστων μεθόδων χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος (C6+) μιγμάτων φυσικού αερίου. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε μελέτη μιας βάσης δεδομένων τριάντα δύο (32) χρωματογραφημάτων πραγματικών συστημάτων φυσικού αερίου που χορηγήθηκαν από την εταιρία Statoil.

Αναπτύχθηκαν συνολικά τρεις μέθοδοι χαρακτηρισμού, εκ των οποίων οι δύο (Μέθοδοι Karsto και τροποποιημένη PNA- Statoil) αποτελούν τροποποιήσεις παλιότερων μεθόδων χαρακτηρισμού, ενώ η τρίτη αναπτύχθηκε εξολοκλήρου στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας (Μέθοδος C6+).

Οι μέθοδοι βασίστηκαν σε στατιστική ανάλυση των διαθέσιμων χρωματογραφημάτων ως προς τη συχνότητα εμφάνισης και την συγκέντρωση των βασικότερων συστατικών στο βαρύ κλάσμα των μιγμάτων φυσικού αερίου, καθώς και στην ομαδοποίησή τους ως προς τις παραφινικές, ναφθενικές και αρωματικές ενώσεις.

Όλες οι μέθοδοι χαρακτηρισμού ομαδοποιούν τους υδρογονάνθρακες σε πέντε υποκλάσματα, C6, C7, C8, C9, C10+. Το υποκλάσμα C6 για παράδειγμα, αποτελείται από υδρογονάνθρακες με κανονικά σημεία βρασμού μεγαλύτερα του κανονικού πεντανίου, το C7 από υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μεγαλύτερα του κανονικού εξανίου κοκ. Και οι τρεις μέθοδοι θεωρούν ότι το C6 υποκλάσμα αποτελείται από 90% παραφινικό τμήμα και 10% ναφθενικό, ενώ χαρακτηρίζουν το C10+ σαν κανονικό δεκάνιο. Η κύρια διαφορά τους εντοπίζεται στην κατανομή των συγκεντρώσεων των υποκλασμάτων C6, C7, C8, C9, C10+, όπου η τροποποιημένη PNA- Statoil μέθοδος θεωρεί γνωστά τα γραμμομοριακά κλάσματα όλων των υποκλασμάτων, η μέθοδος Karsto θεωρεί μια μέση κατανομή μόνο των υποκλασμάτων C7, C8 και C9, ενώ η C6+ μέθοδος θεωρεί μια μέση κατανομή για όλα τα υποκλάσματα, με γνωστή τη συνολική συγκέντρωση του C6+ κλάσματος. Επιπλέον η μέθοδος Karsto απαιτεί σαν πληροφορίες εισόδου και τις

συγκεντρώσεις ορισμένων από τους υδρογονάνθρακες που περιέχονται στα υποκλάσματα C7, C8 και C9.

Για την αξιολόγησή τους οι μέθοδοι συνδυάστηκαν με το μοντέλο UMR-PRU για την πρόρρηση των σημείων δρόσου των μιγμάτων. Και οι τρεις μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν οδήγησαν σε αξιόπιστα αποτελέσματα.

Τέλος, οι μέθοδοι συνδυάστηκαν και με την καταστατική εξίσωση SRK. Κατά αυτόν τον τρόπο αποδείχθηκε ότι οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν μπορούν να συνδυαστούν ικανοποιητικά και με άλλα θερμοδυναμικά μοντέλα με την ίδια επίδραση σε αυτά με εκείνη που παρατηρήθηκε για το μοντέλο UMR-PRU.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: φυσικό αέριο, αέρια χρωματογραφική ανάλυση, χαρακτηρισμός βαρέως κλάσματος, θερμοδυναμικό μοντέλο, πρόρρηση σημείων δρόσου

ABSTRACT

Natural gas is a petroleum fluid that consists mainly of light hydrocarbons, methane being the main component. The chromatographic analysis of the composition of petroleum fluids and natural gases in pure compounds covers hydrocarbons up to normal pentane or normal hexane. The rest of the compounds are grouped in a complex mixture known as C₆₊ or C₇₊ respectively. The C₆₊ (or C₇₊) fraction, despite its small percentage in the mixture, affects greatly the properties and the phase equilibrium of petroleum fluids and natural gases.

The objective of this thesis was to develop simple and practical characterization methods for the heavy fraction (C₆₊) of natural gases. To this purpose a data base of thirty two (32) real gas systems GC analysis data, provided by Statoil, has been employed.

Three different characterization schemes have been developed, two of which (Methods Karsto and Modified PNA- Statoil) are modifications of previously developed characterization schemes, while the third (C₆₊ method) was developed based on a new approach.

The methods were based on a statistical analysis of the data base, in respect of the occurrence and concentration of the most common hydrocarbons in the C₆₊ fractions and their classification as paraffinic, naphthenic or aromatic.

All methods group the hydrocarbons in five subfractions, C₆, C₇, C₈, C₉ and C₁₀₊. For instance, the C₆ subfraction consists of hydrocarbons with normal boiling points greater than that of normal pentane, the C₇ subfraction of hydrocarbons with normal boiling points greater than that of normal hexane, etc. All methods characterize the C₆ fraction as 90% paraffinic and 10% naphthenic and the C₁₀₊ fraction as normal decane. The main difference among the methods is detected in the distribution of the C₆, C₇, C₈, C₉, C₁₀₊ fractions, where the Modified PNA- Statoil method considers the molar fractions of all the subfractions as input data, the Karsto method employs an average distribution of the C₇, C₈ and C₉ fractions, while the C₆₊ employs an average distribution of all the subfractions. In addition, the Karsto method requires the concentration of some of the hydrocarbons found in the C₇, C₈ and C₉ subfractions, as input.

These methods were evaluated when tested in dew point predictions with the UMR-PRU model. All three methods generated reliable results.

Finally, the consistency of the new methods is evaluated by coupling them with the SRK equation of state. It is proved that the proposed characterization schemes can

be coupled satisfactorily with other thermodynamic models, apart from the UMR-PRU producing consistent results, with those deriving from the UMR-PRU.

KEY WORDS: natural gas, GC analysis, characterization of the heavy fraction, thermodynamic model, dew point calculations

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ισορροπία φάσεων υγρού- ατμού σε μίγματα φυσικού αερίου είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό και τη σωστή λειτουργία των διεργασιών παραγωγής, μεταφοράς και επεξεργασίας του. Η ακριβής πρόρρησή της είναι σημαντική για τις επιλογές των συνθηκών λειτουργίας σε διαχωριστές, ενώ η ακριβής γνώση της μέγιστης θερμοκρασίας και πίεσης στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν ατμός και υγρό, δηλαδή τα σημεία cricondentherm και cricondenbar αντίστοιχα, είναι υψίστης σημασίας κατά την onshore επεξεργασία αέριων μιγμάτων για την επίτευξη της επιθυμητής ποιότητας προϊόντος (cricondentherm) και κατά την offshore επεξεργασία και μεταφορά του αερίου για την αποφυγή σχηματισμού συμπυκνωμάτων στους αγωγούς (cricondenbar). Για την πρόρρηση της ισορροπίας χρησιμοποιούνται ευρέως θερμοδυναμικά μοντέλα, τόσο στη βιομηχανία όσο και στην έρευνα.

Λόγω της πολυπλοκότητας των συστημάτων φυσικού αερίου, ο πλήρης προσδιορισμός τους είναι αδύνατος. Για το σκοπό αυτό το μίγμα αντιμετωπίζεται σε δύο τμήματα, το ελαφρύ, με πλήρως καθορισμένη σύσταση, και το βαρύ κλάσμα (C6+ ή C7+) για το οποίο υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα. Για να είναι δυνατή η αντιμετώπιση του βαρέως κλάσματος με θερμοδυναμικά μοντέλα απαιτείται μια διαδικασία απόδοσης στο βαρύ κλάσμα, συγκεκριμένων συστατικών και ιδιοτήτων. Αυτή η διαδικασία καλείται χαρακτηρισμός του βαρέως κλάσματος φυσικού αερίου και αποτελεί μια δύσκολη διαδικασία, ταυτόχρονα όμως και απαραίτητη, καθώς έχει αποδειχτεί ότι το βαρύ υποκλάσμα έχει σημαντική επίδραση στην καμπύλη ισορροπίας φάσεων.

Η αναγκαιότητα ύπαρξης μιας αξιόπιστης μεθόδου χαρακτηρισμού έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη αρκετών τέτοιων μεθόδων, οι οποίες στην πλειοψηφία τους είναι αρκετά σύνθετες και απαιτούν δύσκολα προσδιορίσιμες παραμέτρους. Για το λόγο αυτό, αναπτύχθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία τρεις αξιόπιστες μέθοδοι χαρακτηρισμού του C6+ κλάσματος, οι οποίες αποτελούν απλά και αξιόπιστα εργαλεία πρόρρησης των σημείων δρόσου συστημάτων φυσικού αερίου. Στην παρούσα εργασία συνδυάστηκαν με το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU, που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς (ΕΘΦΜ)

Η κάθε μέθοδος απαιτεί διαφορετικά δεδομένα εισόδου από τις υπόλοιπες, ενώ όλες έχουν βασιστεί στην ανάλυση της βάσης δεδομένων χρωματογραφημάτων φυσικού αερίου που χορηγήθηκαν από την εταιρία Statoil, όσον αφορά στις μέσες κατανομές των υποκλασμάτων C6, C7, C8, C9, C10+ και της κατανομής παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών ουσιών στο κάθε υποκλάσμα.

Στη συνέχεια της εργασίας ακολουθεί μια αναλυτική παρουσίαση των μεθόδων, καθώς και οι υπολογισμένες καμπύλες ισορροπίας φάσεων των συστημάτων της βάσης δεδομένων, όταν συνδυάστηκαν με το μοντέλο UMR-PRU και την καταστατική εξίσωση SRK.

2. ΦΥΣΙΚΟ ΑΕΡΙΟ

Το φυσικό αέριο είναι ένα άχρωμο και άοσμο αέριο μίγμα υδρογονανθράκων που αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, ενώ περιέχει και ποσότητες αδρανών και όξινων αερίων (άζωτο, ήλιο, διοξείδιο του άνθρακα, υδρόθειο) και νερού. Όπως εξέρχεται από το κοίτασμα περιέχει υδρογονάνθρακες, με μικρό (μεθάνιο) έως και πολύ μεγάλο αριθμό ατόμων άνθρακα (άνω των πενήντα ατόμων άνθρακα). Το φυσικό αέριο είναι πλούσιο σε παραφινικές ενώσεις, ενώ περιέχει λιγότερες αρωματικές. Ανάλογα με τα κοιτάσματα από τα οποία προέρχονται, τα μίγματα φυσικού αερίου διαφέρουν ως προς την ποσότητα και το είδος των προσμίξεων που περιέχουν και ως προς την αναλογία των περιεχόμενων υδρογονανθράκων.

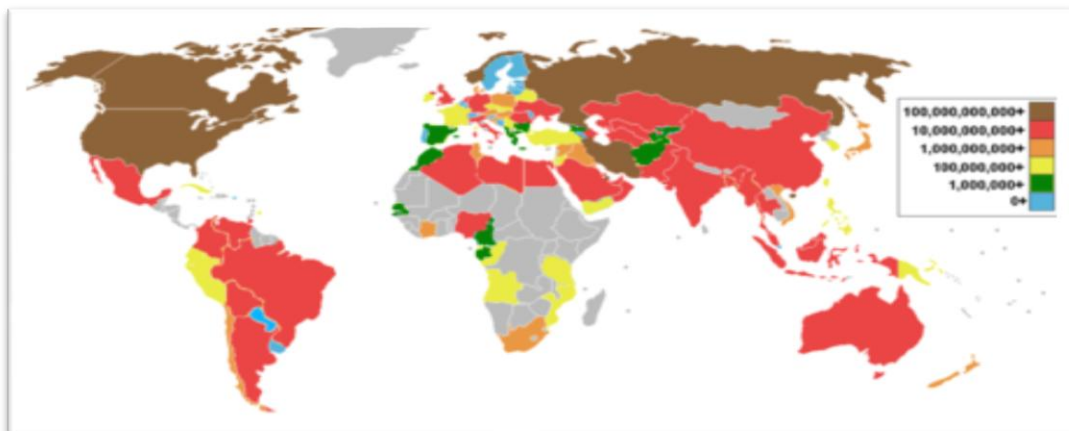
[<http://www.naturalgas.org/>. (2013)]

Το φυσικό αέριο δημιουργήθηκε με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Είτε από συσσωρευμένα οργανικά υπολείμματα που με την πάροδο των χρόνων και την υψηλή θερμοκρασία και πίεση που επικρατούσαν στο υπέδαφος μετατράπηκαν σε ορυκτά καύσιμα, είτε από μικροοργανισμούς που, ελλείψει οξυγόνου κατά τις μεταβολικές τους διαδικασίες, παρήγαγαν μεθάνιο.

Βρίσκεται σε φυσικές υπόγειες κοιλότητες είτε αυθύπαρκτο είτε μαζί με κοιτάσματα υγρών και στερεών υδρογονανθράκων. Όταν συνυπάρχει με στερεούς ή υγρούς υδρογονάνθρακες χαρακτηρίζεται σαν συνοδό αέριο (associated gas). Μπορεί επίσης να βρίσκεται υπό μορφή υδριτών (methane hydrates/ clathrates), δηλαδή παγόμορφων στερεών που αποτελούνται από νερό και υδρογονάνθρακες.

Τα μεγαλύτερα αποθέματα φυσικού αερίου παγκοσμίως βρίσκονται στην Ρωσία ($4,757 \times 10^{13} \text{ m}^3$). Μεγάλα κοιτάσματα υπάρχουν επίσης στο Ιράν, το Κατάρ, τη Σαουδική Αραβία και τα Ηνωμένα Αραβικά Εμιράτα, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas, (2012)]



Εικόνα 1 - Παραγωγή φυσικού αερίου ανά χώρα σε κυβικά μέτρα ανά έτος.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas, (2012)]

Το φυσικό αέριο έχει πολλές και ποικίλες χρήσεις, κυρίως όμως χρησιμοποιείται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, για οικιακή χρήση, ως καύσιμο στις μεταφορές καθώς και ως πρώτη ύλη σε διάφορες βιομηχανίες.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas, (2012)]

Πιο συγκεκριμένα:

- **Ηλεκτρική ενέργεια:** Χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας μέσω αεριοστρόβιλων και ατμοστρόβιλων, καθώς και σε συστήματα συμπαραγωγής ενέργειας. Ενδείκνυται για την κάλυψη των αναγκών αιχμής, σε δίκτυα που στηρίζονται σε ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και υδροηλεκτρικά εργοστάσια.
- **Οικιακή χρήση:** Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται σε οικιακό επίπεδο για φούρνους, στεγνωτήρες, θερμοσίφωνες, συστήματα ψύξης- θέρμανσης και για κεντρική θέρμανση. Ωστόσο για οικονομικούς λόγους σε πολλές χώρες χρησιμοποιείται ακόμα το αέριο πόλης για τους συγκεκριμένους σκοπούς.
- **Μεταφορές:** Το συμπιεσμένο φυσικό αέριο χρησιμοποιείται ως καύσιμο σε οχήματα, αντί βενζίνης και ντίζελ. Από το 2012 υπάρχουν 16,4 εκατομμύρια οχήματα που λειτουργούν με φυσικό αέριο παγκοσμίως, με πρώτο το Πακιστάν (3.1 εκ.), ενώ ακολουθούν κατά σειρά το Ιράν (2.9 εκ.), η Αργεντινή (2.1 εκ.), η Βραζιλία (1.7 εκ.), η Ινδία (1.5 εκ.), και η Κίνα (1.2 εκ.). Η απόδοση των μηχανών είναι παρόμοια με αυτή των βενζινοκινητήρων, χαμηλότερη όμως από την αντίστοιχη των σύγχρονων ντιζελοκινητήρων.
- **Βιομηχανία:** ως πρώτη ύλη χρησιμοποιείται στη βιομηχανία πλαστικών, λιπασμάτων και διαφόρων άλλων βιομηχανιών (υφάσματα, χρώματα, κλπ) καθώς και για την παραγωγή υδρογόνου.

Η αποθήκευση και η μεταφορά του φυσικού αερίου δεν είναι εύκολη λόγω της χαμηλής του πυκνότητας. Οι δυο πιο διαδεδομένοι τρόποι για τη μεταφορά του είναι μέσω αγωγών φυσικού αερίου και σε υγροποιημένη ή συμπιεσμένη μορφή από φορτηγά πλοία. Η μεταφορά με αγωγούς προτιμάται για αποστάσεις έως 4.000 km στην ξηρά και 2.000 km σε θάλασσα, ενώ η μεταφορά του σε υγροποιημένη μορφή είναι οικονομικότερη για μεγαλύτερες αποστάσεις. Το δίκτυο αγωγών είναι ήδη πυκνό στην Ευρώπη και την Αμερική, ενώ καινούργιοι αγωγοί που θα μεταφέρουν αέριο στην ανατολική Ευρώπη από κοιτάσματα στη Ρωσία, την Εγγύς Ανατολή και την βόρεια Αφρική είναι ήδη υπό μελέτη ή υπό κατασκευή.

[http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas, (2012)]

Η αποθήκευση φυσικού αερίου κοντά σε αστικά ή βιομηχανικά κέντρα είναι απαραίτητη λόγω περιόδων αιχμής στη ζήτησή του, είτε ημερήσια, είτε εποχιακά. Σε περιόδους χαμηλής ζήτησης το αέριο αποθηκεύεται σε εξαντλημένα κοιτάσματα αερίου, σε φυσικές κοιλότητες που το επιτρέπουν ή ως LNG (Liquefied Natural Gas)

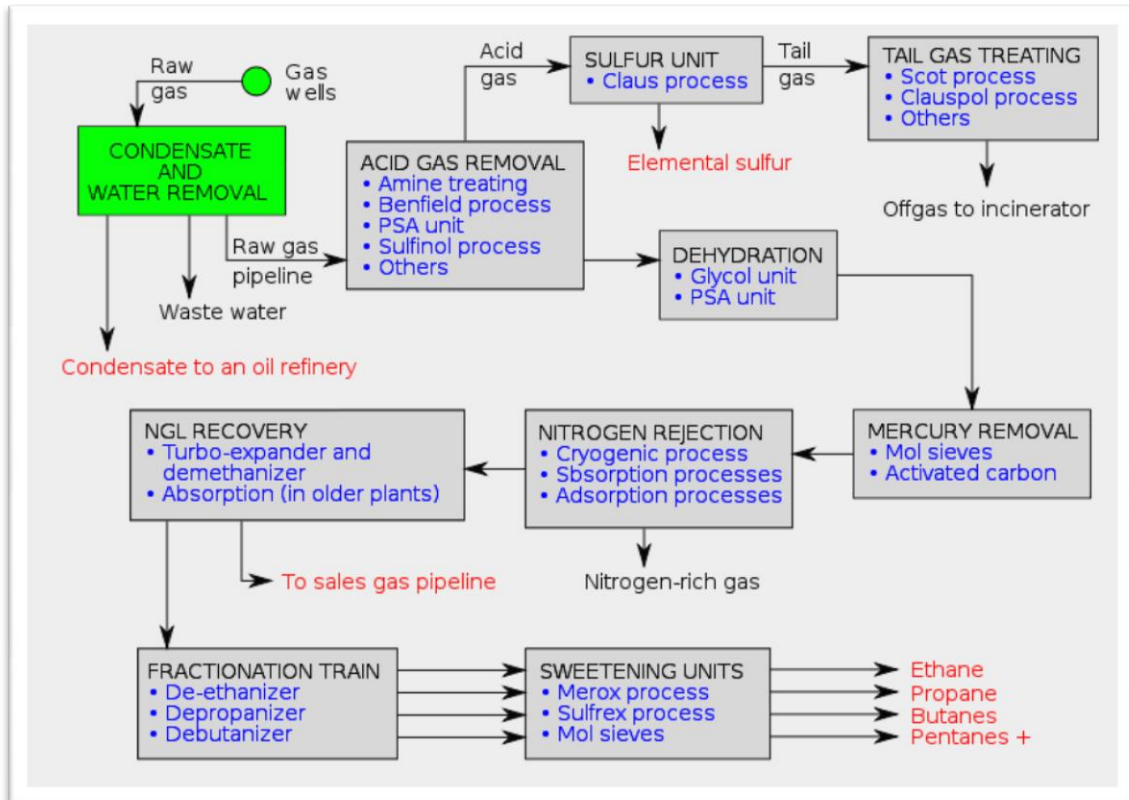
σε δεξαμενές. Σε περιόδους ζήτησης, υψηλότερης από τις δυνατότητες του αγωγού μεταφοράς, επανεισάγεται στο δίκτυο.

Από περιβαλλοντική άποψη το φυσικό αέριο συνεισφέρει σημαντικά στις παγκόσμιες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα. Επίσης, αποτελεί και το ίδιο αέριο του θερμοκηπίου, με επίδραση που διαρκεί 8 έως 40 φορές λιγότερο χρόνο συγκριτικά με το διοξείδιο του άνθρακα. Σύμφωνα με το IPCC Fourth Assessment Report (Working Group III Report, chapter 4), το 2004, το φυσικό αέριο ήταν υπεύθυνο για την παραγωγή 5.3 δις τόνων CO₂, ενώ οι γαιάνθρακες και το πετρέλαιο 10.6 και 10.2 δις τόνους αντίστοιχα. Μέχρι το 2030, σύμφωνα με την αναθεωρημένη έκδοση του σεναρίου εκπομπών SRES B2 το φυσικό αέριο θα είναι υπεύθυνο για 11 δις τόνους ετησίως, με γαιάνθρακες και πετρέλαιο να ακολουθούν με 8.4 και 17.2, λόγω αύξησης της ζήτησης κατά 1.9 % το χρόνο.

Παρόλα αυτά, συγκριτικά με τα άλλα ορυκτά καύσιμα, παράγει λιγότερο διοξείδιο του άνθρακα ανά παραγόμενο Joule και έχει τις μικρότερες εκπομπές οξειδίων του αζώτου και διοξειδίου του θείου. Για το λόγο αυτό και περιγράφεται ως το καθαρότερο ορυκτό καύσιμο. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν οι Ηνωμένες Πολιτείες, οι οποίες αντικατέστησαν τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από γαιάνθρακες με αντίστοιχες μονάδες φυσικού αερίου. Τα εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με γαιάνθρακες παράγουν περίπου 2,000lb CO₂/παραγόμενη MWh, περίπου διπλάσια ποσότητα από την αντίστοιχη του φυσικού αερίου. Ως αποτέλεσμα, στο πρώτο τετράμηνο του 2012 παρατηρήθηκαν οι χαμηλότερες εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα από το 1992. [http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas, (2012)]

Η τιμή του μεταβάλλεται σημαντικά ανάλογα με την τοποθεσία και το είδος του καταναλωτή. Το 2007 στις ΗΠΑ μια τυπική τιμή για 28 m³ φυσικού αερίου ήταν τα \$7. Η τυπική θερμιδική αξία, που εξαρτάται από την σύσταση του αερίου, θεωρείται τυπικά ίση με 1000BTU ανά 28 m³. Αυτό μεταφράζεται περίπου σε \$7/ GJ. Η τιμή για οικιακούς καταναλωτές είναι από 50 έως 300% παραπάνω από την χονδρική. [http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas, (2012)]

Για την χρησιμοποίηση του φυσικού αερίου απαιτείται μια σύνθετη διαδικασία από την εξόρυξή του μέχρι την διάθεσή του στον καταναλωτή. Μια τέτοια τυπική διεργασία περιγράφεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2 - Διάγραμμα ροής τυπικής μονάδας επεξεργασία φυσικού αερίου.
 [http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas, (2012)]

3. ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ ΥΓΡΟΥ- ΑΤΜΟΥ

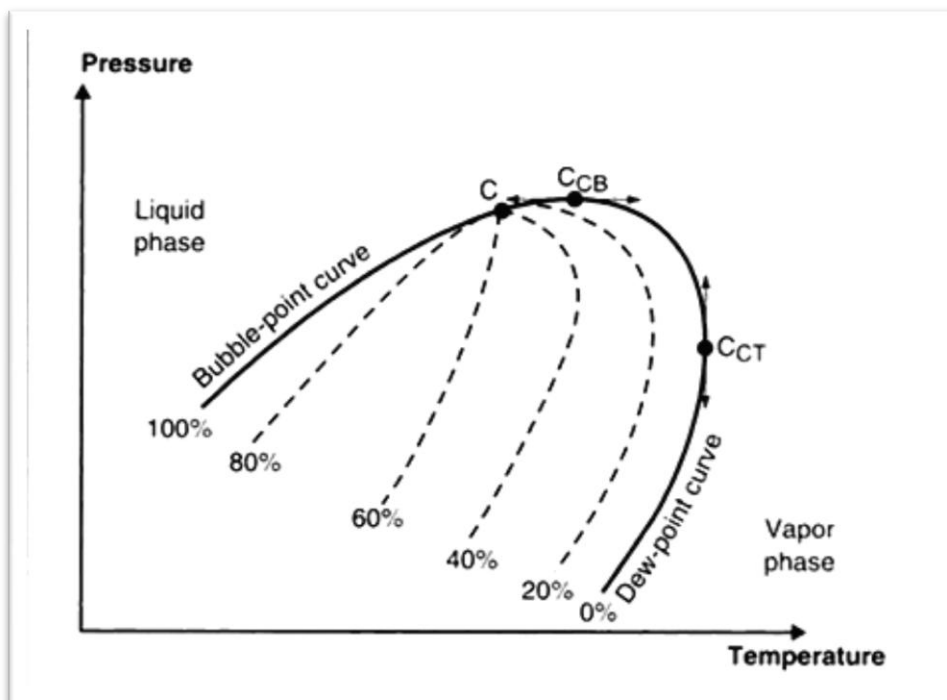
3.1 Γενικά για την ισορροπία φάσεων

Θερμοδυναμική ισορροπία φάσεων, σε σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, συμβαίνει όταν η ολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs του συστήματος γίνει ελάχιστη. Αυτό οδηγεί στην ισότητα των τάσεων διαφυγής των φάσεων που βρίσκονται στην ισορροπία. Την ισορροπία διφασικού συστήματος υγρού- ατμού περιγράφει η εξίσωση 1 :

$$\hat{f}_i^l = \hat{f}_i^v \quad [1]$$

Όπου f_i η τάση διαφυγής του συστατικού i , και οι δείκτες l και v αναφέρονται στην υγρή και την ατμώδη φάση αντίστοιχα.

Επιλύοντας την εξίσωση 1 για πολλά ζεύγη πίεσης και θερμοκρασίας για ένα φυσικό αέριο σταθερής σύστασης προκύπτει μια καμπύλη της μορφής που φαίνεται στην Εικόνα 3.



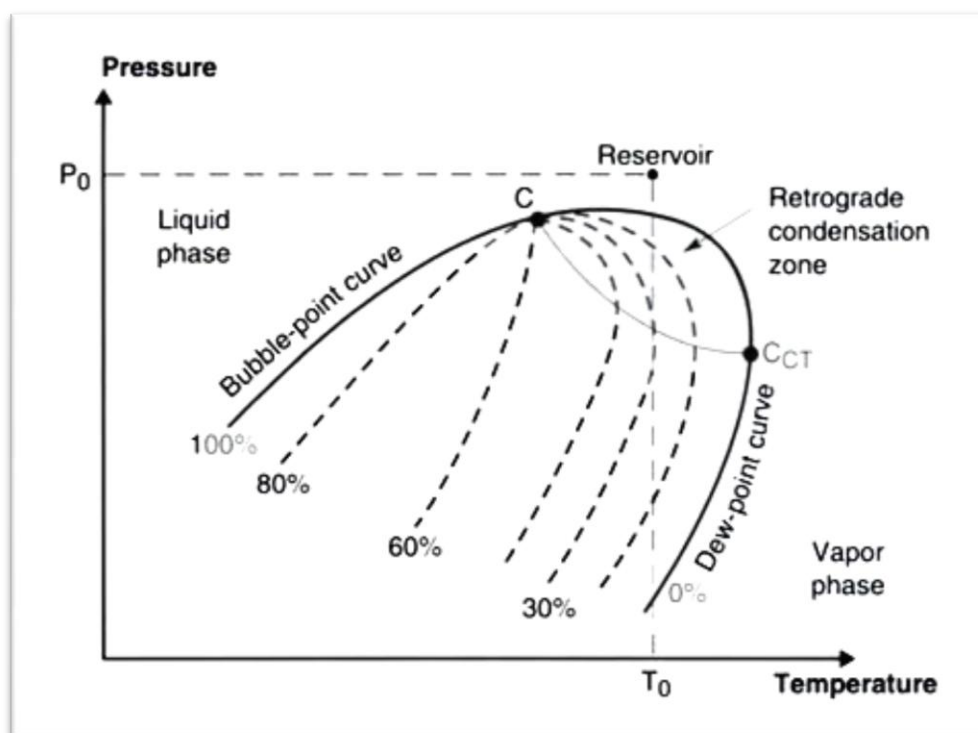
Εικόνα 3 - P-T Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων φυσικού αερίου. [Rojey, A. (1997)]

Στο σχήμα αυτό φαίνονται οι καμπύλες σημείων φυσαλίδας (bubble point curve) και των σημείων δρόσου (dew point curve) που συναντώνται στο κρίσιμο σημείο C. Τονίζεται ότι στα μίγματα το κρίσιμο σημείο δεν αποτελεί τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία το μίγμα μπορεί να υπάρξει στην υγρή κατάσταση, όπως είναι στα καθαρά συστατικά, αλλά τη μέγιστη θερμοκρασία στην οποία όλο το ρευστό μπορεί να υπάρξει στην υγρή κατάσταση. Χαρακτηριστικά σημεία είναι το Cricondentherm

και το Cricondenbar που αποτελούν τη μέγιστη θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα στην οποία μπορούν να συνυπάρξουν οι δύο φάσεις. Οι διακεκομμένες γραμμές στο εσωτερικό του διαγράμματος αντιπροσωπεύουν μίγματα υγρού ατμού σε ισορροπία μεταξύ τους. Το κλάσμα του υγρού στο μίγμα είναι το ποσοστό που αναφέρεται τις καμπύλες.

3.2 Παλινδρομική συμπύκνωση

Στα μίγματα υδρογονανθράκων παρατηρείται το φαινόμενο της παλινδρομικής συμπύκνωσης (retrograde condensation). Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται στην σκιασμένη περιοχή της Εικόνας 4.



Εικόνα 4 - Παλινδρομική συμπύκνωση. [Rojey, A. (1997)]

Κατά το φαινόμενο αυτό, από την πίεση του κοιτάσματος ελαττώνοντας ισόθερμα την πίεση κάτω από την πίεση ισορροπίας (δηλαδή στον κορεσμένο ατμό), σχηματίζεται μίγμα υγρού ατμού. Συνεχίζοντας την ελάττωση της πίεσης το ποσοστό του υγρού αυξάνεται, φτάνει το μέγιστο δυνατό (στο παρόν διάγραμμα 30%) στη συνέχεια μειώνεται και τέλος η υγρή φάση εξαφανίζεται τελείως μόλις η πίεση γίνει ίση με αυτήν της καμπύλης σημείων δρόσου. Παρατηρούνται συνεπώς δυο τιμές πίεσης σημείου δρόσου. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και με ισοβαρή αύξηση της θερμοκρασίας.

Η παλινδρομική συμπύκνωση είναι πολύ σημαντική στα συστήματα διανομής του φυσικού αερίου, όπου η πτώση πίεσης μπορεί να επιτρέψει το σχηματισμό υγρής φάσης και να οδηγήσει στην απόφραξη σωληνώσεων. Μεγάλη είναι επίσης και η

σημασία του φαινομένου κατά την παραγωγή αερίων συμπυκνωμάτων από κοιτάσματα, καθώς η πτώση της πίεσης, εξαιτίας ανάκτησης αερίου, μπορεί να οδηγήσει σε συμπύκνωση και κατά συνέπεια απώλεια πολύτιμων βαρέων συστατικών του αερίου. [Τασιός, Δ. Π. (2001)]

3.3 Μοντελοποίηση ισορροπίας φάσεων υγρού - ατμού

Ένα από τα βασικά θέματα που μελετά η θερμοδυναμική είναι η ισορροπία υγρού ατμού και η δημιουργία του διαγράμματος φάσεων. Η μελέτη αυτών των διεργασιών είναι απολύτως απαραίτητη για τον επιτυχημένο σχεδιασμό και λειτουργία διεργασιών διαχωρισμού και επεξεργασίας φυσικού αερίου. [Τασιός, Δ. Π. (2001)]

Τυπικά μελετάται με διαφορετικό τρόπο η ισορροπία φάσεων σε πολικά και μη πολικά συστήματα, λόγω της μη ιδανικότητας της μίας ή και των δύο φάσεων. Για μη πολικά ή ελαφρώς πολικά συστήματα η ισότητα των τάσεων διαφυγής μπορεί να επιλυθεί με επαρκή ακρίβεια χρησιμοποιώντας μια καταστατική εξίσωση που ισχύει και για τις δύο φάσεις. Τέτοια συστήματα είναι μίγματα υδρογονανθράκων και μίγματα υδρογονανθράκων με ανόργανα αέρια όπως N_2 , H_2S , CO , CO_2 κλπ. [Τασιός, Δ. Π. (2001)]

3.3.1 Καταστατικές εξισώσεις

Οι καταστατικές εξισώσεις (Equation of State, EoS) είναι οι αναλυτικές εκφράσεις που συνδέουν τις ογκομετρικές ιδιότητες καθαρών ρευστών ή μιγμάτων. Στην πάροδο των ετών έχουν αναπτυχθεί πολλές καταστατικές εξισώσεις, άλλες πιο απλές στη χρήση και άλλες σημαντικά πολυπλοκότερες. Οι καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται συχνά για την μελέτη της ισορροπίας φάσεων σε πετρελαϊκά ρευστά. [Naji, S. H. (2010)]

Μια κατηγοριοποίηση των καταστατικών εξισώσεων γίνεται σε κυβικές και μη κυβικές, ανάλογα με το αν η καταστατική εξίσωση μπορεί να γραφτεί σαν κυβική συνάρτηση του μοριακού όγκου. Οι SRK (Soave- Redlich- Kwong) και PR (Peng- Robinson) είναι κυβικές καταστατικές εξισώσεις τριών παραμέτρων (κάνουν χρήση της αρχής αντιστοίχων καταστάσεων τριών παραμέτρων) και χρησιμοποιούνται συχνά στην βιομηχανία αερίου σαν εργαλεία πρόρρησης, αφενός γιατί είναι αξιόπιστες και δίνουν αποτελέσματα με ικανοποιητική ακρίβεια και αφετέρου για την απλότητά τους. Επιπλέον, παρόλη την απλότητά τους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ικανοποιητικά για την πρόρρηση ιδιοτήτων φυσικού αερίου που περιέχει βαρύ κλάσμα. [Bolland, O., & Nasrifar, K. (2006)]

Οι απαιτούμενες πληροφορίες για την χρήση μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης τριών παραμέτρων για τον υπολογισμό της ισορροπίας φάσεων υγρού- ατμού μίγματος είναι οι εξής:

- T_c, P_c, ω για κάθε συστατικό
- Συντελεστές αλληλεπίδρασης για όλα τα ζεύγη συστατικών του μίγματος.

Η καταστατική εξίσωση SRK [Wei, Y. (1999)] που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία είναι η

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} \quad [2]$$

Οι όροι a και b υπολογίζονται από τις εξισώσεις 3 και 4

$$a = \frac{0.427R^2T_c^2}{P_c} \left(1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2) \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right)^2 \quad [3]$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad [4]$$

Όπου P η πίεση, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, V ο γραμμομοριακός όγκος και ω ο ακεντρικός παράγοντας.

3.3.2 Το μοντέλο UMR-PRU

Το μοντέλο UMR-PRU είναι ένα EOS- G^E μοντέλο. Τα μοντέλα αυτής της κατηγορίας συνδυάζουν, μέσω ενός κατάλληλου κανόνα ανάμιξης, μια καταστατική εξίσωση με ένα μοντέλο για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας, επεκτείνοντας έτσι τη χρήση των καταστατικών εξισώσεων σε πολικά μίγματα.

Η περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E) που υπολογίζεται από την καταστατική εξίσωση εξισώνεται για συγκεκριμένες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, με αυτή που υπολογίζεται από το μοντέλο του συντελεστή ενεργότητας, για τον υπολογισμό της παραμέτρου του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης, που αποτελεί τελικά τον κανόνα ανάμιξης. Καθώς οι συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και η σύσταση του μίγματος μεταβάλλεται, η ελεύθερη ενέργεια που υπολογίζεται μεταβάλλεται με τη σειρά της. Με αυτόν τον τρόπο έχει πλέον εισαχθεί ο συντελεστής ενεργότητας στην καταστατική εξίσωση. [Βουτσάς, Ε., Μαγουλάς, Κ. (2003)]

Τα μοντέλα αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν εργαλεία πρόρρησης για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας χρησιμοποιώντας αντί για συντελεστές αλληλεπίδρασης ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων, όπως η UNIFAC. [Rojey, A. (1997)]

Το UMR-PRU συνδυάζει με τη βοήθεια του γενικού κανόνα ανάμιξης (UMR: universal mixing rule) την κυβική καταστατική εξίσωση Peng–Robinson με ένα μοντέλο τύπου UNIFAC, που προτάθηκε από τους Hansen et al, το οποίο κάνει χρήση

συντελεστών αλληλεπίδρασης γραμμικά εξαρτημένων από τη θερμοκρασία. Με τους καινούργιους κανόνες ανάμιξης που εισάχθηκαν στην PR, βελτιώνεται η πρόρρηση των σημείων δρόσου, ειδικά σε πιέσεις κοντά στο Cricondenbar. Αυτός είναι και ο κύριος λόγος για τον οποίο το UMR-PRU αποτελεί μια εναλλακτική επιλογή των κλασικών κυβικών εξισώσεων σε συστήματα φυσικού αερίου [Louli, V. et al, (2012)] και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Εξισώσεις [Louli, V. et al, (2012)]

Η καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιείται, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, είναι η Peng- Robinson EoS που περιγράφεται στην εξίσωση 5

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)+b(V-b)} \quad [5]$$

Οι όροι a και m υπολογίζονται από τις εξισώσεις 6 και 7

$$a = a_c [1 + m \cdot (1 - T_r^{0.5})]^2 \quad [6]$$

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad [7]$$

Οι παράμετροι των καθαρών συστατικών είναι οι a_c και b και υπολογίζονται από τις εξισώσεις 8 και 9:

$$a_c = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad [8]$$

$$b = 0.0778 \frac{RT_c}{P_c} \quad [9]$$

όπου P η πίεση, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, a ο ελκτικός όρος της καταστατικής και b η παράμετρος του απωστικού όρου, V ο γραμμομοριακός όγκος, T_c και P_c η κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση των καθαρών συστατικών και T_r η ανηγμένη θερμοκρασία (T/T_c).

Ο γενικός κανόνας ανάμιξης (UMR) για την παράμετρο a και b , δίνονται από τις εξισώσεις 10 και 11:

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A} \frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} \quad [10]$$

Και

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad [11]$$

$$\text{Με } b_{ij} = \left(\frac{b_i^{1/2} + b_j^{1/2}}{2} \right)^2 \quad [12]$$

Όπου x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i , R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία, $A = -0.53$ για την PR EoS και $G_{AC}^{E,SG}$, $G_{AC}^{E,res}$ είναι οι όροι Staverman–Guggenheim για τον συνδυαστικό και τον υπολειμματικό όρο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E) αντίστοιχα. Οι όροι αυτοί υπολογίζονται μέσω της UNIFAC από τις εξισώσεις 13-15:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5 \sum_i x_i q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} \quad [13]$$

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_i x_i v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad [14]$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_1^{ngo} \theta_m \Psi_{mk} \right) - \left(\sum_1^{ngo} \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\left(\sum_1^{ngo} \theta_n \Psi_{nm} \right)} \right) \right] \quad [15]$$

για το συστατικό i

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad [16]$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad [17]$$

Για την ομάδα m

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad [18]$$

$$X_m = \frac{\sum_j x_j v_m^{(j)}}{\sum_j \sum_1^{ngo} v_n^{(j)} x_j} \quad [19]$$

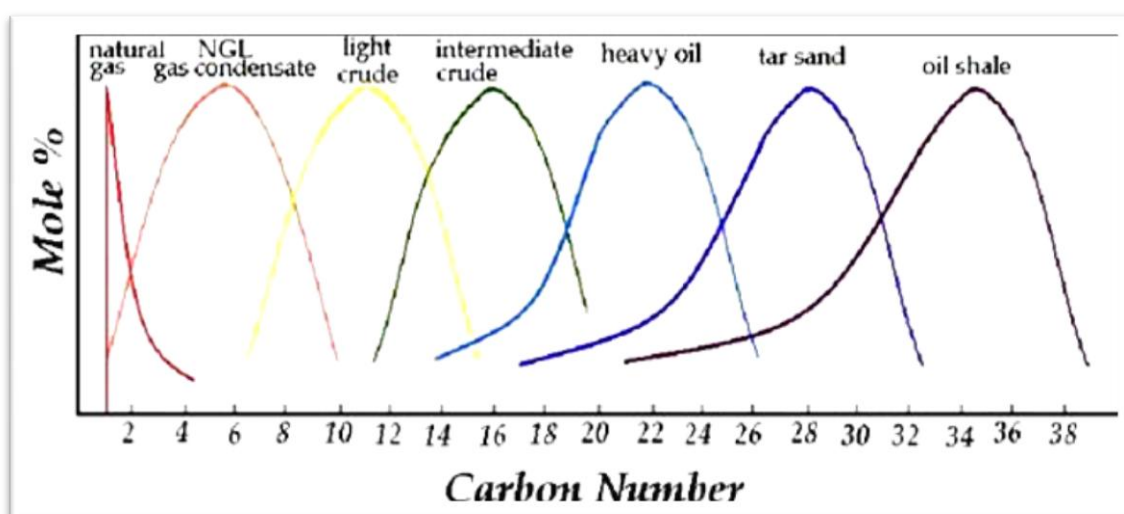
Όπου ngo: number of groups

Η παράμετρος Ψ στον υπολειμματικό όρο είναι συνάρτηση παραμέτρων συνεισφοράς ομάδων (IPs) και λαμβάνονται από τη UNIFAQ που προτάθηκε από τους Hansen et al (1992). Για τα ζεύγη που περιέχουν αέρια τα IPs προκύπτουν από τη συσχέτιση δυαδικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων υγρού ατμού οπότε η Ψ δίνεται από την εξίσωση 20:

$$\Psi_{n,m} = \exp \left[- \frac{A_{nm} + B_{nm}(T-298.15) + C_{nm}(T-298.15)^2}{T} \right] \quad [20]$$

4. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΣ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Υπάρχουν επτά είδη πετρελαϊκών ρευστών στη φύση. Με κριτήριο το μοριακό βάρος των ενώσεων που περιέχουν κατατάσσονται με αύξουσα σειρά ως εξής: φυσικό αέριο (natural gas), συμπυκνώματα φυσικού αερίου (gas condensates ή NGL), ελαφρύ αργό πετρέλαιο (light crude), ενδιάμεσα ελαφρύ αργό (intemediate crude), βαρύ πετρέλαιο (heavy oil), ασφαλτούχα άμμος (tar sand) και πετρελαϊκοί σχιστόλιθοι (oil shale). Τα μίγματα αυτά αποτελούνται από υδρογονάνθρακες και άλλες οργανικές και ανόργανες ενώσεις με ποικιλία μοριακών δομών και μεγέθους. [Mansoori, A. G. (2009)]



Εικόνα 5 - Κατανομή της σύστασης των πετρελαϊκών ρευστών σε υδρογονάνθρακες ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα σε αυτούς [Mansoori, A. G. (2009)]

Κατά την προσομοίωση οποιασδήποτε διεργασίας από την οποία διέρχονται πετρελαϊκά ρευστά είναι απαραίτητη η γνώση ορισμένων ιδιοτήτων τους. Αυτό καθιστά την εύρεση μεθόδων πρόρρησης ιδιοτήτων πρωταρχικό στόχο για τη βιομηχανία [Aladwani, H., & Riazi, M. R. (2005)].

Για πετρελαϊκά μίγματα η πρόρρηση ιδιοτήτων είναι δύσκολη, λόγω της πολυπλοκότητάς τους. Για το σκοπό αυτό καθιερώθηκε η μελέτη των πετρελαϊκών μιγμάτων σε δύο τμήματα. Το ελαφρύ κλάσμα για το οποίο είναι γνωστές όλες οι ενώσεις που περιέχονται, οι συστάσεις τους και κάποιες από τις ιδιότητές τους, και το βαρύ κλάσμα για το οποίο είναι γνωστές μόνο κάποιες από τις ιδιότητές του. Για την αντιμετώπιση του βαρέως κλάσματος αναπτύχθηκαν τεχνικές, που καλούνται μέθοδοι χαρακτηρισμού και σαν σκοπό έχουν να αναπαράγουν όσο το δυνατόν πιο αξιόπιστα το βαρύ κλάσμα.

Η επιλογή της μεθόδου χαρακτηρισμού έχει σημαντική επίδραση στις ιδιότητες που θα υπολογιστούν [Naji, S. H. (2010)]. Πρέπει να τονιστεί ότι μέθοδοι χαρακτηρισμού βαρέως κλάσματος μπορούν να εφαρμοστούν μόνο στο είδος πετρελαϊκού ρευστού για το οποίο έχουν αναπτυχθεί, διαφορετικά, παράγουν αποτελέσματα που δεν έχουν σχέση με την πραγματικότητα [Aladwani, H., & Riazi, M. R. (2005)]. Η επίδραση αυτή για κάποιες μεθόδους χαρακτηρισμού θα μελετηθεί στην παράγραφο 4.2.

4.1 Μέθοδοι χαρακτηρισμού βαρέως κλάσματος φυσικού αερίου

Στις περισσότερες περιπτώσεις μελέτης μίγμάτων φυσικού αερίου τα δεδομένα που απαιτούνται είναι αναλυτικά κάποιες ιδιότητες και οι συστάσεις των ενώσεων με 5 ή 6 άτομα άνθρακα, και ομαδοποιημένα σε ένα βαρύ κλάσμα τα υπόλοιπα συστατικά. Το βαρύτερο αυτό κλάσμα αναφέρεται στη βιβλιογραφία σαν C6+, ή C7+ αντίστοιχα.

Γενικά οι μέθοδοι χαρακτηρισμού του C+ μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες, ανάλογα με το αν το βαρύ κλάσμα αντιμετωπίζεται συνεχώς ή ασυνεχώς (αν χρησιμοποιείται συνεχής ή ασυνεχής κατανομή των συστατικών του), αν η μέθοδος χρησιμοποιεί ψευδοσυστατικά (ενώσεις που επιλέγονται για να εκπροσωπήσουν ένα συγκεκριμένο υποκλάσμα φυσικού αερίου), αν τα ψευδοσυστατικά έχουν γνωστή ή άγνωστη μοριακή δομή, αν χρησιμοποιεί PNA κατανομή (κατανομή σε παραφινικές, ναφθενικές και αρωματικές ενώσεις), κλπ.

Στην παρούσα εργασία γίνεται η χρήση του μοντέλου UMR-PRU. Λόγω της UNIFAC (μοντέλο συνεισφοράς ομάδων) που χρησιμοποιεί το μοντέλο, απαιτείται η γνώση της μοριακής δομής των ουσιών του μίγματος και η ασυνεχής αντιμετώπιση του βαρέως κλάσματος. Τέτοιες μέθοδοι παρατίθενται στις παραγράφους 4.1.1 έως 4.1.5 .

Η βάση των μεθοδολογιών αυτών είναι η εξής:

Το C+ κλάσμα χωρίζεται, συνήθως με αέρια χρωματογραφία, σε υποκλάσματα στενού εύρους σημείων βρασμού, είτε σε ομάδες SCN (single carbon number groups, ομάδες κοινού αριθμού ατόμων άνθρακα). Στο κάθε υποκλάσμα είναι γνωστά από πειραματικά δεδομένα τα μοριακά κλάσματα, τα κανονικά σημεία βρασμού, ειδικά και μοριακά βάρη. Στο κάθε υποκλάσμα που δημιουργήθηκε αντιστοιχίζεται μια ουσία γνωστής μοριακής δομής. Η ουσία αυτή καλείται ψευδοσυστατικό [Riazi, M. (2005)]. Για καλύτερα αποτελέσματα, αντί για μία ουσία ανά υποκλάσμα, προτείνεται η χρήση τριών με αρωματικό, ναφθενικό και παραφινικό χαρακτήρα αντίστοιχα, δηλαδή η PNA κατανομή.

Γενικά, ο μεγαλύτερος αριθμός ψευδοσυστατικών οδηγεί σε πιο ακριβή αποτελέσματα, ταυτόχρονα όμως δυσκολεύει τους υπολογισμούς, λόγω της

αύξησης των απαιτούμενων δεδομένων εισόδου [Riazi, M. (2005)], ενώ από κάποιον αριθμό ψευδοστατικών και μετά δεν εξασφαλίζεται η καλύτερη συμπεριφορά της μεθόδου.

Παρακάτω αναφέρονται τέσσερις μέθοδοι χαρακτηρισμού βαρέως κλάσματος, κατάλληλες για φυσικά αέρια.

4.1.1 Μέθοδος Shariati Al. et al (1999)

Η μέθοδος των Shariati et al [Shariati, A. (1999)] χρησιμοποιεί ιδιότητες του C6+ υποκλάσματος: μοριακό βάρος, ειδικό βάρος και κανονικό σημείο βρασμού (σε περίπτωση που μόνο οι δύο είναι διαθέσιμες η τρίτη μπορεί να υπολογιστεί με συσχετίσεις), και μέσω ενός αλγορίθμου που θα περιγραφεί παρακάτω καταλήγει σε συγκεκριμένες ενώσεις (ψευδοστατικά γνωστής μοριακής δομής) που αναπαράγουν τις ιδιότητες του υποκλάσματος.

Μεθοδολογία

Προκειμένου να χρησιμοποιηθεί μια καταστατική εξίσωση το C6+ υποκλάσμα διαχωρίζεται, συνήθως με αέρια χρωματογραφία, σε υποκλάσματα με στενό εύρος σημείων βρασμού. Οι Shariati et al βασιζόμενοι σε αυτό έκαναν την υπόθεση ότι κάθε τέτοιο υποκλάσμα μπορεί να αποτελείται από τα ακόλουθα μόρια- μοντέλα με βάση την PNA προσέγγιση

1. Κανονικά αλκάνια (Παραφινικό τμήμα, P),
2. κανονικά άλκυλο- κύκλο- πεντάνια (Ναφθενικό τμήμα, N) και
3. κανονικά αλκυλοβενζένια (Αρωματικό τμήμα, A).

Επιπλέον, κάθε ένα από αυτά τα ψευδοστατικά θεωρείται ότι έχει το ίδιο κανονικό σημείο βρασμού με το κλάσμα που εξετάζεται, ενώ ο υπολογισμός του αριθμού ατόμων άνθρακα του κάθε τύπου (PNA) μορίου μοντέλου που θα εξεταστεί για το χαρακτηρισμό του κλάσματος γίνεται μέσω του T_b με βάση την σχέση 21:

$$CN(P, N, A) = A_1 + A_2 T_b + A_3 T_b^2 + A_4 T_b^3 + A_5 T_b^4 \quad [21]$$

όπου A_i είναι σταθερές για κάθε ένα από τα μόρια αναφοράς P, N και A (βλέπε Shariati et al) και T_b είναι το μέσο κανονικό σημείο βρασμού του υποκλάσματος σε Κ.

Εξετάζονται επίσης και τα ψευδοστατικά με ένα λιγότερο και ένα περισσότερο άτομο άνθρακα για βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων.

Στη συνέχεια τα μόρια χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Ομάδα 1 (για παραφινικά υποκλάσματα): CN(P)-1, CN(P), CN(P)+1, CN(N) και

CN(A)

- Ομάδα 2 (για ναφθενικά υποκλάσματα): CN(P), CN(N), CN(A)-1, CN(A) και CN(A)+1
- Ομάδα 3 (για αρωματικά υποκλάσματα): CN(P), CN(N), CN(A)-1, CN(A) και CN(A)+1

Κάθε ομάδα αποτελείται από πέντε συστατικά και επομένως είναι απαραίτητες πέντε εξισώσεις για τον προσδιορισμό των συστάσεων των μορίων.

Η τελική επιλογή των ψευδοσυστατικών που θα χρησιμοποιηθούν γίνεται με τον παρακάτω αλγόριθμο.

1. Επιλογή της ομάδας μορίων 1.
2. Υπόθεση του μολαρικού κλάσματος για ένα από τα μόρια
3. Υπολογισμός των μολαρικών κλασμάτων των υπόλοιπων μορίων με τις παρακάτω εξισώσεις [22-25]

$$\sum_{i=1}^5 x_i MW_i = MW \quad [22]$$

$$\sum_{i=1}^5 x_i \frac{MW_i}{d_i} = \frac{MW}{d} \quad [23]$$

$$\sum_{i=1}^5 x_i MW_i KW_i = MW \cdot KW \quad [24]$$

$$\sum_{i=1}^5 x_i = 1 \quad [25]$$

Όπου x το μολαρικό κλάσμα του μορίου i , MW_i , d_i και KW_i το μοριακό βάρος, η πυκνότητα και ο συντελεστής χαρακτηρισμού του Watson αντίστοιχα για το μόριο i .

Στην περίπτωση που οι συστάσεις βρεθούν αρνητικές, θεωρούνται νέες αρχικές συστάσεις και επιστροφή στο βήμα 3. Εάν οι συστάσεις όλων των μορίων της ομάδας 1 είναι αρνητικές, επιλέγεται η ομάδα 2 και επαναλαμβάνεται η διαδικασία. Στην περίπτωση που για όλες τις ομάδες υπάρχουν μόνο αρνητικές συστάσεις μειώνεται ο αριθμός των μορίων κατά ένα και επαναλαμβάνεται η διαδικασία. Η επανάληψη θα σταματήσει μόνο όταν βρεθούν θετικές συστάσεις για όλα τα μόρια.

4. Υπολογισμός της πίεσης φυσαλίδας του υποκλάσματος στο κανονικό σημείο βρασμού του.
5. Εάν $|P_{calc} - 1(atm)| < \varepsilon$, όπου P_{calc} η πίεση που υπολογίστηκε στο βήμα 4, η δομή έχει καθοριστεί και οι υπολογισμοί σταματάνε. Σε αντίθετη περίπτωση γίνεται επαναπροσδιορισμός της σύστασης και επιστροφή στο βήμα 3.
6. Εάν τα παραπάνω δεν ικανοποιούνται με την 1η ομάδα μορίων επιλέγεται η επόμενη και γίνεται επιστροφή στο βήμα 2.

Παρατηρήσεις και αποτελέσματα

- Η μέθοδος έχει αναπτυχθεί και ελεγχθεί για συμπυκνώματα αερίων και ελαφρά πετρελαϊκά κλάσματα, ωστόσο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για μίγματα φυσικού αερίου.
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με οποιαδήποτε καταστατική εξίσωση, αντί της CORGC EOS που χρησιμοποιήθηκε στην πρότυπη εργασία.
- Έδωσε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα για συνθετικά και πραγματικά πετρελαϊκά συστήματα που βρέθηκαν στην βιβλιογραφία.

4.1.2 Τροποποιημένη Μέθοδος Shariati (2010)

Στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς αναπτύχθηκε μία μέθοδος χαρακτηρισμού του C7+ υποκλάσματος, βασισμένη στη μέθοδο των Shariati et al (βλέπε παράγραφο 4.1.1). Η μέθοδος κάνει χρήση της βάσης δεδομένων των χρωματογραφημάτων της εταιρίας Statoil. Απαιτεί σαν δεδομένα εισόδου το μοριακό βάρος, την πυκνότητα και το κανονικό σημείο βρασμού του κάθε υποκλάσματος. Το κανονικό σημείο βρασμού υπολογίζεται από κατάλληλες συσχετίσεις.

Μεθοδολογία

Ακολουθώντας την P, N, A κατανομή το υποκλάσμα C7+ χωρίζεται σε τρία υποκλάσματα, C7, C8 και C9, το καθένα από τα οποία περιέχει τρία μόρια- μοντέλα, ένα παραφινικό (P), ένα ναφθενικό (N) και ένα αρωματικό (A). Τα μόρια από τα οποία επιλέγονται τα μόρια μοντέλα φαίνονται στον Πίνακα 1 και έχουν επιλεγεί από τη λίστα ουσιών που περιέχονται στα χρωματογραφήματα. Οι μόνες εξαιρέσεις είναι το κυκλοεπτάνιο και το κυκλοοκτάνιο, τα οποία δεν ανιχνεύονται στην χρωματογραφική ανάλυση, παρόλα αυτά χρησιμοποιούνται συχνά για το χαρακτηρισμό ναφθενικών υποκλασμάτων.

Συνεπώς, υπάρχουν οκτώ (8) πιθανές ομάδες μορίων- μοντέλων για το χαρακτηρισμό του C7 υποκλάσματος, είκοσι (20) για το C8 υποκλάσμα και εκατό (100) για το C9 υποκλάσμα. Με δεδομένο ότι κάθε υποκλάσμα χρησιμοποιεί τρία μόρια μοντέλα, απαιτούνται τρεις εξισώσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσής τους. Για το σκοπό αυτό διαθέσιμες ιδιότητες του κάθε υποκλάσματος, όπως η πυκνότητα και το μοριακό βάρος, συνδέονται με τις αντίστοιχες ιδιότητες των επιλεγμένων μορίων μοντέλων.

Πίνακας 1 - Μόρια μοντέλα για τον χαρακτηρισμό των C7, C8 και C9 υποκλασμάτων

	Ένωση	MW (gr/mol)	D (gr/ml) ^a	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _b (K)		
C7	P	Κανονικό επτάνιο	nC7	100.20	0.6837	540.20	27.40	0.3495	371.58
		3- μέθυλο- εξάνιο	3-M-C6	100.20	0.6860	535.25	28.14	0.3216	365.00
		2- μέθυλο- εξάνιο	2-M-C6	100.20	0.6787	530.37	27.34	0.3282	363.20
		2,4- διμέθυλο- πεντάνιο	2,4-DM-C5	100.20	0.6727	519.79	27.37	0.3018	353.64
	N	Κυκλοεξάνιο	cy-C6	84.16	0.7785	553.54	40.75	0.2118	353.87
		Μέθυλο- κυκλοπεντάνιο	M-cy-C5	84.16	0.7486	532.79	37.85	0.2302	344.95
A	Βενζόλιο	Benzene	78.11	0.8765	562.16	48.98	0.2108	353.24	
C8	P	Κανονικό οκτάνιο	nC8	114.23	0.6986 ^b	568.70	24.90	0.3996	398.83
		2-μέθυλο- επτάνιο	2-M-C7	114.23	0.6980	559.64	24.85	0.3769	390.80
		3-μέθυλο- επτάνιο	3-M-C7	114.23	0.7075 ^c	563.67	25.46	0.3716	392.08
		2,3,4- τετραμέθυλο- πεντάνιο	2,3,4-TM-C5	114.23	0.7191	566.30	27.30	0.3161	386.62
		2,4- διμέθυλο- εξάνιο	2,4-DM-C6	114.23	0.6962 ^b	553.50	25.60	0.3436	382.58
	N	Κυκλοεπτάνιο	cy-C7	98.19	0.8061	604.30	38.40	0.243	391.94
		Μέθυλο- κυκλοεξάνιο	M-cy-C6	98.19	0.7694	572.19	34.71	0.235	374.08
		Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	E-cy-C5	98.19	0.7665	569.52	33.98	0.2715	376.62
		Cis-1,3- διμέθυλο- κυκλοεξάνιο	cis-1,3-DM-cy-C6	112.22	0.7660	591.15	29.38	0.2366	393.24
	A	τολουόλιο	Toluene	92.14	0.8669	591.79	41.09	0.2641	383.78
C9	P	Κανονικό εννιάνιο	nC9	128.26	0.7176	594.60	22.90	0.4435	423.97
		2- μέθυλο- οκτάνιο	2-M-C8	128.26	0.7095 ^b	586.75	22.90	0.4217	416.43
		3- μέθυλο- οκτάνιο	3-M-C8	128.26	0.7170 ^b	590.15	23.41	0.4125	417.38
		2,2 διμέθυλο- επτάνιο	2,2-DM-C7	128.26	0.7105	576.8	23.50	0.3899	405.84
		2,6 διμέθυλο- επτάνιο	2,6-DM-C7	128.26	0.7089	579.00	23.00	0.3927	408.36
	N	Κυκλοοκτάνιο	cy-C8	112.22	0.8322	640.00	34.80	0.2904	423.84
		Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	e-cy-C6	112.22	0.7880	609.15	30.40	0.2455	404.95
		Ισο-πάρα- κυκλοπεντάνιο	i-p-cy-C5	112.22	0.7765	593.25	30.41	0.3029	399.57
		1,1,3 τετραμέθυλο- κυκλοεξάνιο	1,1,3-TM-cy-C6	126.24	0.7749 ^b	612.06	28.75	0.2670	409.78
		Cis- 1,2- διμέθυλο- κυκλοεξάνιο	cis-1,2-DM-cy-C6	112.22	0.7963	606.15	29.38	0.2324	402.94
	A	Μέτα- ξυλόλιο	m-xylene	106.17	0.8642	617.05	35.41	0.3260	412.27
		Πάρα- ξυλόλιο	p-xylene	106.17	0.8611	616.23	35.11	0.3259	411.51
		Αίθυλο- βενζόλιο	e-benzene	106.17	0.8670	617.17	36.09	0.3036	409.35
		όρθο- ξυλόλιο	o-xylene	106.17	0.8802 ^d	630.37	37.34	0.3127	417.58

^a Πυκνότητα στους 20°C

^b Πυκνότητα στους 25°C

^c Πυκνότητα στους 16°C

^d Πυκνότητα στους 10°C

Ο αλγόριθμος που προτάθηκε για τον χαρακτηρισμό είναι ο εξής:

1. Επιλογή μιας ομάδας μορίων μοντέλων.
2. Υπολογισμός του γραμμομοριακού κλάσματος των μορίων μοντέλων από τις εξισώσεις 26-28.

$$\sum_{i=1}^3 x_i MW_i = MW \quad [26]$$

$$\sum_{i=1}^3 x_i \frac{MW_i}{d_i} = \frac{MW}{d} \quad [27]$$

$$\sum_{i=1}^3 x_i = 1 \quad [28]$$

Όπου x το κανονικοποιημένο γραμμομοριακό του μορίου i , MW_i και d_i το μοριακό βάρος και η πυκνότητα αντίστοιχα, για το μόριο i και MW και d είναι το μοριακό βάρος και η πυκνότητα του αντίστοιχου υποκλάσματος και βρίσκονται από τη χρωματογραφική ανάλυση.

3. Πρόρρηση της πίεσης σημείου βρασμού του υποκλάσματος στο κανονικό σημείο βρασμού (T_b) για όλες τις ομάδες μορίων μοντέλων, για τα οποία οι συστάσεις του βήματος 2 είναι θετικές. Η πρόρρηση έγινε με το μοντέλο UMR-PRU, θα μπορούσαν όμως να χρησιμοποιηθούν και άλλα θερμοδυναμικά μοντέλα.
4. Επιλογή της ομάδας μορίων μοντέλων για τα οποία η υπολογισμένη πίεση σημείου βρασμού είναι πιο κοντά στη 1 atm.

Παρατηρήσεις και αποτελέσματα

- Η μέθοδος έχει αναπτυχθεί και ελεγχθεί για μίγματα φυσικού αερίου με ικανοποιητικά αποτελέσματα
- Μπορεί να συνδυαστεί με οποιοδήποτε τύπο καταστατικής εξίσωσης

4.1.3 Μέθοδος PNA Statoil

Η PNA-Statoil έχει αναπτυχθεί για μίγματα φυσικού αερίου από την ομώνυμη εταιρία για εσωτερική χρήση. Βασίζεται σε δεδομένα χρωματογραφικής ανάλυσης για να καταλήξει σε ένα σύνολο ενώσεων που προσομοιάζουν το μίγμα φυσικού αερίου.

Μεθοδολογία

Τα χρωματογραφήματα δηλώνουν αναλυτικά τις συστάσεις των συστατικών μέχρι και το κανονικό εξάνιο. Το C7+ χωρίζεται με βάση αέρια χρωματογραφήματα σε υποκλάσματα με όρια τις κανονικές παραφίνες (το τελευταίο όριο είναι το κανονικό δεκαπεντάνιο), οι οποίες ονοματίζουν και το αντίστοιχο υποκλάσμα. Υπολογίζονται στη συνέχεια οι συγκεντρώσεις του παραφινικού (P), ναφθενικού (N) και αρωματικού (A) τμήματος για καθένα από τα υποκλάσματα C7, C8 και C9 και αποδίδονται σε αντιπροσωπευτικές ενώσεις συγκεκριμένης μοριακής δομής των τμημάτων (Πίνακας 2). Στα υποκλάσματα βαρύτερα υποκλάσματα C10-C15 ο χαρακτηρισμός γίνεται με βάση το αντίστοιχο κανονικό αλκάνιο του υποκλάσματος.

Πίνακας 2 - Υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του C7+ με βάση τη μέθοδο PNA-Statoil

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση	
C7	P	Κανονικό επτάνιο	nC7
	N	Κύκλο- εξάνιο	cy-C6
	A	Βενζόλιο	Benzene
C8	P	Κανονικό οκτάνιο	nC8
	N	Κυκλοεπτάνιο	Cy-C7
	A	Τολουόλιο	Toluene
C9	P	Κανονικό- εννιάνιο	nC9
	N	Κυκλοοκτάνιο	Cy-C8
	A	Μέτα- ξυλόλιο	m-xylene
C10	P	Κανονικό δεκάνιο	nC10
C11	P	Κανονικό εντεκάνιο	nC11
C12	P	Κανονικό δωδεκάνιο	nC12
C13	P	Κανονικό δεκατριάνιο	nC13
C14	P	Κανονικό δεκατετράνιο	nC14
C15	P	Κανονικό δεκαπεντάνιο	nC15

Παρατηρήσεις και αποτελέσματα

- Πρόκειται για απλή και εύκολα εφαρμόσιμη μεθοδολογία
- Δεν έχει θεωρητική βάση και κατ' επέκταση δεν αναπαράγει τις ιδιότητες του υποκλάσματος το οποίο αντιπροσωπεύει
- Δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων και σημείων Cricondenthern και Cricondenbar

4.1.4 Μέθοδος 3

Η μέθοδος 3 έχει αναπτυχθεί στα πλαίσια παλιότερης διπλωματικής εργασίας στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς [Πετροπούλου, Ε. (2011)]. Αποτελεί μέθοδο χαρακτηρισμού του C7+ υποκλάσματος και βασίζεται σε δεδομένα χρωματογραφικής ανάλυσης διαφόρων συστημάτων φυσικών αερίων.

Δεδομένα εισόδου

Τα δεδομένα εισόδου της μεθόδου είναι:

- αναλυτικές συγκεντρώσεις του ελαφριού κλάσματος (υδρογονάνθρακες με σημείο βρασμού μέχρι και αυτό του κανονικού εξανίου)
- το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων C7, C8 και C9
- το γραμμομοριακό κλάσμα του υποκλάσματος C10+
- οι συγκεντρώσεις των συστατικών που αναγράφονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3 - Υδρογονάνθρακες εισόδου της μεθόδου 3

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση	
C7	P	Κανονικό επτάνιο	nC7
	P	2- μέθυλο- εξάνιο	2-M-C6
	P	3- μέθυλο- εξάνιο	3-M-C6
	N	Μέθυλο- κυκλοπεντάνιο	M-Cy-C5
	N	Κυκλοεξάνιο	Cy-C6
	A	βενζόλιο	Benzene
C8	P	Κανονικό οκτάνιο	nC8
	A	τολουόλιο	Toluene
C9	P	Κανονικό εννιάνιο	nC9
	N	Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	e-cy-C6
	A	Μέτα- ξυλόλιο	m-Xylene

Ανάλυση μεθόδου

Οι ενώσεις μέχρι και το κανονικό εξάνιο λαμβάνονται αναλυτικά από τα χρωματογραφήματα (βλ. δεδομένα εισόδου).

Από το άθροισμα των υποκλασμάτων C7, C8 και C9 (βλ. δεδομένα εισόδου) αφαιρούνται οι συστάσεις των ουσιών που βρίσκονται στον Πίνακα 3. Το υπόλοιπο που προκύπτει κατανέμεται στα υποκλάσματα C7, C8 και C9 με βάση τις μέσες συγκεντρώσεις που έχουν προκύψει από την μελέτη των χρωματογραφημάτων, όπως δείχνει ο Πίνακας 4, που ακολουθεί.

Πίνακας 4 - Κατανομή υπολοίπου της μεθόδου 3

Υποκλάσμα	% του υπολοίπου
C7	36
C8	61
C9	3

Στο κάθε υποκλάσμα έχει αποδοθεί ένα τμήμα του υπολοίπου με βάση τα παραπάνω ποσοστά του Πίνακα 4. Το τμήμα αυτό αποδίδεται στους υδρογονάνθρακες που φαίνονται στον Πίνακα 5. Τα ποσοστά έχουν βρεθεί με βάση τη μέση PNA κατανομή του κάθε υποκλάσματος, όπως αυτή έχει προκύψει από τα χρωματογραφήματα.

Πίνακας 5 - Κατανομή υπολοίπου ανά υποκλάσμα της μεθόδου 3

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση		% Σύσταση ως προς το υποκλάσμα
C7	P	Κανονικό επτάνιο	nC7	35
	N	Κύκλο- εξάνιο	Cy-C6	65
C8	P	Κανονικό οκτάνιο	nC8	8
	N	Μέθυλο- κυκλοεξάνιο	m-Cy-C6	92
C9	P	Κανονικό εννιάνιο	nC9	25
	N	Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	e-cy-C6	25
	A	Μέτα- ξυλόλιο	m-Xylene	50

Τέλος, οι υπολογισμένες συστάσεις προστίθενται στις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων ουσιών από τα χρωματογραφήματα (βλ. δεδομένα εισόδου) και προκύπτουν οι τελικές συγκεντρώσεις των ουσιών των υποκλασμάτων C7, C8 και C9 ενώ το C10+ υποκλάσμα χαρακτηρίζεται ως κανονικό δεκάνιο.

4.1.5 Μέθοδος αντίστοιχων κανονικών αλκανίων

Μια άλλη μέθοδος είναι ο χαρακτηρισμός από αντίστοιχα κανονικά αλκάνια του κάθε υποκλάσματος. Με βάση τη μέθοδο αυτή, κάθε υποκλάσμα του C+ χαρακτηρίζεται από το αντίστοιχο κανονικό αλκάνιο, ενώ οι συστάσεις μέχρι το κανονικό εξάνιο προκύπτουν αναλυτικά από τη χρωματογραφική ανάλυση.

Η μέθοδος χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα χρωματογραφικών αναλύσεων του φυσικού αερίου, που δηλώνουν αναλυτικά τις συστάσεις των συστατικών μέχρι και το κανονικό εξάνιο. Το C7+ χωρίζεται σε υποκλάσματα με όρια το κανονικό σημείο βρασμού των κανονικών αλκανίων (το τελευταίο όριο είναι το κανονικό δεκαπεντάνιο), οι οποίες χαρακτηρίζουν και το αντίστοιχο υποκλάσμα. Οι συγκεντρώσεις προκύπτουν από τη χρωματογραφική ανάλυση.

Παρατηρήσεις και αποτελέσματα

Η συγκεκριμένη μέθοδος δεν είναι κατάλληλη για περιγραφή του μίγματος φυσικού αερίου, καθώς υπερεκτιμά την καμπύλη ισορροπίας φάσεων, κάτι απόλυτα λογικό, δεδομένου ότι το κανονικό αλκάνιο είναι το βαρύτερο συστατικό του κάθε υποκλάσματος. Ωστόσο πρόκειται για την πιο απλή μεθοδολογία, που μπορεί να δώσει μια πρώτη εκτίμηση για το cricondentherm και το cricondenbar.

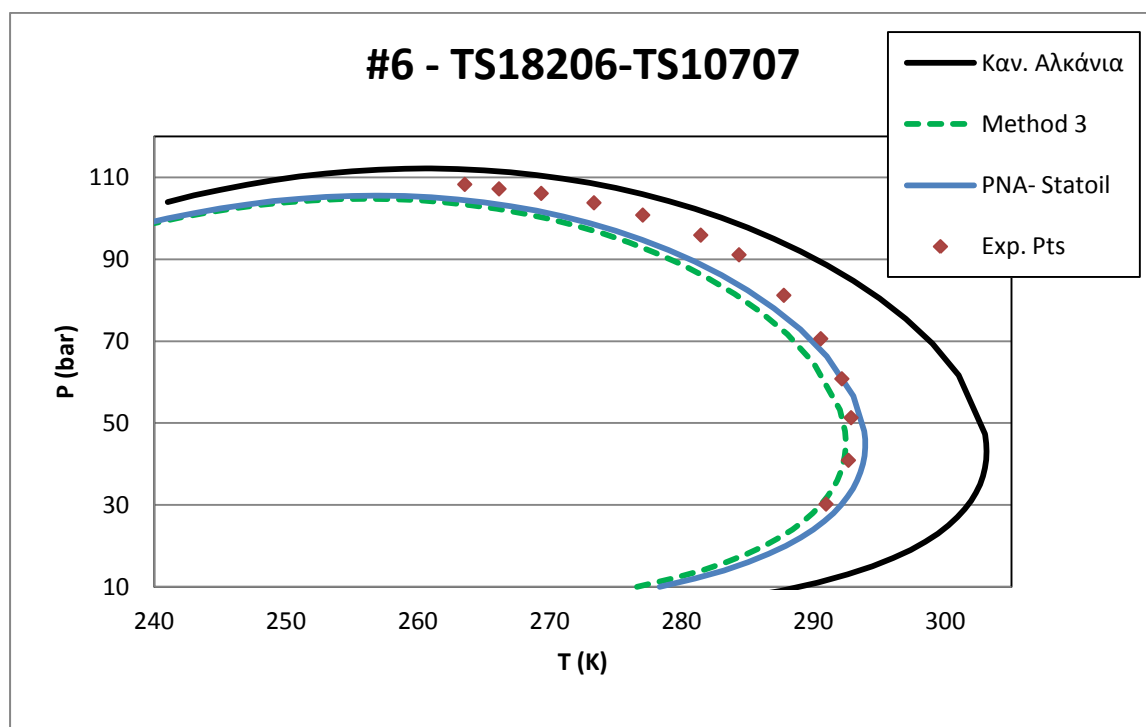
4.2 Επίδραση του χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος φυσικού αερίου

Στις διεργασίες φυσικού αερίου είτε πρόκειται για επεξεργασία είτε για τη μεταφορά του διαμέσου αγωγών, η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων υγρού ατμού είναι κρίσιμη για το σωστό σχεδιασμό και τη λειτουργία των εγκαταστάσεων.

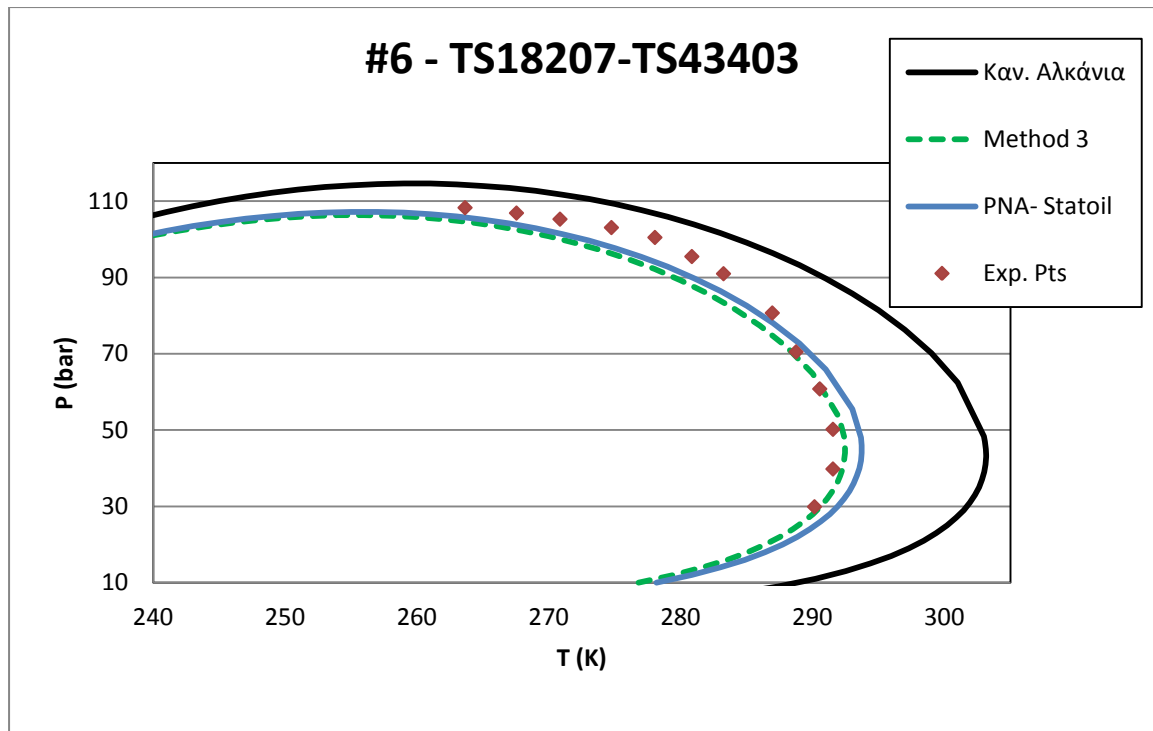
Τα σφάλματα κατά την πρόρρηση ιδιοτήτων είναι δυνατόν να προέλθουν είτε από τη μέθοδο χαρακτηρισμού είτε από το μοντέλο πρόρρησης που χρησιμοποιήθηκε κατά τον υπολογισμό. Ωστόσο τα σφάλματα από τα μοντέλα πρόρρησης είναι γνωστά μετά από την εφαρμογή τους σε συστήματα γνωστής σύστασης και κατά συνέπεια η μέθοδος χαρακτηρισμού που επιλέγεται έχει σημαντική επίδραση στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων φυσικού αερίου [Riazi, M., & Aladwani, H. B. (2004)].

Στις Εικόνες 6 έως 9 φαίνεται η επίδραση που έχουν τρεις από τις μεθόδους που παρουσιάστηκαν παραπάνω σε πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU. Συγκεκριμένα, πρόκειται για τις μεθόδους PNA (PNA-Statoil), τη μέθοδο 3 (Method 3) και τη μέθοδο των κανονικών αλκανίων (Καν. Αλκάνια), μαζί με τα πειραματικά σημεία (exp και offshore data).

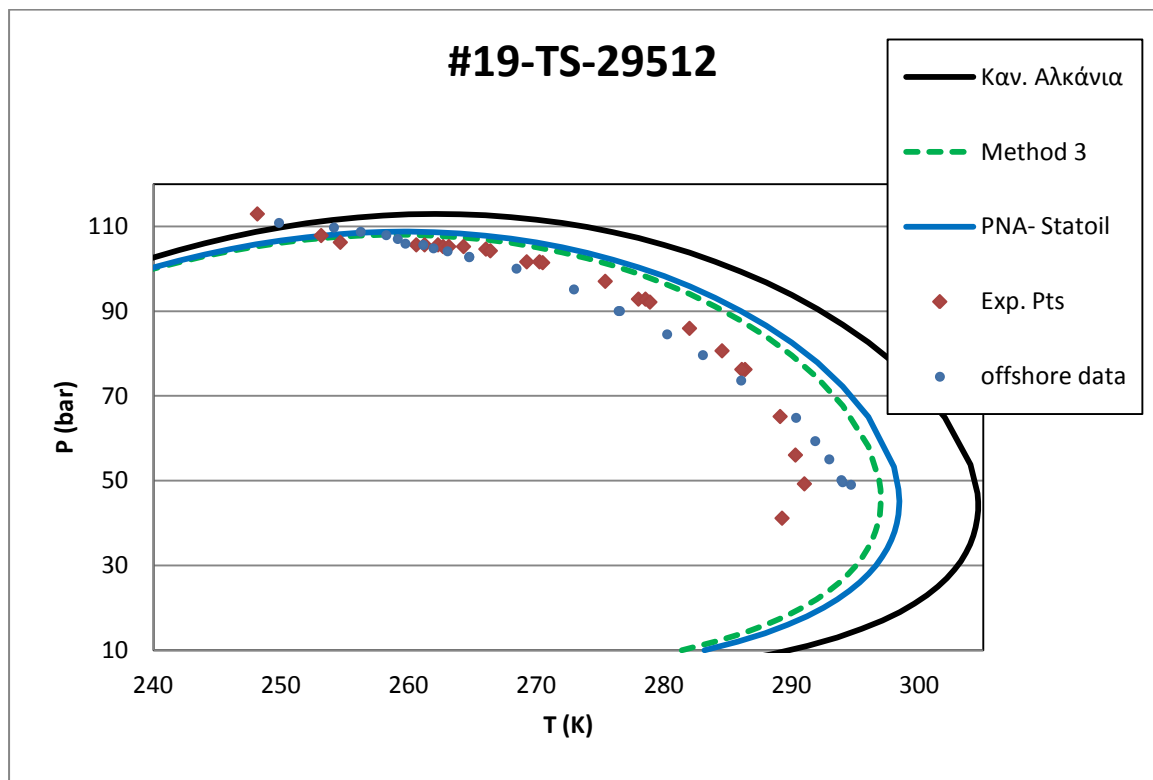
Παρατηρείται ότι η μέθοδος των κανονικών αλκανίων υπερεκτιμά σημαντικά την καμπύλη ισορροπίας, συνεπώς η επιλογή της μεθόδου χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος επηρεάζει σημαντικά τα αποτελέσματα πρόβλεψης των σημείων δρόσου.



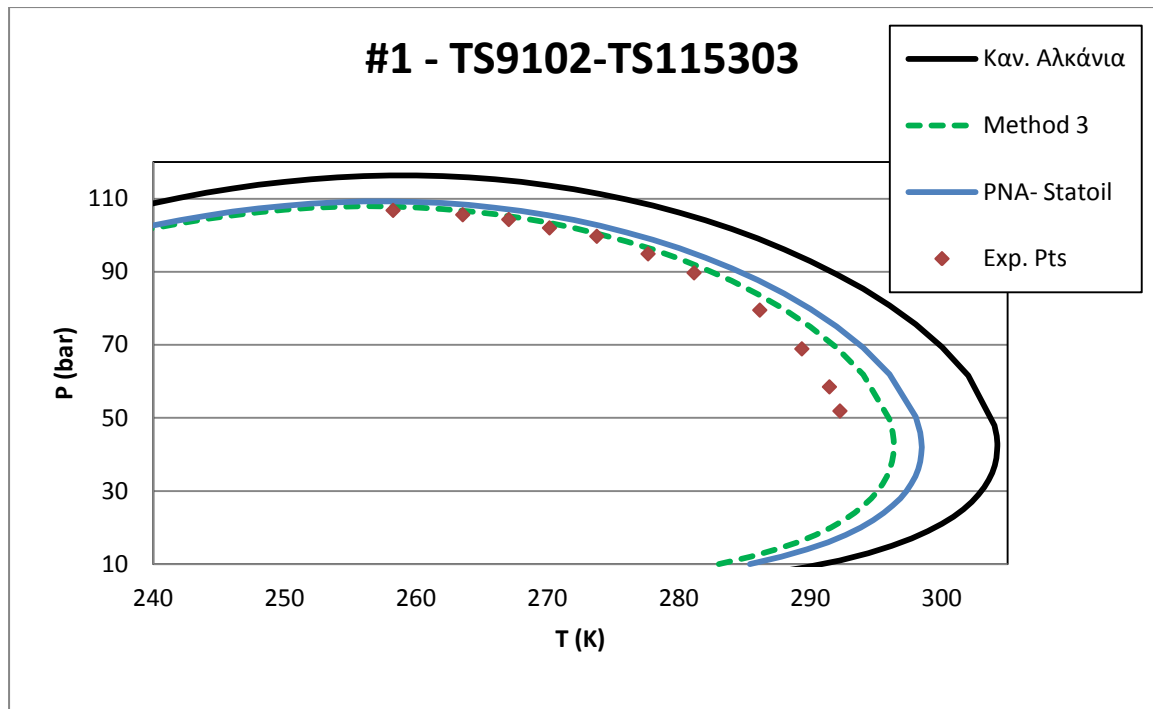
Εικόνα 6 - Επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα #6 - TS18206-TS10707, με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU



Εικόνα 7 – Επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα #6 - TS18207-TS43403, με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU



Εικόνα 8 - Επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα #19-TS-29512, με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU



Εικόνα 9 - Επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα #1 - TS9102-TS115303, με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU

5. ΝΕΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΣ ΚΛΑΣΜΑΤΟΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Στο παρόν κεφάλαιο παρατίθενται οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν, στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας, για τον χαρακτηρισμό του βαρέως κλάσματος C6+ μιγμάτων φυσικού αερίου.

Πρόκειται για πρακτικές και εύχρηστες μεθόδους χαρακτηρισμού, που αναπτύχθηκαν με σκοπό:

- Ο χαρακτηρισμός του βαρέως κλάσματος να αποδεσμευτεί από την αναγκαιότητα ύπαρξης λεπτομερούς χρωματογραφικής ανάλυσης. Συνεπώς, έγινε προσπάθεια ελαχιστοποίησης των απαραίτητων πληροφοριών για το χαρακτηρισμό του C6+ κλάσματος.
- Η πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων να μην απαιτεί μεγάλους υπολογιστικούς χρόνους, εξαιτίας μιας σύνθετης μεθόδου χαρακτηρισμού και να είναι ταυτόχρονα και ακριβής.

Οι μέθοδοι βασίστηκαν σε αναλυτικά χρωματογραφικά δεδομένα της εταιρίας Statoil για 32 πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου. Τα συστήματα φυσικού αερίου κατατάχθηκαν με βάση τα βαρύτερα υποκλάσματα που περιέχουν σε C9, C10, C11, C12 και C13 αέρια. Το βαρύτερο υποκλάσμα των C9 αερίων είναι το C9, των C10 αερίων είναι το C10 κοκ..

5.1 Περιγραφή διαδικασίας εξαγωγής αποτελεσμάτων

Τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την ανάπτυξη και αξιολόγηση κάθε μεθόδου χαρακτηρισμού είναι τα εξής:

1. Μελέτη του συνόλου των διαθέσιμων χρωματογραφικών δεδομένων για τον προσδιορισμό της σύστασης του βαρέως κλάσματος C6+ ως προς την κατανομή των υποκλασμάτων C6, C7, C8, C9, C10+ καθώς και ως προς την κατανομή τους σε παραφινικές (P), ναφθενικές (N) και αρωματικές (A) ενώσεις
2. Προσδιορισμός των συστατικών του κάθε υποκλάσματος που εμφανίζονται με τη μεγαλύτερη συχνότητα και την υψηλότερη περιεκτικότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά
3. Ανάπτυξη της μεθόδου χαρακτηρισμού
4. Αξιολόγηση της μεθόδου με τη βοήθεια του UMR-PRU για την εύρεση των σημείων cricondentherm, cricondenbar, καθώς και της καμπύλης ισορροπίας υγρού- ατμού

5. Σύγκριση των αποτελεσμάτων της μεθόδου με τα πειραματικά δεδομένα, την PNA-Statoil και με τις εναλλακτικές εκδοχές της μεθόδου που προέκυψαν κατά την ανάπτυξή της.
6. Αναπροσαρμογή της μεθόδου ανάλογα με τα αποτελέσματα.
7. Οριστικοποίηση της τελικής μεθόδου χαρακτηρισμού.
8. Έλεγχος της συνέπειας της μεθόδου στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων με τη χρήση ενός ακόμα θερμοδυναμικού μοντέλου, της SRK με μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης.

5.2 Κατανομή συστατικών του βαρέως κλάσματος C6+

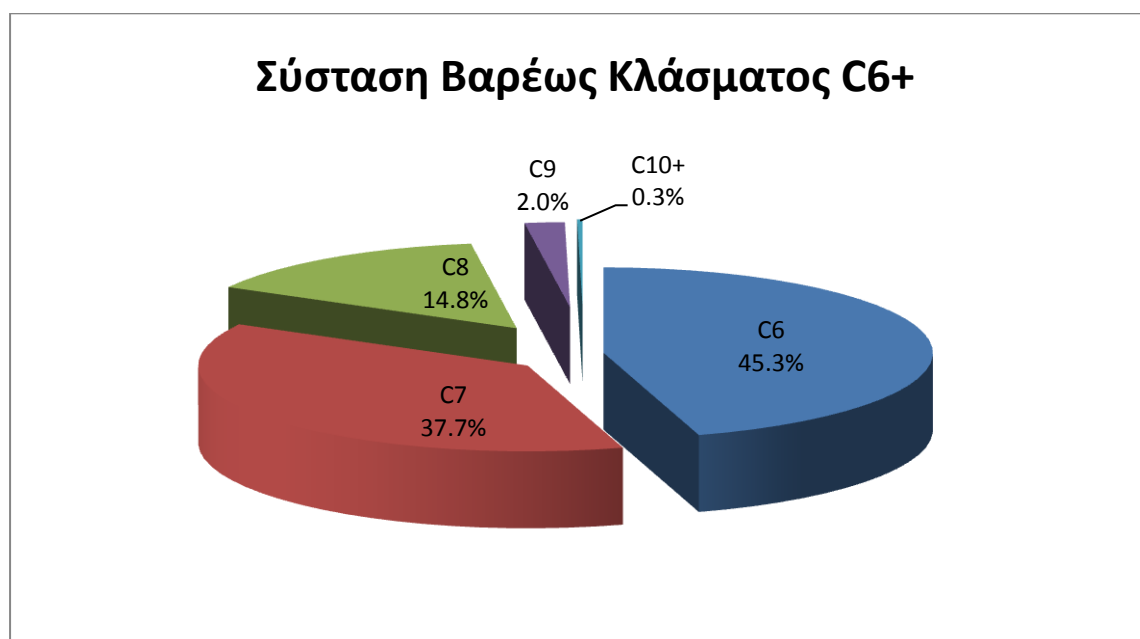
Το πρώτο βήμα και των τριών μεθόδων χαρακτηρισμού, όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι η εύρεση της κατανομής του C6+ υποκλάσματος στα επιμέρους υποκλάσματα C6, C7, C8, C9, C10+ καθώς και η κατανομή τους σε παραφινικές (P), ναφθενικές (N) και αρωματικές (A) ενώσεις.

Από τη συγκεκριμένη μελέτη προέκυψε ότι το βαρύ κλάσμα C6+ του φυσικού αερίου αποτελεί μόλις το 0,35% (Πίνακας 6).

Πίνακας 6 - Ποσοστά κλασμάτων φυσικού αερίου

ελαφρύ κλάσμα (έως nC5)	99.65%
βαρύ κλάσμα C6+	0.35%

Από το βαρύ κλάσμα τα υποκλάσματα με φθίνουσα σειρά γραμμομοριακών κλασμάτων είναι C6, C7, C8, C9, C10+. Αυτό φαίνεται πιο αναλυτικά στην Εικόνα 10.



Εικόνα 10 - Σύσταση βαρέως κλάσματος C6+

Στη συνέχεια αναλύεται περαιτέρω το κάθε υποκλάσμα, αναφορικά με την αναλυτική μέση σύστασή του, το ποσοστό του κάθε P, N, και A τμήματος που περιέχει και το ποσοστό των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν κατά την αέρια χρωματογραφία σε κάθε P, N και A τμήμα του υποκλάσματος. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης φαίνονται στους Πίνακες 7 έως και 10 και στις Εικόνες 11 έως και 22.

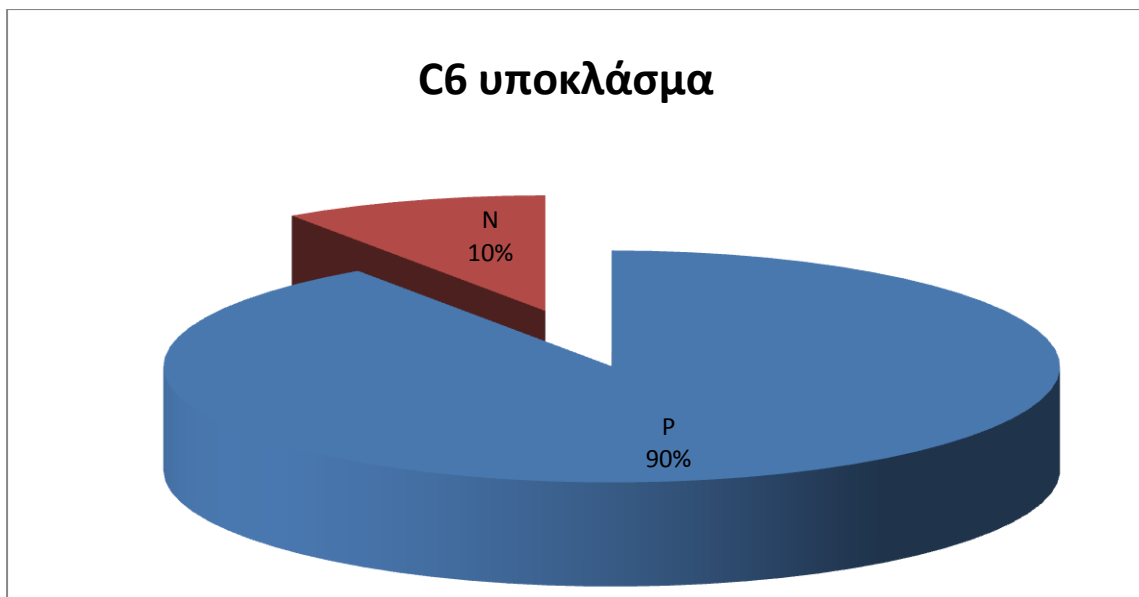
Υποκλάσμα C6

Το υποκλάσμα C6 αποτελείται από υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μεγαλύτερα του κανονικού πεντανίου και μικρότερα ίσα του κανονικού εξανίου. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο συγκεκριμένο υποκλάσμα, με τα μέσα γραμμομοριακά τους κλάσματα, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, κατά αυξανόμενο σημείο βρασμού.

Πίνακας 7 - Συστάσεις C6 υποκλάσματος

C6			
Ένωση		PNA	Σύσταση
2,2- διμέθυλο- βουτάνιο	2,2-DM-C4	P	3.6%
Κυκλοπεντάνιο	cy-C5	N	9.6%
2,3- διμέθυλο- βουτάνιο	2,3-DM-C4	P	7.1%
2- μέθυλο- πεντάνιο	2-M-C5	P	29.3%
3- μέθυλο- πεντάνιο	3-M-C5	P	15.4%
Κανονικό εξάνιο	nC6	P	35.0%
Σύνολο παραφινικών (P)			90%
Σύνολο ναφθενικών (N)			10%
Σύνολο αρωματικών (A)			0%

Η κατανομή των PNA τμημάτων στο C6 υποκλάσμα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, όπου γίνεται αντιληπτό ότι δεν περιέχει αρωματικό τμήμα, ενώ με βάση τον προηγούμενο πίνακα φαίνεται ότι στο ναφθενικό τμήμα ανιχνεύεται μόνο το κυκλοπεντάνιο.



Εικόνα 11 - PNA κατανομή του C6 υποκλάσματος

Τα ποσοστά των ενώσεων στο παραφινικό τμήμα του C6 υποκλάσματος απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.



Εικόνα 12 – Σύσταση παραφινικού τμήματος του C6 υποκλάσματος

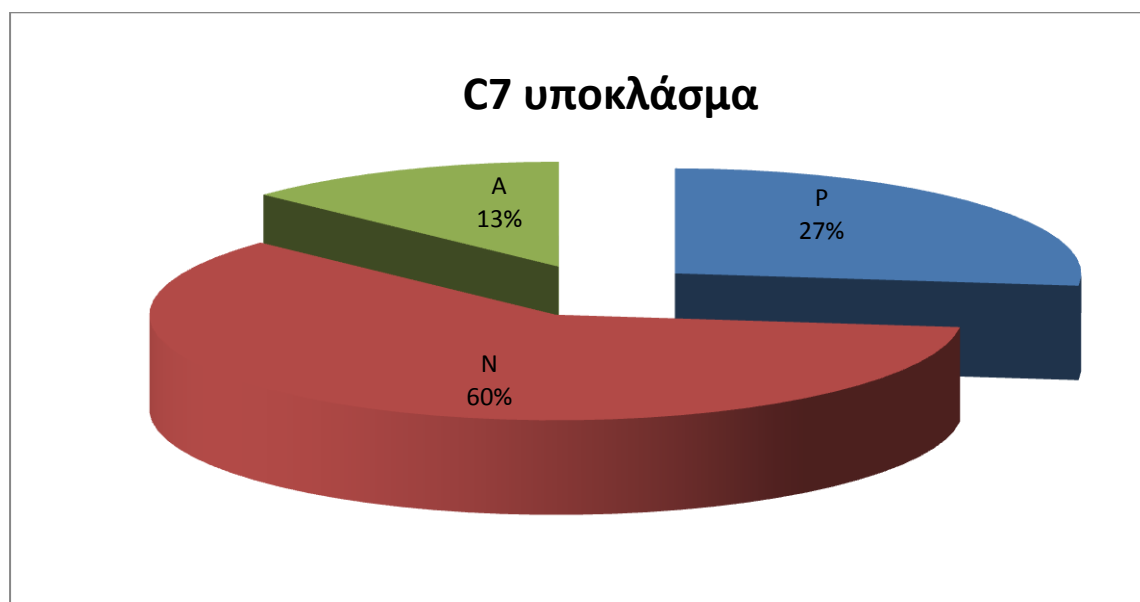
Υποκλάσμα C7

Το υποκλάσμα C7 αποτελείται από τους υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μεγαλύτερα του κανονικού εξανίου και μικρότερα ίσα του κανονικού επτανίου. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο συγκεκριμένο υποκλάσμα, με τα γραμμομοριακά τους κλάσματα, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, κατά αυξανόμενο σημείο βρασμού.

Πίνακας 8 - Συστάσεις C7 υποκλάσματος

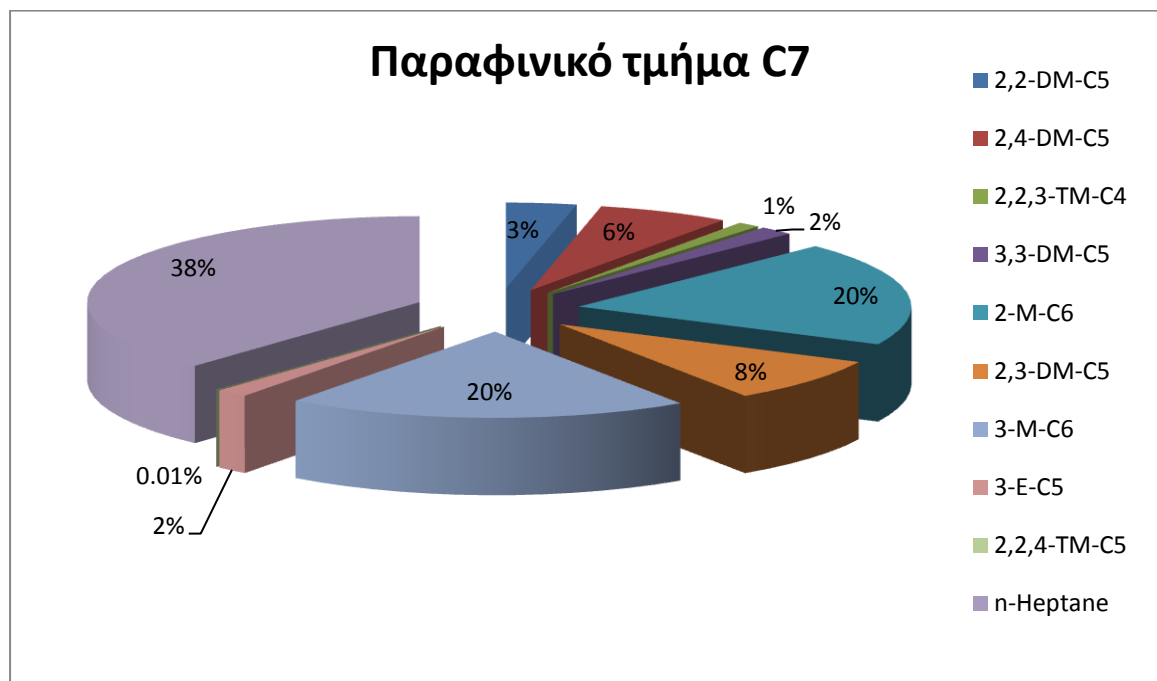
C7			
Ένωση		PNA	Σύσταση
2,2- διμέθυλο- πεντάνιο	2,2-DM-C5	P	0.9%
Μέθυλο- κυκλοπεντάνιο	M-cy-C5	N	24.0%
2,4- διμέθυλο- πεντάνιο	2,4-DM-C5	P	1.7%
2,2,3- τετραμέθυλο- βουτάνιο	2,2,3-TM-C4	P	0.3%
Βενζόλιο	Benzene	A	13.0%
3,3- διμέθυλο- πεντάνιο	3,3-DM-C5	P	0.5%
Κυκλοεξάνιο	Cy-C6	N	26.3%
2- μέθυλο- εξάνιο	2-M-C6	P	5.3%
2,3- διμέθυλο- πεντάνιο	2,3-DM-C5	P	2.3%
1,1- διμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	1,1-DM-cy-C5	N	1.8%
3- μέθυλο εξάνιο	3-M-C6	P	5.3%
Cis-1,3- διμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	cis-1,3-DM-cy-C5	N	2.5%
trans -1,3- διμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	trans-1,3-DM-cy-C5	N	2.2%
3- αίθυλο- πεντάνιο	3-E-C5	P	0.4%
trans- 1,2- διμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	trans-1,2-DM-cy-C5	N	3.4%
2,2,4- τετραμέθυλο- πεντάνιο	2,2,4-TM-C5	P	0.0%
Κανονικό επτάνιο	nC7	P	10.3%
Σύνολο παραφινικών (P)			27%
Σύνολο ναφθενικών (N)			60%
Σύνολο αρωματικών (A)			13%

Η κατανομή των PNA τμημάτων στο υποκλάσμα αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

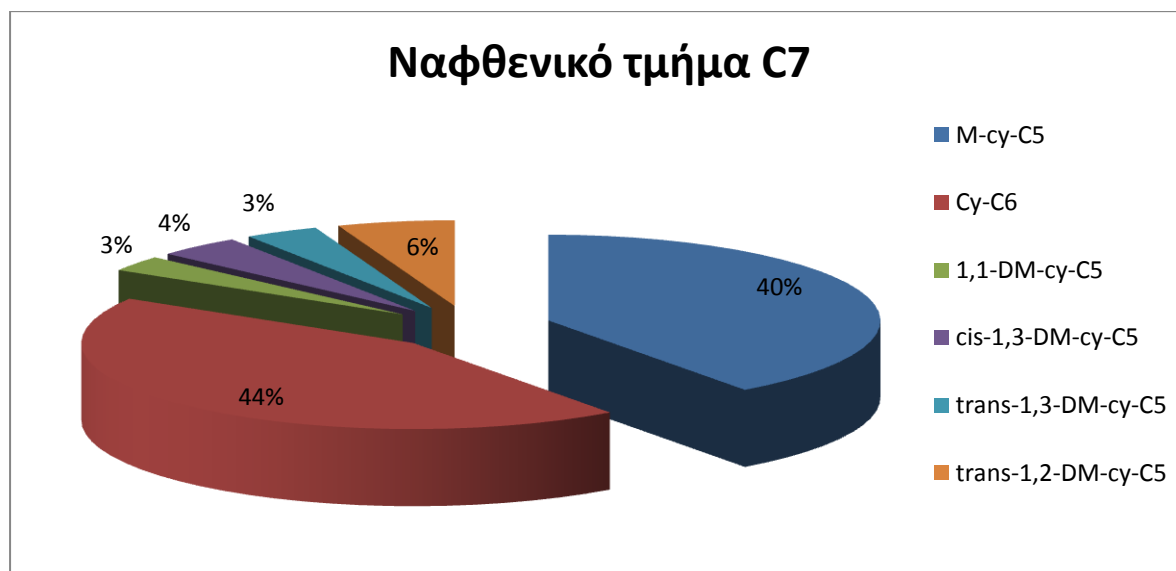


Εικόνα 13 - PNA κατανομή του C7 υποκλάσματος

Οι συστάσεις των ενώσεων που εμφανίζονται σε κάθε τμήμα του υποκλάσματος (παραφινικό και ναφθενικό) απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα. Το αρωματικό τμήμα του υποκλάσματος C7 αποτελείται μόνο από βενζόλιο.



Εικόνα 14 - Σύσταση παραφινικού τμήματος του C7 υποκλάσματος



Εικόνα 15 - Σύσταση ναφθενικού τμήματος του C7 υποκλάσματος

Υποκλάσμα C8

Το υποκλάσμα C8 αποτελείται από τους υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μεγαλύτερα του κανονικού επτανίου και μικρότερα ίσα του κανονικού οκτανίου. Οι

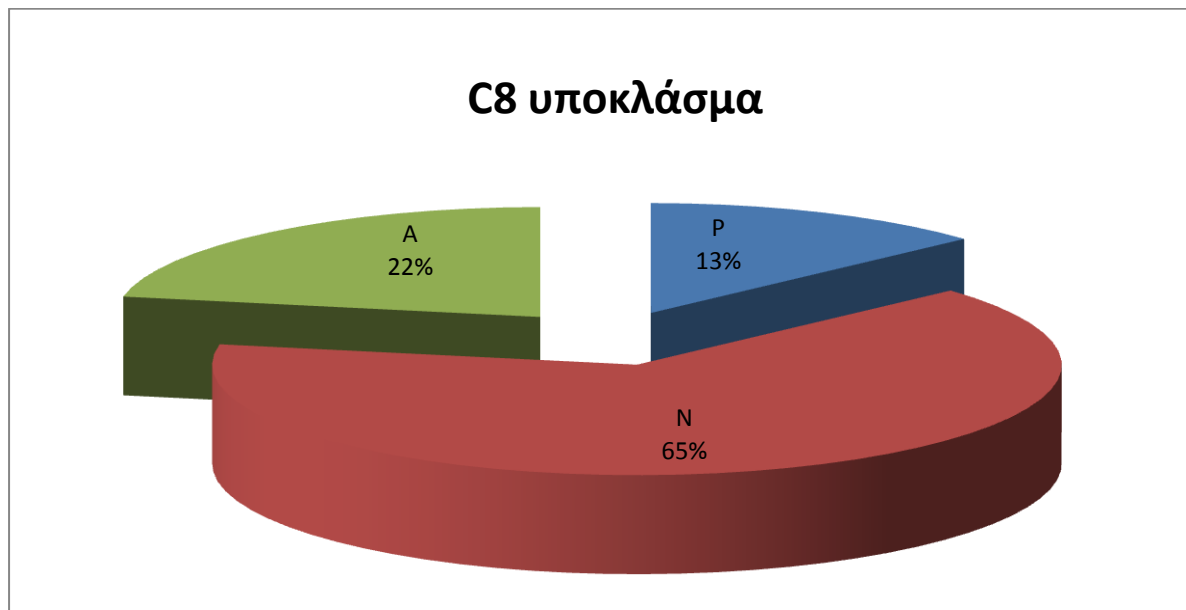
υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο συγκεκριμένο υποκλάσμα, με τα μέσα γραμμομοριακά τους κλάσματα, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, κατά αυξανόμενο σημείο βρασμού.

Πίνακας 9 - Συστάσεις C8 υποκλάσματος

C8			
Ένωση		PNA	Σύσταση
Μέθυλο- κυκλοεξάνιο	M-cy-C6* ¹	N	46.85%
1,1,3- τετραμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	1,1,3-TM-cy-C5*	N	1.99%
Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	E-cy-C5	N	2.19%
2,5- διμέθυλο- εξάνιο	2,5-DM-C6*	P	0.93%
2,4- διμέθυλο- εξάνιο	2,4-DM-C6	P	1.11%
1,trans-2,cis - τετραμέθυλο- πεντάνιο	1,trans-2,cis-4-TM-cy-C5	N	1.21%
3,3- διμέθυλο- εξάνιο	3,3-DM-C6	P	0.24%
1,trans- 2,cis-3- τετραμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	1,trans-2,cis-3-TM-cy-C5	N	1.09%
2,3,4- τετραμέθυλο- πεντάνιο	2,3,4-TM-C5	P	0.10%
Τολουόλιο	Toluene*	A	22.04%
1,1,2- τετραμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	1,1,2-TM-cy-C5	N	0.54%
2,3- διμέθυλο- εξάνιο	2,3-DM-C6	P	0.60%
2- μέθυλο- 3- αίθυλο- πεντάνιο	2-M-3E-C5	P	0.19%
2- μέθυλο- επτάνιο	2-M-C7	P	3.36%
4- μέθυλο- επτάνιο	4-M-C7*	P	1.13%
3,4- διμέθυλο- εξάνιο (L)	3,4-DM-C6 (L)	P	0.05%
1,cis-2,trans-4- τετραμέθυλο κυκλοπεντάνιο	1,cis-2,trans-4-TM-cy-C5*	N	0.01%
Cis-1,3- διμέθυλο- κυκλοεξάνιο	cis-1,3-DM-cy-C6	N	3.18%
1, cis-2,trans-3- τετραμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	1,cis-2,trans-3-TM-cy-C5*	N	2.15%
trans-1,4- διμέθυλο- κυκλοεξάνιο	trans-1,4-DM-cy-C6*	N	1.75%
1,1- διμέθυλο- κυκλοεξάνιο	1,1-DM-cy-C6	N	0.78%
2,2,5-τετραμέθυλο- εξάνιο	2,2,5-TM-C6*	P	0.29%
cis-1,3- αίθυλο- μέθυλο- κυκλοεξάνιο	cis-1,3-E-M-cy-C5	N	0.30%
trans-1,2-αίθυλο- μέθυλο- κυκλοπεντάνιο	trans-1,2-E-M-cy-C5	N	0.49%
2,2,4-τετραμέθυλο- εξάνιο	2,2,4-TM-C6*	P	0.06%
trans-1,2-διμέθυλο- κυκλοεξάνιο	trans-1,2-DM-cy-C6	N	1.52%
1, cis-2,cis-3- τετραμέθυλο- κυκλοπεντάνιο	1,cis-2,cis-3-TM-cy-C5	N	0.00%
trans-1,3-διμέθυλο- κυκλοεξάνιο	trans-1,3-DM-cy-C6*	N	0.67%
Κανονικό οκτάνιο	nC8	P	5.19%
Σύνολο παραφινικών (P)		13%	
Σύνολο ναφθениκών (N)		65%	
Σύνολο αρωματικών (A)		22%	

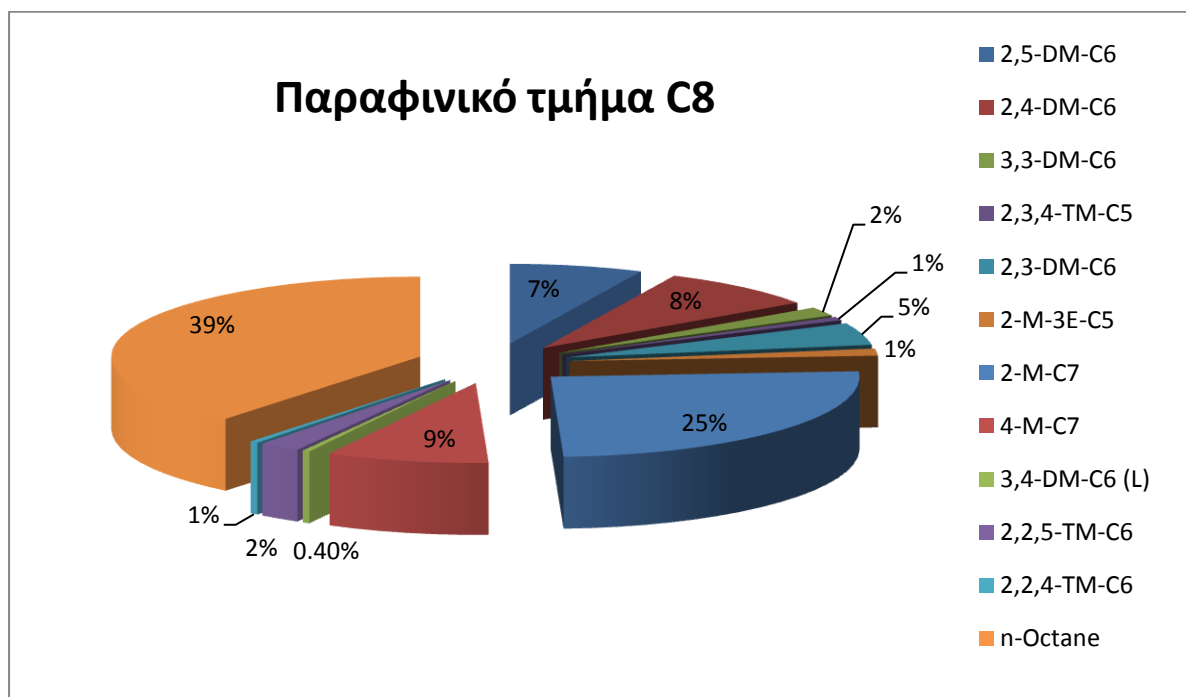
¹ Ο αστερίσκος στα δεξιά της ουσίας υποδηλώνει ότι η ανίχνευση από το χρωματογράφο δεν είναι ακριβής (ανιχνεύονται διπλές κορυφές ή/και μη αναγνωρισμένες κορυφές).

Η κατανομή των PNA τμημάτων στο υποκλάσμα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

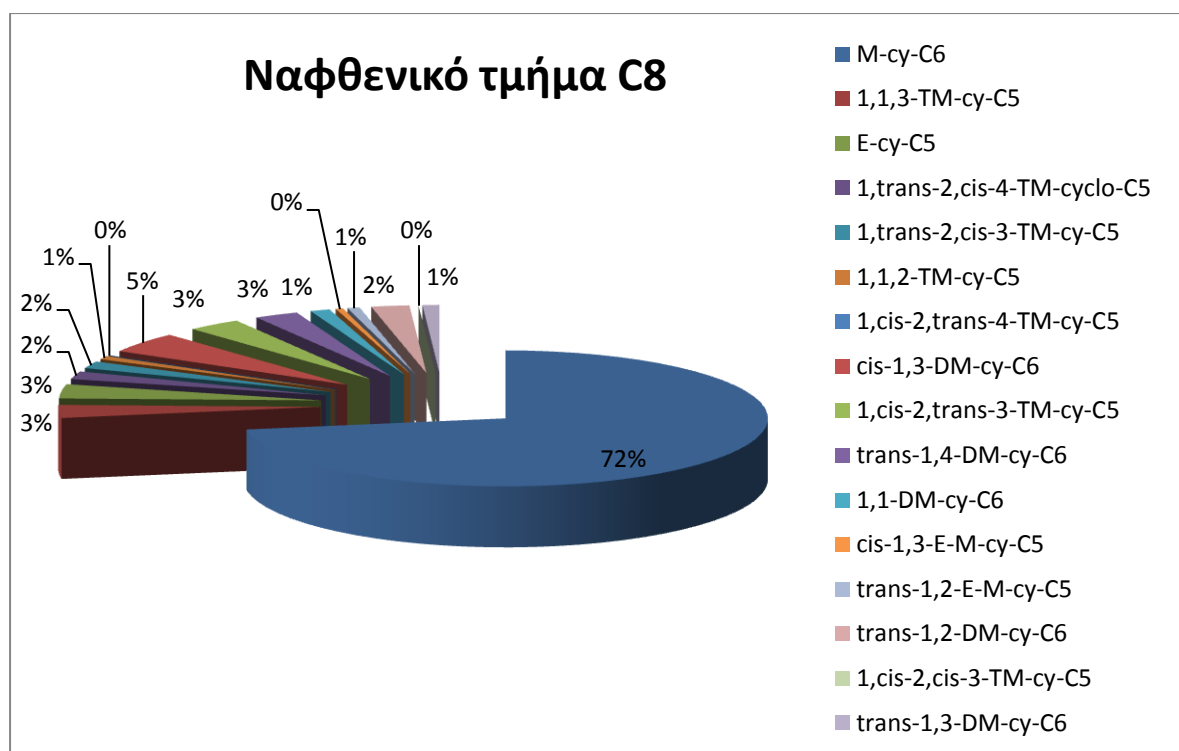


Εικόνα 16 - PNA κατανομή στο υποκλάσμα C8

Οι συστάσεις των ενώσεων που εμφανίζονται σε κάθε τμήμα του υποκλάσματος (παραφινικό και ναφθενικό) απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα. Το αρωματικό τμήμα του υποκλάσματος C8 αποτελείται μόνο από τολουόλιο.



Εικόνα 17 - Σύσταση παραφινικού τμήματος του C8 υποκλάσματος



Εικόνα 18 - Σύσταση ναφθενικού τμήματος του C8 υποκλάσματος

Υποκλάσμα C9

Το υποκλάσμα C9 αποτελείται από υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μεγαλύτερα του κανονικού οκτανίου μέχρι και το κανονικό εννιάνιο. Οι υδρογονάνθρακες που περιέχονται στο συγκεκριμένο υποκλάσμα, με τα γραμμομοριακά τους κλάσματα, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα, κατά αυξανόμενο σημείο βρασμού.

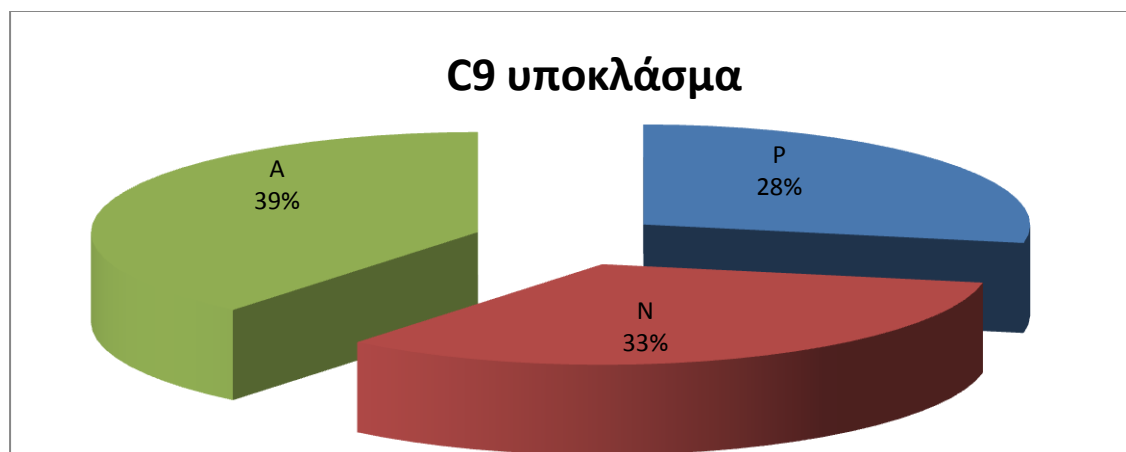
Πίνακας 10 - Συστάσεις C9 υποκλάσματος

C9			
Ένωση		PNA	Σύσταση
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.04%
Ισοπρόπυλο- κυκλοπεντάνιο	Isopropyl-cy-C5* ²	N	0.13%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.07%
cis-1,2,αίθυλο- μέθυλο- κυκλοπεντάνιο	cis-1,2,EM-cy-C5*	N	0.33%
2,2-διμέθυλο- επτάνιο	2,2-DM-C7	P	0.41%
cis-1,2-διμέθυλο- κυκλοεξάνιο	cis-1,2-DM-cy-C6	N	1.58%
2,2,3- τετραμέθυλο- εξάνιο	2,2,3-TM-C6*	P	0.04%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.18%
2,4-διμέθυλο- επτάνιο	2,4-DM-C7	P	1.43%

² Ο αστερίσκος στα δεξιά της ουσίας υποδηλώνει ότι η ανίχνευση από το χρωματογράφο δεν είναι ακριβής (ανιχνεύονται διπλές κορυφές ή/και μη αναγνωρισμένες κορυφές).

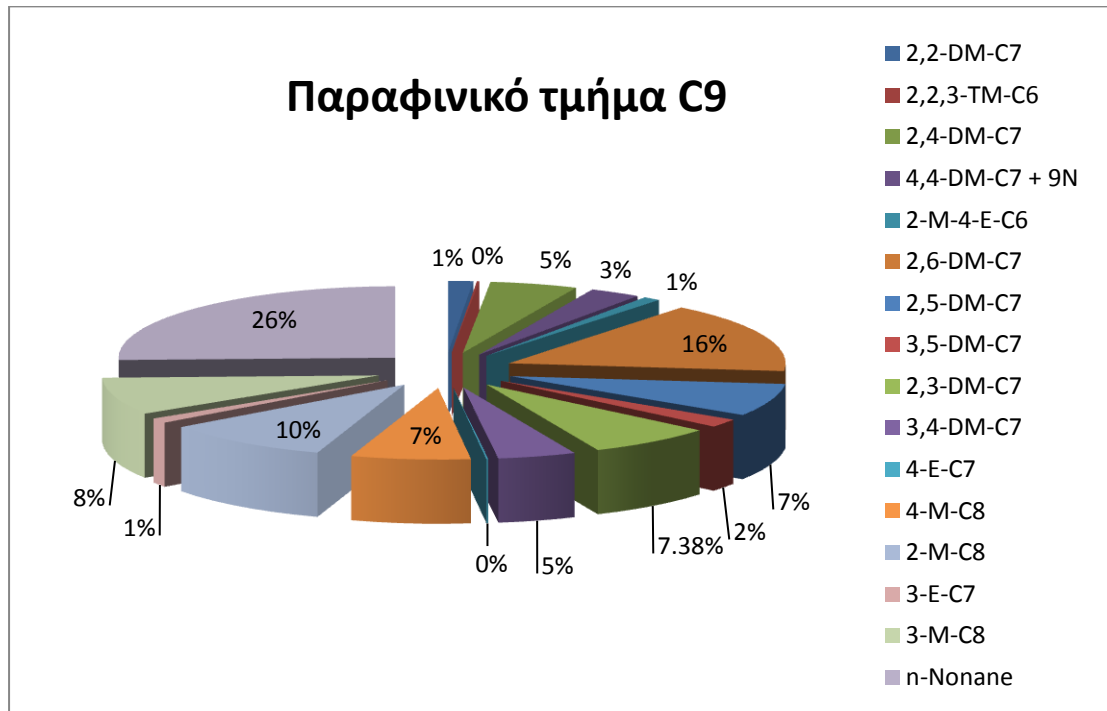
4,4-διμέθυλο- επτάνιο	4,4-DM-C7*	P	0.84%
Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	Ethylcyclohexane*	N	17.22%
2-μέθυλο -4- αίθυλο- εξάνιο	2-M-4-E-C6	P	0.28%
2,6- διμέθυλο –επτάνιο	2,6-DM-C7*	P	4.48%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.07%
1,1,3-τετραμέθυλο- κυκλοεξάνιο	1,1,3-TM-cy-C6	N	6.11%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.66%
2,5-διμέθυλο- επτάνιο	2,5-DM-C7*	P	2.07%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.05%
3,5-διμέθυλο- επτάνιο	3,5-DM-C7*	P	0.53%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.22%
Αίθυλο- βενζόλιο	Ethylbenzene	A	6.39%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	2.58%
Μέτα- ξυλόλιο	m-Xylene	A	19.92%
Πάρα- ξυλόλιο	p-Xylene	A	6.51%
2,3- διμέθυλο- επτάνιο	2,3-DM-C7	P	2.06%
3,4- διμέθυλο- επτάνιο	3,4-DM-C7*	P	1.28%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.13%
4-αίθυλο- επτάνιο	4-E-C7*	P	0.03%
4-μέθυλο- οκτάνιο	4-M-C8	P	1.95%
2-μέθυλο- οκτάνιο	2-M-C8	P	2.75%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	0.15%
3-αίθυλο- επτάνιο	3-E-C7*	P	0.31%
3-μέθυλο- οκτάνιο	3-M-C8	P	2.36%
Όρθο- ξυλόλιο	o-Xylene *	A	6.29%
Αταυτοποίητο ναφθενικό C9	Unidentified C9 naphthene	N	3.41%
Κανονικό εννιάνιο	nC9	P	7.13%
Σύνολο παραφινικών (P)			28%
Σύνολο ναφθενικών (N)			33%
Σύνολο αρωματικών (A)			39%

Η κατανομή των PNA τμημάτων στο υποκλάσμα φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.

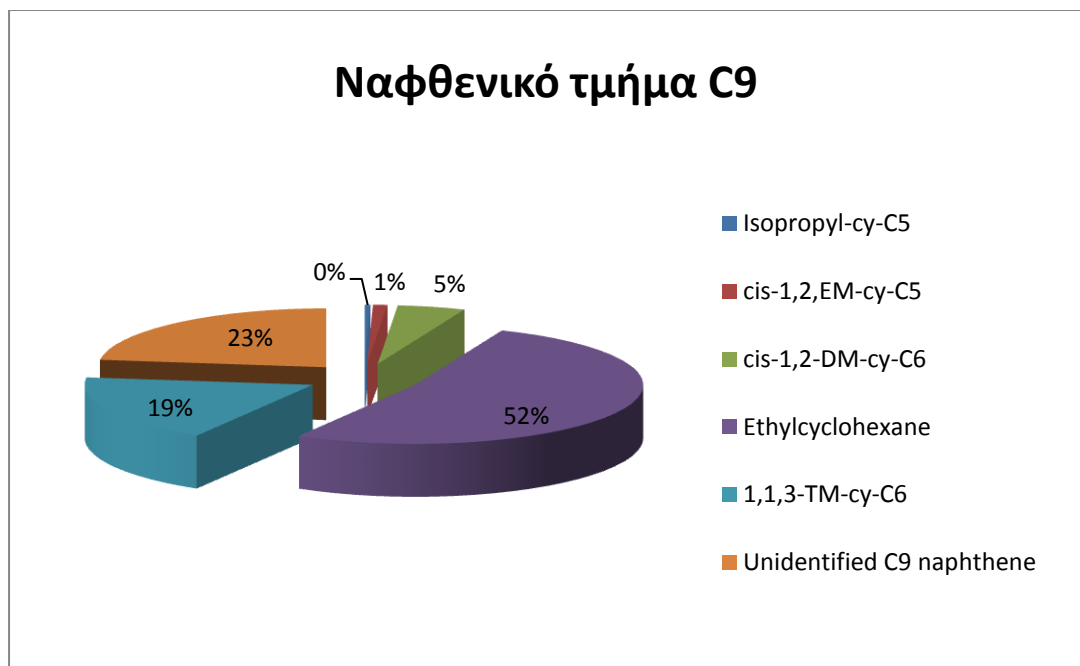


Εικόνα 19 - PNA κατανομή στο C9 υποκλάσμα

Οι συστάσεις των υδρογονανθράκων που εμφανίζονται σε κάθε τμήμα του υποκλάσματος (παραφινικό, ναφθενικό και αρωματικό) απεικονίζονται στα παρακάτω σχήματα. Στα χρωματογραφήματα εμφανίζονται ορισμένες μη ταυτοποιημένες κορυφές, για τις οποίες όμως δίνεται ο ναφθενικός χαρακτήρας τους. Στην Εικόνα 21 οι υδρογονάνθρακες αυτοί ομαδοποιούνται ανεξαρτήτως του κανονικού σημείου βρασμού τους σε ένα συστατικό, Unidentified C9 naphthene.



Εικόνα 20 - Σύσταση παραφινικού τμήματος του C9 υποκλάσματος



Εικόνα 21 - Σύσταση ναφθενικού τμήματος του C9 υποκλάσματος



Εικόνα 22 - Σύσταση αρωματικού τμήματος του C9 υποκλάσματος

Υποκλάσμα C10+

Το υποκλάσμα C10+ αποτελείται από τους υδρογονάνθρακες με σημεία βρασμού μεγαλύτερα του κανονικού εννιανίου. Ο χρωματογράφος δεν δίνει αναλυτικά τη σύσταση του συγκεκριμένου κλάσματος, δίνει όμως το σύνολο C10, C11, C12, C13, C14 κοκ., το οποίο χαρακτηρίζει με το αντίστοιχο κανονικό αλκάνιο (παραφινικό).

Παρατηρήσεις

Όσον αφορά στην αναλογία παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών τμημάτων του κάθε υποκλάσματος παρατηρήθηκε ότι στο C6 υποκλάσμα κυριαρχεί το παραφινικό τμήμα με 90%, στο C7 και το C8 το ναφθενικό με 60% και 65% αντίστοιχα, ενώ στο C9 το αρωματικό με 39%. Τα παραπάνω ποσοστά φαίνονται αναλυτικότερα στον Πίνακα 11 και είναι η βάση πάνω στην οποία στηρίχθηκαν οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν.

Πίνακας 11 - Ποσοστά P, N και A τμήματος ανά υποκλάσμα

	C9	C8	C7	C6
Σύνολο παραφινικών (P)	28%	13%	27%	90%
Σύνολο ναφθενικών (N)	33%	65%	60%	10%
Σύνολο αρωματικών (A)	39%	22%	13%	0%

Όσον αφορά τις κυρίαρχες ενώσεις στο κάθε υποκλάσμα, παρατηρήθηκε σε όλα τα υποκλάσματα ότι η παραφινική ουσία με το μεγαλύτερο γραμμομοριακό κλάσμα είναι το κανονικό αλκάνιο του υποκλάσματος. Αντίστοιχα, στο ναφθενικό τμήμα είναι το κυκλοεξάνιο, μονοϋποκατεστημένο με μεθύλιο ή αιθύλιο. Όσον αφορά στο αρωματικό

τμήμα το υποκλάσμα C6 δεν έχει αρωματικά συστατικά, τα υποκλάσματα C7 και C8 έχουν ένα μόνο συστατικό αρωματικού χαρακτήρα, βενζόλιο και τολουόλιο αντίστοιχα. Το C9 υποκλάσμα έχει τέσσερις αρωματικούς υδρογονάνθρακες, με το μέτα- ξυλόλιο να έχει την μεγαλύτερη περιεκτικότητα. Αυτοί οι υδρογονάνθρακες είναι κυρίως αυτοί που χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των υποκλασμάτων στις μεθόδους που αναπτύχθηκαν.

5.3 Ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων χαρακτηρισμού

Στην παρούσα εργασία αναπτύχθηκαν τρεις μέθοδοι χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσματος C6+: οι μέθοδοι Karsto, τροποποιημένη PNA- Statoil και C6+, που θα περιγραφούν στις επόμενες παραγράφους. Και οι τρεις μέθοδοι οδηγούν στο χαρακτηρισμό του βαρέως κλάσματος από υδρογονάνθρακες με γνωστή χημική δομή και βασίζονται στην PNA κατανομή των υποκλασμάτων.

Για την αξιολόγηση των μεθόδων χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκαν είναι απαραίτητη η χρήση κάποιου θερμοδυναμικού μοντέλου, ώστε να υπολογιστούν οι ιδιότητες του φυσικού αερίου και να συγκριθούν με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές.

Στην παρούσα εργασία τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα ήταν τα σημεία δρόσου για πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου. Το μοντέλο που επιλέχθηκε για τους υπολογισμούς ισορροπίας φάσεων ήταν το UMR-PRU (βλέπε παραγράφους 6.1 και 6.2), καθώς υπερτερεί σε αυτά τα συστήματα σε σχέση με άλλα θερμοδυναμικά μοντέλα (βλέπε παράγραφο 3.3.2).

Ωστόσο οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν είναι ικανές να συνδυαστούν και με άλλα μοντέλα πρόρρησης της ισορροπίας φάσεων. Για την αποδέσμευση των μεθόδων χαρακτηρισμού από το UMR-PRU, η πρόρρηση της ισορροπίας έγινε σε ορισμένα πραγματικά συστήματα και με την καταστατική εξίσωση SRK (με μηδενικά kij).

5.3.1 Μέθοδος Karsto

Η μέθοδος Karsto βασίστηκε στη μέθοδο 3 που αναπτύχθηκε παλιότερα στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς (ΕΘΦΜ) του ΕΜΠ. Η μέθοδος 3 είναι μέθοδος χαρακτηρισμού του C7+ υποκλάσματος του φυσικού αερίου.

Συνολικά οι αλλαγές που έγιναν στην μέθοδο 3 είναι οι εξής:

- Μετατροπή της σε μέθοδο χαρακτηρισμού του C6+ με την εισαγωγή της θεώρησης 90 (P) -10 (N) για το C6 υποκλάσμα
- Αφαίρεση ουσιών που χρησιμοποιούσε η μέθοδος, λόγω αδυναμίας ακριβούς μέτρησής τους από το χρωματογράφο (3-m-C6 και m-cy-C5), και κατάλληλη προσαρμογή της μεθόδου.
- Αντικατάσταση του κυκλοεπτανίου που δεν υπάρχει στα συστήματα φυσικού αερίου που μελετήθηκαν από το μέθυλο-κυκλοεξάνιο που ανιχνεύεται σε αυτά με βάση τα διαθέσιμα χρωματογραφήματα

Δεδομένα εισόδου

Τα δεδομένα εισόδου της νέας μεθόδου είναι:

1. αναλυτικές συγκεντρώσεις του ελαφριού κλάσματος (υδρογονάνθρακες με σημείο βρασμού μέχρι και αυτό του κανονικού πεντανίου)
2. το γραμμομοριακό κλάσμα του υποκλάσματος C6
3. το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων C7, C8 και C9
4. το γραμμομοριακό κλάσμα του υποκλάσματος C10+
5. οι συγκεντρώσεις των συστατικών που αναγράφονται στον Πίνακα 12

Πίνακας 12 - Δεδομένα εισόδου της μεθόδου Karsto

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση	
C7	P	Κανονικό επτάνιο	nC7
	P	2- μέθυλο- εξάνιο	2-M-C6
	N	Κυκλοεξάνιο	Cy-C6
	A	βενζόλιο	Benzene
C8	P	Κανονικό οκτάνιο	nC8
	A	τολουόλιο	Toluene
C9	P	Κανονικό εννιάνιο	nC9
	N	Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	e-cy-C6
	A	Μέτα- ξυλόλιο	m-Xylene

Ανάλυση μεθόδου

Αναλυτικά η μέθοδος περιγράφεται ως εξής:

1. Οι ενώσεις μέχρι και το κανονικό πεντάνιο λαμβάνονται αναλυτικά από τα χρωματογραφήματα (βλ. δεδομένα εισόδου)
2. Το υποκλάσμα C6 θεωρείται σαν 90% παραφινικού χαρακτήρα με ουσία που το αντιπροσωπεύει το κανονικό εξάνιο και 10% ναφθενικού χαρακτήρα με ουσία που το αντιπροσωπεύει το κυκλοπεντάνιο (cyC5)
3. Από το άθροισμα των υποκλασμάτων C7, C8 και C9 (βλ. δεδομένα εισόδου) αφαιρούνται οι συστάσεις των ουσιών που βρίσκονται στον Πίνακα 12. Το υπόλοιπο που προκύπτει κατανέμεται στα υποκλάσματα C7, C8 και C9 με βάση τις μέσες συγκεντρώσεις τους, όπως δείχνει ο Πίνακας 13.

Πίνακας 13 - Κατανομή υπολοίπου της μεθόδου Karsto

Υποκλάσμα	% του υπολοίπου
C7	59
C8	37
C9	4

Στο κάθε υποκλάσμα έχει αποδοθεί ένα τμήμα του υπολοίπου με βάση τα παραπάνω ποσοστά. Το τμήμα αυτό αποδίδεται στους υδρογονάνθρακες που φαίνονται στον Πίνακα 14. Τα ποσοστά έχουν βρεθεί με βάση τη μέση PNA κατανομή του κάθε υποκλάσματος, όπως αυτή έχει προκύψει από τα χρωματογραφήματα.

Πίνακας 14 - Κατανομή υπολοίπου ανά υποκλάσμα της μεθόδου Karsto

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση	% Σύσταση ως προς το υποκλάσμα	
C7	P	Κανονικό επτάνιο	nC7	26
	N	Κύκλο- εξάνιο	Cy-C6	74
C8	P	Κανονικό οκτάνιο	nC8	12
	N	Μέθυλο- κυκλοεξάνιο	m- cy-C6	88
C9	P	Κανονικό εννιάνιο	nC9	38
	N	Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	e-cy-C6	29
	A	Μέτα- ξυλόλιο	m-xylene	33

Τέλος, οι υπολογισμένες συστάσεις προστίθενται στις συγκεντρώσεις των αντίστοιχων ουσιών από τα χρωματογραφήματα και προκύπτουν οι τελικές συγκεντρώσεις των ουσιών των υποκλασμάτων C7, C8 και C9.

4. Το C10+ υποκλάσμα χαρακτηρίζεται ως κανονικό δεκάνιο

Εφαρμογή της μεθόδου

Η μέθοδος Karsto συνοψίζεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 15)

Πίνακας 15 - Μέθοδος Karsto

Υποκλάσμα	Ένωση	Τμήμα	Γραμμομοριακό κλάσμα
Ελαφρύ κλάσμα	Διοξείδιο του άνθρακα		τ.α.χρ. ³
	Άζωτο		τ.α.χρ.
	Μεθάνιο		τ.α.χρ.
	Αιθάνιο		τ.α.χρ.
	Προπάνιο		τ.α.χρ.
	Ισοβουτάνιο		τ.α.χρ.
	Κανονικό βουτάνιο		τ.α.χρ.
	2,2 διμέθυλο- προπάνιο		τ.α.χρ.
	Ισοπεντάνιο		τ.α.χρ.
	Κανονικό πεντάνιο		τ.α.χρ.
C6	Κυκλοπεντάνιο	N	10%*C6 Υποκλάσμα
	Κανονικό εξάνιο	P	90%*C6 Υποκλάσμα
C7	Κανονικό επτάνιο	P	τ.α.χρ+ 59%*26%*Υπόλοιπο
	2, μέθυλο- εξάνιο	P	τ.α.χρ.
	Κυκλοεξάνιο	N	τ.α.χρ.+ 59%*74%*Υπόλοιπο
	Βενζόλιο	A	τ.α.χρ.
C8	Κανονικό οκτάνιο	P	τ.α.χρ. +37%*12%*Υπόλοιπο
	Μέθυλο-κυκλοεξάνιο	N	37%*88%*Υπόλοιπο
	Τολουόλιο	A	τ.α.χρ.
C9	Κανονικό εννιάνιο	P	τ.α.χρ. + 4%*38%*Υπόλοιπο
	Αίθυλο-κυκλοεξάνιο	N	τ.α.χρ. + 4%*29%*Υπόλοιπο
	Μέτα- ξυλόλιο	A	τ.α.χρ. + 4%*33%*Υπόλοιπο
C10+	Κανονικό δεκάνιο	P	C10+ Υποκλάσμα

³ Τ.α.χρ.= τιμή από χρωματογράφημα

5.3.2 Τροποποιημένη Μέθοδος PNA- Statoil

Η τροποποιημένη μέθοδος PNA- Statoil έχει σαν βάση για την ανάπτυξη της την PNA- Statoil που χρησιμοποιείται εσωτερικά για τον χαρακτηρισμό του C7+ κλάσματος φυσικού αερίου, από την εταιρία Statoil. Συνολικά οι αλλαγές που έγιναν στην PNA- Statoil είναι οι εξής:

- Μετατροπή της σε μέθοδο C6+ με την εισαγωγή της θεώρησης 90 (P) -10 (N) για το C6 υποκλάσμα
- Χρήση μέσης PNA κατανομής αντί για την PNA κατανομή που προκύπτει από το χρωματογράφημα του φυσικού αερίου
- Αντικατάσταση του κυκλοεπτανίου και του κυκλοοκτανίου που δεν ανιχνεύεται στα συστήματα φυσικού αερίου που μελετήθηκαν από το μέθυλο- και αίθυλο-κυκλοεξάνιο αντίστοιχα, που εμφανίζονται στα χρωματογραφήματα
- Αντικατάσταση των C10, C11, C12 κοκ. από το C10+ που χαρακτηρίζεται σαν κανονικό δεκάνιο

Δεδομένα εισόδου

Τα δεδομένα εισόδου της μεθόδου είναι:

1. αναλυτικές συγκεντρώσεις του ελαφριού κλάσματος (υδρογονάνθρακες με σημείο βρασμού μέχρι και αυτό του κανονικού πεντανίου)
2. το γραμμομοριακό κλάσμα για κάθε υποκλάσμα (C6, C7, C8, C9, C10+)

Ανάλυση μεθόδου

Αναλυτικά η μέθοδος περιγράφεται ως εξής:

1. Οι ενώσεις μέχρι και το κανονικό πεντάνιο λαμβάνονται αναλυτικά από τα χρωματογραφήματα (βλ. δεδομένα εισόδου)
2. Το υποκλάσμα C6 θεωρείται σαν 90% παραφινικού χαρακτήρα με ουσία που το αντιπροσωπεύει το κανονικό εξάνιο και 10% ναφθενικού χαρακτήρα με ουσία που το αντιπροσωπεύει το κυκλοπεντάνιο (cyC5)
3. Για τα υποκλάσματα C7, C8 και C9, η μέση PNA κατανομή τους σύμφωνα με τα χρωματογραφήματα παρουσιάζεται στον Πίνακα 16. Το σύνολο του υποκλάσματος (βλ. δεδομένα εισόδου) πολλαπλασιάζεται με το ποσοστό P, N, A, του κάθε υποκλάσματος και προκύπτει η περιεκτικότητα του κάθε υποκλάσματος σε P,N A, τμήμα.

Πίνακας 16 - Κατανομή PNA στο C7, C8, C9 υποκλάσμα, Τροποποιημένη PNA Statoil

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση		% Σύσταση ως προς το υποκλάσμα
C7	P	Κανονικό επτάνιο	nC7	26,9
	N	Κύκλο- εξάνιο	Cy-C6	60,1
	A	Βενζόλιο	benzene	13,0
C8	P	Κανονικό οκτάνιο	nC8	13,2
	N	Μέθυλο- κυκλοεξάνιο	m-cy-C6	64,7
	A	Τολουόλιο	Toluene	22,1
C9	P	Κανονικό εννιάνιο	nC9	27,9
	N	Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	e-cy-C6	33,0
	A	Μέτα- ξυλόλιο	m-xylene	39,1

4. το C10+ υποκλάσμα χαρακτηρίζεται ως κανονικό δεκάνιο

Εφαρμογή της μεθόδου

Η τροποποιημένη PNA Statoil συνοψίζεται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 17)

Πίνακας 17 - Τροποποιημένη PNA Statoil

Υποκλάσμα	Ένωση	Τμήμα	Γραμμομοριακό κλάσμα
Ελαφρύ κλάσμα	Διοξείδιο του άνθρακα		τ.α.χρ. ⁴
	Άζωτο		τ.α.χρ.
	Μεθάνιο		τ.α.χρ.
	Αιθάνιο		τ.α.χρ.
	Προπάνιο		τ.α.χρ.
	Ισοβουτάνιο		τ.α.χρ.
	Κανονικό βουτάνιο		τ.α.χρ.
	2,2 διμέθυλο- προπάνιο		τ.α.χρ.
	Ισοπεντάνιο		τ.α.χρ.
	Κανονικό πεντάνιο		τ.α.χρ.
C6	Κυκλοπεντάνιο	N	10% * C6 Υποκλάσμα
	Κανονικό εξάνιο	P	90% * C6 Υποκλάσμα
C7	Κανονικό επτάνιο	P	26,9%* C7 Υποκλάσμα
	Κυκλοεξάνιο	N	60,1%* C7 Υποκλάσμα
	Βενζόλιο	A	13,0%* C7 Υποκλάσμα
C8	Κανονικό οκτάνιο	P	13,2%* C8 Υποκλάσμα
	Μέθυλο-κυκλοεξάνιο	N	64,7%* C8 Υποκλάσμα
	Τολουόλιο	A	22,1%* C8 Υποκλάσμα
C9	Κανονικό εννιάνιο	P	27,9%* C9 Υποκλάσμα
	Αίθυλο-κυκλοεξάνιο	N	33,0%* C9 Υποκλάσμα
	Μέτα- ξυλόλιο	A	39,1%* C9 Υποκλάσμα
C10+	Κανονικό δεκάνιο	P	C10+ Υποκλάσμα

⁴ Τ.α.χρ.= τιμή από χρωματογράφημα

5.3.3 Μέθοδος C6+

Η μέθοδος C6+ δεν είναι βασισμένη σε κάποια παλιότερη μέθοδο. Αποτελεί την λιγότερο απαιτητική σε δεδομένα εισόδου μέθοδο και κατασκευάστηκε ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί κατά την online ανάλυση των δειγμάτων φυσικού αερίου.

Δεδομένα εισόδου

Τα δεδομένα εισόδου της μεθόδου είναι:

1. αναλυτικές συγκεντρώσεις του ελαφριού κλάσματος (υδρογονάνθρακες με σημείο βρασμού μέχρι και αυτό του κανονικού πεντανίου)

Ανάλυση μεθόδου

1. Οι ενώσεις μέχρι και το κανονικό πεντάνιο λαμβάνονται αναλυτικά από τα χρωματογραφήματα (βλ. δεδομένα εισόδου)
2. Βρίσκεται το γραμμομοριακό κλάσμα του C6+
3. Το υποκλάσμα C6+ κατανέμεται στα επιμέρους υποκλάσματα C6, C7, C8, C9 και C10+ με βάση τα μέσα γραμμομοριακά κλάσματα που προέκυψαν από τη μελέτη των χρωματογραφημάτων της βάσης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε

Πίνακας 18 - Κατανομή C6+ υποκλάσματος της μεθόδου C6+

Υποκλάσμα	% Σύσταση ως προς το C6+
C6	44,4%
C7	38,1%
C8	15,2%
C9	2,0%
C10 +	0,3%

4. Το υποκλάσμα C6 θεωρείται σαν 90% παραφινικού χαρακτήρα με ουσία που το αντιπροσωπεύει το κανονικό εξάνιο και 10% ναφθενικού χαρακτήρα με ουσία που το αντιπροσωπεύει το κυκλοπεντάνιο (cyC5)
5. Στα υποκλάσματα C7, C8 και C9 το σύνολο του υποκλάσματος (βήμα 7) πολλαπλασιάζεται με το ποσοστό P, N, A, του κάθε υποκλάσματος (από ανάλυση των χρωματογραφημάτων) και προκύπτει η περιεκτικότητα του κάθε υποκλάσματος σε P,N A, τμήμα.

Πίνακας 19 - Κατανομή PNA στο C7, C8, C9 υποκλάσμα της μεθόδου C6+

Υποκλάσμα	Τμήμα	Ένωση		% Σύσταση ως προς το υποκλάσμα
C7	P	Κανονικό επτάνιο	nC7	26,9
	N	Κύκλο- εξάνιο	Cy-C6	60,1
	A	Βενζόλιο	benzene	13,0
C8	P	Κανονικό οκτάνιο	nC8	13,2
	N	Μέθυλο- κυκλοεξάνιο	m-cy-C6	64,7
	A	Τολουόλιο	Toluene	22,1
C9	P	Κανονικό εννιάνιο	nC9	27,9
	N	Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	e-cy-C6	33,0
	A	Μέτα- ξυλόλιο	m-xylene	39,1

6. το C10+ υποκλάσμα θεωρείται κανονικό δεκάνιο

Εφαρμογή της μεθόδου

Η τελική μορφή της μεθόδου φαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί

Πίνακας 20 - Μέθοδος C6+

Υποκλάσμα	Ένωση	Τμήμα	Γραμμομοριακό κλάσμα
Ελαφρύ κλάσμα	Διοξείδιο του άνθρακα		τ.α.χρ. ⁵
	Άζωτο		τ.α.χρ.
	Μεθάνιο		τ.α.χρ.
	Αιθάνιο		τ.α.χρ.
	Προπάνιο		τ.α.χρ.
	Ισοβουτάνιο		τ.α.χρ.
	Κανονικό βουτάνιο		τ.α.χρ.
	2,2 διμέθυλο- προπάνιο		τ.α.χρ.
	Ισοπεντάνιο		τ.α.χρ.
	Κανονικό πεντάνιο		τ.α.χρ.
C6	Κυκλοπεντάνιο	N	44,4%*10% * C6+
	Κανονικό εξάνιο	P	44,4%*90% * C6+
C7	Κανονικό επτάνιο	P	38,1%*26,9%* C6+
	Κυκλοεξάνιο	N	38,1%*60,1%* C6+
	Βενζόλιο	A	38,1%*13,0%* C6+
C8	Κανονικό οκτάνιο	P	15,2%*13,2%* C6+
	Μέθυλο-κυκλοεξάνιο	N	15,2%*64,7%* C6+
	Τολουόλιο	A	15,2%*22,1%* C6+
C9	Κανονικό εννιάνιο	P	2,0%*27,9%* C6+
	Αίθυλο-κυκλοεξάνιο	N	2,0%*33,0%* C6+
	Μέτα- ξυλόλιο	A	2,0%*39,1%* C6+
C10+	Κανονικό δεκάνιο	P	0,3%*C6+

⁵ Τ.α.χρ.= τιμή από χρωματογράφημα

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο πρώτο μέρος του παρόντος κεφαλαίου θα παρατεθούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου για τα βασικά σημεία στην ανάπτυξη των μεθόδων με το UMR- PRU για τα πραγματικά συστήματα της βάσης δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε και στη συνέχεια θα αναλυθούν τα αποτελέσματα πρόρρησης για τις μεθόδους χαρακτηρισμού που αναπτύχθηκαν. Το δεύτερο μέρος του κεφαλαίου πραγματεύεται την αξιολόγηση της συνέπειας των μεθόδων χαρακτηρισμού ανεξάρτητα από το θερμοδυναμικό μοντέλο που χρησιμοποιείται. Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε και η καταστατική εξίσωση SRK, επιπλέον του UMR-PRU.

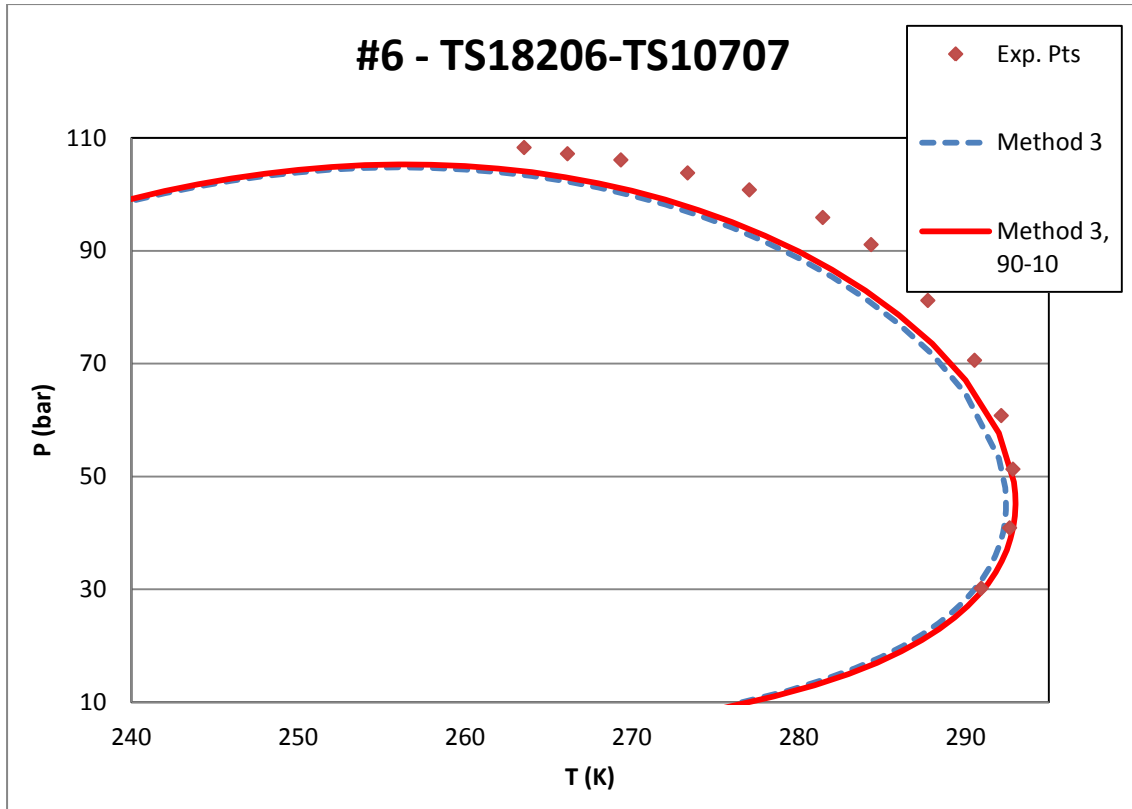
6.1 Βασικά σημεία στην ανάπτυξη των μεθόδων

Θα παρουσιαστούν δυο παράγοντες που μελετήθηκαν εκτεταμένα σε όλες τις μεθόδους προς ανάπτυξη και έδωσαν αξιοσημείωτα αποτελέσματα: η θεώρηση 90-10 για το C6 υποκλάσμα και η επίδραση της επιλογής των ναφθενικών ουσιών στα υποκλάσματα C8 και C9.

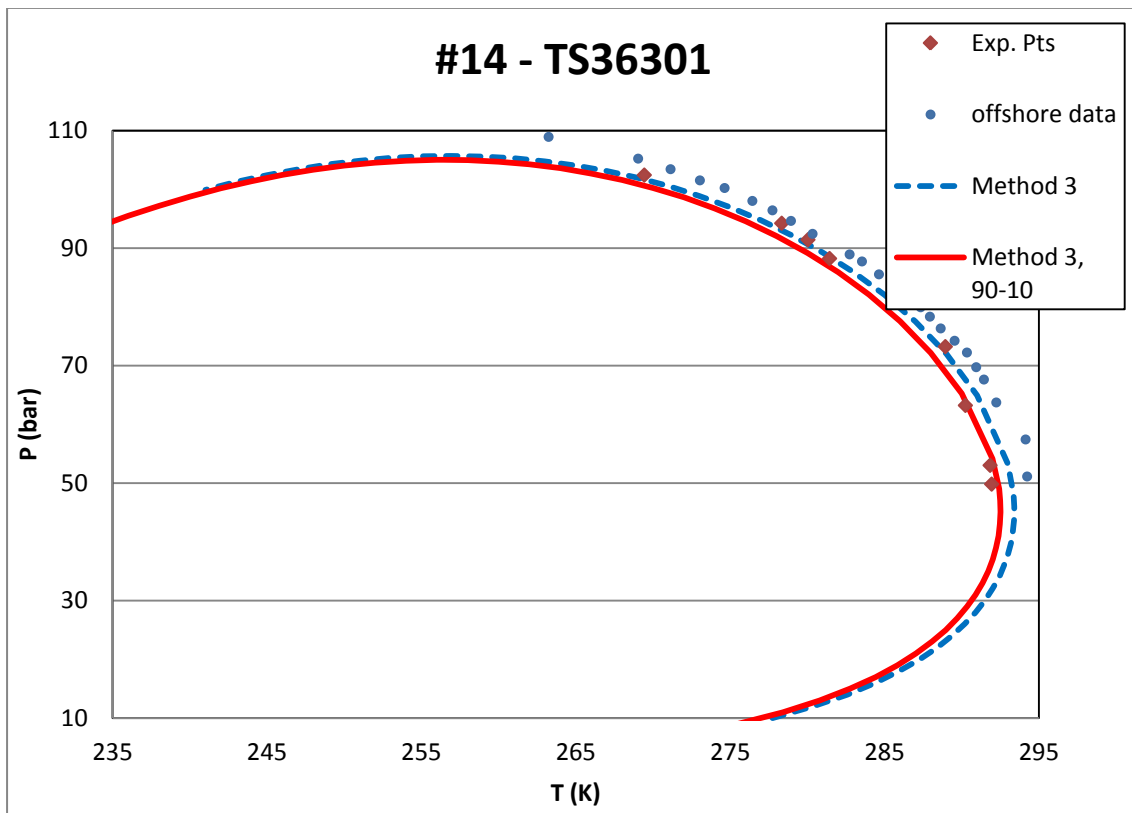
Θεώρηση 90-10

Από την ανάλυση των χρωματογραφημάτων παρατηρήθηκε ότι η μέση τιμή της σύστασης του παραφινικού τμήματος του υποκλάσματος είναι 90% και του ναφθενικού 10%. Με αφορμή αυτή την παρατήρηση έγινε η αντικατάσταση του αναλυτικού C6 υποκλάσματος από κανονικό εξάνιο και κυκλοπεντάνιο σε ποσοστά 90% και 10% αντίστοιχα. Στις Εικόνες 23 και 24 παρατίθενται ενδεικτικά για δύο αέρια τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση αυτή στη μέθοδο 3.

Συνολικά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι αυτή η αντικατάσταση δεν έχει σημαντική επίδραση στην ακρίβεια της μεθόδου. Η επίδραση αυτή μελετήθηκε και για την ανάπτυξη της τροποποιημένης μεθόδου PNA- Statoil με παρόμοια αποτελέσματα ενώ τα αποτελέσματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την ανάπτυξη της μεθόδου C6+.



Εικόνα 23 - Επίδραση 90-10 στο C6 υποκλάσμα, C9 αέριο



Εικόνα 24 - Επίδραση 90-10 στο C6 υποκλάσμα, C9 αέριο

Επίδραση ναφθενικών στα υποκλάσματα C8 και C9

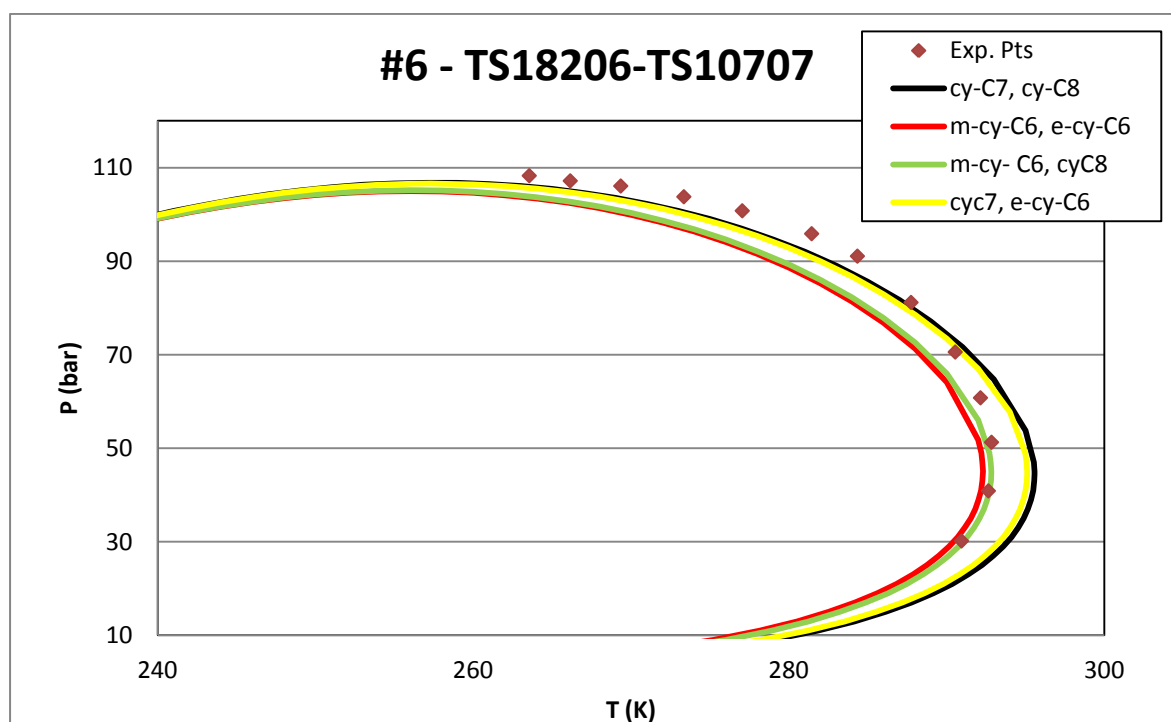
Λόγω της μεγάλης διαφοράς στα σημεία βρασμού των ναφθενικών ουσιών που προτάθηκαν για το χαρακτηρισμό των υποκλασμάτων (βλέπε Πίνακα 21), έγινε η μελέτη της επίδρασής τους στη μέθοδο χαρακτηρισμού.

Πίνακας 21 - Σημεία βρασμού ναφθενικών ουσιών

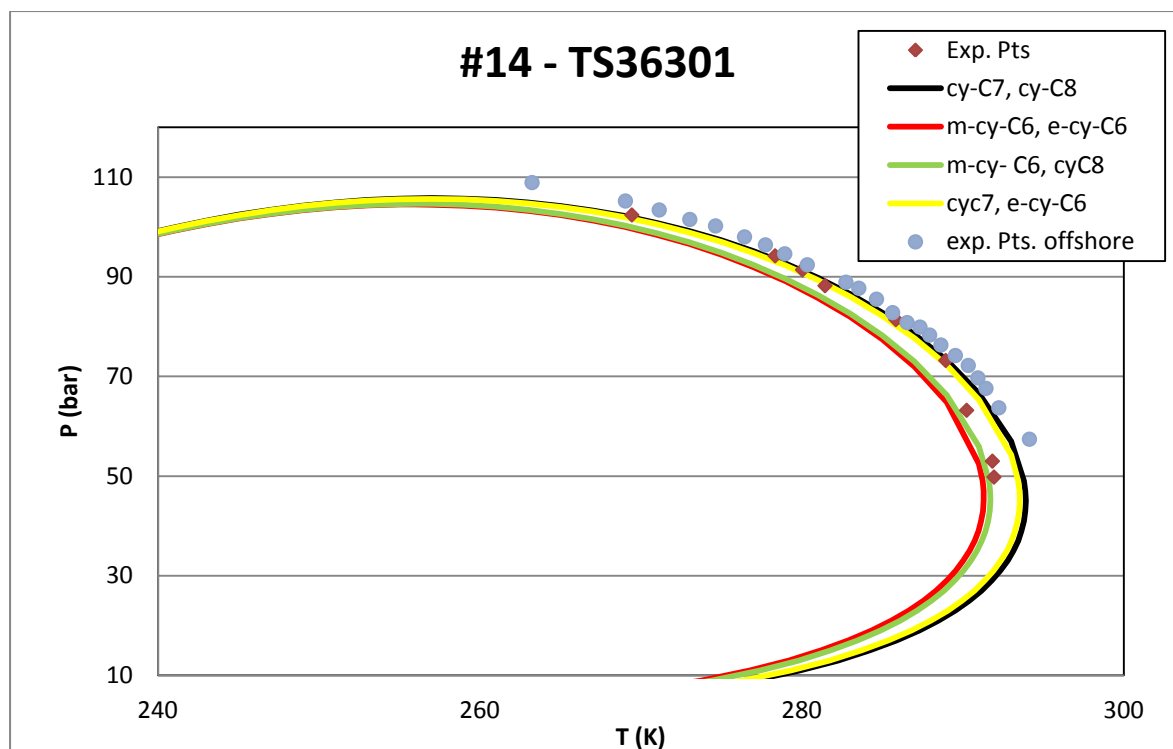
Ένωση		Tb (K)	ΔTb (K)
Κυκλοεπτάνιο	cy-C7	391,94	17,86
Μέθυλο- κυκλοεξάνιο	M-cy-C6	374,08	
Κυκλοοκτάνιο	cy-C8	423,84	18,89
Αίθυλο- κυκλοεξάνιο	e-cy-C6	404,95	

Το Μέθυλο- κυκλοεξάνιο και το Αίθυλο- κυκλοεξάνιο έχουν σημαντικά μικρότερα σημεία βρασμού από τα αντίστοιχά τους Κυκλοεπτάνιο, Κυκλοοκτάνιο, συνεπώς η χρήση τους οδηγεί σε ελαφρύτερα μίγματα.

Στις Εικόνες 25 και 26 παρατίθενται ενδεικτικά για δύο αέρια τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση αυτή στην τροποποιημένη μέθοδο PNA- Statoil.



Εικόνα 25 - Επίδραση ναφθενικών στα C8 και C9 υποκλάσματα, C9 αέριο



Εικόνα 26 - Επίδραση ναφθενικών στα C8 και C9 υποκλάσματα, C9 αέριο

Συνολικά παρατηρείται απόκλιση στις καμπύλες ισορροπίας ανάλογα με τις ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν. Η αντικατάσταση του μέθυλο-κυκλοεξανίου (m-cyC6) έχει μεγαλύτερη επίδραση από αυτή του αίθυλο-κυκλοεξανίου (e-cyC6), λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσής του στο μίγμα, κάτι που επαληθεύεται και από τα διαγράμματα ισορροπίας φάσεων.

Τις μικρότερες αποκλίσεις εμφάνισε το ζεύγος μέθυλο-κυκλοεξανίου και αίθυλο-κυκλοεξανίου (m-cyC6, e-cyC6), οπότε και επιλέχθηκε για τις μεθόδους. Η επίδραση αυτή μελετήθηκε και για την ανάπτυξη της μεθόδου Karsto για το m-cyC6 και για την μέθοδο C6+ για τα m-cyC6, e-cyC6, με παρόμοια αποτελέσματα.

6.2 Αποτελέσματα μεθόδων και σχολιασμός τους

Σε αυτή την παράγραφο παρατίθενται και στη συνέχεια σχολιάζονται τα αποτελέσματα και των τριών μεθόδων, σε κοινό διάγραμμα, μαζί με τις μεθόδους 3, PNA Statoil και τα πειραματικά σημεία. Αρχικά παρατίθενται, στις Εικόνες 27 έως 30, ενδεικτικά οι καμπύλες ισορροπίας φάσεων για ορισμένα από τα πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου που μελετήθηκαν (τα αντίστοιχα διαγράμματα για το σύνολο των πραγματικών συστημάτων της βάσης δεδομένων φαίνονται στο παράρτημα Α).

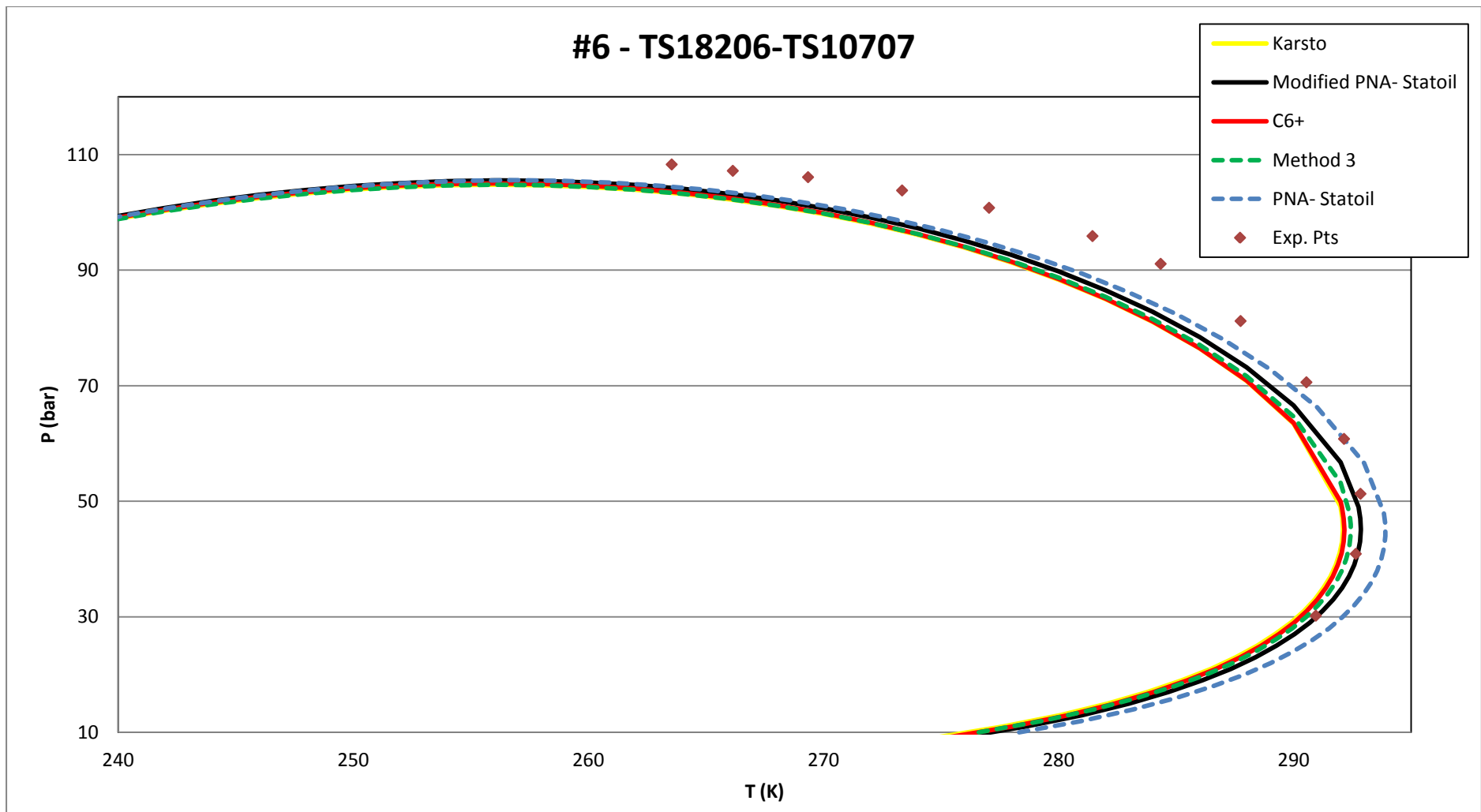
Στον Πίνακα 22 φαίνονται οι αποκλίσεις των σημείων Cricondenthern και Cricondenbar για όλα τα συστήματα. Στους πίνακες αποκλίσεων των σημείων cricondenthern και cricondenbar, οι αποκλίσεις έχουν υπολογιστεί σαν διαφορά των πειραματικών σημείων μείον τα υπολογισμένα από το μοντέλο,

$$\Delta P_{crico} = P_{exp} - P_{calc} \quad [29]$$

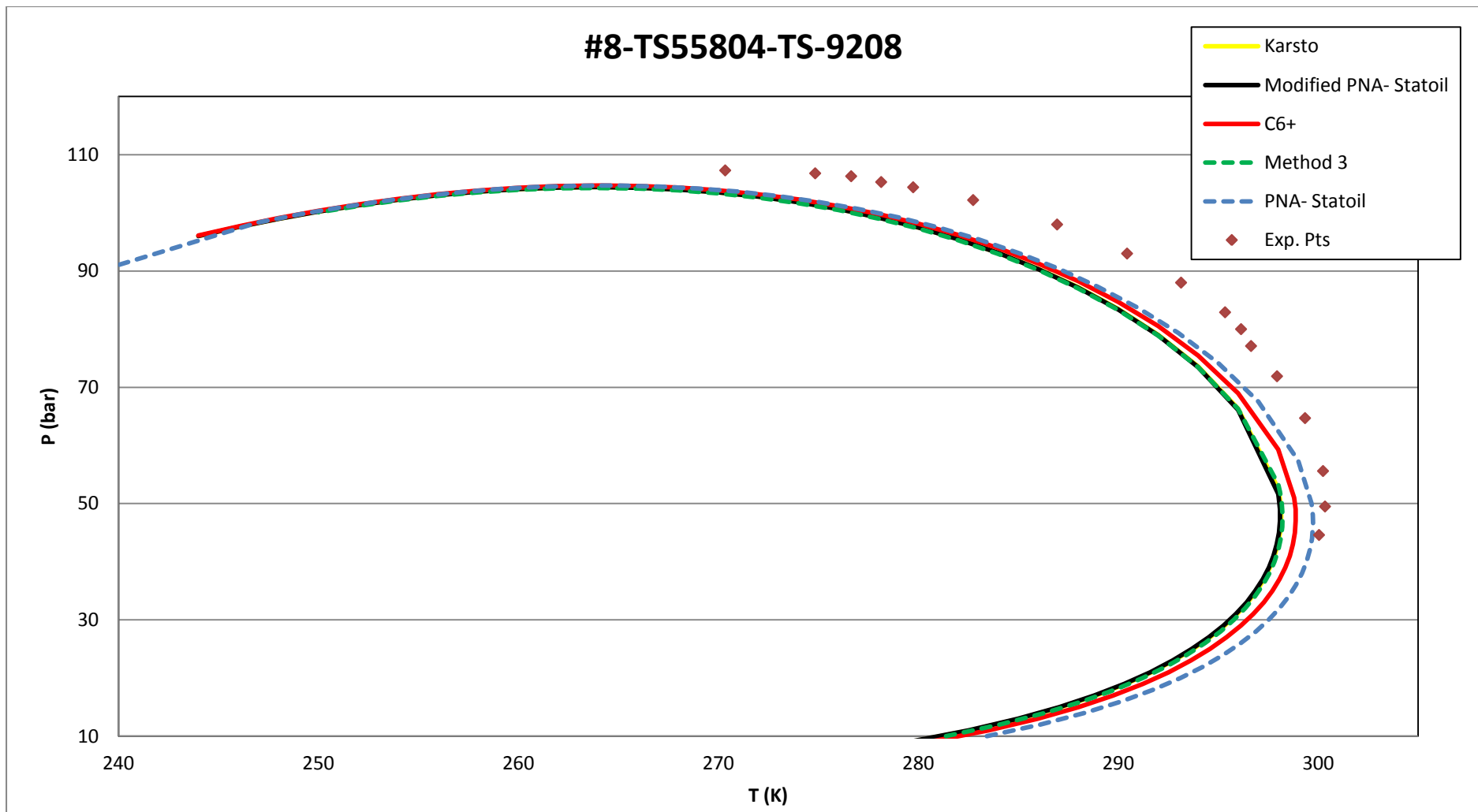
$$\Delta T_{crico} = T_{exp} - T_{palc} \quad [30]$$

Σε όσα αέρια δεν υπήρχαν πειραματικά σημεία κοντά στην περιοχή των υπολογισμένων σημείων Cricondenbar και Cricondentherm δεν υπολογίστηκε απόκλιση.

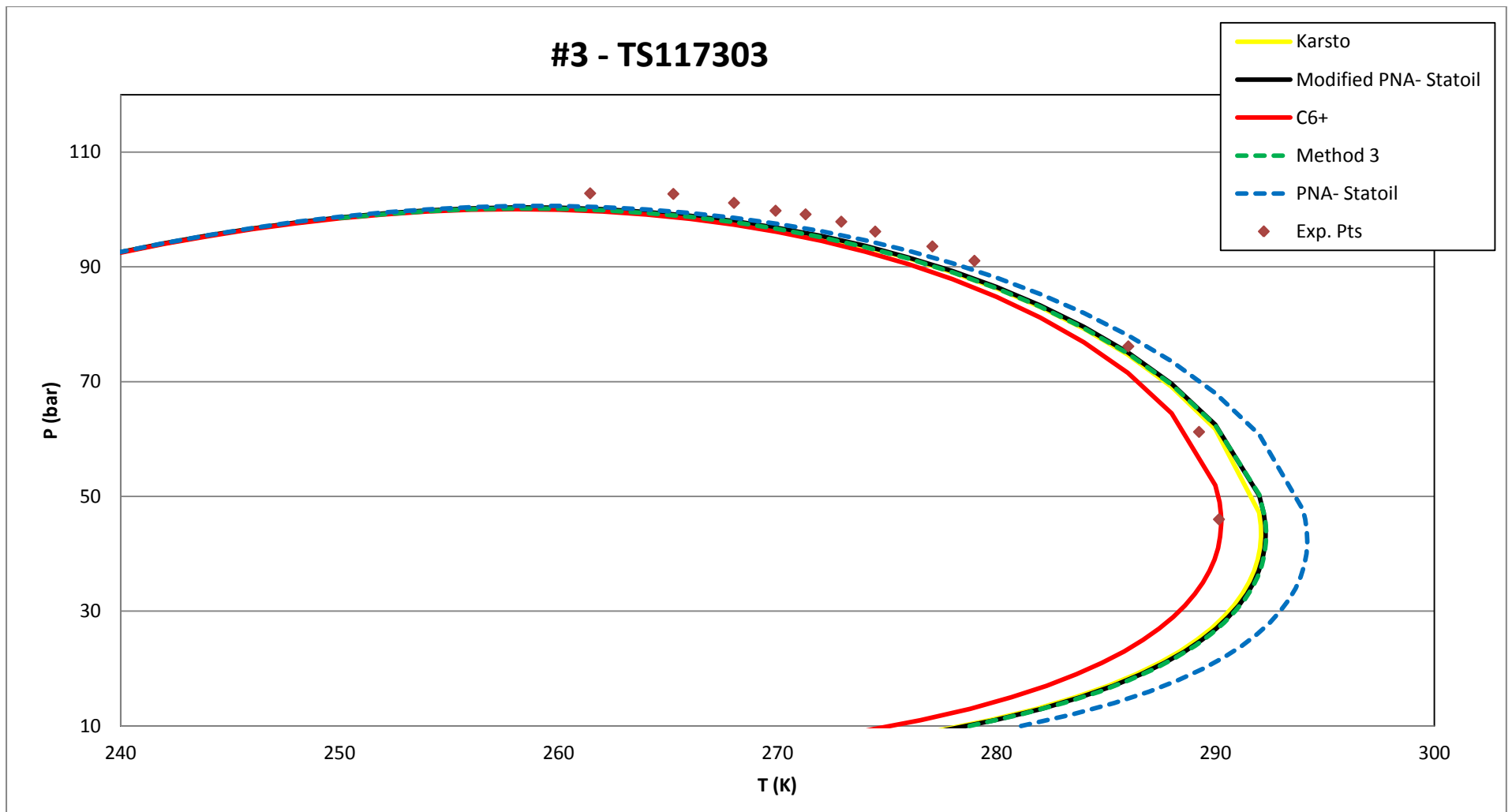
Η έλλειψη πειραματικών δεδομένων κοντά στα σημεία ενδιαφέροντος καθιστά απαραίτητη την μελέτη των διαγραμμάτων ισορροπίας, υποθέτοντας πως, αν τα υπάρχοντα πειραματικά σημεία προσεγγίζονται ικανοποιητικά, μπορεί με σχετική βεβαιότητα να θεωρηθεί ότι προσεγγίζονται ικανοποιητικά και τα σημεία cricondentherm και cricondenbar.



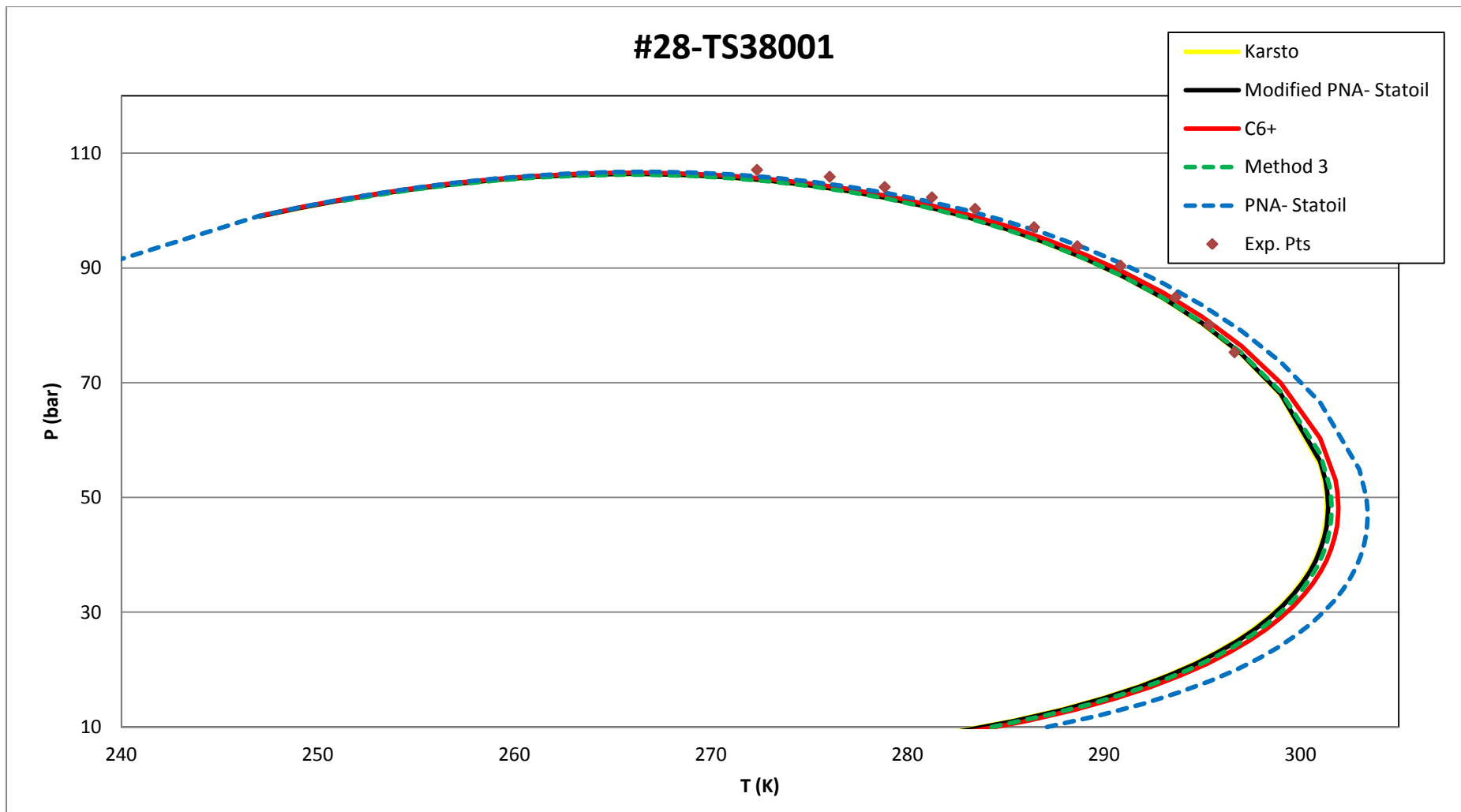
Εικόνα 27 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο



Εικόνα 28 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



Εικόνα 29 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C11 αέριο



Εικόνα 30 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C12 αέριο

Πίνακας 22 - Αποκλίσεις των σημείων cricondentherm, cricondenbar από τα πειραματικά ανά σύστημα αερίου, ανά μέθοδο με το UMR-PRU, $\Delta P_{crico} = P_{exp} - P_{calc}$, $\Delta T_{crico} = T_{exp} - T_{calc}$, για τις σκιασμένες τιμές βλέπε υποσημείωση ⁶

αναφορά- σύστημα		Karsto		Τροποπ. PNA- Statoil		C6+		Method 3		PNA Statoil		T ή P στην οποία υπολογ. η απόκλιση
		ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	
C9 αέρια	#6 - TS18206-TS10707	3.5	0.8	2.8	0.0	3.3	0.7	3.5	0.4	2.7	-1.1	P at 269.5K
	#6 - TS18207-TS43403	1.9	-0.6	1.2	-1.1	1.6	-1.0	1.9	-0.9	1.1	-2.2	
	#6-TS43402	3.0	0.0	2.3	-0.6	2.6	-0.3	3.1	-0.1	2.4	-1.5	
	#11 - TS8906-TS-18113	2.5	0.3	1.8	0.0	1.8	-0.6	2.8	0.4	2.0	-0.6	
	#14 - TS36301	1.2	1.7	1.7	2.2	1.1	1.2	0.8	0.8	-0.3	-0.5	
	#14 - TS56003-TS56003	3.0	0.4	3.4	1.2	3.0	0.1	2.8	-0.3	2.2	-1.4	
	#30 - TS6212	1.9	-1.6	4.8	0.6	2.0	-1.9	2.0	-1.6	1.6	-1.5	P at 250.8K
C10 αέρια	#8-TS55804-TS-9208	2.9	2.2	2.9	2.3	2.6	1.5	3.0	2.1	2.6	0.6	T at 52.0bar
	#14-TS23009-TS9001	-0.3	-0.4	0.0	0.1	-0.2	-1.0	-0.7	-1.5	-1.6	-3.0	
	#14-TS-18106	1.7	-1.3	2.0	-0.9	1.7	-2.0	1.5	-2.1	0.7	-3.6	
	#14-TS6213	1.1	0.5	1.4	0.9	0.9	-0.5	1.0	-0.3	0.3	-1.5	
	#16-TS8906-TS29112	-0.5	-1.4	-1.3	-2.1	-1.0	-2.4	-0.7	-2.0	-1.5	-3.2	
	#16-TS9102	-0.9	-0.8	-1.9	-1.5	-1.4	-1.6	-1.2	-1.4	-2.2	-2.9	
	#19-TS-29512	-0.1	-5.3	0.2	-4.9	-0.2	-6.0	-0.2	-6.0	-1.0	-7.4	
	#22-TS55802	2.4	1.9	2.6	2.4	2.1	0.9	2.4	1.4	1.7	0.0	
	#22-TS55804	3.5	-	3.7	-	3.3	-	3.4	-	2.8	-	
	#24-TS43303-TS10709	-2.2	-3.1	-2.1	-3.2	-1.7	-1.7	-2.3	-3.9	-3.1	-6.2	
	#24-S56604-TS29114	-0.7	-2.2	-0.9	-2.4	-1.2	-3.7	-0.6	-2.6	-1.3	-4.1	
	#25-TS43203	-2.2	0.0	-3.1	-0.8	-2.4	-0.6	-2.4	-0.6	-3.5	-2.3	
	#28-TS23402	0.9	-	0.9	-	0.6	-	1.0	-	0.5	-	
	#28-TS23411	0.2	-	0.2	-	-0.1	-	0.3	-	-0.2	-	
	#28-TS18006	1.1	-	1.1	-	0.8	-	1.2	-	0.8	-	
#28-TS38001-TS10903	1.3	-	1.2	-	1.2	-	1.4	-	0.8	-		
C11 αέρια	#1 - TS9102-TS115303	-0.2	-1.9	0.1	-1.9	1.0	0.0	-1.1	-3.4	-2.5	-5.5	T at 51.9bar
	#3 - TS117303	2.5	-1.9	2.5	-2.1	2.8	-0.1	2.6	-2.2	2.2	-4.0	
	#15-TS18006-TS28101	2.4	-	2.0	-	3.7	-	2.0	-	0.9	-	
	#15-TS29514-TS43303	3.2	-	3.0	-	4.3	-	3.0	-	2.1	-	
	#15-TS55804-TS10712	1.6	-	1.5	-	1.6	-	1.7	-	1.3	-	
	#28-TS9608	1.1	-	1.0	-	1.2	-	1.1	-	0.4	-	
C12 αέρια	#20-TS56003	2.5	-2.6	2.1	-3.5	4.8	0.7	2.1	-3.6	0.4	-6.1	P at 280.1K
	#28-TS38001	0.7	-	0.7	-	0.5	-	0.8	-	0.3	-	
C13 αέρια	#28-TS24225	0.7	-	0.7	-	0.6	-	0.8	-	0.2	-	

⁶ Στα αέρια στα οποία δεν ήταν δοσμένο κάποιο από τα δύο πειραματικά σημεία Cricondenbar και Cricondentherm, η απόκλιση υπολογίστηκε σαν διαφορά της υψηλότερης διαθέσιμης πειραματικής τιμής πίεσης ή θερμοκρασίας μείον την υπολογισμένη τιμή που αντιστοιχεί σε αυτήν την πίεση ή θερμοκρασία των πειραματικών. Στην διπλανή στήλη αναφέρεται η θερμοκρασία ή η πίεση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό (γραμμική παρεμβολή).

Παρατηρήσεις

Οι μεγαλύτερες αποκλίσεις από μέθοδο σε μέθοδο εντοπίζονται στα πιο βαριά συστήματα (C11, C12, C13). Αυτό υποδηλώνει πως όσο πιο βαρύ είναι ένα φυσικό αέριο τόσο πιο προσεκτική πρέπει να είναι η επιλογή της μεθόδου χαρακτηρισμού του βαρέως κλάσμάτος του.

Όσον αφορά στα σημεία Cricondentherm και Cricondenbar παρατηρείται ότι το σημείο Cricondenbar δεν έχει μεγάλη απόκλιση από μέθοδο σε μέθοδο, σε αντίθεση με το Cricondentherm, το οποίο μεταβάλλεται αρκετά.

Από τον παρακάτω πίνακα γίνεται φανερό ότι το σημείο Cricondentherm έχει βελτιωθεί σε σχέση με τις παλιότερες μεθόδους, ενώ το σημείο cricondenbar έχει παραμείνει σε παρόμοια επίπεδα.

Πίνακας 23 - Αποκλίσεις των σημείων cricondentherm, cricondenbar από τα πειραματικά ανά σύστημα αερίου, ανά μέθοδο με το UMR-PRU, $\Delta P_{crico} = P_{exp} - P_{calc}$, $\Delta T_{crico} = T_{exp} - T_{calc}$, για τις σκιασμένες τιμές βλέπε υποσημείωση ⁷

ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ	Karsto		Τροποπ. PNA-Statoil		C6+		Method 3		PNA Statoil	
	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}
C9 αέρια	2.4	0.8	2.6	0.8	2.2	0.8	2.4	0.7	1.8	1.3
C10 αέρια	1.4	1.7	1.6	2.0	1.3	2.0	1.5	2.2	1.5	3.2
C11 αέρια	1.8	1.9	1.7	2.0	2.4	0.1	1.9	2.8	1.6	4.8
C12, C13 αέρια	1.3	2.6	1.1	3.5	2.0	0.7	1.2	3.6	0.3	6.1
απόλυτη μέση τιμή	1.7	1.5	1.8	1.6	1.8	1.3	1.7	1.8	1.5	2.9

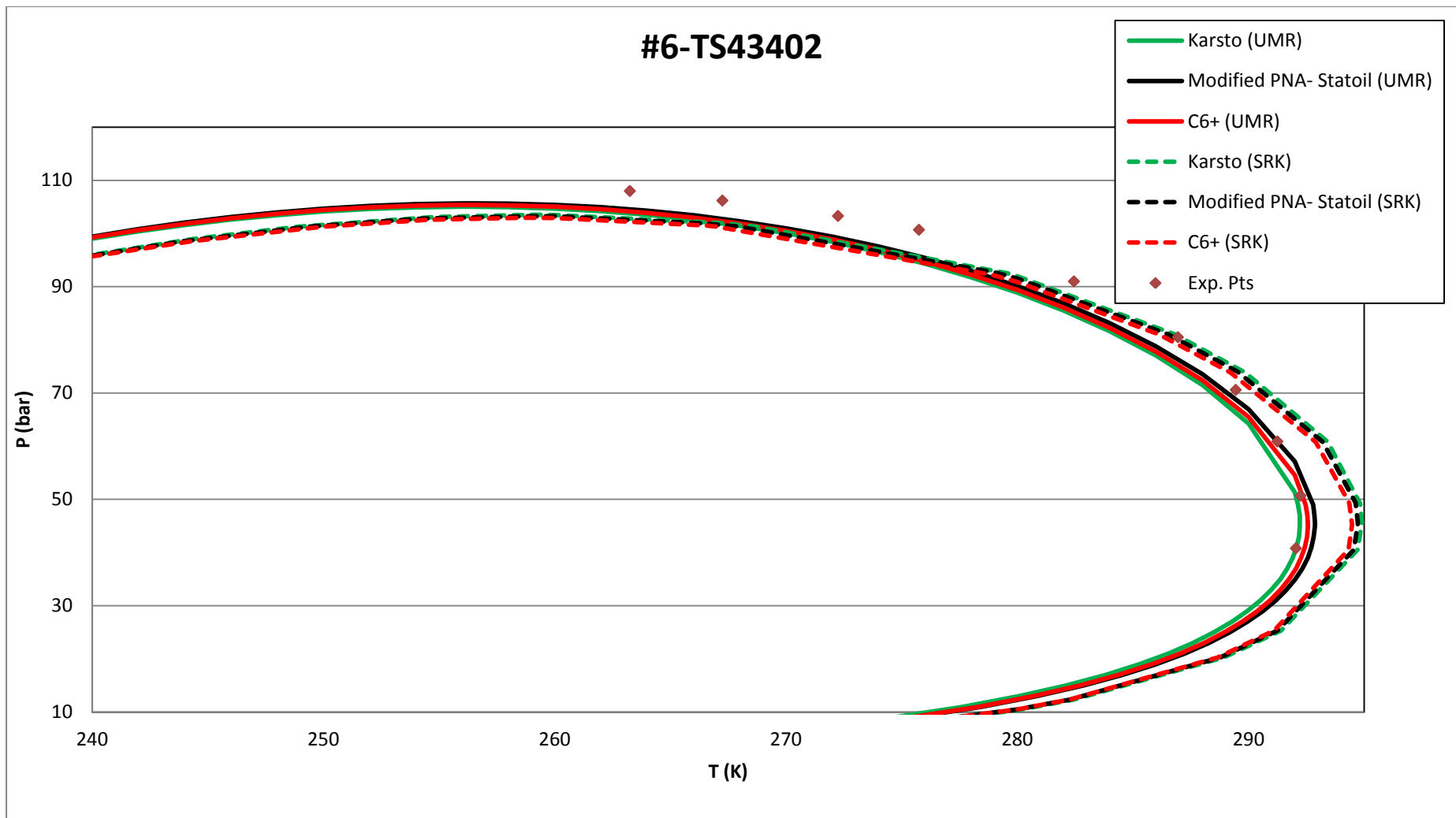
Η μέθοδος C6+ είναι μια μέθοδος που βασίζεται περισσότερο από όλες τις υπόλοιπες που αναπτύχθηκαν στην παρούσα εργασία στις μέσες συστάσεις υποκλασμάτων και P, N και A τμημάτων. Για το λόγο αυτό η χρήση της μεθόδου εμπειρέχει περισσότερη αβεβαιότητα στα αποτελέσματά της, παρόλο που τα αποτελέσματά της φαίνονται πιο ακριβή στο σημείο cricondentherm.

⁷ Στα αέρια στα οποία δεν ήταν δοσμένο κάποιο από τα δύο πειραματικά σημεία Cricondenbar και Cricondentherm, η απόκλιση υπολογίστηκε με βάση την υψηλότερη διαθέσιμη πειραματική τιμή πίεσης ή θερμοκρασίας μείον την υπολογισμένη τιμή που αντιστοιχεί σε αυτήν την πίεση ή θερμοκρασία των πειραματικών. Στην διπλανή στήλη αναφέρεται η θερμοκρασία ή η πίεση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό (γραμμική παρεμβολή).

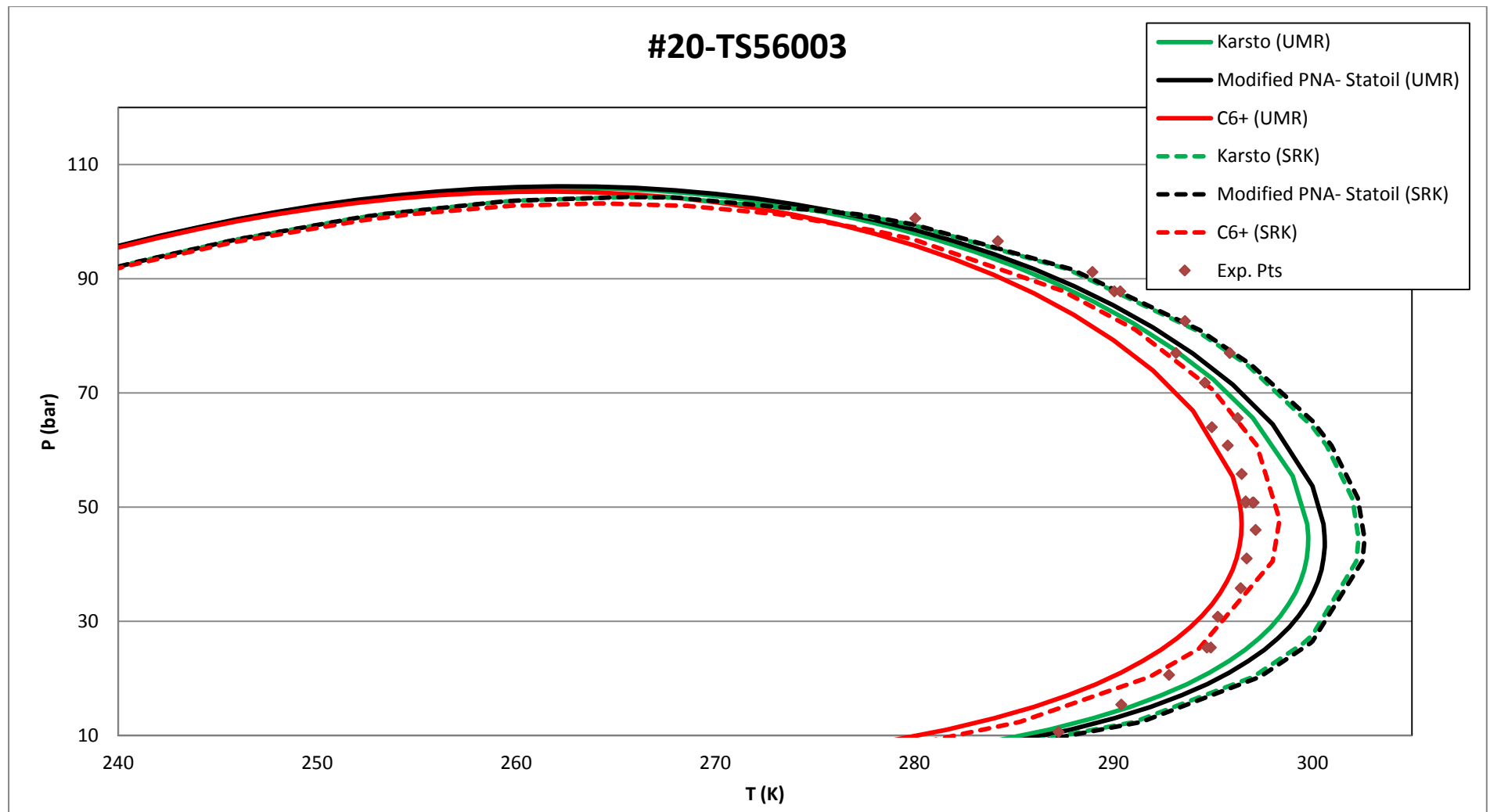
6.3 Αξιολόγηση μεθόδων με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης SRK

Σε αυτή την παράγραφο παρατίθενται τα αποτελέσματα και των τριών μεθόδων με το μοντέλο UMR-PRU και την καταστατική εξίσωση SRK και τα πειραματικά σημεία στις Εικόνες 31 και 32 και στον Πίνακα 24. Τα αποτελέσματα για το σύνολο των συστημάτων που μελετήθηκαν παρατίθενται στο παράρτημα Β.

Από τα αποτελέσματα παρατηρείται ότι η χρήση της καταστατικής εξίσωσης SRK αντί του UMR-PRU έχει σαν αποτέλεσμα μια ελαφριά αύξηση του σημείου Cricondentherm και μια ελαφριά μείωση του Cricondenbar. Αυτή η συμπεριφορά παρατηρείται και στις τρεις μεθόδους, είναι επομένως συνέπεια της χρήσης της καταστατικής. Η απόκλιση που παρατηρείται στον Πίνακα 24 δηλώνει ότι η καταστατική εξίσωση χειροτερεύει την ακρίβεια των μεθόδων στο σημείο cricondentherm, ενώ την βελτιώνει στο σημείο Cricondenbar, εξακολουθεί όμως να παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά και στις τρεις μεθόδους. Συνεπώς, η χρήση της καταστατικής συνδυασμένης με τις μεθόδους χαρακτηρισμού είναι αποδεκτή, προτιμάται όμως η χρήση του μοντέλου UMR-PRU.



Εικόνα 31 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C9 αέριο



Εικόνα 32 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C12 αέριο

Πίνακας 24 - Αποκλίσεις των σημείων cricondenbar, cricondentherm από τα πειραματικά ανά σύστημα αερίου, ανά μέθοδο και ανά θερμοδυναμικό μοντέλο πρόρρησης, $\Delta P_{crico} = P_{exp} - P_{calc}$, $\Delta T_{crico} = T_{exp} - T_{calc}$, για τις σκιασμένες τιμές βλέπε υποσημείωση ⁸

αναφορά- σύστημα	Karsto (SRK)		Karsto (UMR-PRU)		Τροποπ. PNA- Statoil (SRK)		Τροποπ. PNA- Statoil (UMR-PRU)		C6+ (SRK)		C6+ (UMR-PRU)		Τ ή Ρ στην οποία υπολογίστηκε η απόκλιση
	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	ΔP_{crico}	ΔT_{crico}	
#6-TS43402	4,5	-2,7	3,0	0,0	2,4	-1,5	2,3	-0,6	3,1	-0,1	2,6	-0,3	
#14 - TS56003-TS56003	5,7	-1,2	3,0	0,4	2,2	-1,4	3,4	1,2	2,8	-0,3	3,0	0,1	
#14-TS23009-TS9001	2,4	-2,0	-0,3	-0,4	-1,6	-3,0	0,0	0,1	-0,7	-1,5	-0,2	-1,0	T at 52.0bar
#14-TS6213	3,6	-1,2	1,1	0,5	0,3	-0,7	1,4	0,9	1,0	-2,5	0,9	-0,5	
#25-TS43203	-0,4	-2,6	-2,2	0,0	-3,5	-2,3	-3,1	-0,8	-2,4	-0,6	-2,4	-0,6	
#3 - TS117303	4,0	-4,1	2,5	-1,9	2,2	-4,0	2,5	-2,1	2,6	-2,2	2,8	-0,1	
#15-TS29514-TS43303	4,4	-	3,2	-	2,1	-	3,0	-	3,0	-	4,3	-	
#20-TS56003	1,3	-5,2	2,5	-2,6	1,2	-6,1	2,1	-3,5	3,8	-3,6	4,8	0,7	P at 280.1K
απόλυτη μέση απόκλιση	3,3	2,4	2,2	0,7	1,9	2,4	2,2	1,2	2,4	1,3	2,6	0,4	

⁸ Στα αέρια στα οποία δεν ήταν δοσμένο κάποιο από τα δύο πειραματικά σημεία Cricondenbar και Cricondentherm, η απόκλιση υπολογίστηκε σαν διαφορά της υψηλότερης διαθέσιμης πειραματικής τιμής πίεσης ή θερμοκρασίας μείον την υπολογισμένη τιμή που αντιστοιχεί σε αυτήν την πίεση ή θερμοκρασία των πειραματικών. Στην διπλανή στήλη αναφέρεται η θερμοκρασία ή η πίεση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό (γραμμική παρεμβολή).

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε η ανάπτυξη τριών διαφορετικών μεθόδων χαρακτηρισμού του βαρέως C6+ κλάσματος μιγμάτων φυσικού αερίου. Η ανάπτυξή τους βασίστηκε στη μελέτη των χρωματογραφημάτων που χορηγήθηκαν από την εταιρία Statoil για 32 πραγματικά συστήματα φυσικού αερίου και ακολουθήθηκε μια κατανομή των συστατικών στο κάθε υποκλάσμα ως προς τους παραφινικού, ναφθενικού και αρωματικού τύπου υδρογονάνθρακες.

Πρέπει να τονιστεί ότι, εφόσον και οι τρεις μέθοδοι βασίστηκαν σε στατιστική ανάλυση των διαθέσιμων χρωματογραφημάτων, μπορούν να χρησιμοποιηθούν με σχετική ακρίβεια μόνο για φυσικά αέρια παρόμοιας σύστασης. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την μέθοδο C6+ η οποία κατανέμει το σύνολο του C6+ υποκλάσματος, χωρίς κανένα άλλο δεδομένο εισόδου πέρα από το γραμμομοριακό κλάσμα του C6+.

Τα βασικά σημεία ανάπτυξης των μεθόδων ήταν η αντικατάσταση του αναλυτικού C6 από την θεώρηση 90 (P) - 10 (N), παραφινικό και ναφθενικό τμήμα αντίστοιχα και η επίδραση της επιλογής των ναφθενικών ουσιών στα υποκλάσματα C8 και C9. Η θεώρηση 90-10 δεν επηρέασε την ακρίβεια των μεθόδων συγκριτικά με τη χρήση της αναλυτικής σύστασης στο C6 υποκλάσμα. Αντίθετα, φάνηκε ότι οι υδρογονάνθρακες που επιλέγονται για το χαρακτηρισμό του C8, και λιγότερο του C9, ναφθενικού τμήματος έχουν μεγάλη επίδραση στις μεθόδους, με βέλτιστα αποτελέσματα να παρουσιάζουν το μέθυλο-κυκλοεξάνιο και το αίθυλο-κυκλοεξάνιο στα αντίστοιχα υποκλάσματα. Πιο συγκεκριμένα, τη μεγαλύτερη επίδραση παρουσίασε το ναφθενικό τμήμα του C8 υποκλάσματος, λόγω της μεγαλύτερης συγκέντρωσής του στο μίγμα, ενώ για το C9 η αντίστοιχη επίδραση ήταν πολύ μικρότερη.

Η αξιολόγηση των μεθόδων έγινε μέσω του μοντέλου UMR-PRU, με τη σύγκριση των αποτελεσμάτων τους με τα αντίστοιχα των method 3 και PNA-Statoil και τα πειραματικά δεδομένα, οπότε και παρατηρήθηκε ότι και οι τρεις μέθοδοι που αναπτύχθηκαν παρουσιάζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, με το σημείο cricondenbar να μην μεταβάλλεται σημαντικά από μέθοδο σε μέθοδο, σε αντίθεση με το cricondentherm.

Τέλος, οι μεθοδολογίες χαρακτηρισμού συνδυάστηκαν και με την SRK, με μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης για την αποδέσμευση των μεθόδων από το UMR-PRU. Παρατηρήθηκε ότι και οι τρεις μέθοδοι επηρεάζουν τις καμπύλες σημείων δρόσου που αντιστοιχούν στις μεθόδους με SRK κατά αντίστοιχο τρόπο με εκείνες που παρατηρήθηκαν για το μοντέλο UMR-PRU. Συνολικά λοιπόν, οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν μπορούν να συνδυαστούν με την καταστατική εξίσωση SRK, με

συνεπή μεν αποτελέσματα, χειρότερα όμως συγκριτικά με το UMR-PRU, λόγω αδυναμίας του μοντέλου.

Συμπερασματικά και οι τρεις μεθοδολογίες που αναπτύχθηκαν αποδίδουν αξιόπιστα και συνεπή αποτελέσματα όσον αφορά στην πρόρρηση των σημείων δρόσου μιγμάτων φυσικού αερίου, με κριτήρια επιλογής ανάμεσά τους τα διαθέσιμα δεδομένα εισόδου.

8. ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΥΜΒΟΛΩΝ

ΟΡΙΣΜΟΙ

C+: βαρύ κλάσμα φυσικού αερίου

C6+: βαρύ κλάσμα φυσικού αερίου που περιέχει τα συστατικά με κανονικό σημείο βρασμού μεγαλύτερο του κανονικού πεντανίου

C7+: βαρύ κλάσμα φυσικού αερίου που περιέχει τα συστατικά με κανονικό σημείο βρασμού μεγαλύτερο του κανονικού εξανίου

C10+: βαρύ κλάσμα φυσικού αερίου που περιέχει τα συστατικά με κανονικό σημείο βρασμού μεγαλύτερο του κανονικού εννιανίου

Αέρια C9, C10, C11, C12, C13: αέρια των οποίων το βαρύτερο υποκλάσμα είναι το C9, C10, C11, C12, C13 αντίστοιχα

ΣΥΜΒΟΛΑ

a: ελκτικός όρος κυβικής καταστατικής εξίσωσης

b: παράμετρος απωστικού όρου κυβικής καταστατικής εξίσωσης

d: πυκνότητα

f: τάση διαφυγής καθαρού συστατικού

G^E : περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

K: συντελεστής χαρακτηρισμού του Watson

kij: δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης

MW: μοριακό βάρος

P: απόλυτη πίεση

P_c : κρίσιμη πίεση

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

T: απόλυτη θερμοκρασία

T_b : κανονικό σημείο βρασμού

T_c : κρίσιμη θερμοκρασία

T_r : ανηγμένη θερμοκρασία (T/T_c)

V: γραμμομοριακός (μολαρικός) όγκος

x το γραμμομοριακό κλάσμα

ω: ακεντρικός παράγοντας

ΔΕΙΚΤΕΣ

i: συστατικό σε μίγμα

Exp: πειραματικές τιμές

Calc: υπολογισμένες τιμές

ΕΚΘΕΤΕΣ

l: υγρή φάση

v: αέρια φάση

ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

A: αρωματικός χαρακτήρας

CricoP: πίεση στο σημείο Cricondenbar

CricoT: θερμοκρασία στο σημείο Cricodentherm

EoS: κυβική καταστατική εξίσωση (Equation of State)

LNG: υγροποιημένο φυσικό αέριο (Liquefied Natural Gas)

N: ναφθενικός χαρακτήρας

NGL : συμπυκνώματα φυσικού αερίου (Natural Gas Liquids)

ngo: αριθμός ομάδων (Number of Groups)

P: παραφινικός χαρακτήρας

PR: η καταστατική εξίσωση Peng- Robinson

SCN: ομάδες κοινού αριθμού ατόμων άνθρακα, (Single Carbon Number Groups)

SRK: η καταστατική εξίσωση Soave- Redlich- Kwong

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

τ.α.χρ. : τιμή από χρωματογράφημα

9. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 - Παραγωγή φυσικού αερίου ανά χώρα σε κυβικά μέτρα ανά έτος.....	7
Εικόνα 2 - Διάγραμμα ροής τυπικής μονάδας επεξεργασία φυσικού αερίου.	10
Εικόνα 3 - P-T Διάγραμμα ισορροπίας φάσεων φυσικού αερίου.....	11
Εικόνα 4 - Παλινδρομική συμπύκνωση.	12
Εικόνα 5 - Κατανομή της σύστασης των πετρελαϊκών ρευστών σε υδρογονάνθρακες ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα σε αυτούς	17
Εικόνα 6 - Επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα #6 - TS18206-TS10707, με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU.....	27
Εικόνα 7 – Επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα #6 - TS18207-TS43403, με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU.....	28
Εικόνα 8 - Επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα #19-TS-29512, με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU.....	28
Εικόνα 9 - Επίδραση της μεθόδου χαρακτηρισμού στην πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων για το σύστημα #1 - TS9102-TS115303, με τη χρήση του μοντέλου UMR-PRU.....	29
Εικόνα 10 - Σύσταση βαρέως κλάσματος C6+	31
Εικόνα 11 - PNA κατανομή του C6 υποκλάσματος	33
Εικόνα 12 – Σύσταση παραφινικού τμήματος του C6 υποκλάσματος.....	33
Εικόνα 13 - PNA κατανομή του C7 υποκλάσματος	34
Εικόνα 14 - Σύσταση παραφινικού τμήματος του C7 υποκλάσματος	35
Εικόνα 15 - Σύσταση ναφθενικού τμήματος του C7 υποκλάσματος	35
Εικόνα 16 - PNA κατανομή στο υποκλάσμα C8.....	37
Εικόνα 17 - Σύσταση παραφινικού τμήματος του C8 υποκλάσματος	37
Εικόνα 18 - Σύσταση ναφθενικού τμήματος του C8 υποκλάσματος	38
Εικόνα 19 - PNA κατανομή στο C9 υποκλάσμα.....	39
Εικόνα 20 - Σύσταση παραφινικού τμήματος του C9 υποκλάσματος	40
Εικόνα 21 - Σύσταση ναφθενικού τμήματος του C9 υποκλάσματος	40
Εικόνα 22 - Σύσταση αρωματικού τμήματος του C9 υποκλάσματος	41
Εικόνα 23 - Επίδραση 90-10 στο C6 υποκλάσμα, C9 αέριο	51
Εικόνα 24 - Επίδραση 90-10 στο C6 υποκλάσμα, C9 αέριο	51
Εικόνα 25 - Επίδραση ναφθενικών στα C8 και C9 υποκλάσματα, C9 αέριο.....	52
Εικόνα 26 - Επίδραση ναφθενικών στα C8 και C9 υποκλάσματα, C9 αέριο.....	53
Εικόνα 27 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο	55
Εικόνα 28 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο	56

Εικόνα 29 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C11 αέριο	57
Εικόνα 30 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C12 αέριο	58
Εικόνα 31 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C9 αέριο	62
Εικόνα 32 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C12 αέριο	63

10. ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 - Μόρια μοντέλα για τον χαρακτηρισμό των C7, C8 και C9 υποκλασμάτων	22
Πίνακας 2 - Υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό του C7+ με βάση τη μέθοδο PNA-Statoil.....	24
Πίνακας 3 - Υδρογονάνθρακες εισόδου της μεθόδου 3	25
Πίνακας 4 - Κατανομή υπολοίπου της μεθόδου 3	25
Πίνακας 5 - Κατανομή υπολοίπου ανά υποκλάσμα της μεθόδου 3	26
Πίνακας 6 - Ποσοστά κλασμάτων φυσικού αερίου	31
Πίνακας 7 - Συστάσεις C6 υποκλάσματος	32
Πίνακας 8 - Συστάσεις C7 υποκλάσματος	34
Πίνακας 9 - Συστάσεις C8 υποκλάσματος	36
Πίνακας 10 - Συστάσεις C9 υποκλάσματος	38
Πίνακας 11 - Ποσοστά P, N και A τμήματος ανά υποκλάσμα	41
Πίνακας 12 - Δεδομένα εισόδου της μεθόδου Karsto	43
Πίνακας 13 - Κατανομή υπολοίπου της μεθόδου Karsto.....	44
Πίνακας 14 - Κατανομή υπολοίπου ανά υποκλάσμα της μεθόδου Karsto.....	44
Πίνακας 15 - Μέθοδος Karsto.....	45
Πίνακας 16 - Κατανομή PNA στο C7, C8, C9 υποκλάσμα, Τροποποιημένη PNA Statoil	47
Πίνακας 17 - Τροποποιημένη PNA Statoil	47
Πίνακας 18 - Κατανομή C6+ υποκλάσματος της μεθόδου C6+.....	48
Πίνακας 19 - Κατανομή PNA στο C7, C8, C9 υποκλάσμα της μεθόδου C6+	49
Πίνακας 20 - Μέθοδος C6+.....	49
Πίνακας 21 - Σημεία βρασμού ναφθενικών ουσιών	52
Πίνακας 22 - Αποκλίσεις των σημείων cricondentherm, cricondenbar από τα πειραματικά ανά σύστημα αερίου, ανά μέθοδο με το UMR-PRU.....	59
Πίνακας 23 - Αποκλίσεις των σημείων cricondentherm, cricondenbar από τα πειραματικά ανά σύστημα αερίου, ανά μέθοδο με το UMR-PRU.....	60
Πίνακας 24 - Αποκλίσεις των σημείων cricondentherm, cricondenbar από τα πειραματικά ανά σύστημα αερίου, ανά μέθοδο και ανά θερμοδυναμικό μοντέλο πρόρρησης	64

11. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aladwani, H., & Riazi, M. R. (2005). Some guidelines for choosing a characterization method for petroleum fractions in process simulators. *Chemical Engineering Research and Design* , σσ. 160–166.
- Bolland, O., & Nasrifar, K. (2006). Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state. *Journal of Petroleum Science and Engineering* , σσ. 253-266.
- Hansen, H. K., Goto, B., & Kuhlmann, B. (1992). SEP 9212, Institut for Kemiteknik, Lyngby,.
- Hosein, R., Dawe, R., & Amani, M. (2011). Peng-Robinson equation of state predictions for gas condensate before and after lumping. *Advances in Petroleum Exploration and Development* , σσ. 41-46.
- Louli, V., Boukouvalas, C., Voutsas, E., Magoulas, K., & Tassios, D. (2007). Application of the UMR-PRU model to multicomponent systems: Prediction of the phase behavior of synthetic natural gas and oil systems. *Fluid Phase Equilibria* , σσ. 351-358.
- Louli, V., Pappa, G., Boukouvalas, C., Skouras, S., Solbraab, E., Voutsas, E., και συν. (2012). Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures. *Fluid Phase Equilibria* , σσ. 1-9.
- Mansoori, A. G. (2009). A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology* , σσ. 141-167.
- Naji, S. H. (2010). Feasible C7+ splitting methods an object-oriented approach. *International Journal of Engineering & Technology* , σσ. 43-60.
- Riazi, M. (2005). *Characterization and properties of petroleum fractions*. U.S.A.
- Riazi, M., & Aladwani, H. B. (2004). The impact of characterization methods on properties of reservoir fluids and crude oils: options and restrictions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* , σσ. 195-207.
- Rojey, A. (1997). *Natural Gas: Production, Processing, Transport*. Editions OPHRYS.
- Shariati, A., Peters, J., & Moshfeghian, M. (1999). A systematic approach to characterize gas condensates and light. *Fluid Phase Equilibria* , σσ. 165–179.
- Voutsas, E., Magoulas, K., & Tassios, D. (2004). Universal Mixing Rule for cubic equations of state applicable to symmetric and asymmetric systems: Results with the

Peng-Robinson equation of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research* , σσ. 6238-6246.

Voutsas, E., Louli, V., Boukouvalas, C., Magoulas, K., & Tassios, D. (2006). 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* 241 , σσ. 216-228.

Wei, Y. (1999). *Prediction of the fluid phase equilibria of binary and ternary mixtures*. Μελβούρνη: Swinburne University of Technology.

Βουτσάς, Ε., & Μαγουλάς, Κ. (2003). *Ειδικά Κεφάλαια Θερμοδυναμικής*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Ε.Μ.Π.

Πετροπούλου, Ε. (2011). *Διπλωματική Εργασία: Ανάπτυξη Μεθόδου Χαρακτηρισμού του Βαρέως C7+ Κλάσματος Μιγμάτων Φυσικού Αερίου*. Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

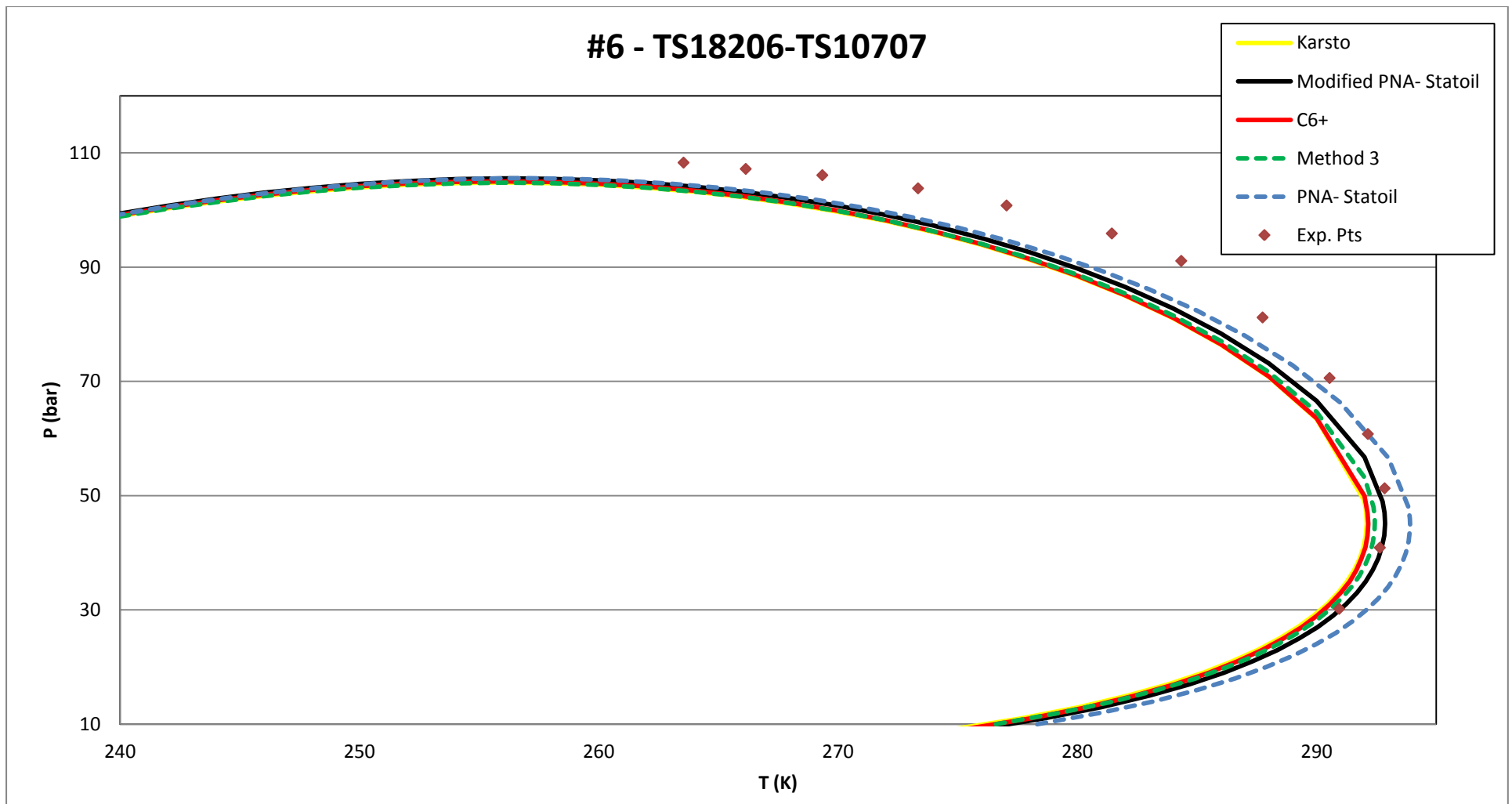
Τασιός, Δ. Π. (2001). *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής*. Αθήνα: Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π.

http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas. Ανάκτηση 2012

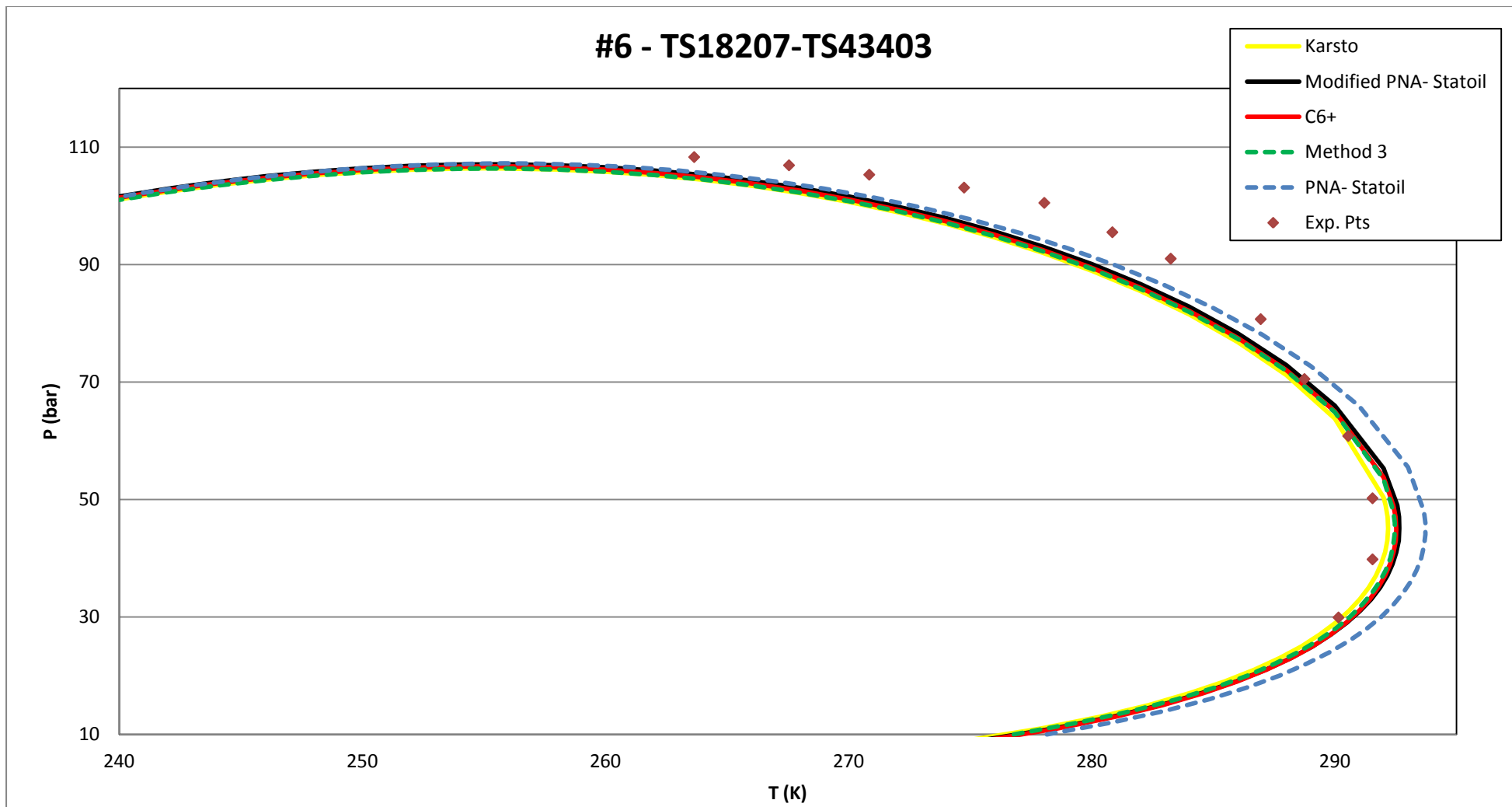
<http://www.naturalgas.org/>. Ανάκτηση 2013

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

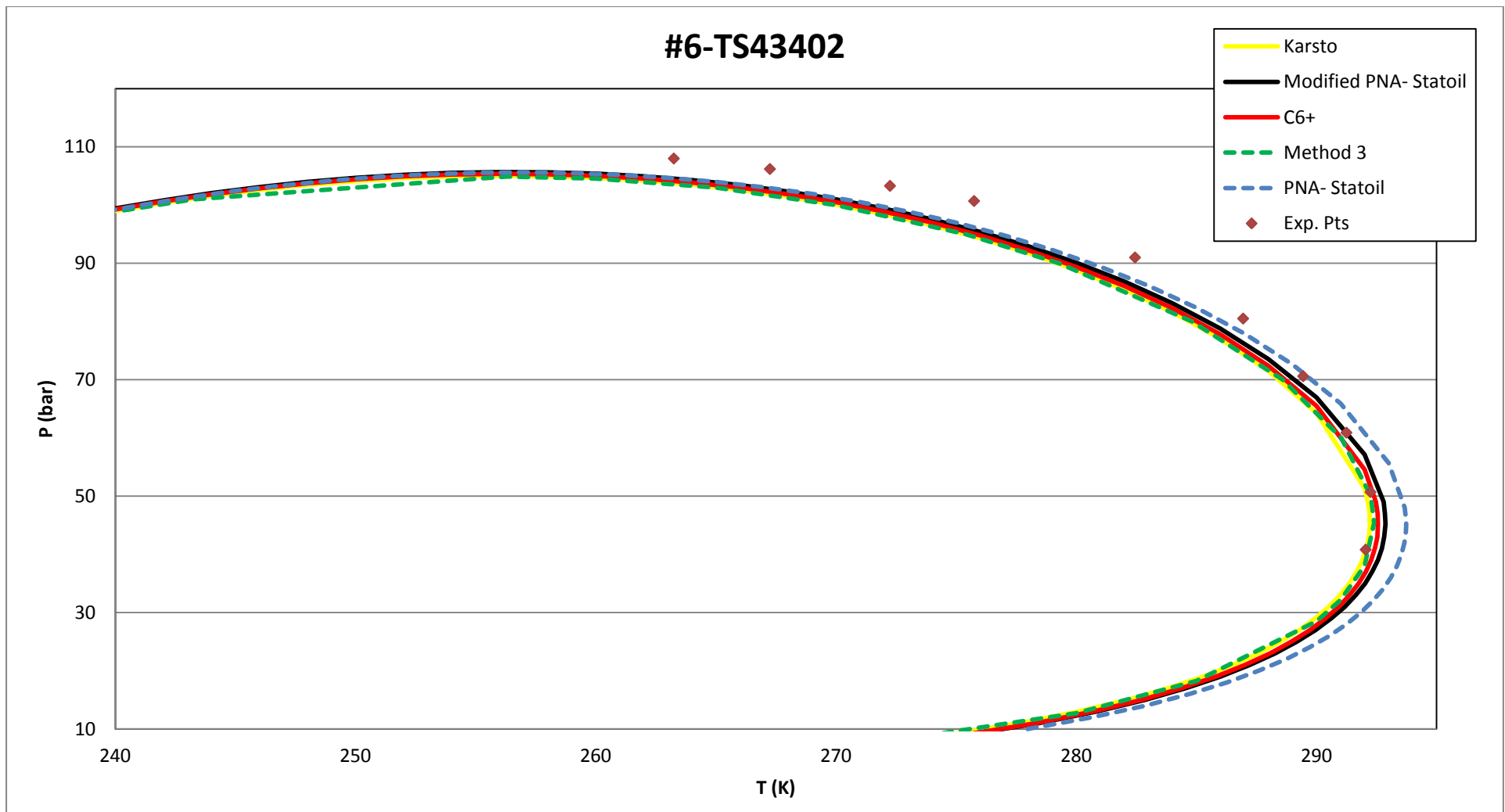
Στο παράρτημα Α καταγράφονται οι καμπύλες ισορροπίας φάσεων για το σύνολο των συστημάτων φυσικού αερίου της βάσης δεδομένων, για όλες τις μεθόδους Karsto, Modified PNA-StatOil και C6+, με το μοντέλο UMR-PRU.



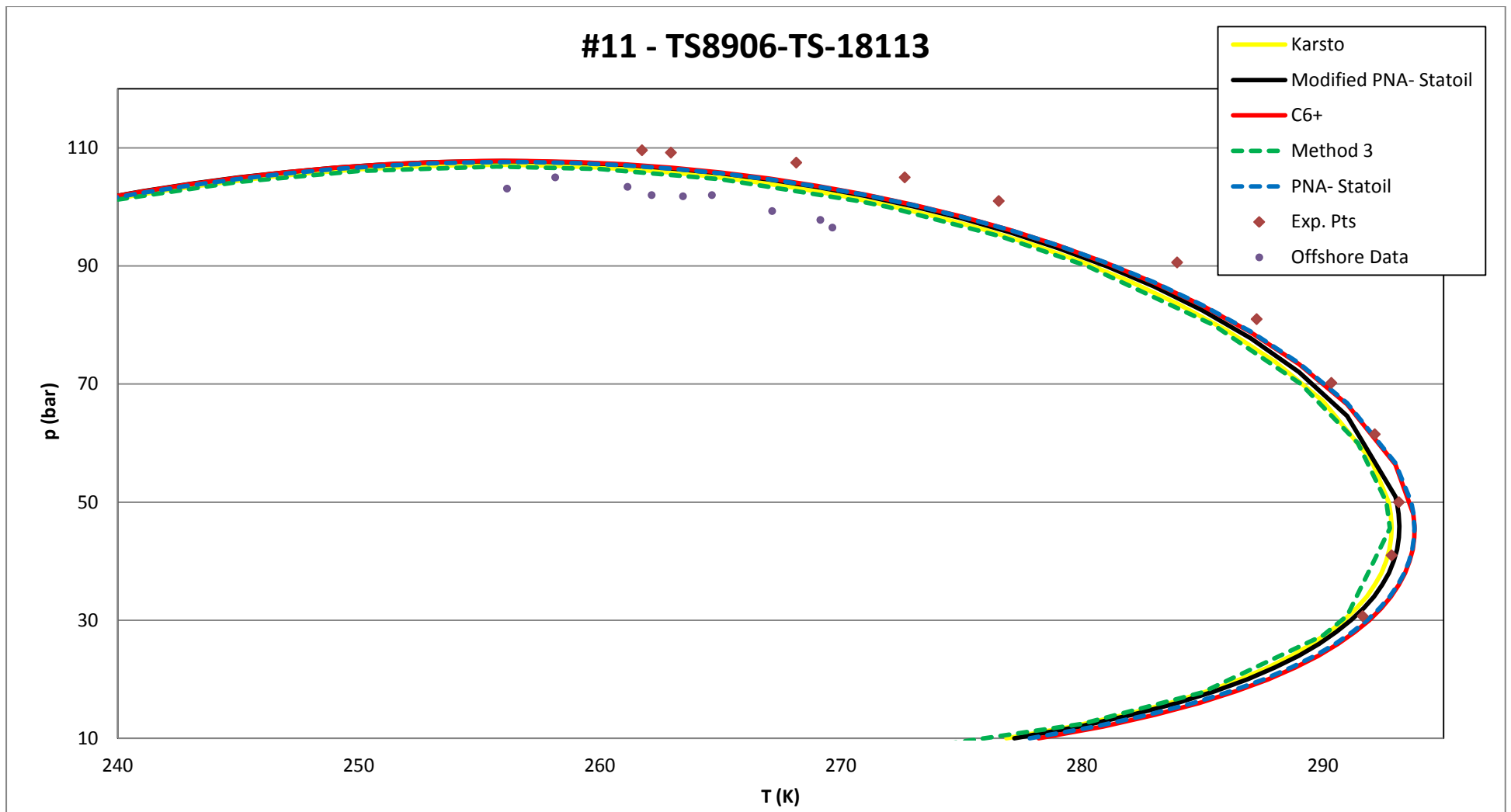
Εικόνα Α 1 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο



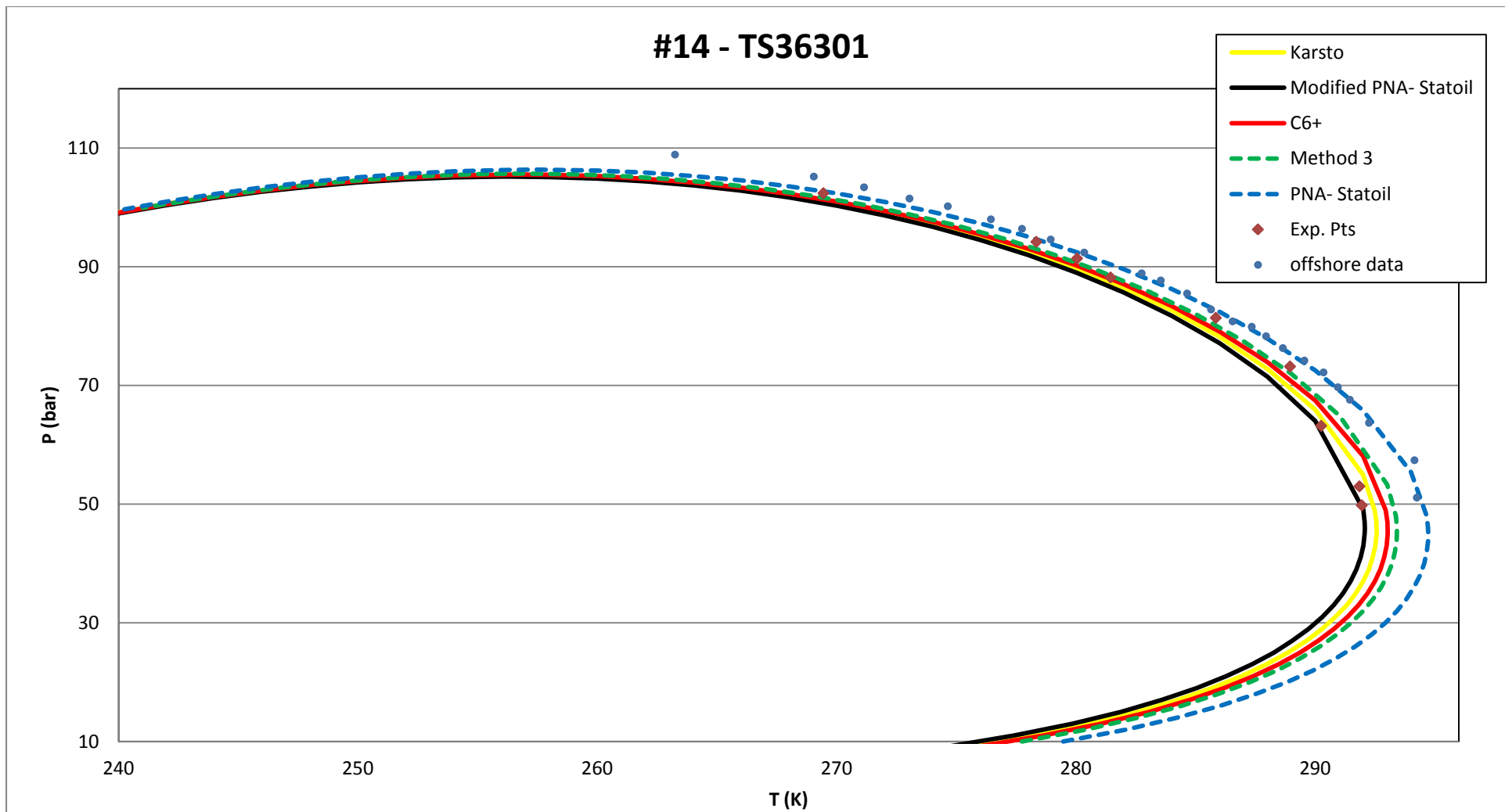
Εικόνα Α 2 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο



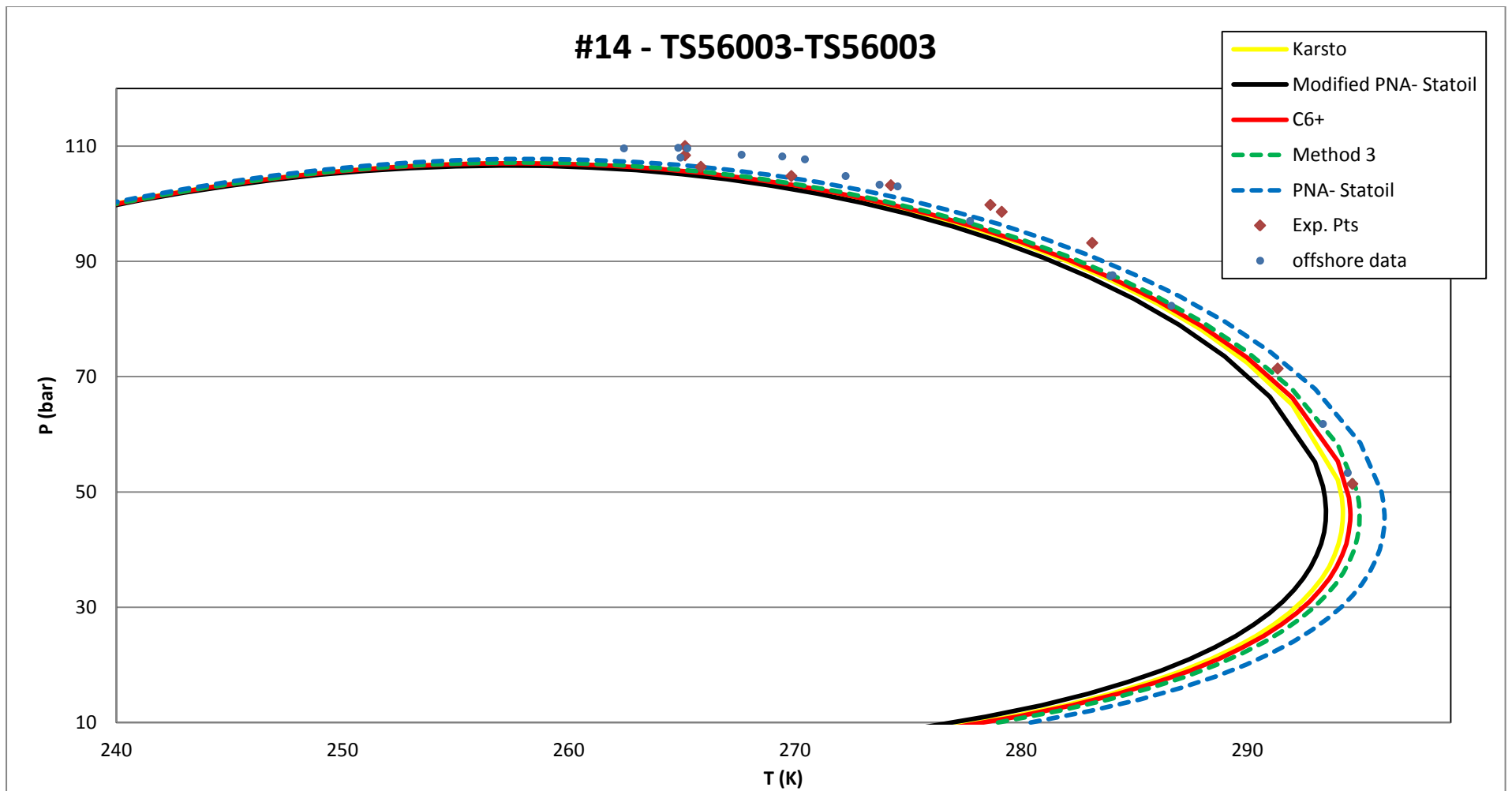
Εικόνα Α 3 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο



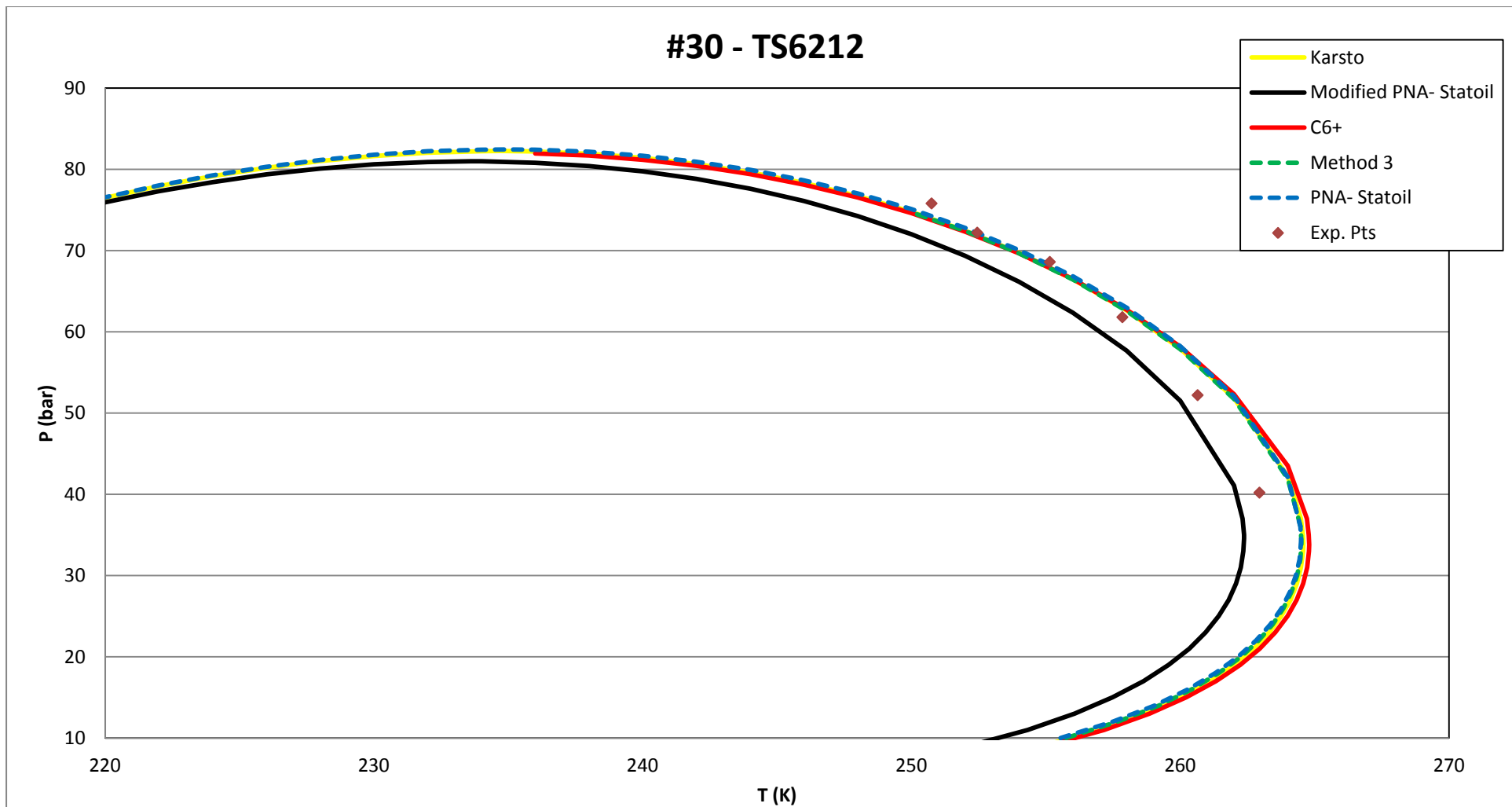
Εικόνα Α 4 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο



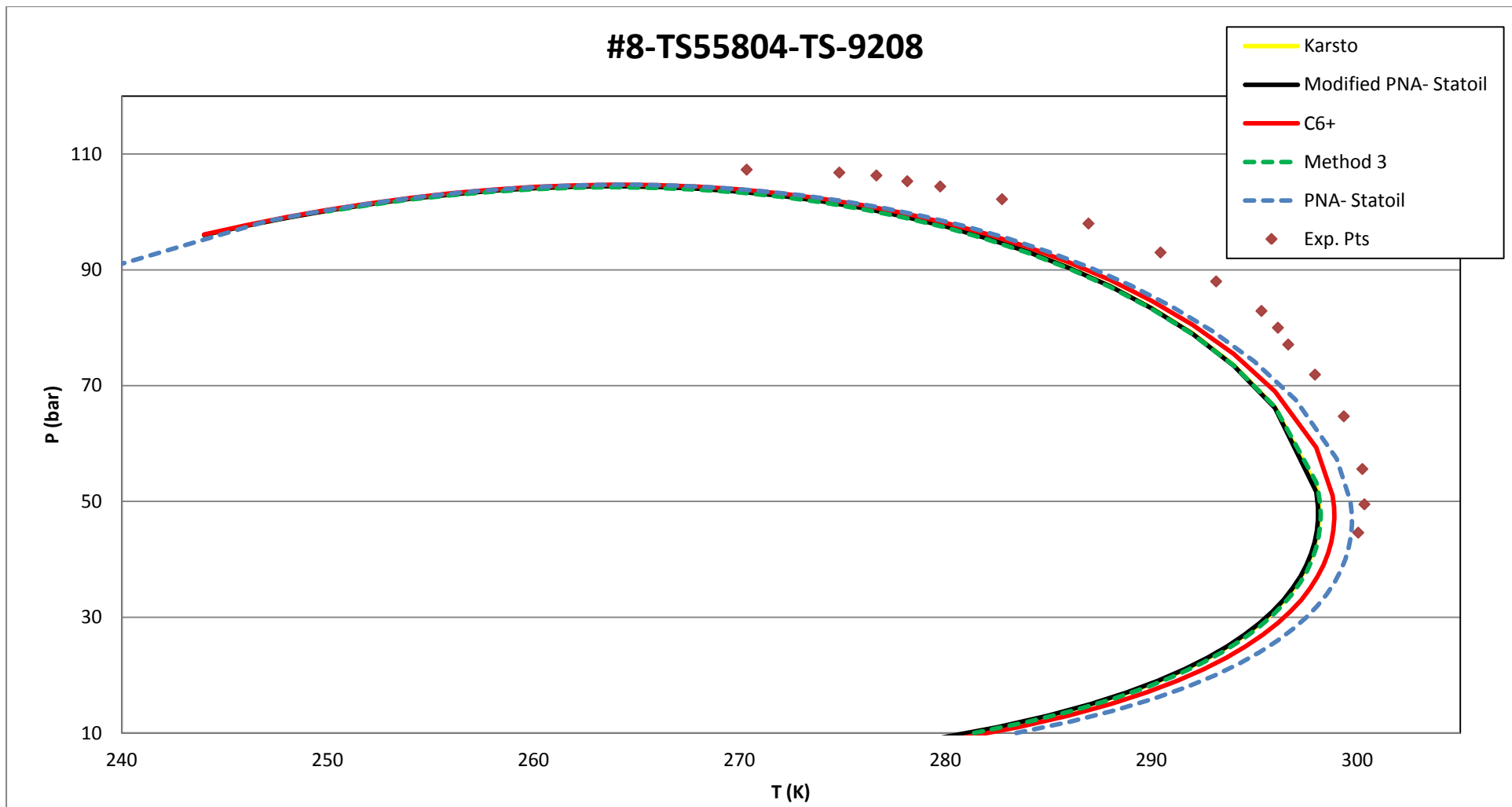
Εικόνα Α 5 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο



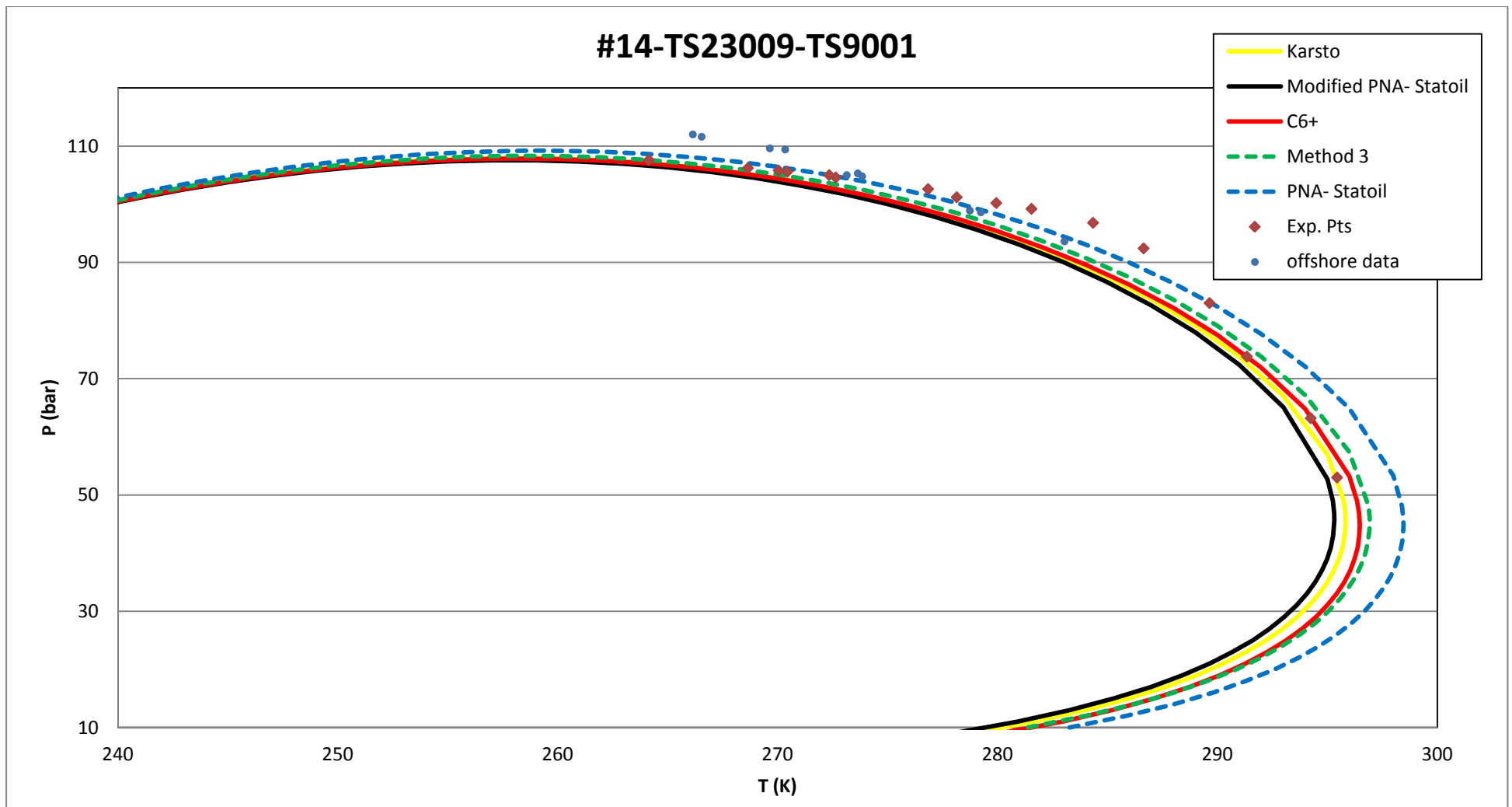
Εικόνα Α 6 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο



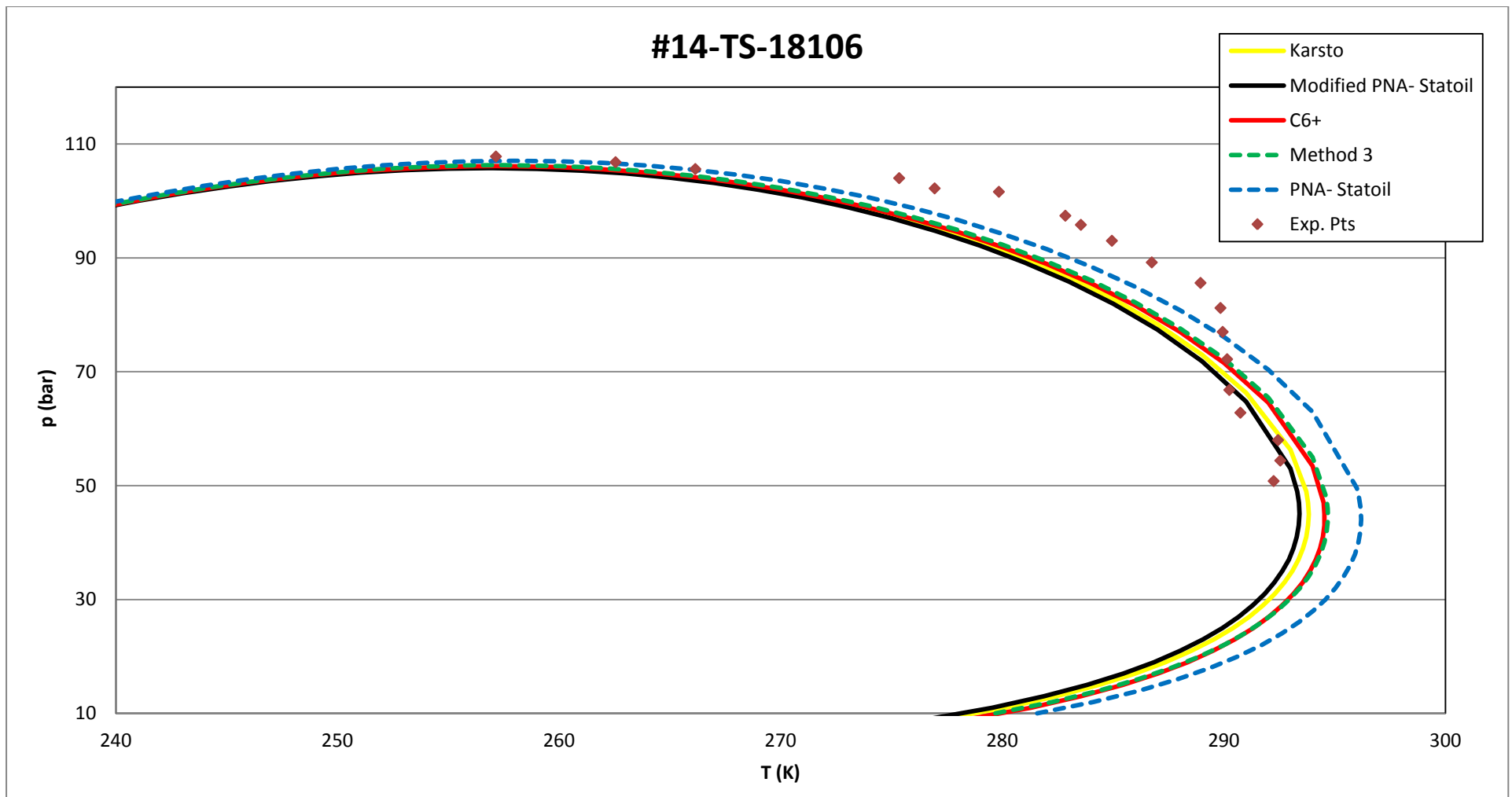
Εικόνα Α 7 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C9 αέριο



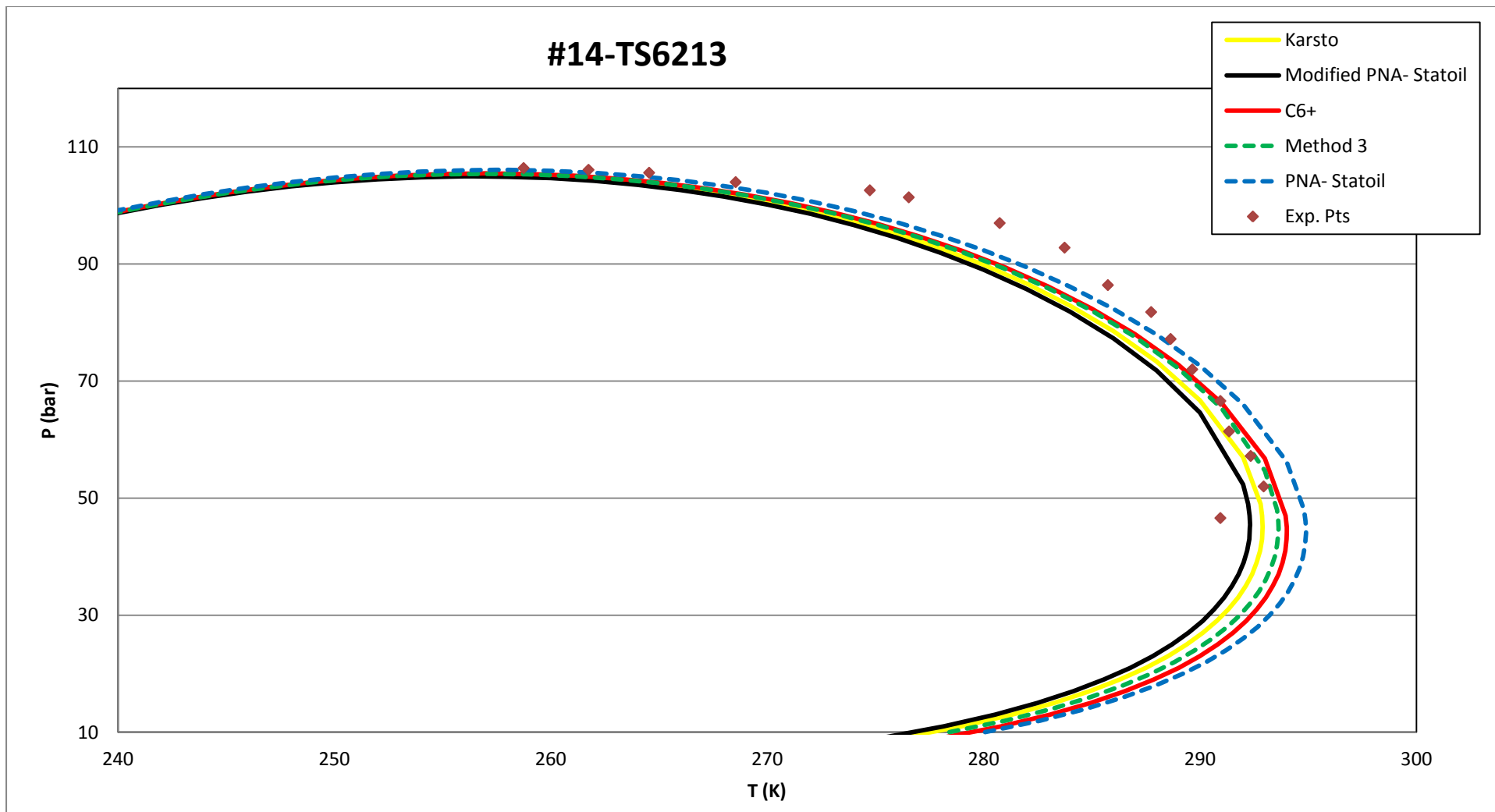
Εικόνα Α 8 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



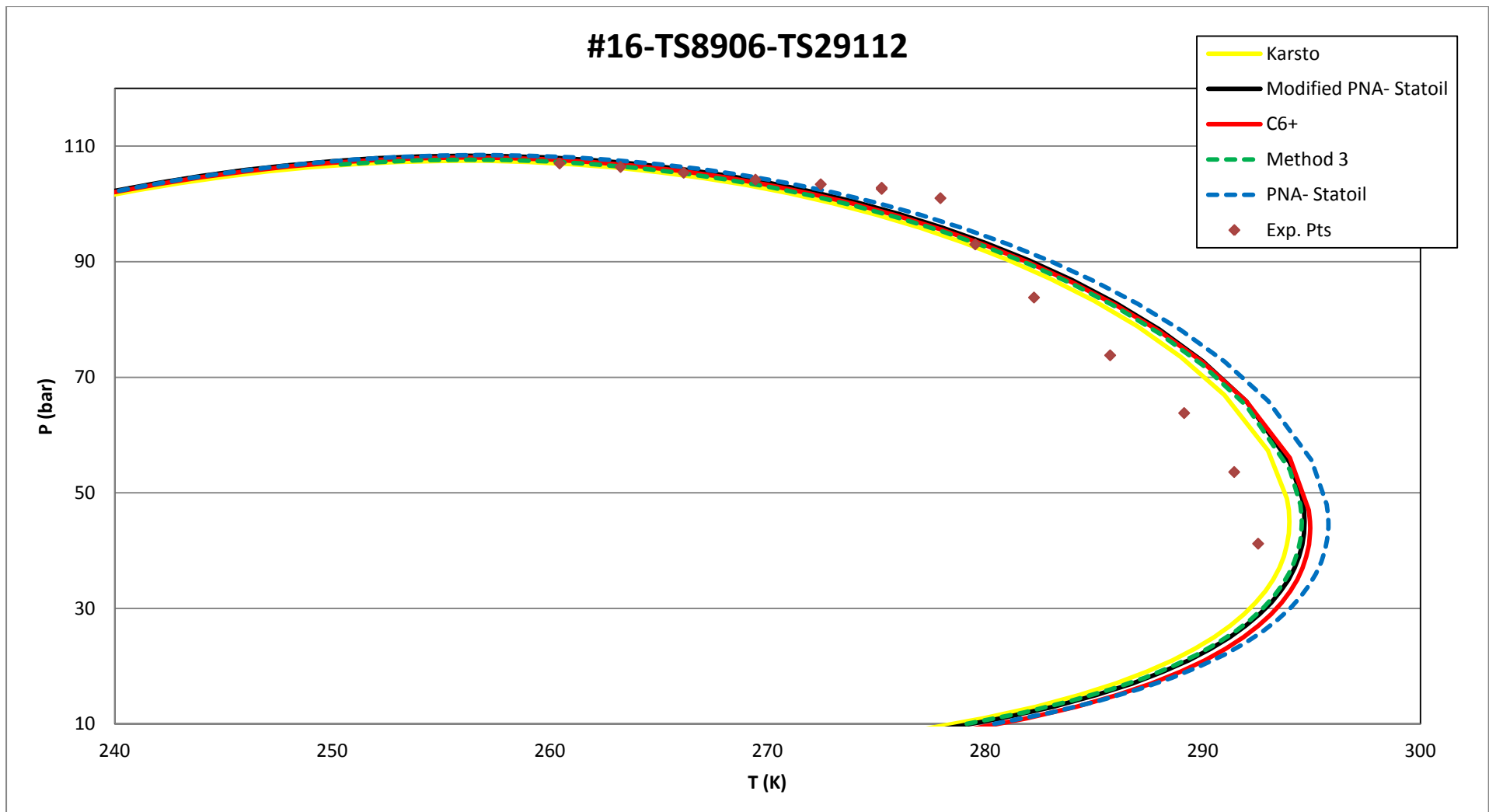
Εικόνα Α 9 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



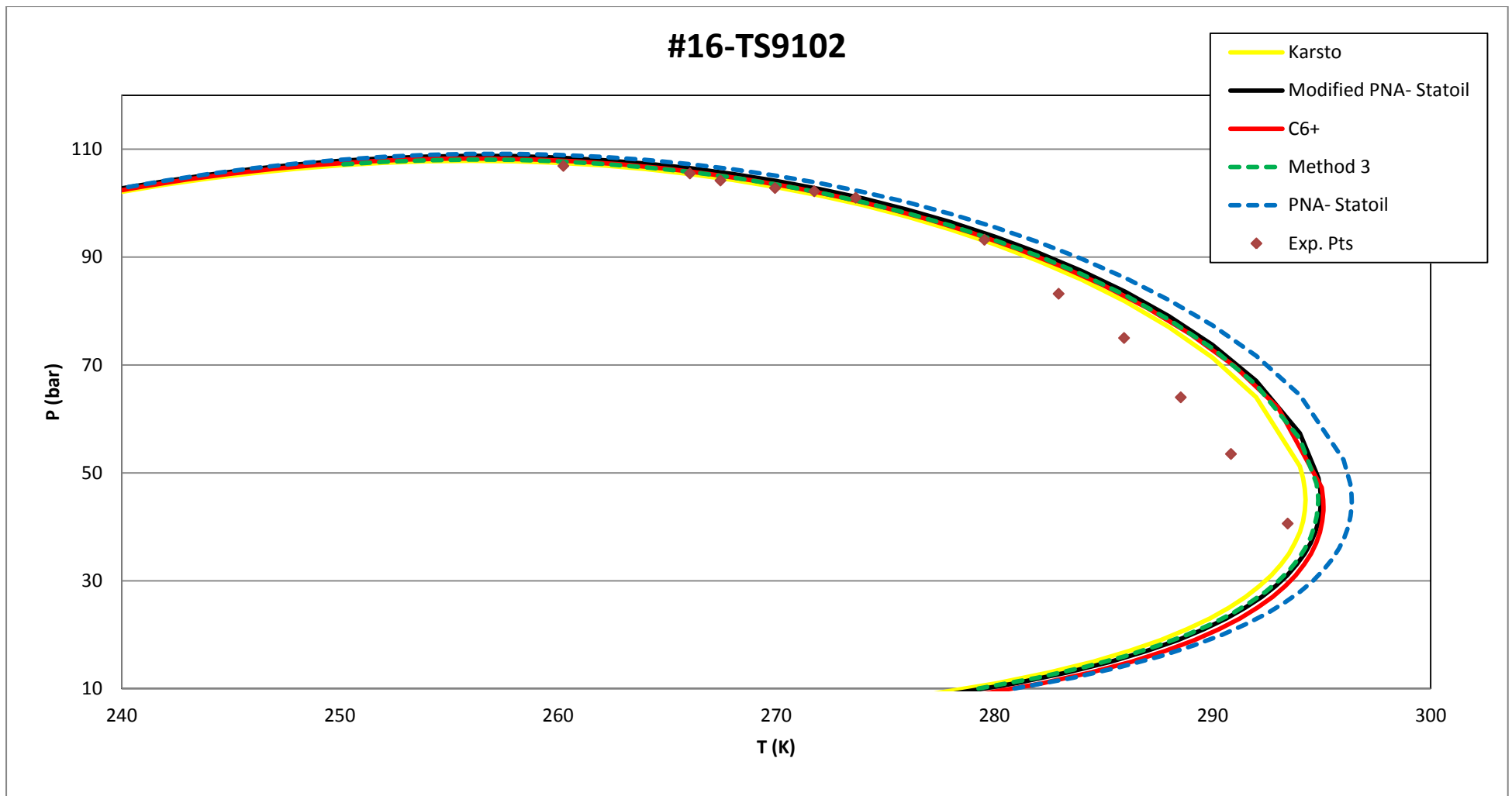
Εικόνα Α 10 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



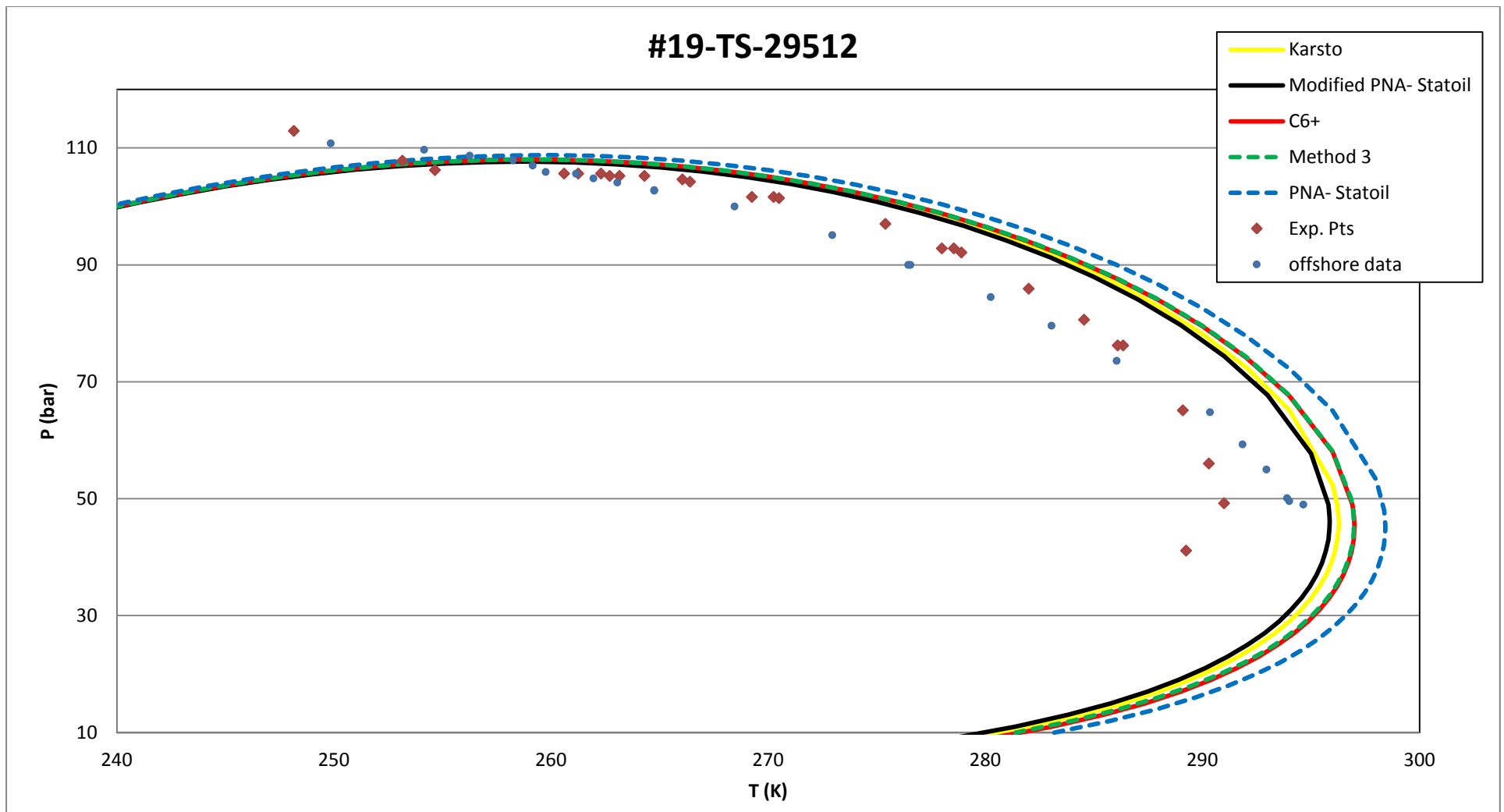
Εικόνα Α 11 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



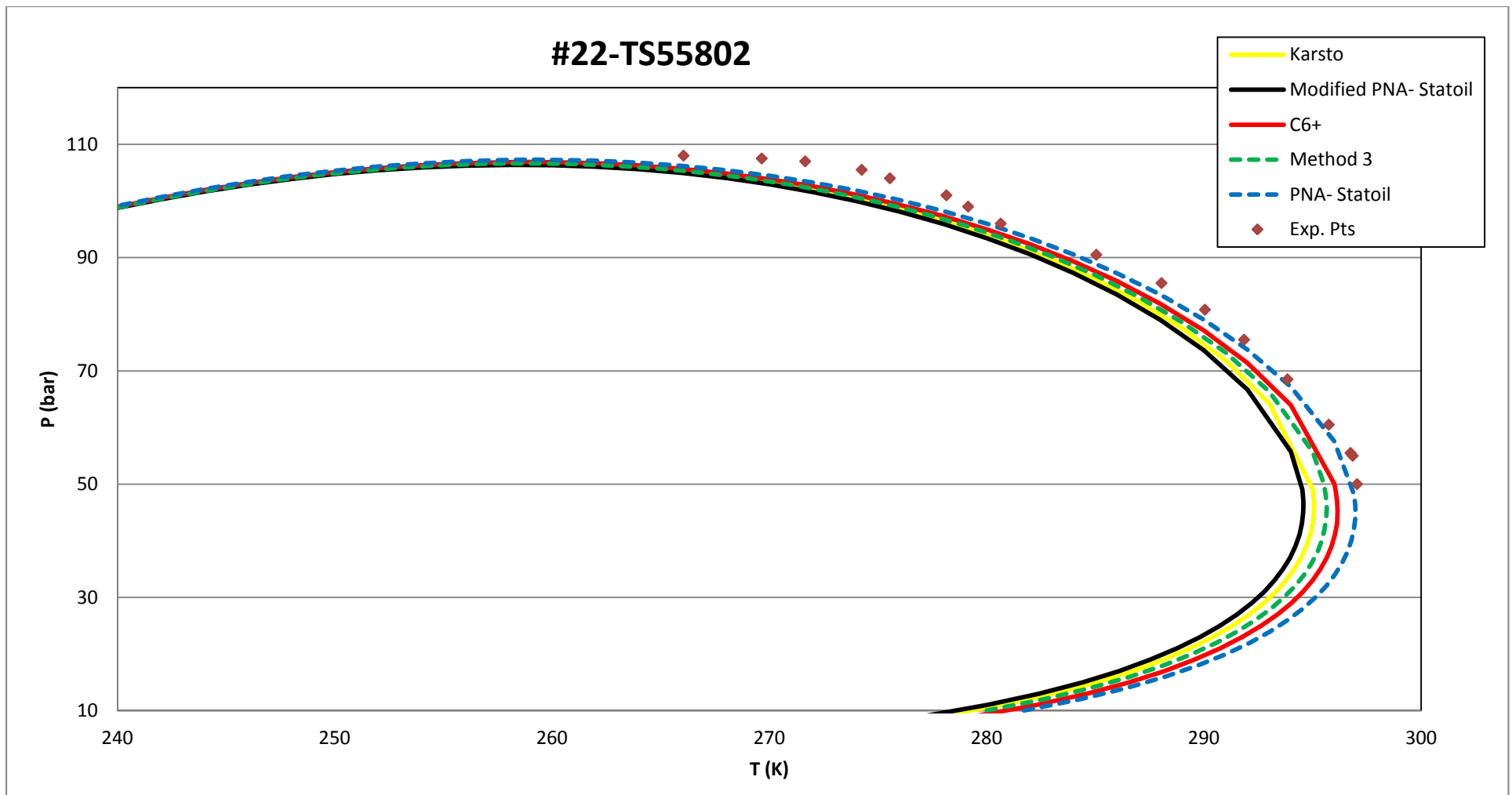
Εικόνα Α 12 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



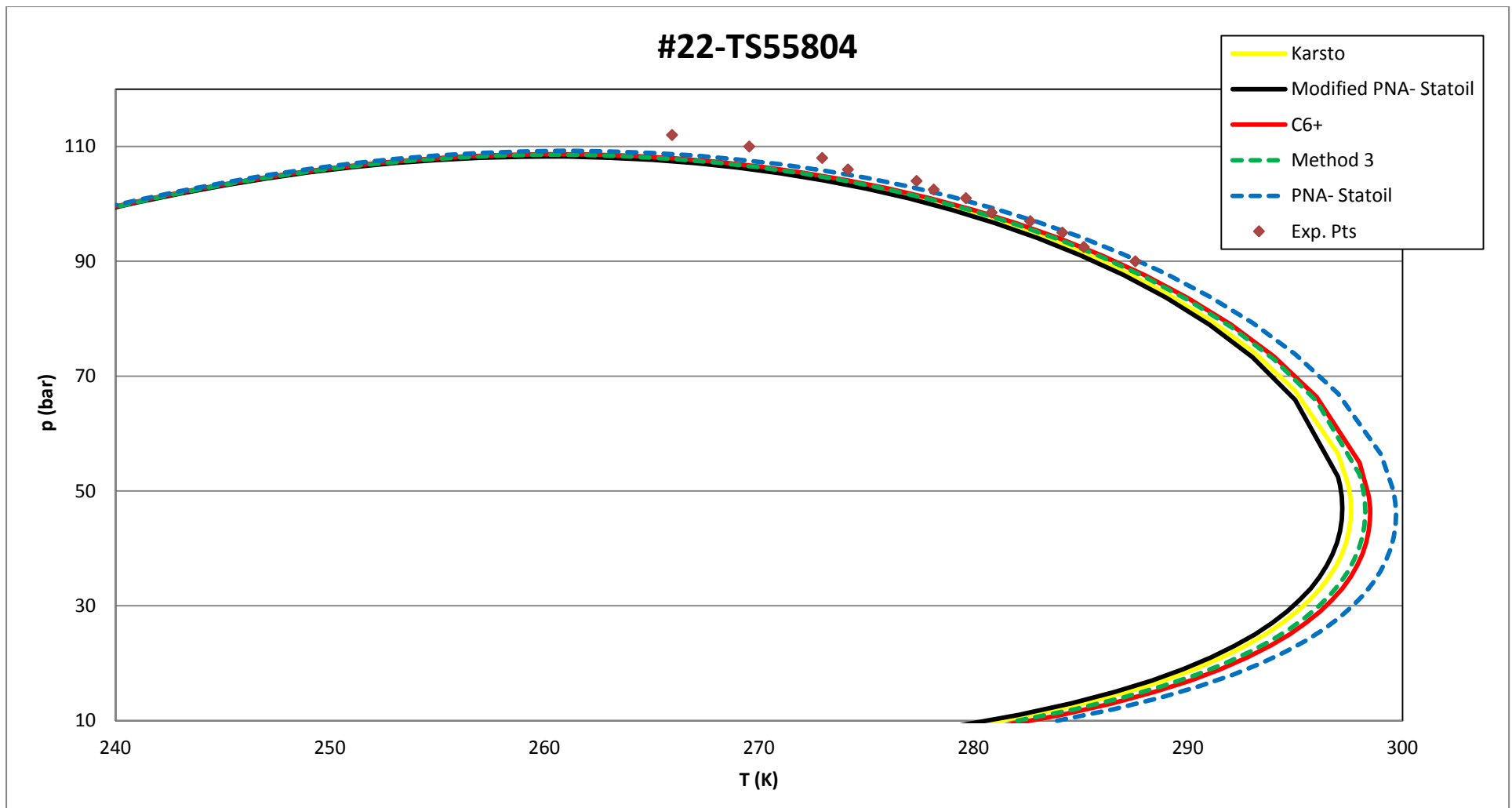
Εικόνα Α 13 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



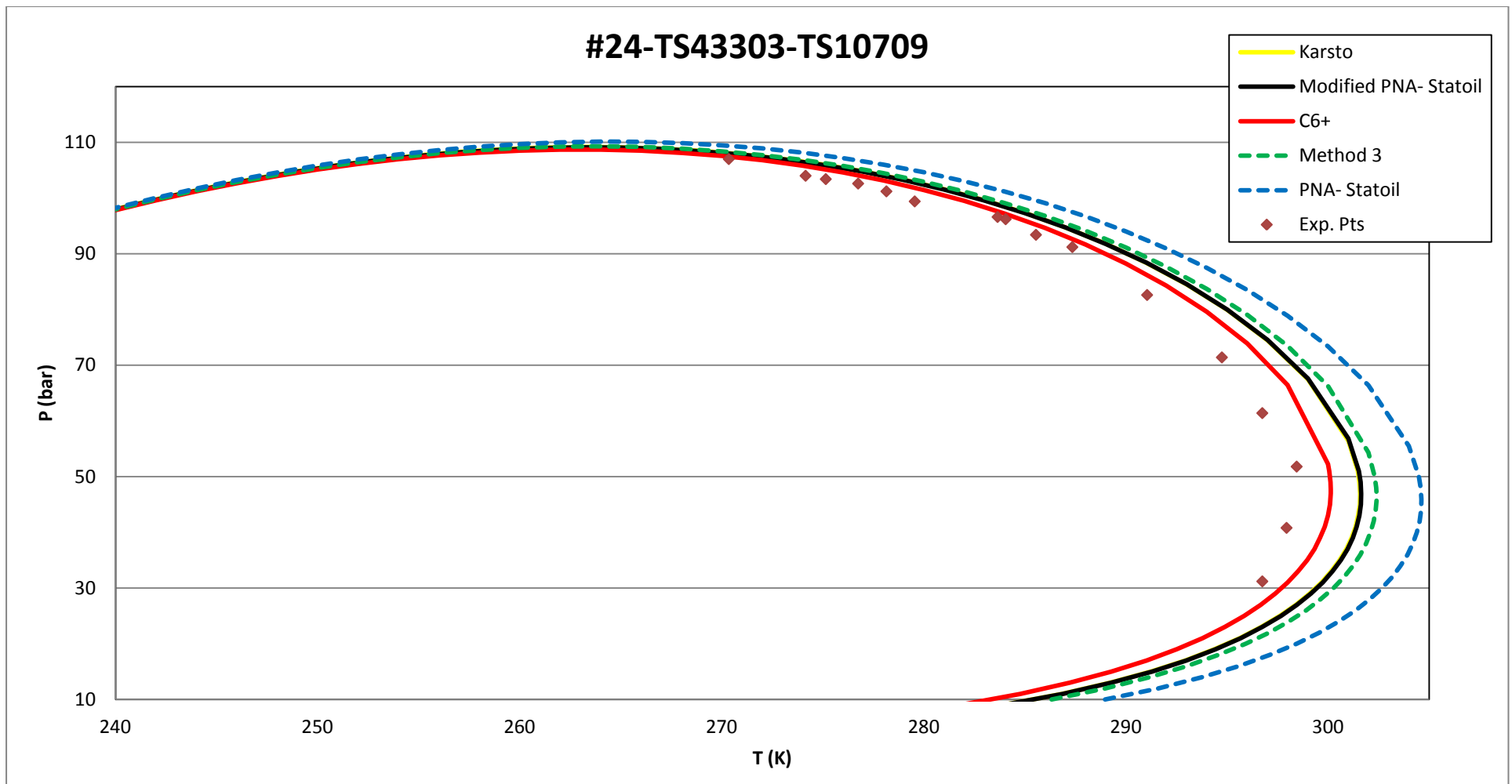
Εικόνα Α 14 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



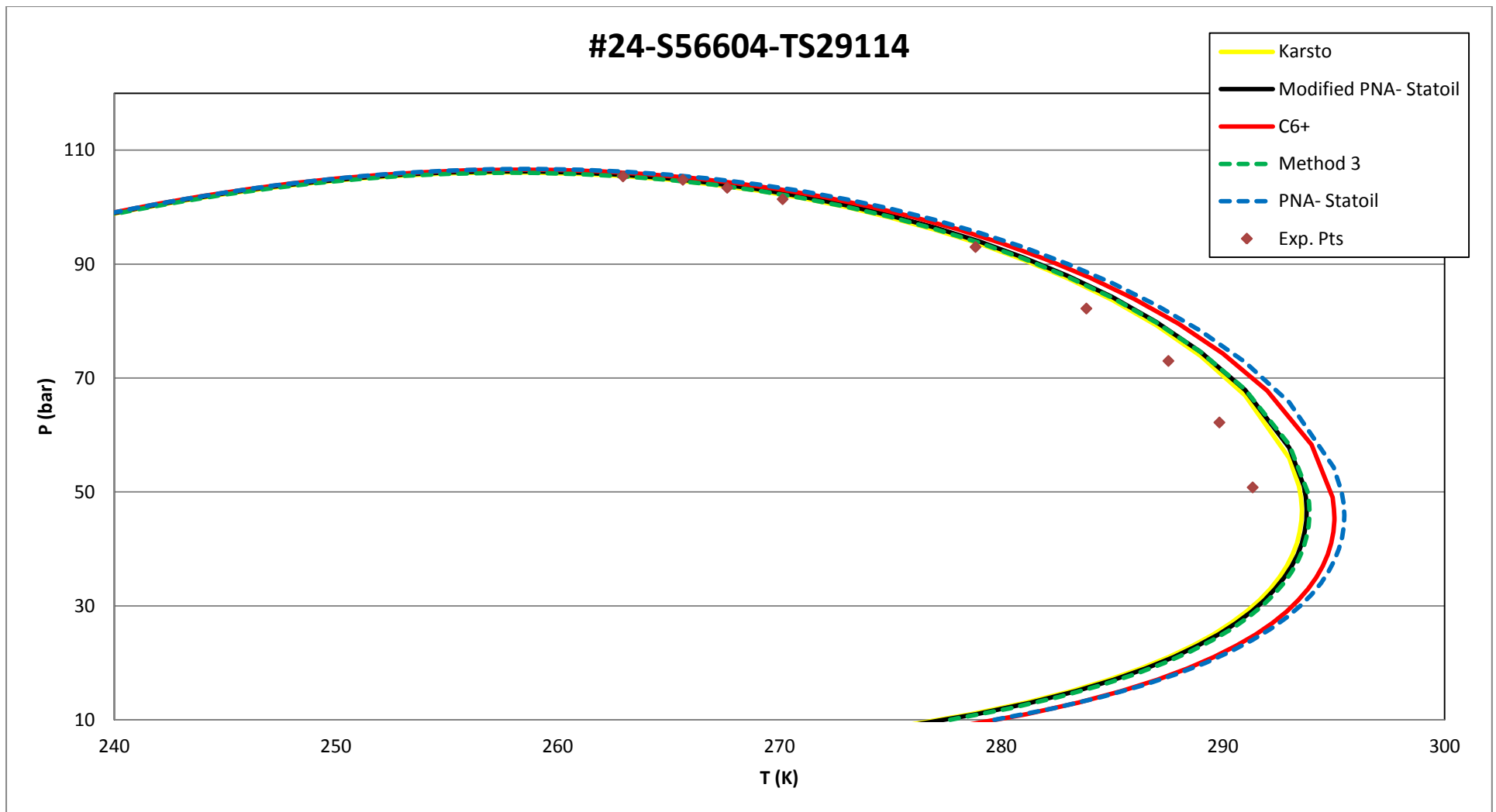
Εικόνα Α 15 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



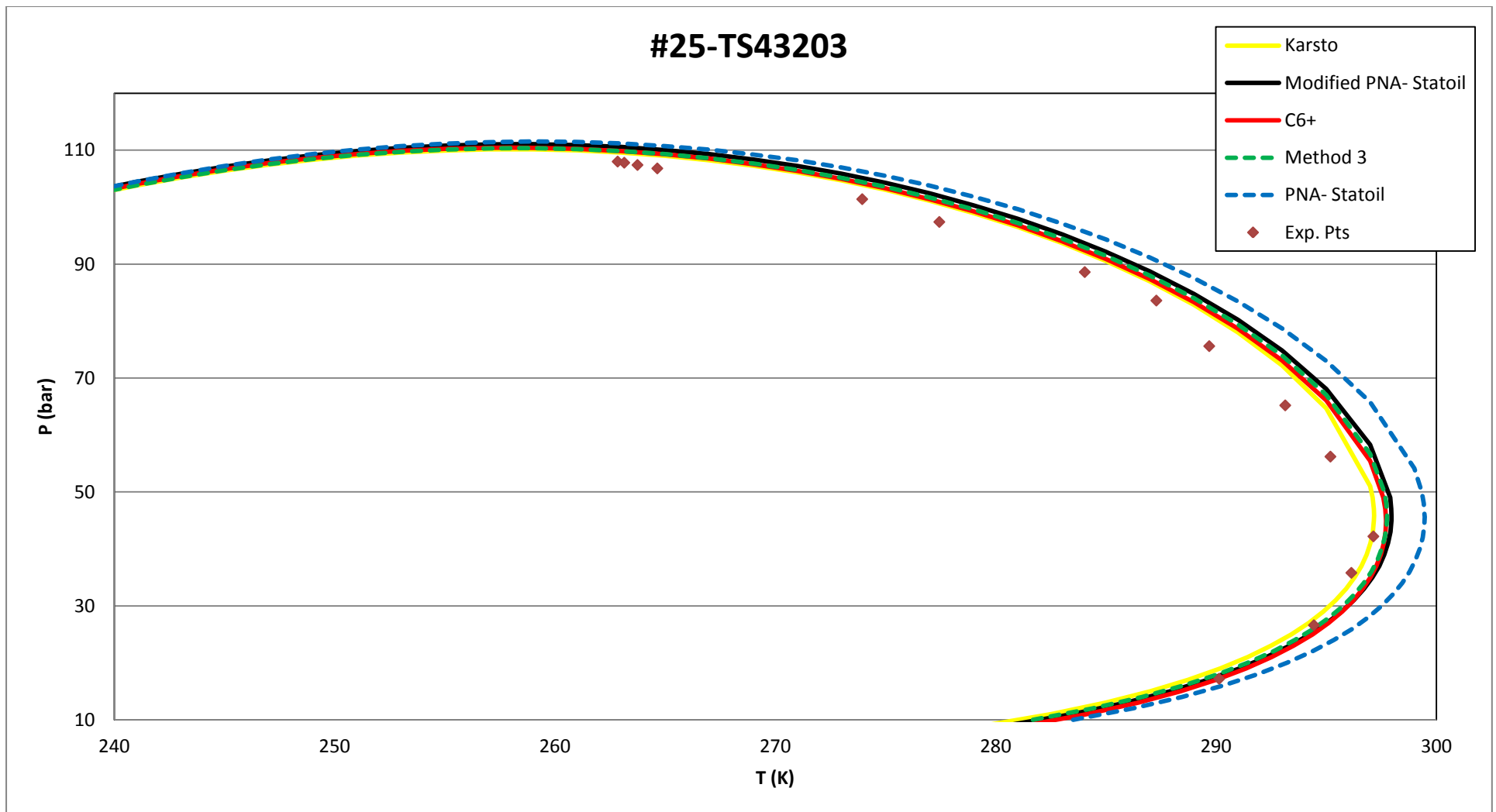
Εικόνα Α 16 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



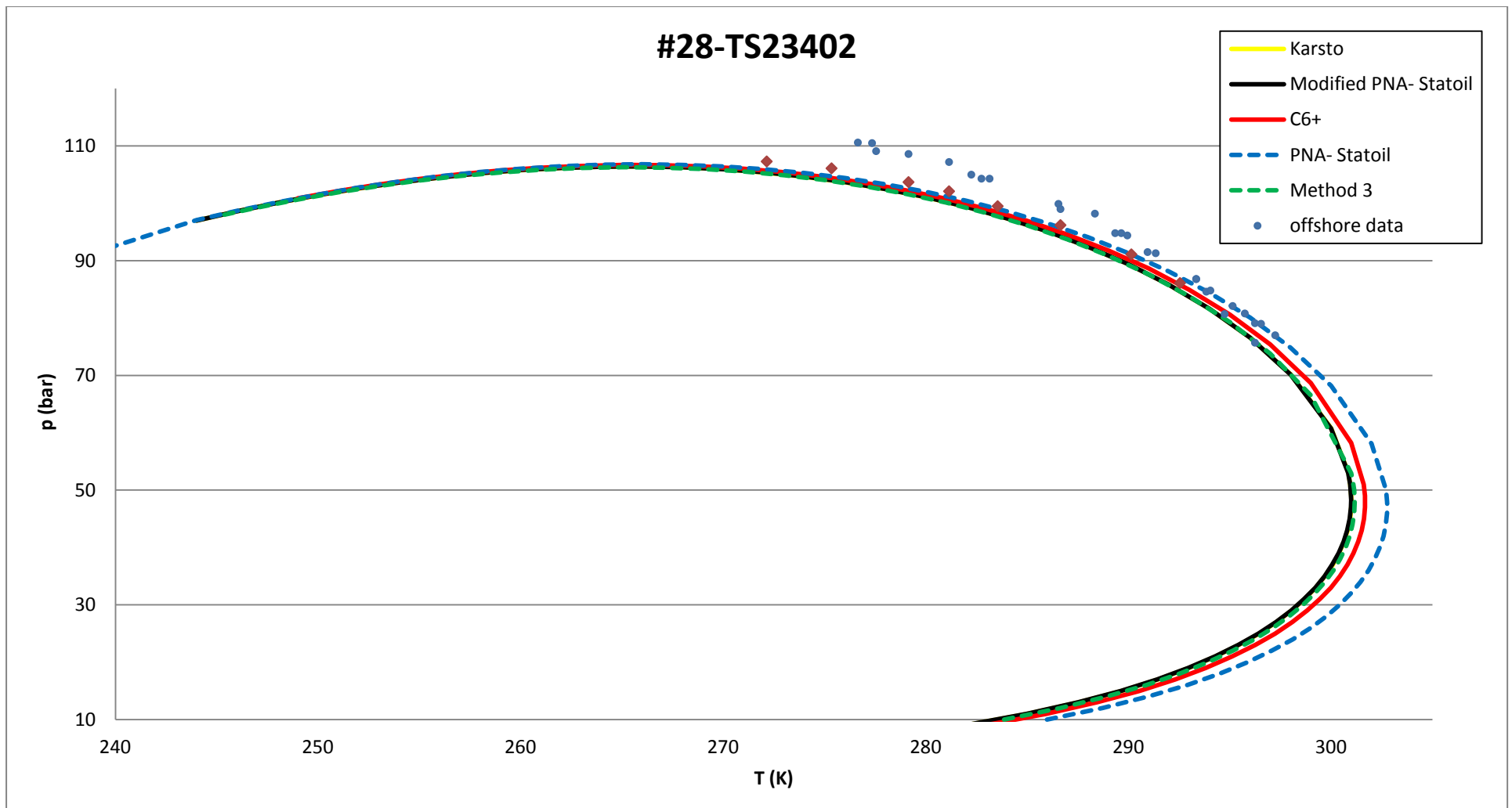
Εικόνα Α 17 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



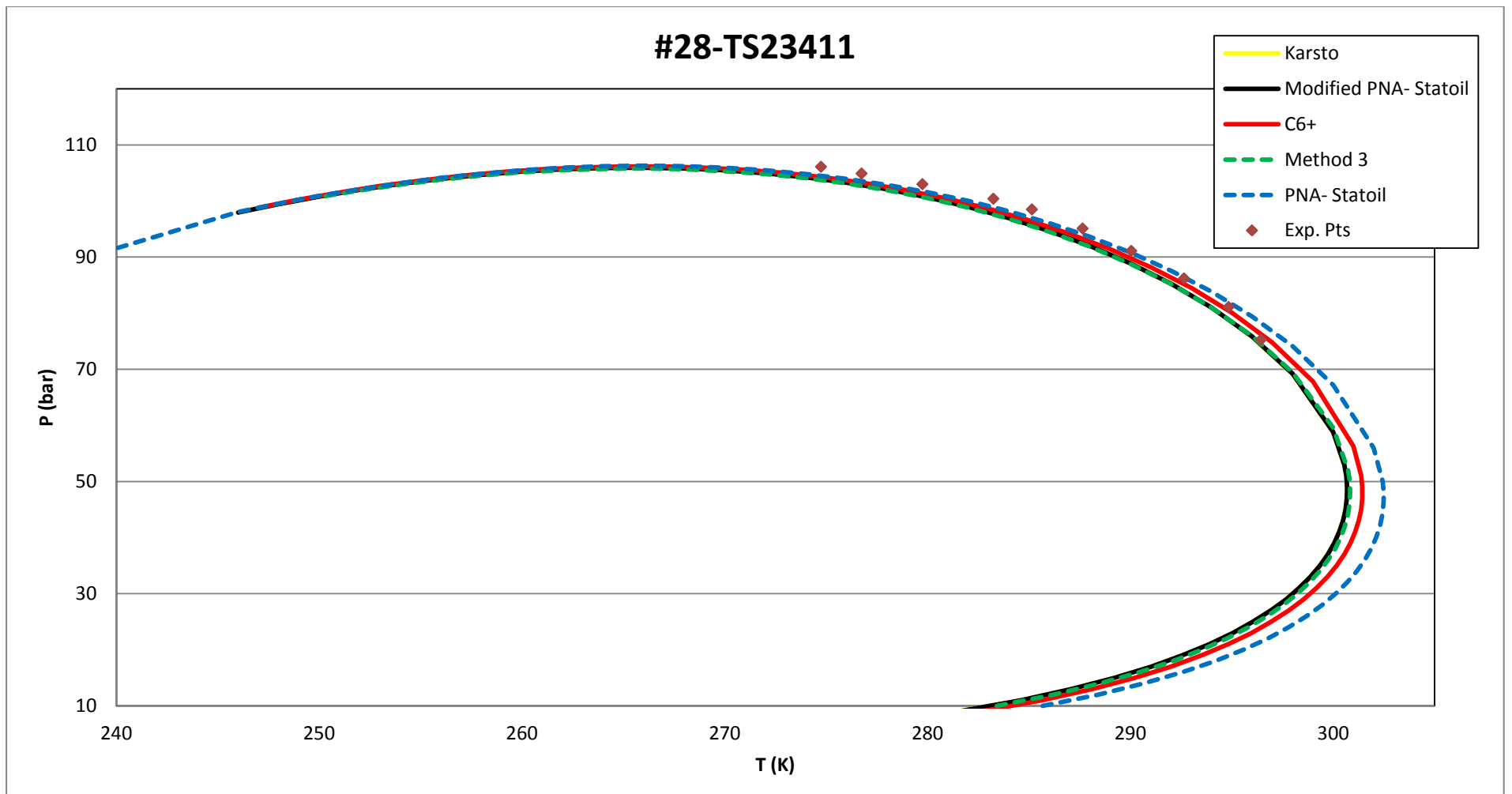
Εικόνα Α 18 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



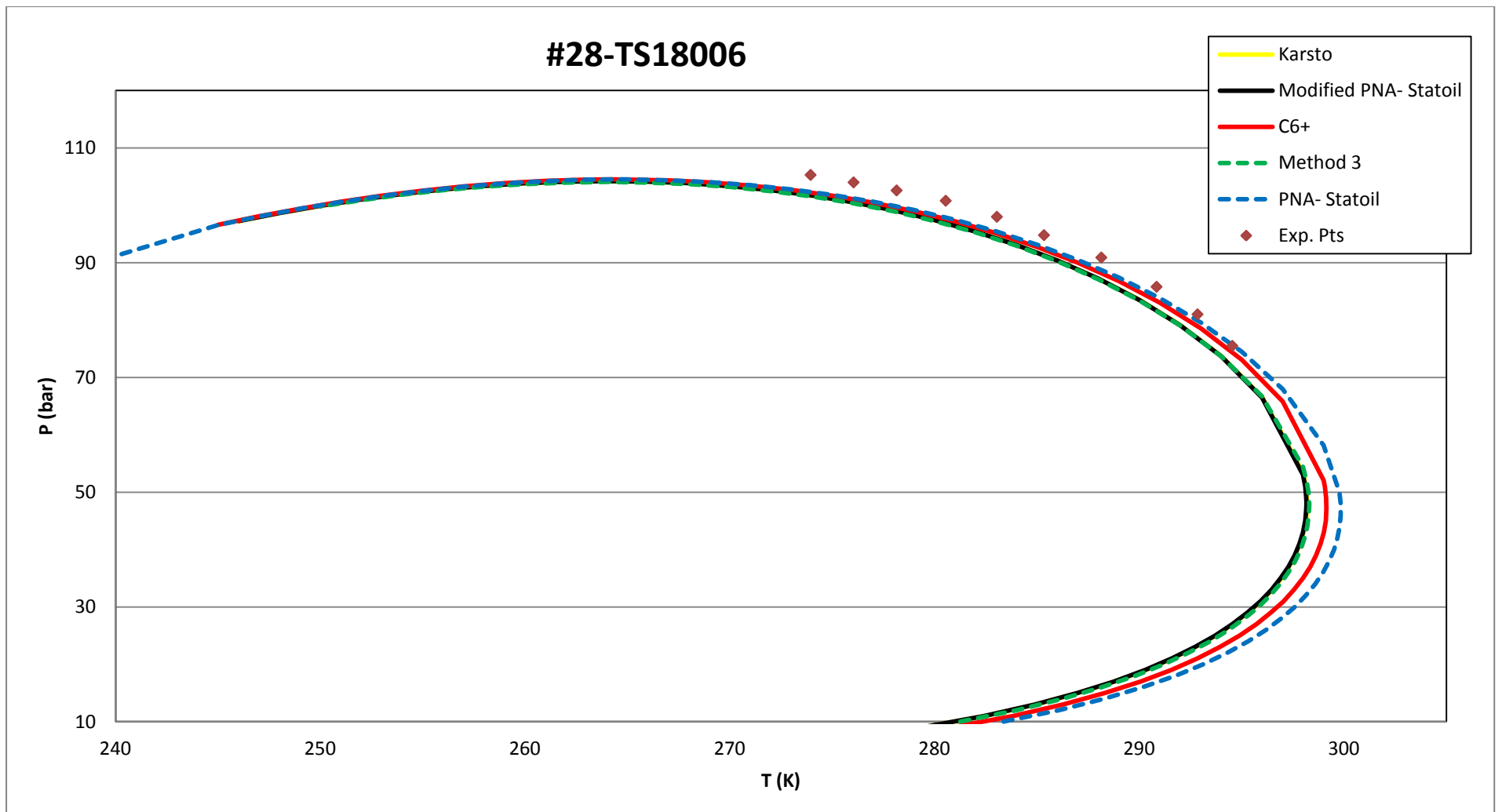
Εικόνα Α 19 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



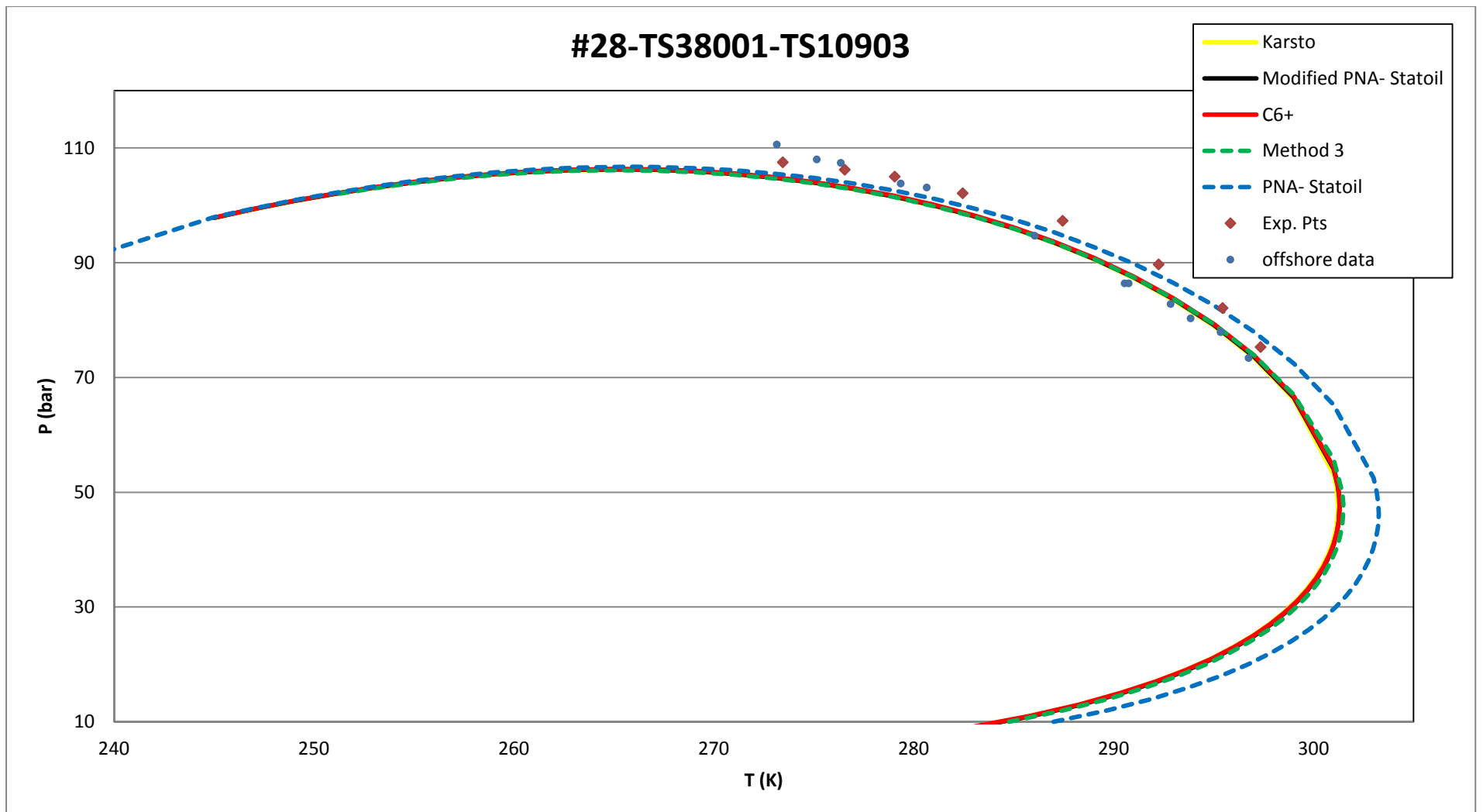
Εικόνα Α 20 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



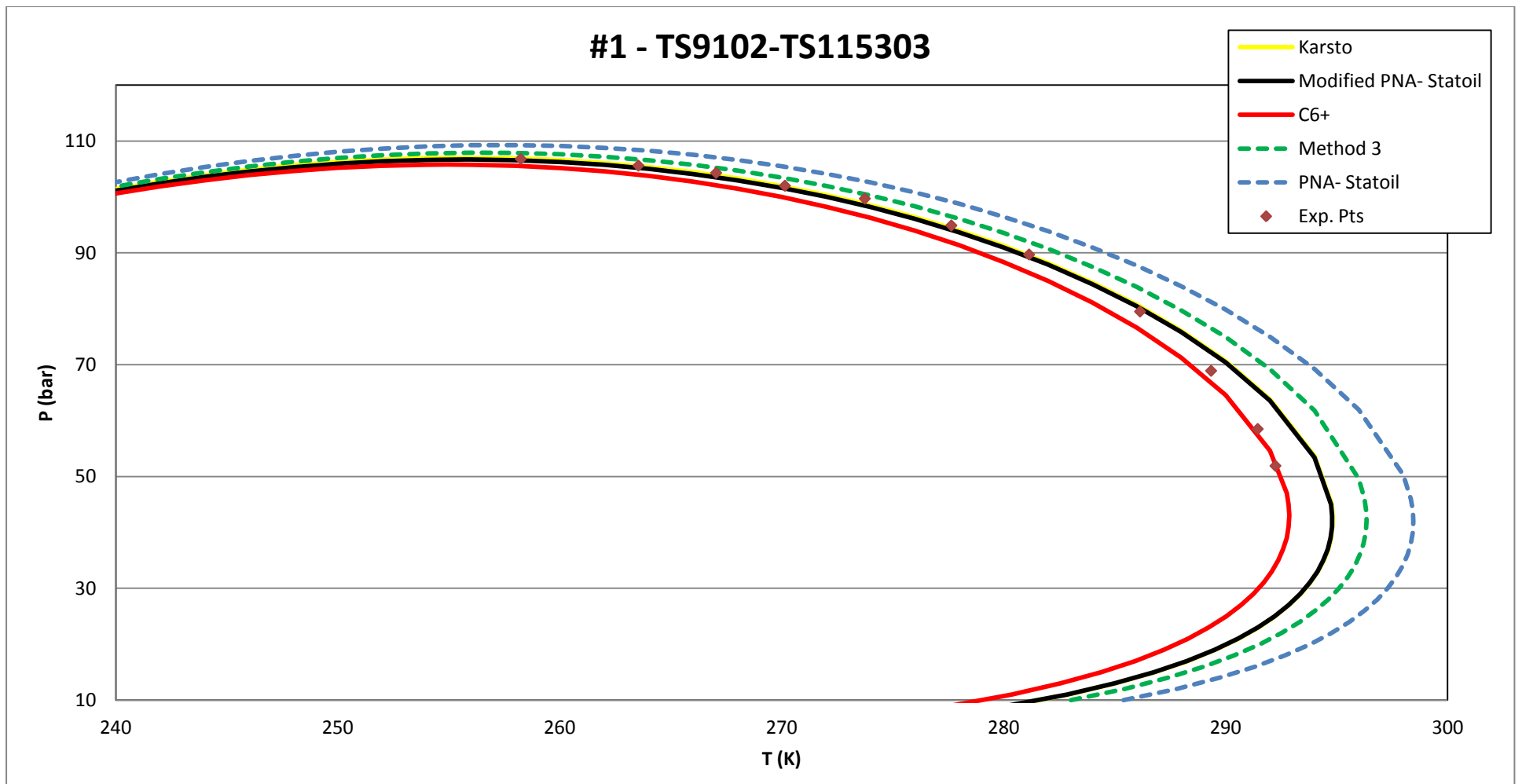
Εικόνα Α 21 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



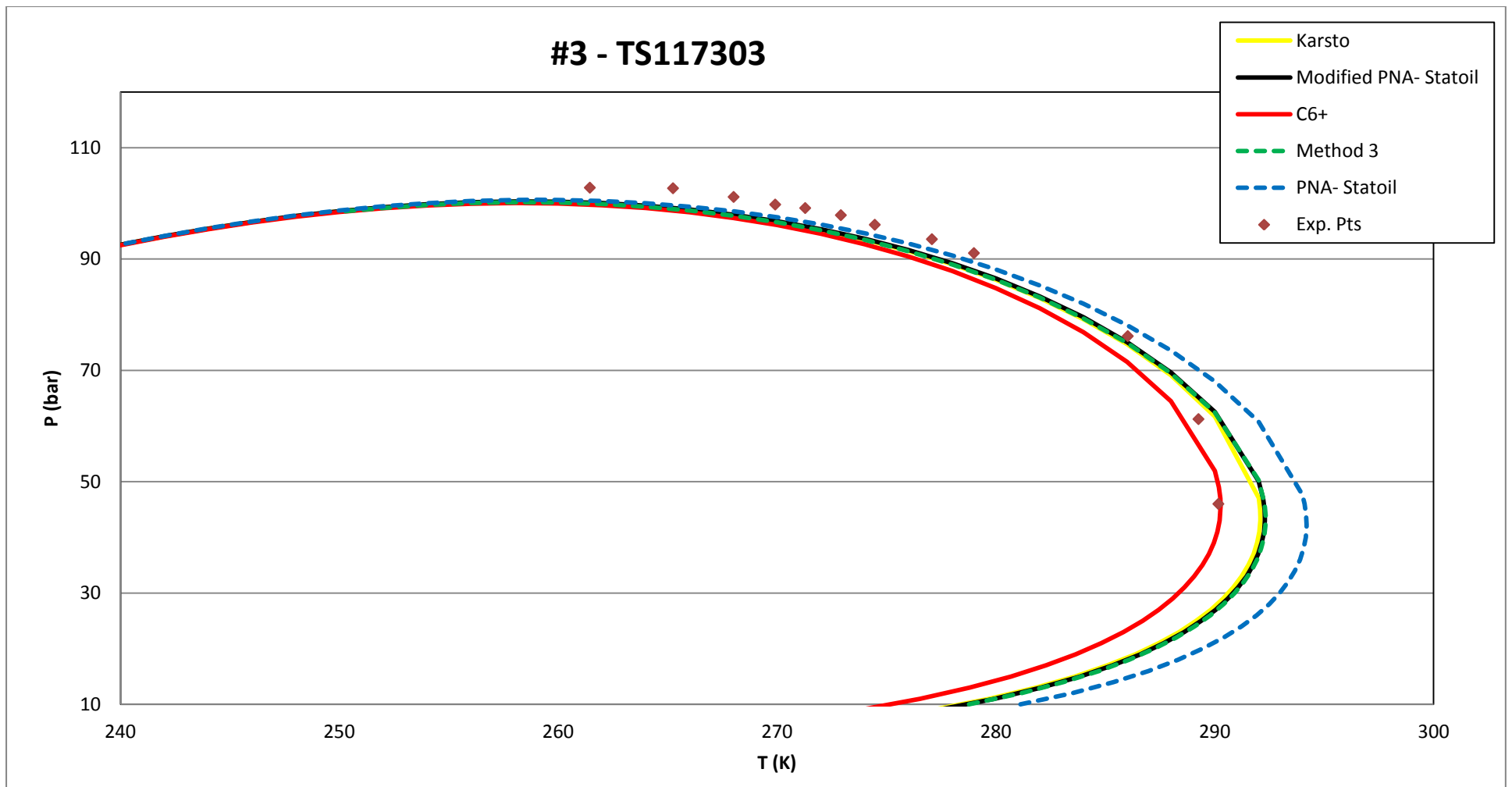
Εικόνα Α 22 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



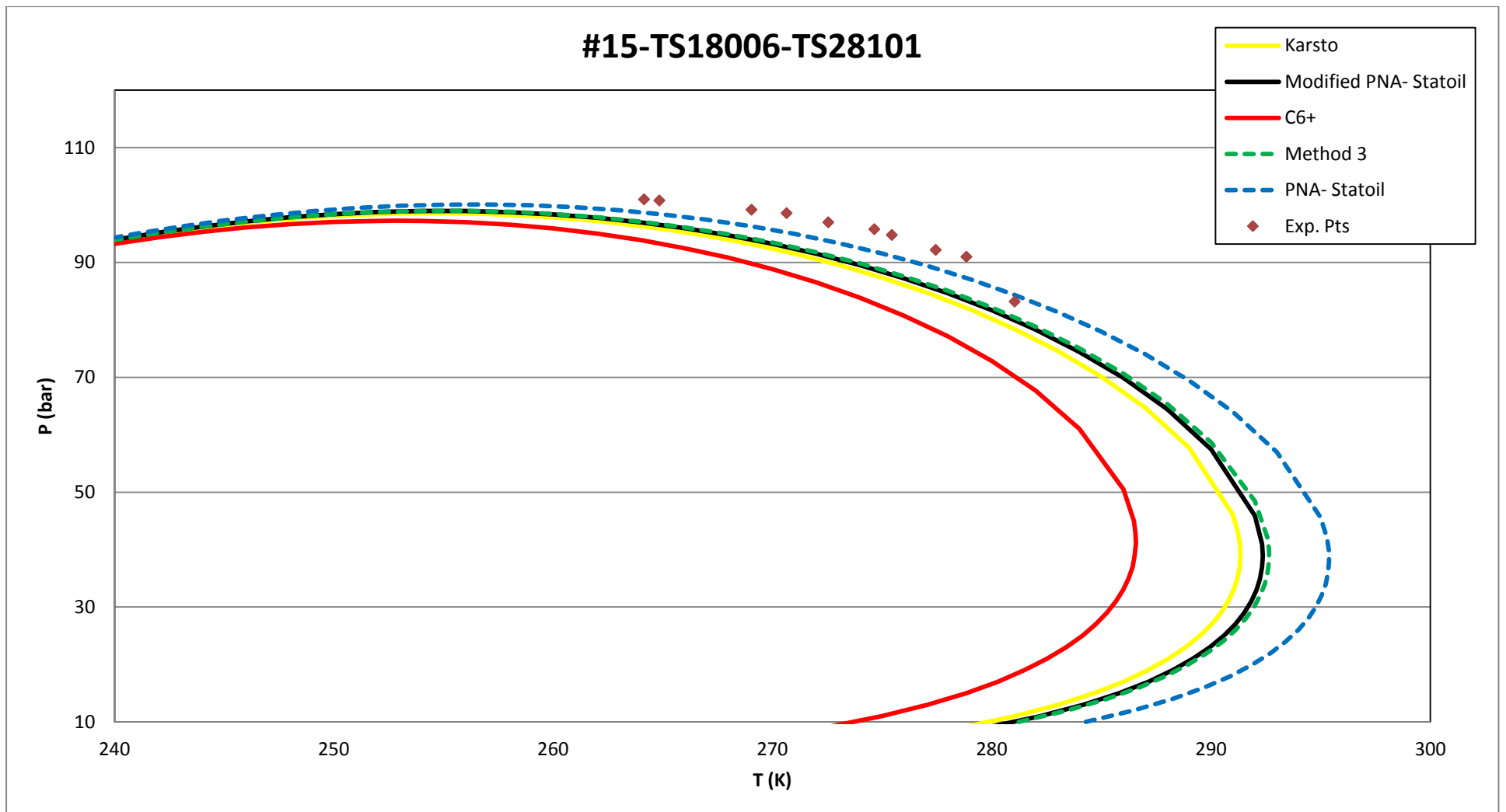
Εικόνα Α 23 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C10 αέριο



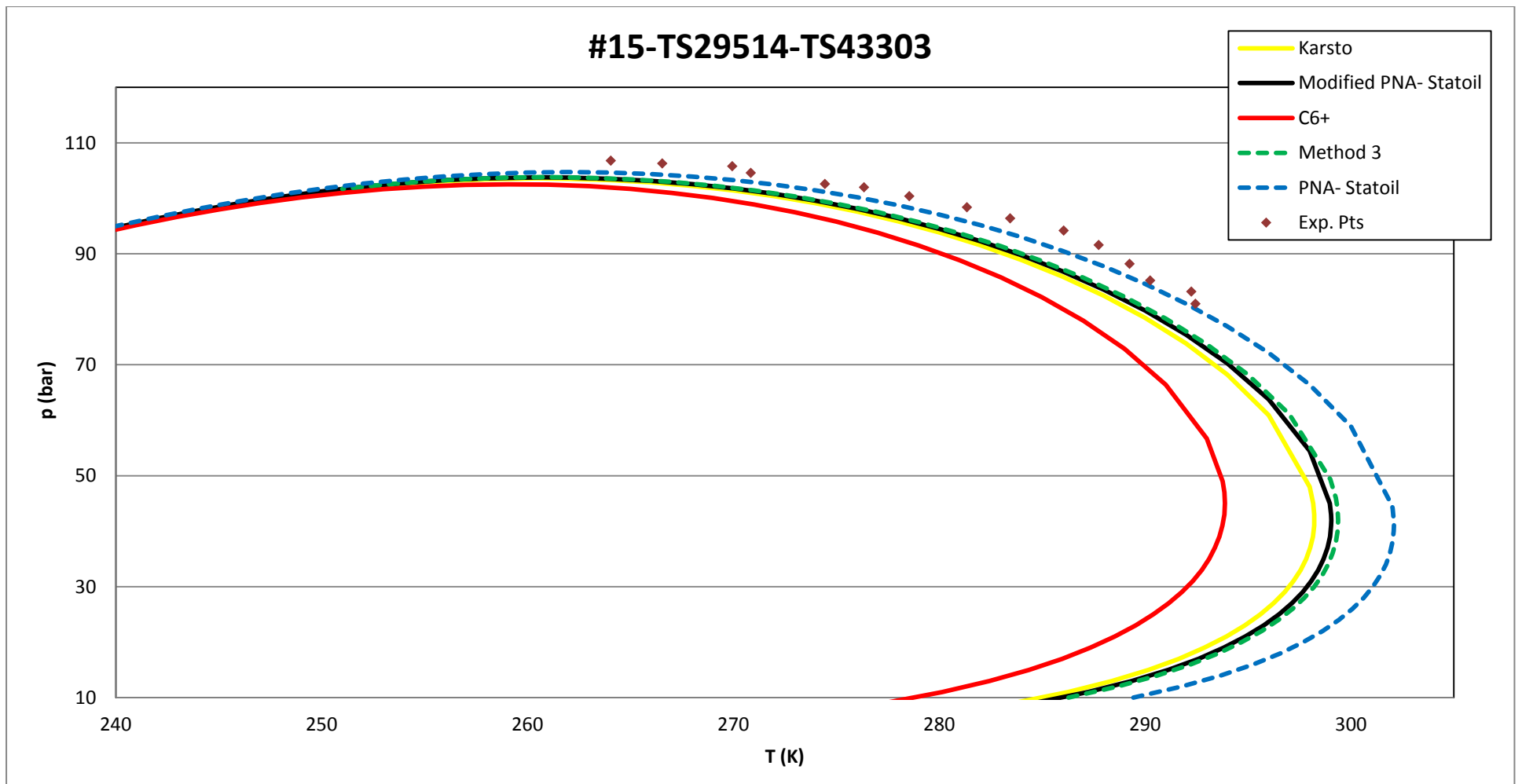
Εικόνα Α 24 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C11 αέριο



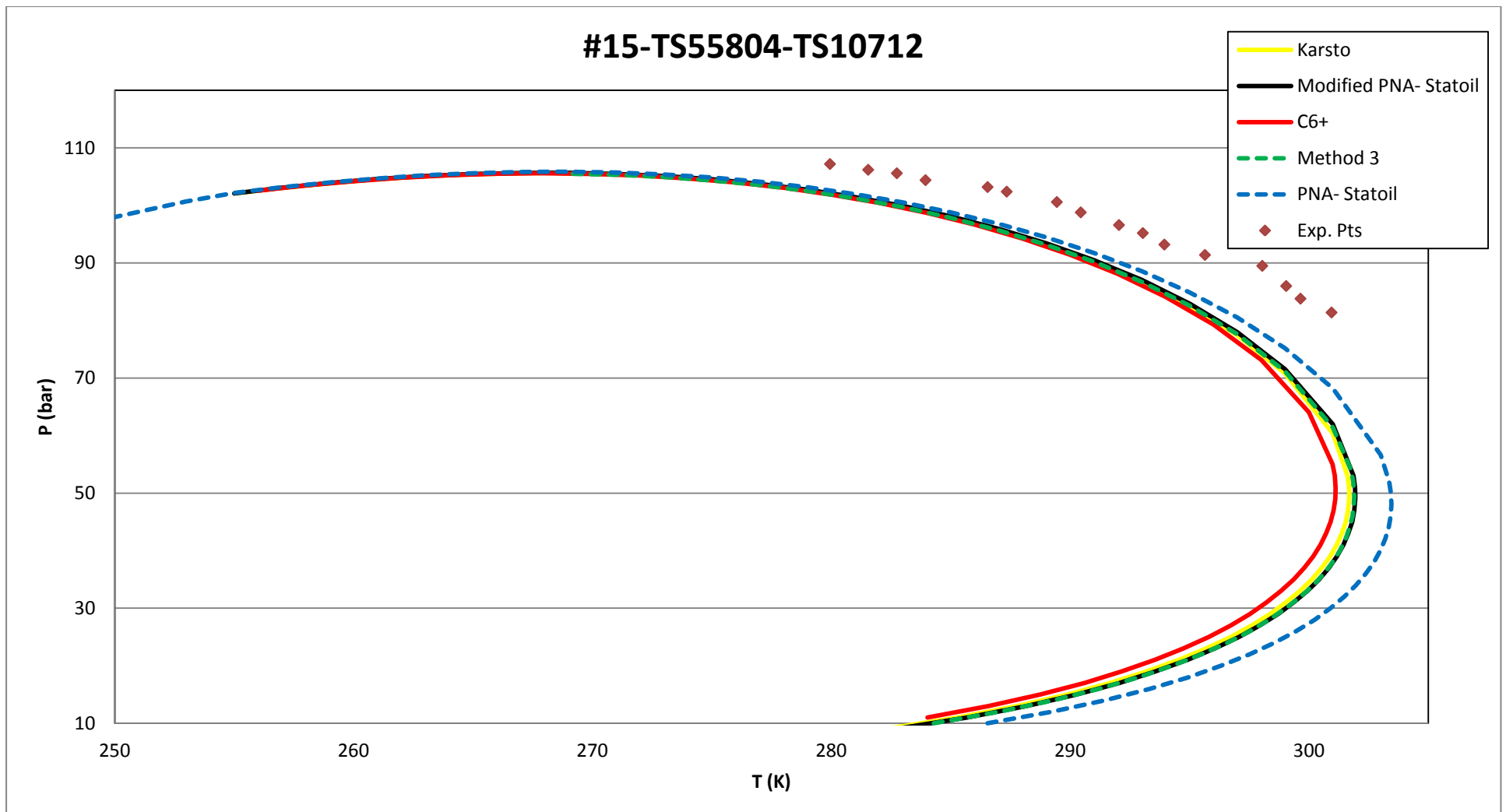
Εικόνα Α 25 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C11 αέριο



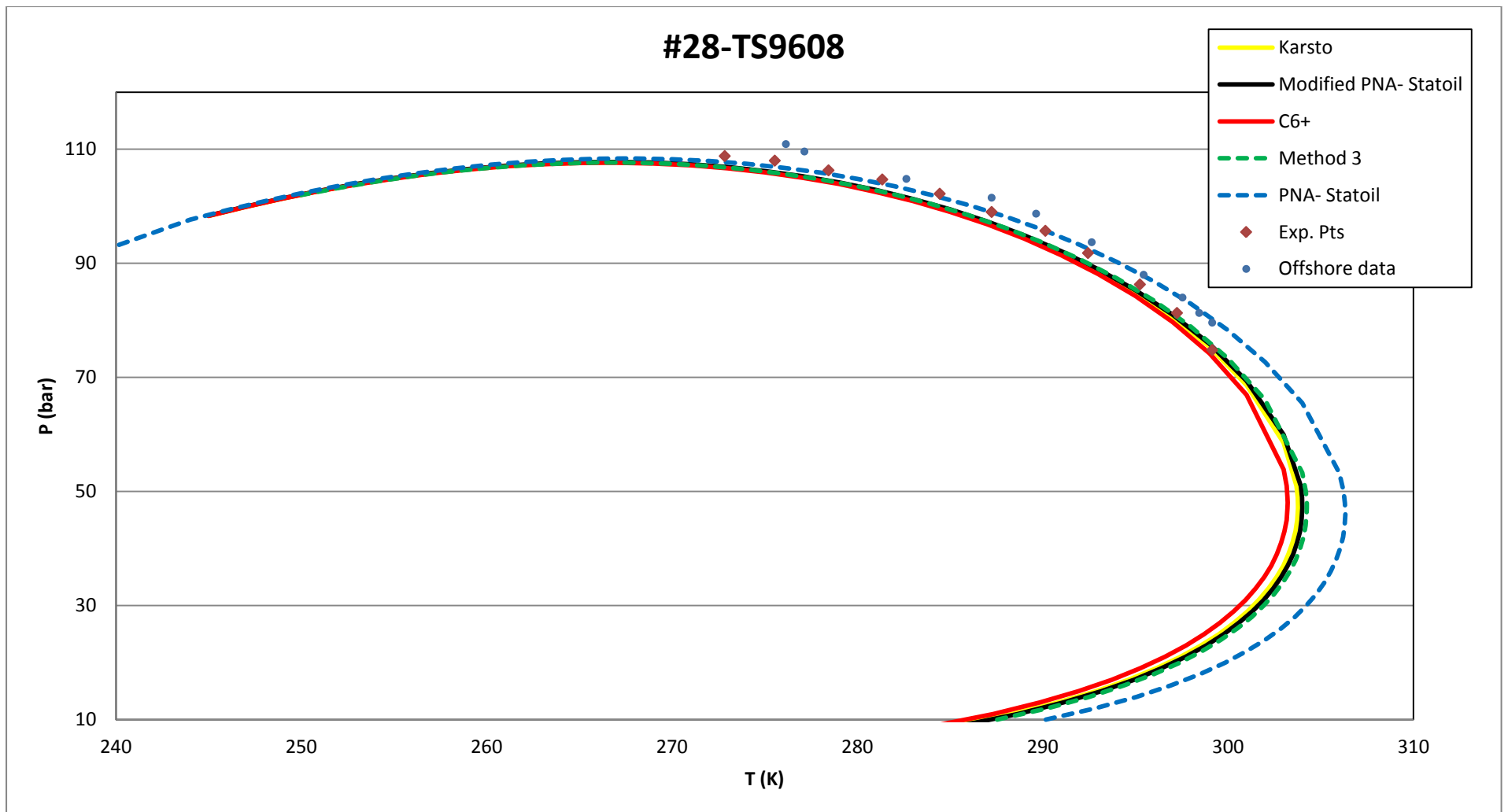
Εικόνα Α 26 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C11 αέριο



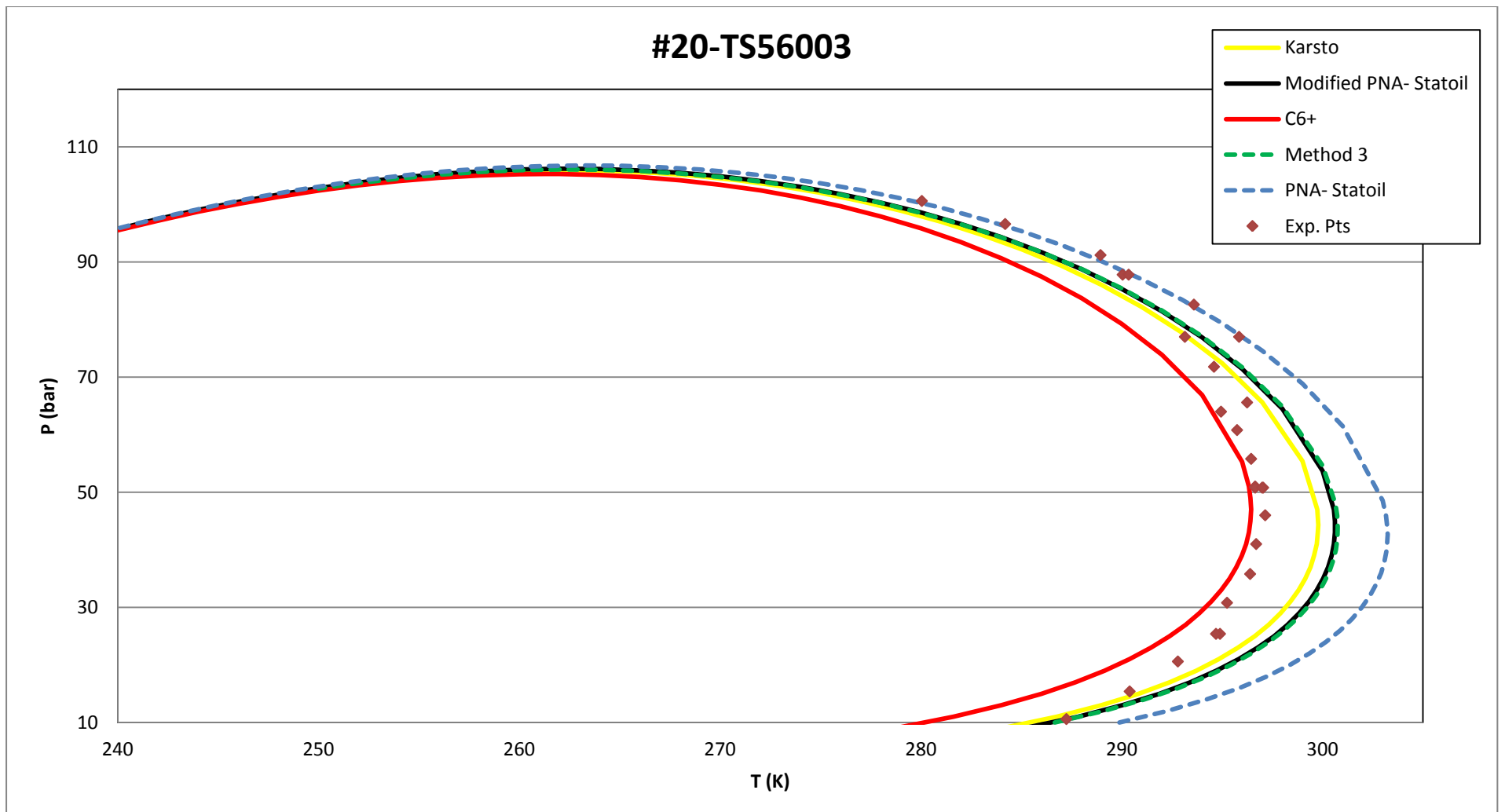
Εικόνα Α 27 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C11 αέριο



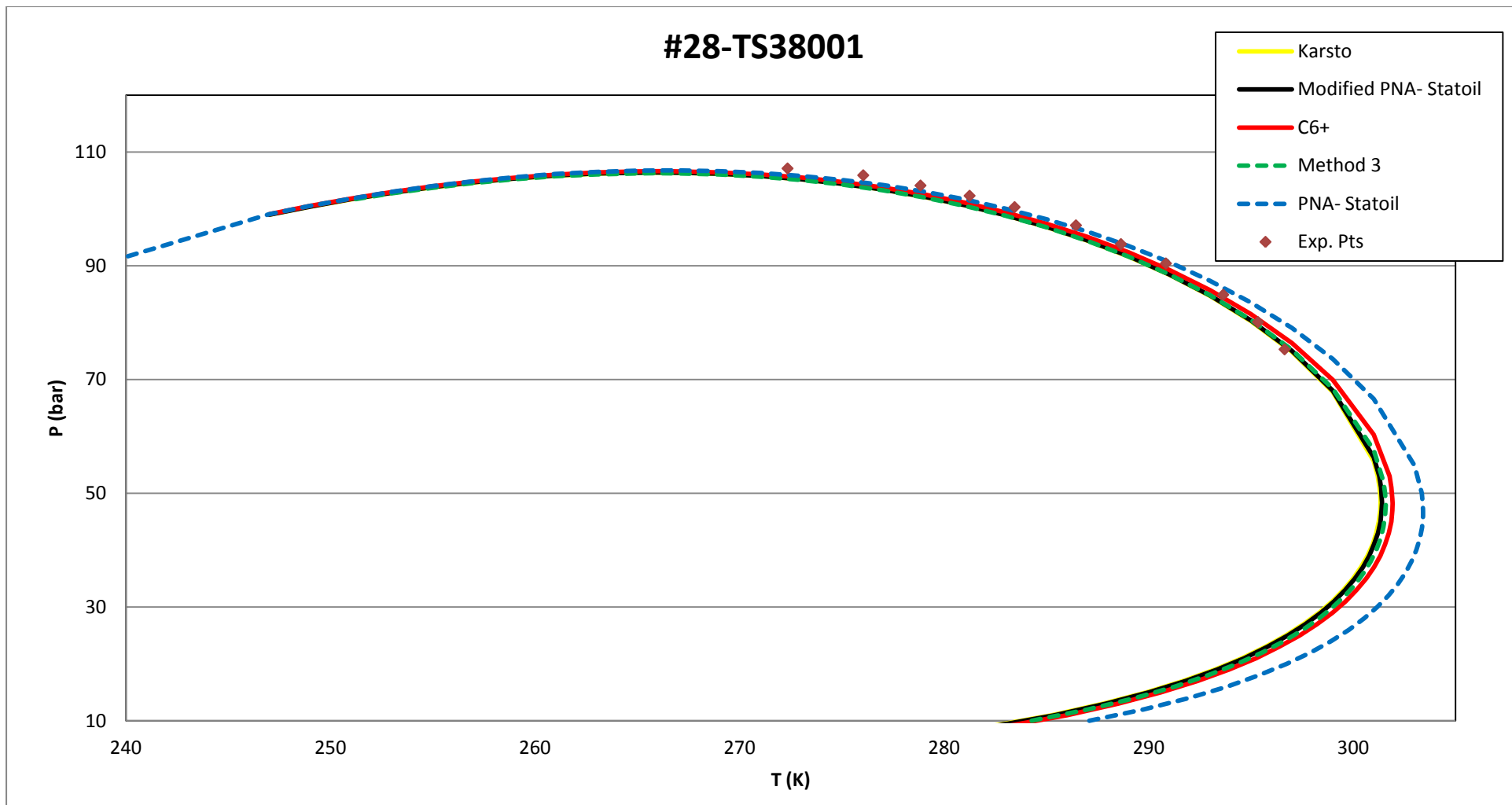
Εικόνα Α 28 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C11 αέριο



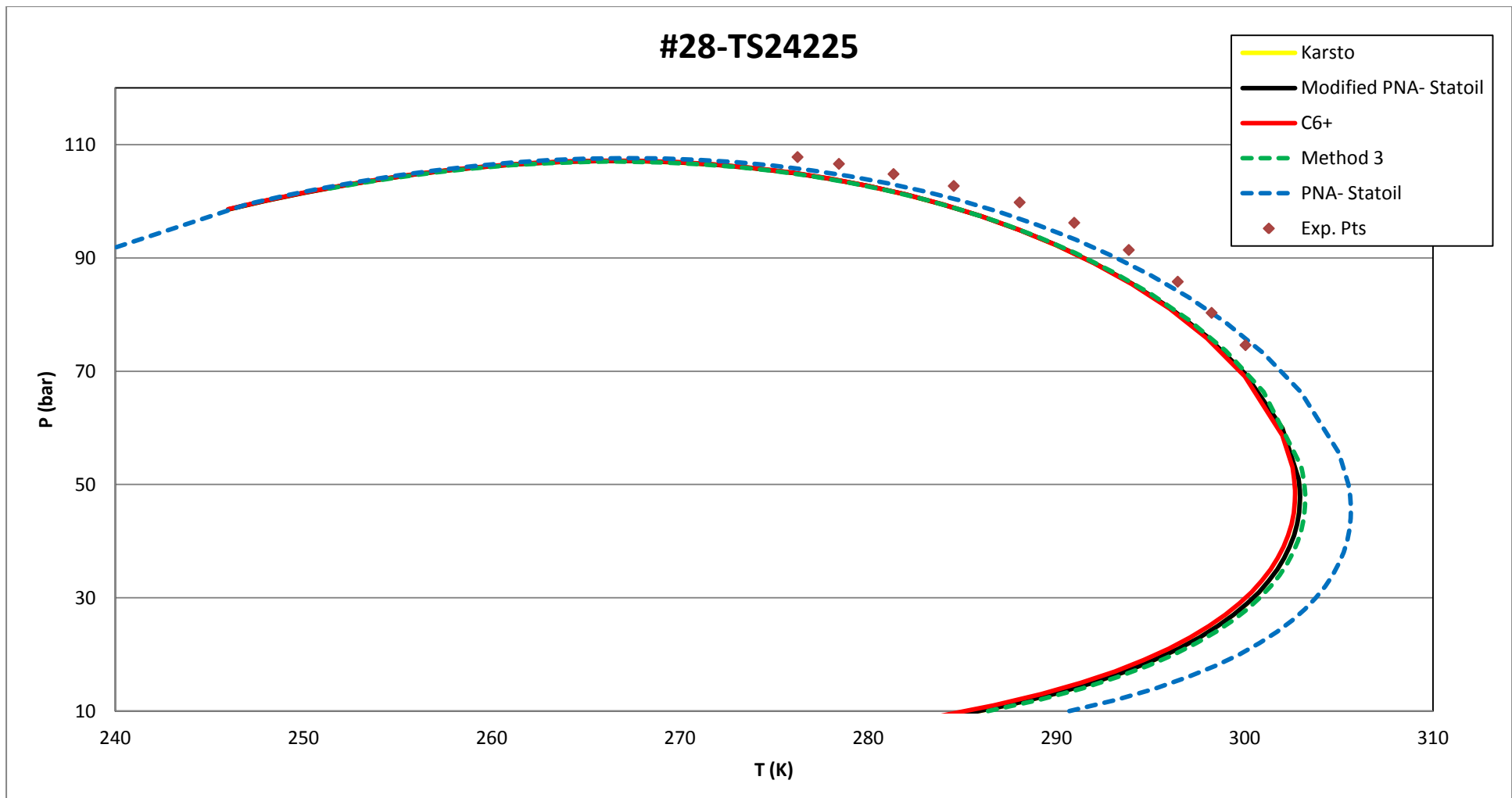
Εικόνα Α 29 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C11 αέριο



Εικόνα Α 30 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C12 αέριο



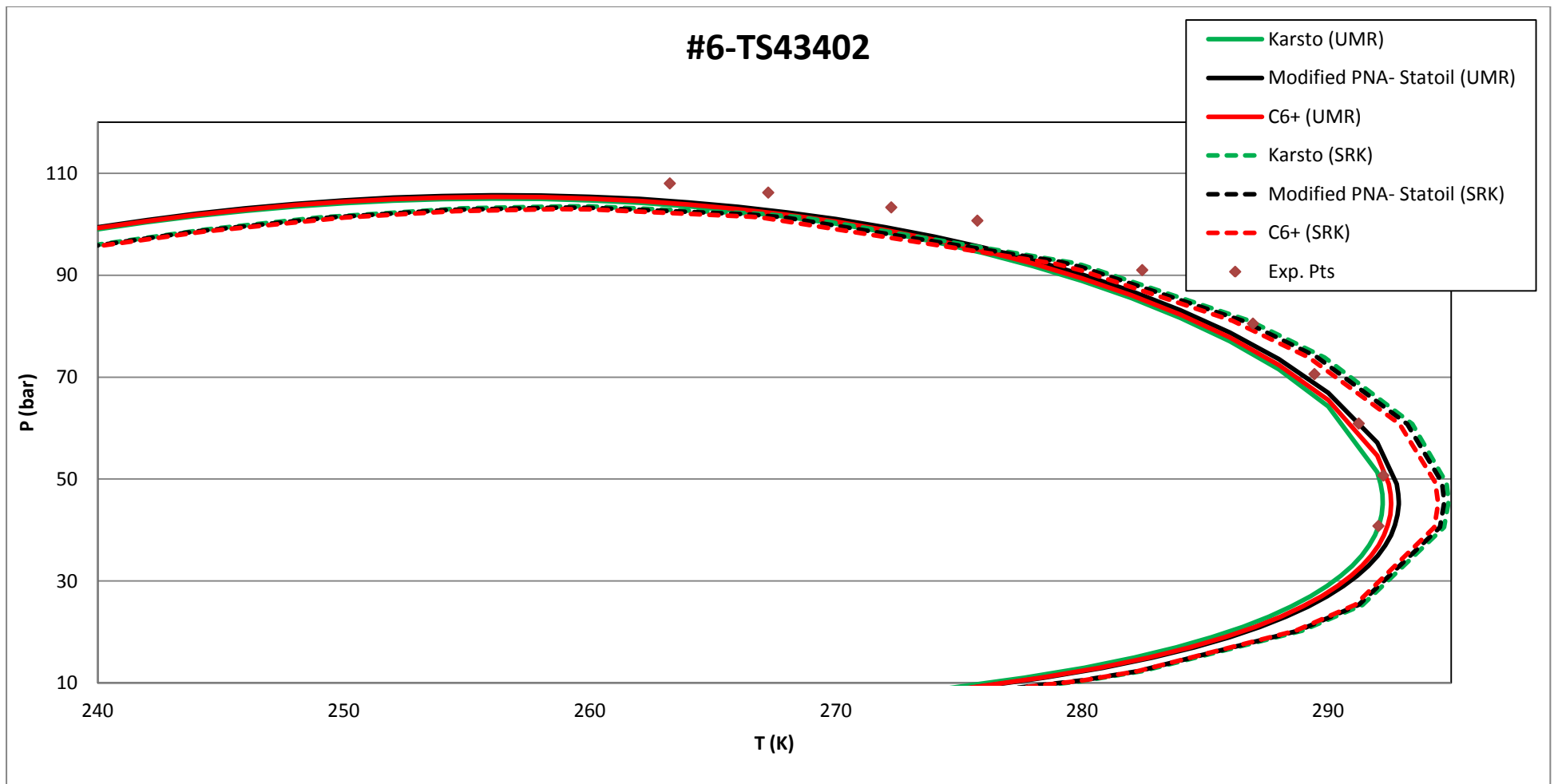
Εικόνα Α 31 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C12 αέριο



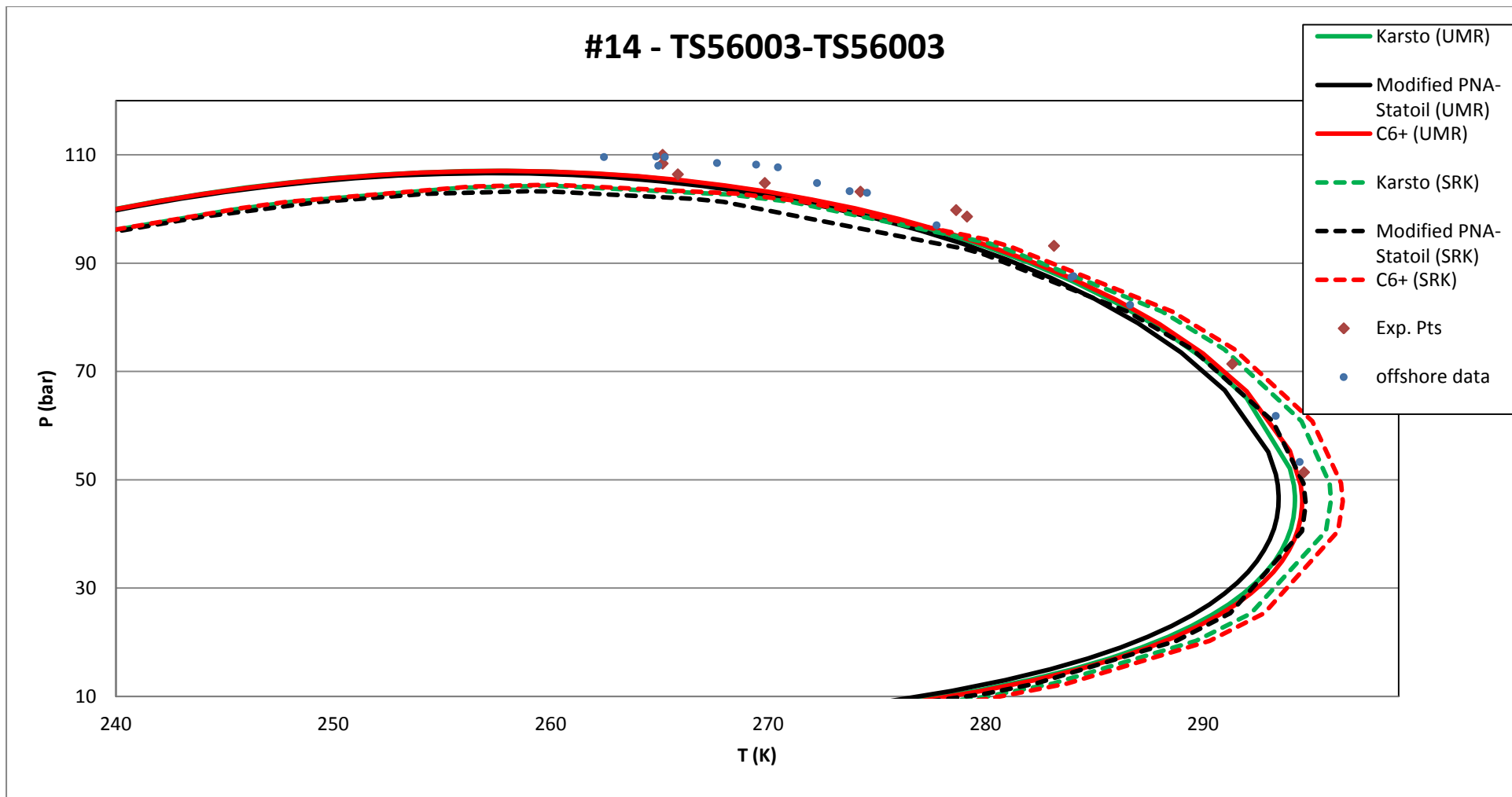
Εικόνα Α 32 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου με το UMR-PRU, C13 αέριο

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

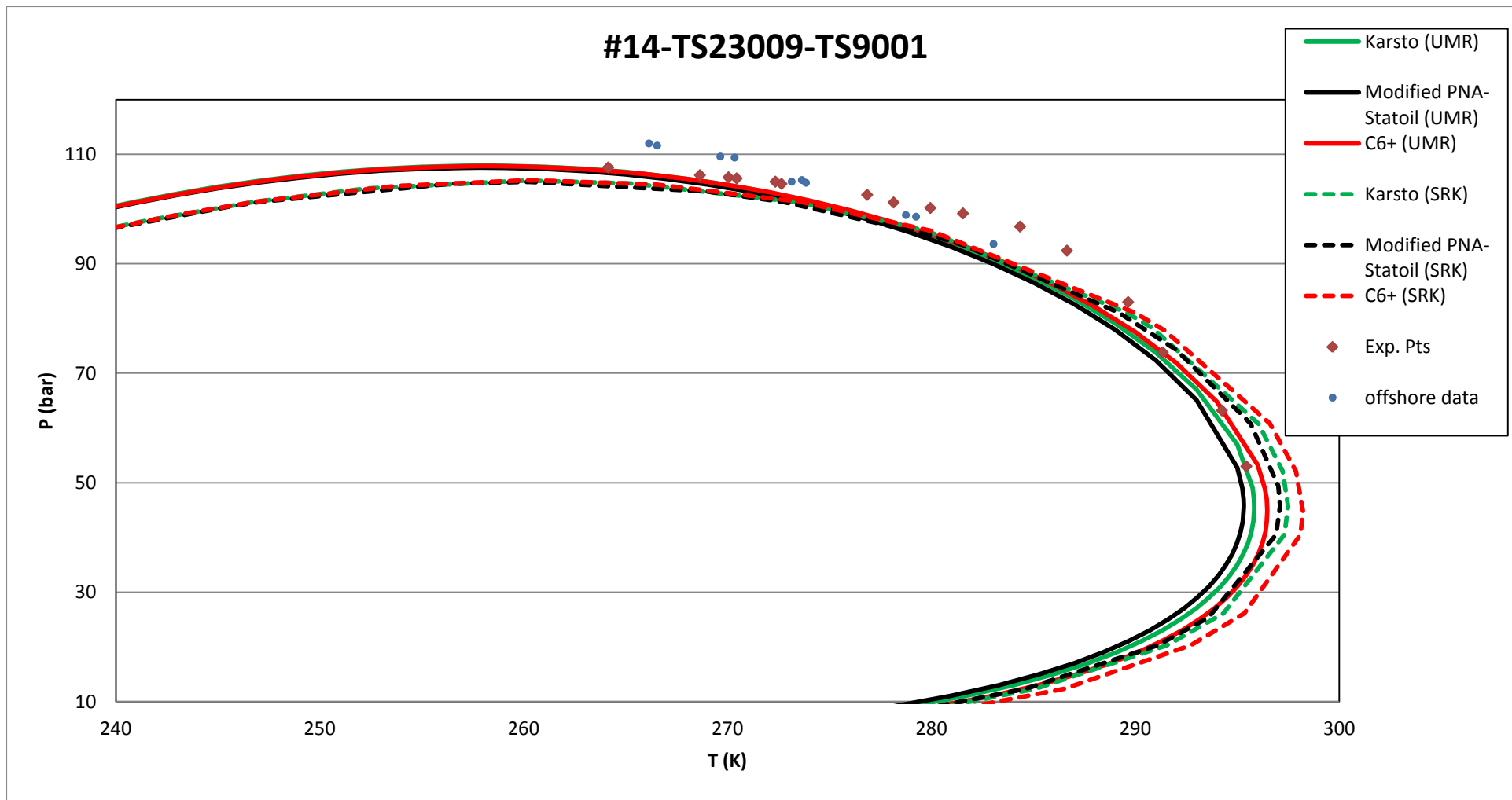
Στο παράρτημα Β καταγράφονται οι καμπύλες ισορροπίας φάσεων για το σύνολο των συστημάτων φυσικού αερίου της βάσης δεδομένων, για όλες τις μεθόδους Karsto, Modified PNA-StatOil και C6+, με την καταστατική εξίσωση SRK και το UMR-PRU.



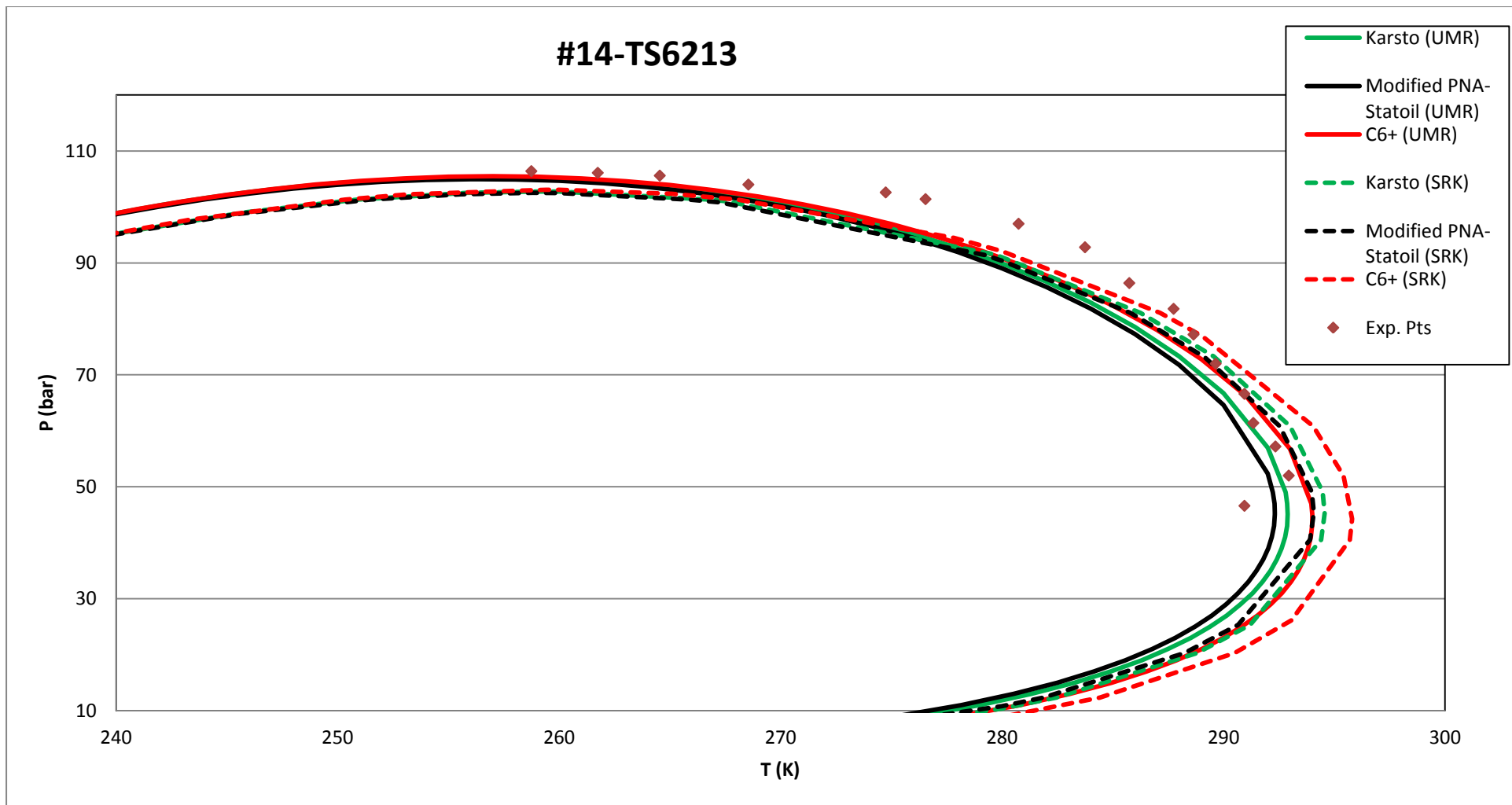
Εικόνα Β 1 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C9 αέριο



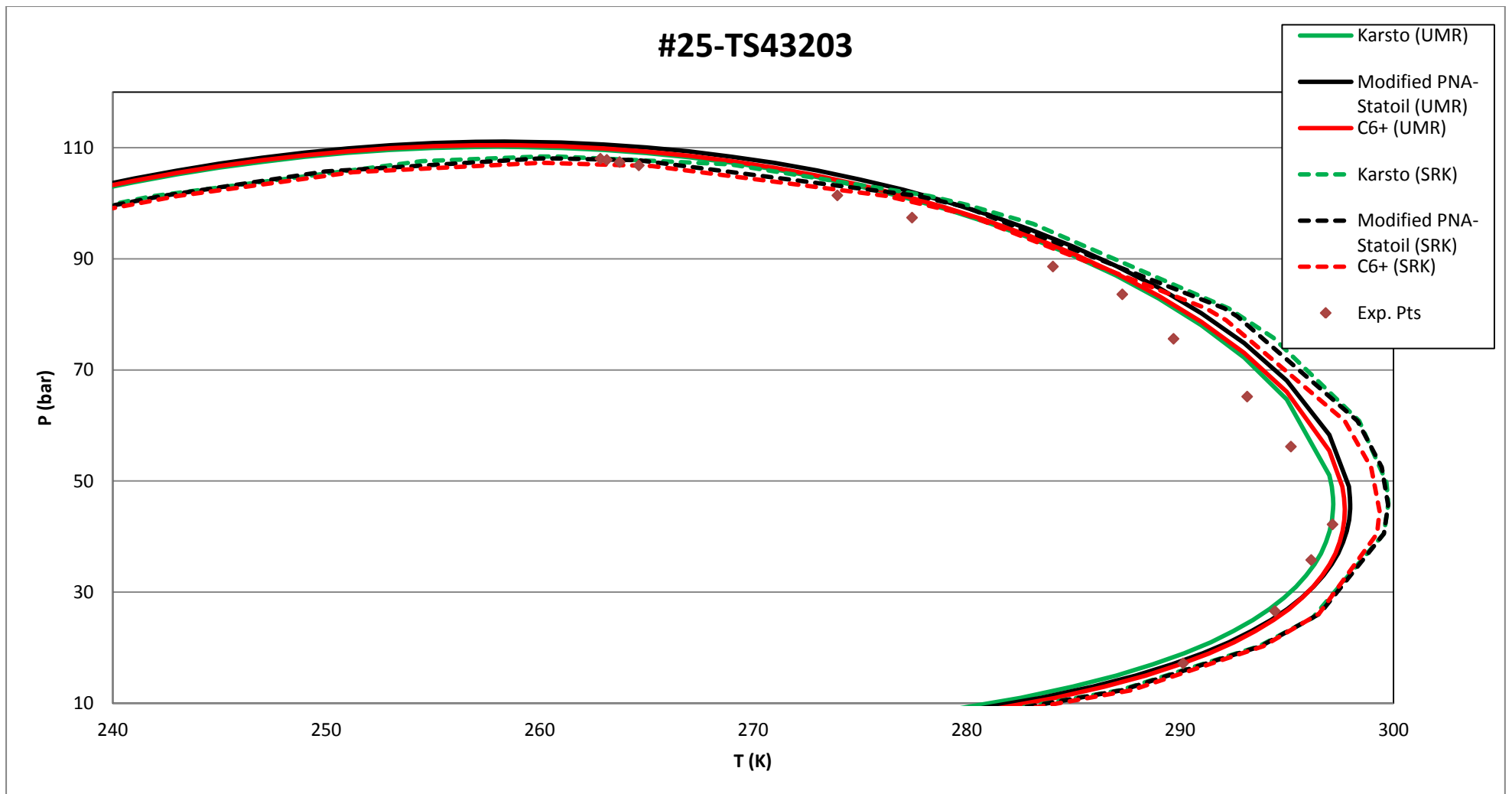
Εικόνα Β 2 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C9 αέριο



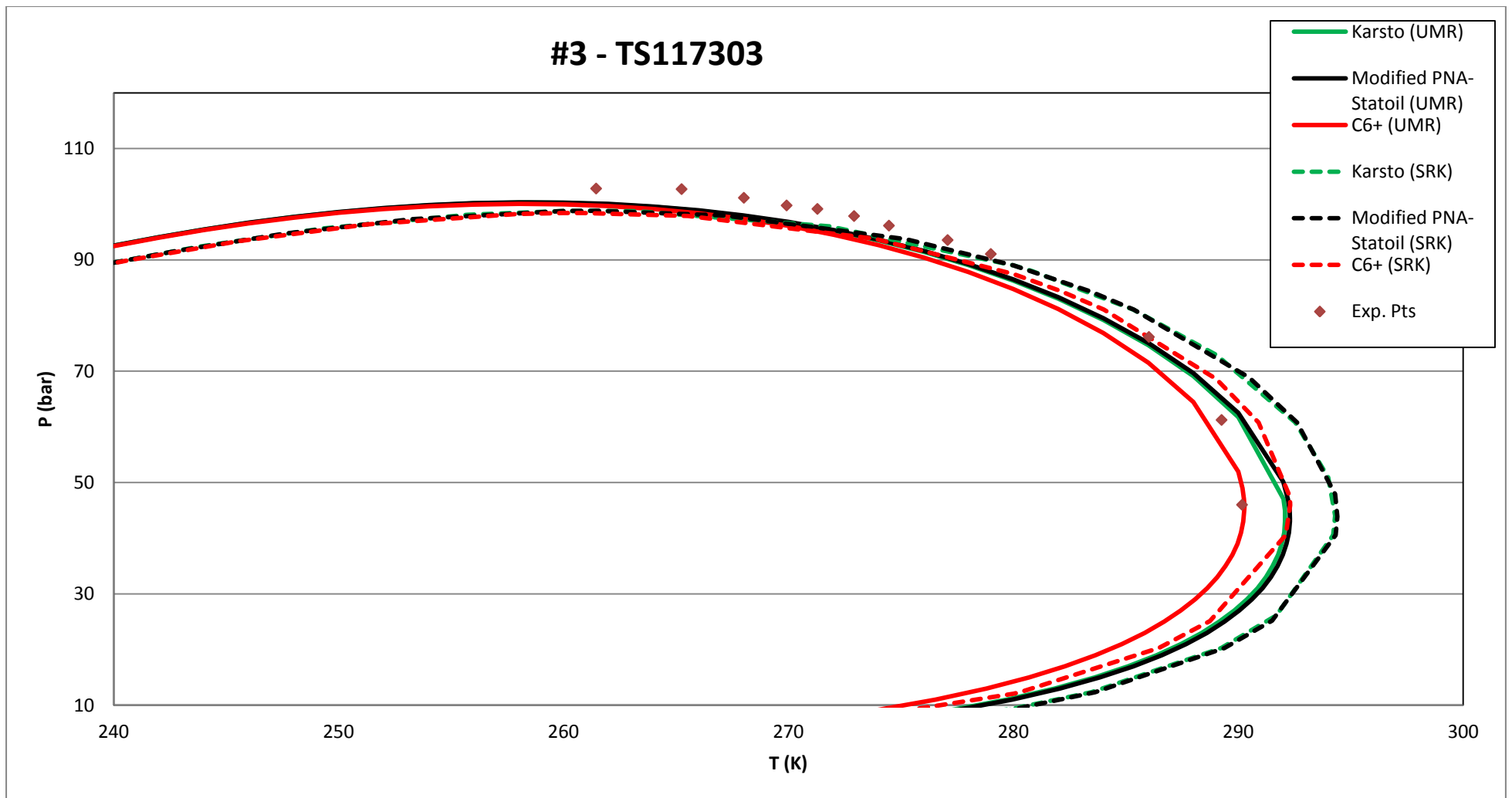
Εικόνα Β 3 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C10 αέριο



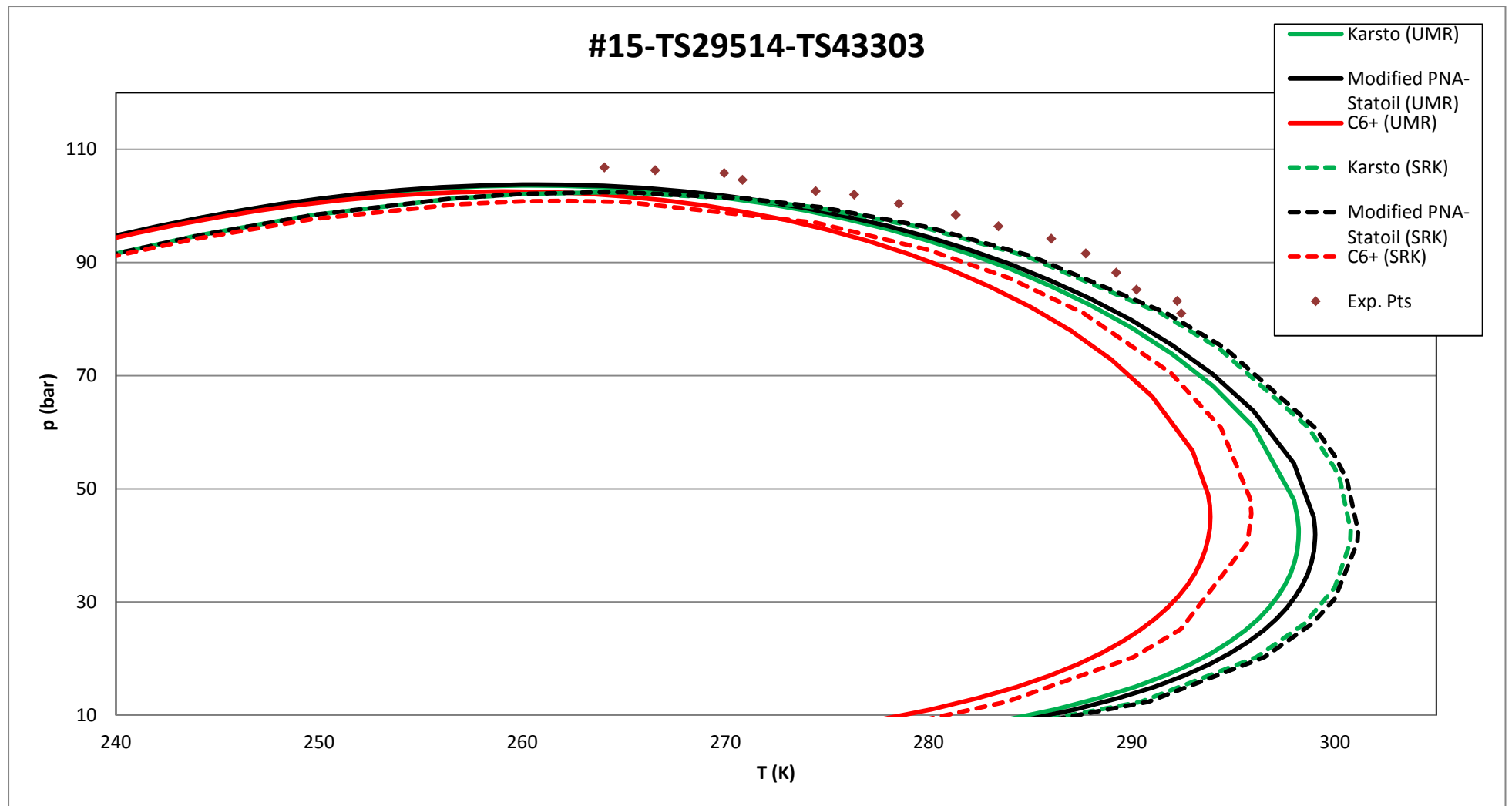
Εικόνα Β 4 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C10 αέριο



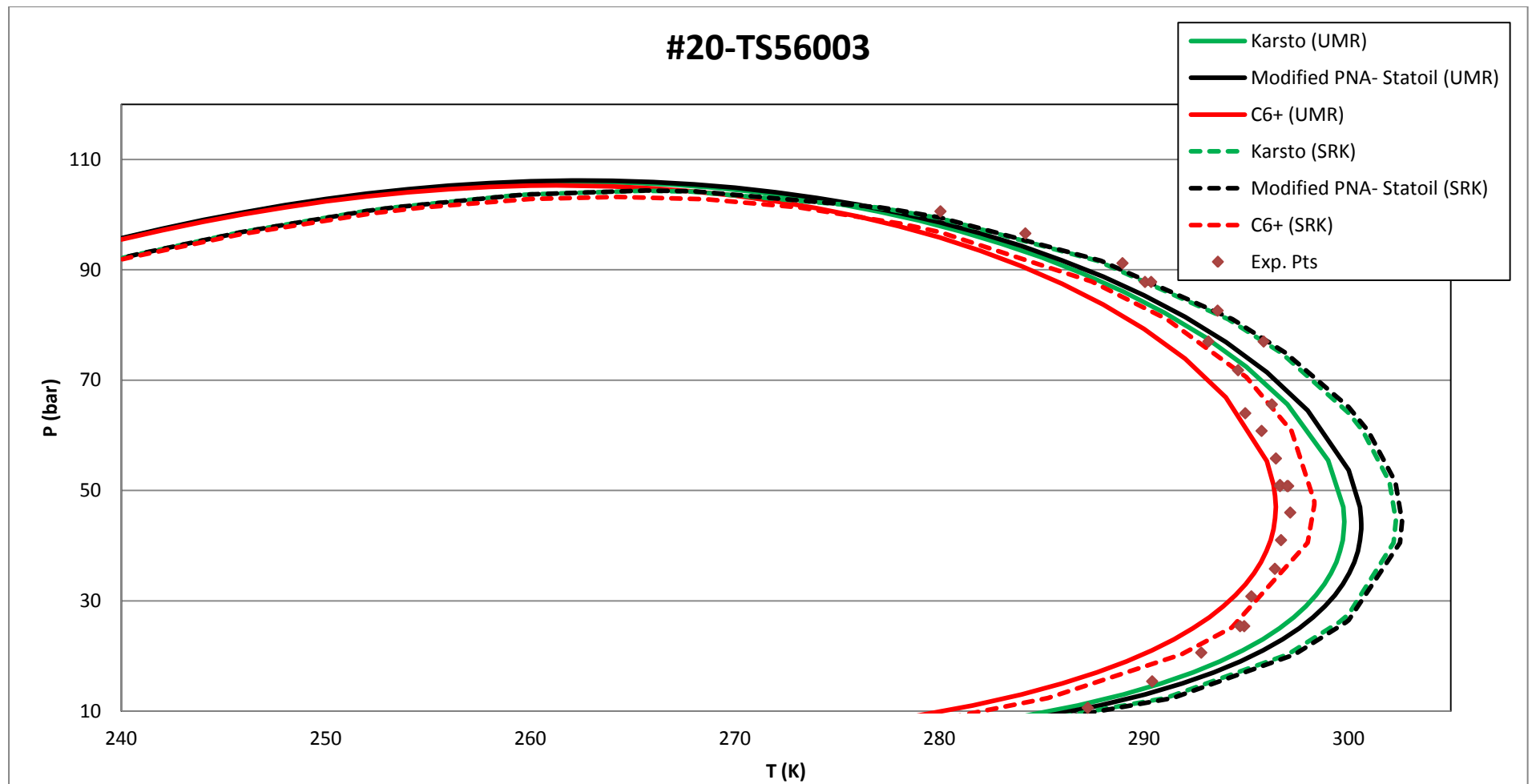
Εικόνα Β 5 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C10 αέριο



Εικόνα Β 6 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C11 αέριο



Εικόνα Β 7 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C11 αέριο



Εικόνα Β 8 - Αποτελέσματα πρόρρησης σημείων δρόσου, σύγκριση αποτελεσμάτων UMR-PRU και SRK, C12 αέριο