ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

<u>Ε. Πετροπούλου¹</u>, Ν. Νόβακ¹, Β. Κουλοχέρης¹, Β. Λούλη¹, Γ. Παππά¹, Χρ. Μπουκουβάλας¹, Ε. Βουτσάς¹

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*epetr@chemenq.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα εργασία, το θερμοδυναμικό μοντέλο UMR-PRU εφαρμόζεται στην πρόβλεψη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων μιγμάτων φυσικού αερίου (ΦΑ). Το μοντέλο οδηγεί σε πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα πρόρρησης ιδιοτήτων καθαρών συστατικών και μιγμάτων, και στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την προσομοίωση μίας διεργασίας αφυδάτωσης ΦΑ, μέσω της εισαγωγής του σε εμπορικούς προσομοιωτές, όπως είναι το Aspen HYSYS, με αξιοποίηση του πρωτοκόλλου Computer Aided Process Engineering (CAPE) OPEN. Τα αποτελέσματα είναι συγκρίσιμα με το προτεινόμενο μοντέλο TST/NRTL από το HYSYS και αποδεικνύουν τη σημαντικότητα της επιλογής κατάλληλου θερμοδυναμικού μοντέλου κατά την προσομοίωση διεργασιών.

ειδαγωγ

Το φυσικό αέριο αποτελείται κατά κύριο λόγο από υδρογονάνθρακες, όμως περιέχει σε μικρότερες ή μεγαλύτερες ποσότητες άλλες προσμίξεις, όπως νερό και αδρανή αέρια, η παρουσία των οποίων μπορεί να επιφέρει προβλήματα στις διεργασίες επεξεργασίας και μεταφοράς του. Για τη διασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος, το ΦΑ υφίσταται μία σειρά από σύνθετες διεργασίες, από την εξόρυξή του μέχρι τη διάθεσή του στον τελικό καταναλωτή, με σκοπό την απομάκρυνση των προσμίξεων αλλά και την επίτευξη των επιθυμητών προδιαγραφών, με ιδιαίτερη σημασία να έχουν η απομάκρυνση νερού και υδραργύρου. Το φυσικό αέριο σε συνθήκες ταμιευτήρα είναι κορεσμένο με νερό, το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί εντός ορισμένων προδιαγραφών, για την αποφυγή του σχηματισμού υδριτών αλλά και για τη διασφάλιση της ποιότητας του τελικού προϊόντος. Στις υπεράκτιες πλατφόρμες αερίου αυτό επιτυγχάνεται μέσω απορρόφησης σε κάποια γλυκόλη. Από την άλλη, ο υδράργυρος (Hg) και οι ενώσεις του, παρά την πολύ μικρή του συγκέντρωση (μερικά ppb), μπορεί να προκαλέσει δηλητηρίαση των καταλυτών και διάβρωση του εξοπλισμού των μονάδων επεξεργασίας φυσικού αερίου, εξαιτίας της τάσης του να σχηματίζει αμαλγάματα με άλλα μέταλλα, καθώς και προβλήματα λόγω της τοξικότητάς του. Η ομαλή λειτουργία αλλά και η βελτιστοποίηση αυτών των διεργασιών αποτελεί έναν από τους βασικούς στόχους της βιομηχανίας του φυσικού αερίου και πραγματοποιείται συνήθως με τη βοήθεια προσομοιώσεων με κατάλληλα υπολογιστικά εργαλεία.^[1]

Η παρουσία βαρέων υδρογονανθράκων, πολικών συστατικών, όπως το νερό και οι αλκοόλες, μετάλλων όπως ο υδράργυρος, καθώς και μη συμπυκνώσιμων συστατικών όπως το υδρογόνο, καθιστούν τη θερμοδυναμική μοντελοποίηση του μίγματος ιδιαίτερα δύσκολη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται κατά κόρον από τη βιομηχανία αερίου, να μην οδηγούν σε ικανοποιητικά αποτελέσματα, τόσο στην ισορροπία φάσεων, όσο και στην πρόβλεψη άλλων θερμοφυσικών ιδιοτήτων που είναι ιδιαίτερα σημαντικές στην προσομοίωση διεργασιών, για τη σωστή διαστασιολόγηση και τον υπολογισμό των απαιτούμενων θερμικών φορτίων. Για την περιγραφή τέτοιων περίπλοκων μιγμάτων προτείνεται η χρήση μιας βελτιωμένης κυβικής καταστατικής εξίσωσης, του μοντέλου UMR-PRU^[2-5] που ανήκει στην κατηγορία των μοντέλων EoS/G^E και συνδυάζει την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson^[6] (PR) με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας UNIFAC^[7]. Οι αναλυτικές εξισώσεις του μοντέλου δίνονται από τους Voutsas et al.^[4-5]

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Κατά την εφαρμογή του σε καθαρά συστατικά, το μοντέλο UMR-PRU καταλήγει στην καταστατική εξίσωση PR, η οποία αξιολογήθηκε στην πρόβλεψη ογκομετρικών και παράγωγων ιδιοτήτων.^[8] Για τη βελτίωση της πρόβλεψης της ογκομετρικής συμπεριφοράς χρησιμοποιήθηκε η διόρθωση όγκου κατά Peneloux^[9]. Η τάση ατμών (P_{sat}), η πυκνότητα (ρ), η ισοβαρής (c_P) και ισόχωρη (c_V) θερμοχωρητικότητα, η ταχύτητα του ήχου (w), ο συντελεστής Joule-Thomson (μ_{JT}) και η τάση διαφυγής (f) καθαρών υδρογονανθράκων υπολογίστηκαν στην ισορροπία, και στη μονοφασική περιοχή, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1. Οι ιδιότητες προβλέπονται ικανοποιητικά με εξαίρεση το μ_{JT} και ελαφρώς την w στην υγρή φάση. Η διόρθωση όγκου δεν έχει ιδιαίτερη επίδραση στα συνολικά αποτελέσματα, με εξαίρεση αυτά της ρ , του μ_{JT} και τη μονοφασική περιοχή της w, τα οποία και βελτιώνει. Επίσης, έχει πολύ μεγάλη επίδραση στην πρόβλεψη της μονοφασικής f.

		PR		Peneloux PR				
	Υγρό στην ισορροπία ^ь	Ατμός στην ισορροπία ^ь	Μονοφασική περιοχή ^ς	Υγρό στην ισορροπία ^ь	Ατμός στην ισορροπία ^ь	Μονοφασική περιοχή ^ς		
P_{sat} ^d	6.1		-	6.1		-		
ρ	6.5	6.3	5.0	3.2	6.2	2.2		
C_P^{d}	7.8	7.6	3.6	7.8	7.6	3.6		
c_V^{d}	5.3	5.9	3.9	5.3	5.9	3.9		
w	14.7	1.1	9.8	14.8	1.1	8.5		
μ_{JT}	137.6	42.2	97.4	129.1	42.2	63.8		
f ^e	-	-	2.6	-	-	0.6		
	4 Dm	on outor Dron out						

Πίνακας 1. Πρόβλεψη ιδιοτήτων (AARD%^α) των CH₄, C₂H₆, C₃, n-C₄, n-C₅, n-C₈, n-C₁₀, n-C₁₂ με την KE PR.

^{*a}</sup>AARD% = \frac{1}{NP} \sum_{1}^{NP} \frac{|Property_{exp} - Property_{pred}|}{|Property_{exp}|}%, ^{<i>b*}Πειραματικά σημεία^[10] από τριπλό έως κρίσιμο σημείο, ^{*c*}Πειραματικά σημεία^[10] με θερμοκρασιακό εύρος 150 K έως 500 K και εύρος πιέσεων 10 bar έως 500 bar (8)</sup>

ισόθερμες), ^d Ιδιότητα που δεν μεταβάλλεται με την διόρθωση όγκου, ^e Πειραματικά σημεία μόνο για υπερκρίσιμο CH₄^[11] με θερμοκρασιακό εύρος 200 K έως 620 K και εύρος πιέσεων 0.25 bar έως 500 bar

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΔΥΑΔΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΟΛΥΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

Το μοντέλο UMR-PRU έχει αποδειχτεί ότι προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια την ισορροπία φάσεων δυαδικών και πολυσυστατικών μιγμάτων φυσικού αερίου^[2-3,12-13]. Όσον αφορά στην πρόβλεψη παράγωγων ιδιοτήτων, προβλέπει ικανοποιητικά δυαδικά μίγματα υδρογοναθράκων (**Πίνακας 2**), με εξαίρεση το μίγμα CH₄-C₃ (c_P και μ_{JT}), για το οποίο παρατηρούνται μεγάλες αποκλίσεις. Αυτό οφείλεται σε προεκβολή των παραμέτρων του μοντέλου σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Νέες παράμετροι προσαρμοσμένες σε χαμηλές θερμοκρασίες διορθώνουν την πρόβλεψη του μοντέλου UMR-PRU. Μεγαλύτερες αποκλίσεις εμφανίζονται στην πρόβλεψη της ταχύτητας του ήχου *w* σε υψηλές πιέσεις καθώς επίσης στην πρόβλεψη του συντελεστή μ_{JT} . Σχετικά μεγάλη απόκλιση παρατηρείται επίσης στα μίγματα που περιέχουν n-C₁₆, η οποία συνήθως αυξάνεται με τη χρήση της διόρθωσης όγκου.

Μίγμα (Ιδιότητα)	Πηγή	NP ^a	т (к)	P (MPa)	UMR-PRU ^b	Peneloux UMR-PRU ^b
$CH_4-C_2H_6(c_P)^{c}$	[14]	56	250 - 350	0.6 - 30.0	1.7	1.7
$CH_4-C_3(c_P)^{c}$	[15, 16]	429	100 - 422	1.7 - 13.8	43.7	43.7
$CH_4-C_2H_6(c_V)^c$	[17]	31	101 - 323	4.7 - 18.4	3.8	3.8
$C_2H_6-n-C_5(c_V)^c$	[18]	57	309 - 309	3.1 - 7.1	10.7	10.7
$CH_4-C_2H_6(w)$	[19, 20]	425	250 - 350	0.0 - 20.1	1.5	1.8
CH ₄ -C ₃ (<i>w</i>)	[19]	75	250 - 350	0.5 - 10.5	0.9	0.9
CH_4 -n- $C_{16}(w)$	[21]	396	292 - 413	6.3 - 66.2	6.5	14.6

Πίνακας 2. Πρόβλεψη ιδιοτήτων (AARD%^b) δυαδικών μιγμάτων υδρογονανθράκων με το UMR-PRU.

Πίνακας 2 (συνέχεια)						
CH ₄ -CO ₂ (<i>w</i>)	[19]	239	250 - 350	0.5 - 10.8	0.4	0.9
CH ₄ -N ₂ (<i>w</i>)	[19]	253	250 - 350	0.1 - 10.7	0.8	0.3
$CO_2-N_2(w)$	[19]	65	250 - 350	0.5 - 10.3	1.0	0.6
$CO_2 - n - C_{16}(w)$	[21]	404	293 - 333	2.2 - 55.6	16.6	21.2
$n-C_{6}-n-C_{16}(w)$	[21]	340	298 - 373	0.1 - 70.0	14.1	8.1
CH_4 - $C_2H_6(\mu_{JT})$	[14]	48	250 - 350	0.5 - 30.0	12.5	7.5
CH ₄ -C ₃ (μ_{JT})	[15, 16]	19	172 - 202	2.1 - 13.8	51.7	43.1
				1		

^{*a*} NP είναι ο αριθμός των πειραματικών σημείων, ^{*b*} $AARD\% = \frac{1}{NP} \sum_{1}^{NP} \frac{|Property_{exp} - Property_{pred}|}{|Property_{exp}|}\%$,

^c Ιδιότητα που δεν μεταβάλλεται με την διόρθωση όγκου

Πολυσυστατικά μίγματα που προσομοιάζουν το φυσικό αέριο περιγράφονται εξαιρετικά από το μοντέλο UMR-PRU, όπως φαίνεται στο **Σχήμα 1**.



Σχήμα 1. Πρόβλεψη παράγωγων ιδιοτήτων συνθετικών πολυσυστατικών μιγμάτων που προσομοιάζουν φυσικό αέριο με το μοντέλο UMR-PRU.

Συνεχείς γραμμές: UMR-PRU, Διακεκομμένες γραμμές: Peneloux UMR-PRU, Σημεία: Πειραματικά δεδομένα Αριστερά: Amarillo ^[19], T₁=250 K (◊), T₂=275 K (□), T₃=300 K (○), T₄=350 K (+), Mέση: Ernst ^[14], T₁=250 K (◊), T₂=275 K (□), T₃=300 K (○), T₄=350 K (+), Δεξιά: Ernst ^[14], T₁=250 K (◊), T₂=275 K (□), T₃=300 K (○), T₄=350 K (+)

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ ΣΕ ΜΙΓΜΑΤΑ ΠΟΥ ΠΕΡΙΕΧΟΥΝ ΜΗ-ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ

Το μοντέλο UMR-PRU οδηγεί σε πολύ καλά αποτελέσματα σε μίγματα φυσικού αερίου^[3, 13] ακόμη και εάν συμπεριλαμβάνουν ιδιαίτερα ασύμμετρα συστατικά (**Σχήμα 2**).



Σχήμα 2. Αποτελέσματα με το UMR-PRU (μαύρη συνεχής γραμμή) για (α) μεθάνιο/δεκαεξάνιο, Πειραματικά σημεία: (◊) T= 290.0 K^[22], (□) T= 350.0 K^[22], (○) T= 462.5 K^[23], (+) T= 542.7 K^[23], (x) T= 623.2 K^[23] και (β) στην πρόβλεψη σημείων δρόσου ΦΑ (% molar, N₂:0.41, CH₄:96.5, C₂H₆:2.51, nC3:0.21, iC4:0.18, nC4:0.20, iC5:0.01, nC5:0.01, nC6:0.001)^[24].

Το μοντέλο UMR-PRU επεκτάθηκε με επιτυχία σε μίγματα που περιέχουν υδράργυρο. Αρχικά έγινε μελέτη της ικανότητας του μοντέλου να περιγράφει με ακρίβεια την τάση ατμών του συστατικού αυτού, η οποία είναι δυσανάλογα μεγάλη σε σχέση με το μοριακό του βάρος. Η διερεύνηση αυτή κατέδειξε ότι η κλασσική έκφραση του ελκτικού όρου τύπου Soave^[25] δεν δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και αντ' αυτής χρησιμοποιήθηκε η έκφραση των Mathias-Copeman^[26]. Ακολούθως, έγινε προσαρμογή των παραμέτρων του UMR-PRU σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων δυαδικών μιγμάτων του υδραργύρου με ενώσεις που συναντώνται κατά τα στάδια της μεταφοράς και επεξεργασίας ΦΑ^[27].

Όσον αφορά στη μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων μιγμάτων υδρογόνου με υδρογονάνθρακες, αυτή καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη λόγω της μεγάλης ασυμμετρίας τους και της υπερκρίσιμης κατάστασης στην οποία απαντάται το υδρογόνο κατά τις συνήθεις συνθήκες επεξεργασίας. Παρόλα αυτά, το μοντέλο UMR-PRU επεκτάθηκε επιτυχώς σε μίγματα του υδρογόνου με υδρογονάνθρακες, αέρια (N₂, CO₂, H₂S) και πολικές ενώσεις (νερό, μεθανόλη, MEG, TEG) που υφίστανται εγγενώς ή προστίθενται κατά την επεξεργασία των πετρελαϊκών ρευστών. Τυπικά αποτελέσματα συσχέτισης απεικονίζονται στο **Σχήμα 3** ενώ στον **Πίνακα 3** δίνονται τα αποτελέσματα της πρόβλεψης του μοντέλου UMR-PRU σε πολυσυστατικά μίγματα.



Σχήμα 3. Τυπικά αποτελέσματα περιγραφής με το UMR-PRU της ισορροπίας φάσεων, μεθανίου με (α) υδράργυρο και (β) υδρογόνο.

Μίγμα ^α	Τύπος Ισορροπίας	т (к)	P (bar)	NDP ^b	NDy ^c	AARDP%	AADz ^d
$H_2 + CH_4 + CO_2$	VLE	227.35-258.15	68.9-276.1	35	35	6.4	0.79
$H_2 + CH_4 + N_2$	VLE	80.0-199.8	34.5-152	72	71	12.2	2.53
$H_2 + CH_4 + C2$	VLE	115.3-255.5	13.5-137.9	111	111	17.6	1.18
H ₂ + benzene + cyC6 + nC6	VLE	366.5-422	34.8-139.5	36	36	3.2	0.26
Hg + C3 + iC4	LLE	253.15-278.15	33.92-68.95	10	-	-	5.18
$Hg + CH_4 + C2 + C3 + N_2 + CO_2$	SC	263.15-293.15	27.58-68.95	8	-	-	7.66

Πίνακας 3. Αποτελέσματα πρόβλεψης πολυσυστατικών μιγμάτων με το UMR-PRU

^α Η σύσταση δίνεται αναλυτικά από τους Koulocheris et al.^{[27, 28] b} NDP: αριθμός πειραματικών σημείων πίεσης σημείου φυσαλίδας, ^c NDy: αριθμός πειραματικών σημείων σύστασης αέριας φάσης, ^d z: Το γραμμομοριακό κλάσμα στην αέρια φάση για τα δεδομένα τύπου VLE & SC και στην υγρή φάση για τα δεδομένα τύπου LLE

ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΑΣ ΑΦΥΔΑΤΩΣΗΣ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Έπειτα από την επιτυχή πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων μιγμάτων ΦΑ, το UMR-PRU εφαρμόστηκε για την προσομοίωση μίας διεργασίας αφυδάτωσης ΦΑ με απορρόφηση σε τριαιθυλενογλυκόλη (TEG). Για το σκοπό αυτό ενσωματώθηκε στον εμπορικό προσομοιωτή HYSYS με τη βοήθεια του πρωτοκόλλου CAPE OPEN ενώ τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκρίνονται με αυτά που προκύπτουν με χρήση του μοντέλου TST/NRTL^[29] που προτείνεται από το HYSYS για εφαρμογή σε τέτοιες διεργασίες.

Το διάγραμμα ροής της διεργασίας απεικονίζεται στο **Σχήμα 4**. Το κορεσμένο σε νερό φυσικό αέριο εισέρχεται στον πυθμένα της στήλης απορρόφησης, στην κορυφή της οποίας εισέρχεται, κατ' αντιρροή με το αέριο, ένα ρεύμα TEG *φτωχό* σε νερό (lean TEG). Από την κορυφή της στήλης εξέρχεται το ξηρό αέριο που αποτελεί και το τελικό προϊόν της μονάδας ενώ στον πυθμένα λαμβάνεται η *πλούσια* σε νερό TEG (rich TEG) που οδηγείται για αναγέννηση. Η αναγέννηση της TEG είναι ουσιαστικά μία διεργασία απόσταξης που πραγματοποιείται σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και χαμηλής πίεσης. Η θερμοκρασία λειτουργίας του πυθμένα περιορίζεται από τη θερμοκρασία αποδόμησης της TEG, ενώ για την επίτευξη της επιθυμητής καθαρότητας στο ρεύμα lean TEG προστίθεται ένα αέριο απογύμνωσης, ο ρυθμός ροής του οποίου αποτελεί την ανεξάρτητη μεταβλητή του προβλήματος. Στους **Πίνακες 4-5** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα καθώς και τα απαιτούμενα θερμικά φορτία.



Σχήμα 4. Διάγραμμα ροής διεργασίας αφυδάτωσης φυσικού αερίου, όπως κατασκευάστηκε στο HYSYS. **Πίνακας 4.** Αποτελέσματα προσομοίωσης με το UMR-PRU και το TST/NRTL για μονάδα αφύγρανσης ΦΑ δυναμικότητας (1.1 SMm³/d ή 45000 Sm³/h).

	UMR-PRU	TST/NRTL
Περιεκτικότητα σε νερό του ξηρού αερίου (ppm)	29.1	29.1
Καθαρότητα της lean TEG (%wt.)	99.4	99.4
Παροχή της lean TEG (tn/h)	4.9	5.0
Λόγος κυκλοφορίας της TEG (kg TEG/kg νερού που απορροφάται)	1.2	1.2
% Ολική απώλεια TEG	0.019	0.012
Ρυθμός παροχής αερίου απογύμνωσης (Sm³/h)	212.8	229.4

Πίνακας 5: Αποτελέσματα προσομοίωσης ως προς τις ενεργειακές καταναλώσεις

Φορτία (kW)	HE1	HE2	Ψυκτήρας γλυκόλης	Αναβραστήρας	Συμπυκνωτήρας
UMR-PRU	127.0	174.0	201.9	283.8	3.4
TST/NRTL	194.6	228.9	209.1	332.5	3.7

Παρατηρείται ότι για την επίτευξη της ίδιας περιεκτικότητας νερού στο ξηρό αέριο, τα δύο μοντέλα απαιτούν παρόμοια ροή αερίου απογύμνωσης και ρυθμό ανακυκλοφορίας TEG. Αντίθετα, διαφέρουν σημαντικά στον υπολογισμό των απαιτούμενων θερμικών φορτίων. Ιδιαίτερης σημασίας είναι η απαίτηση σε ενέργεια στον αναβραστήρα, που αποτελεί πλέον του μισού των συνολικών ενεργειακών απαιτήσεων της μονάδας, όπου το TST/NRTL προβλέπει κατά 15 % μεγαλύτερο φορτίο. Δεδομένης της καλύτερης πρόβλεψης της ειδικής θερμοχωρητικότητας με το UMR-PRU, εκτιμάται ότι η πρόβλεψη του τελευταίου ανταποκρίνεται καλύτερα στις πραγματικές συνθήκες.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το μοντέλο UMR-PRU, που συνδυάζει μία κυβική καταστατική εξίσωση με ένα μοντέλο συνεισφοράς ομάδων, μπορεί να περιγράψει με ικανοποιητική ακρίβεια την ισορροπία φάσεων και τις θερμοφυσικές ιδιότητες μιγμάτων φυσικού αερίου, ακόμα και παρουσία προσμίξεων, όπως είναι ο υδράργυρος, το υδρογόνο ή πολικές ενώσεις. Ως αποτέλεσμα, μπορεί να εφαρμοστεί επιτυχώς για την προσομοίωση των διεργασιών επεξεργασίας στην αλυσίδα αξίας του φυσικού αερίου, όπως είναι η διεργασία αφυδάτωσης με απορρόφηση σε γλυκόλες.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Μέρος της παρούσας εργασίας υλοποιήθηκε στα πλαίσια ερευνητικού έργου που χρηματοδοτείται από τις εταιρείες Gassco και Equinor ASA, Norway.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

[1] H. Devold, Oil and Gas Production Handbook An Introduction to Oil and Gas Production, Transport, *Refining and Petrochemical Industry*, (2013).

[2] V. Louli, C. Boukouvalas, E. Voutsas, K. Magoulas, D. Tassios. *Fluid Phase Equilib.* (2007) *261 (1–2)*, 351-358.

[3] V. Louli, G. Pappa, C. Boukouvalas, S. Skouras, E. Solbraa, K.O. Christensen, E. Voutsas. *Fluid Phase Equilib.* (2012) *334*, 1-9.

[4] E. Voutsas, V. Louli, C. Boukouvalas, K. Magoulas, D. Tassios. *Fluid Phase Equilib.* (2006) 241 (1–2), 216-228.

[5] E. Voutsas, K. Magoulas, D. Tassios. Ind. Eng. Chem. Res. (2004) 43 (19), 6238-6246.

- [6] D.-Y. Peng, D.B. Robinson. Ind. Eng. Chem. Fundam. (1976) 15 (1), 59-64.
- [7] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz. AIChE J. (1975) 21 (6), 1086-1099.
- [8] N. Novak, V. Louli, E. Voutsas. Ind. Eng. Chem. Res. (2019).
- [9] J.-N. Jaubert, R. Privat, Y. Le Guennec, L. Coniglio. Fluid Phase Equilib. (2016) 419, 88-95.

[10] E. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <u>http://webbook.nist.gov</u>, (retrieved July 19, 2018).

[11] W. Wagner, K.M. De Reuck, *Methane, International Thermodynamic Tables of the Fluid State Vol. 13*, Blackwell Science, (1996).

[12] E. Skylogianni, N. Novak, V. Louli, G. Pappa, C. Boukouvalas, S. Skouras, E. Solbraa, E. Voutsas. *Fluid Phase Equilib.* (2016) 424, 8-15.

- [13] N. Novak, V. Louli, S. Skouras, E. Voutsas. Fluid Phase Equilib. (2018) 457 (Supplement C), 62-73.
- [14] G. Ernst, B. Keil, H. Wirbser, M. Jaeschke. J. Chem. Thermodyn. (2001) 33 (6), 601-613.
- [15] V.F. Yesavage, D.L. Katz, J.E. Powers. J. Chem. Eng. Data (1969) 14 (2), 137-149.
- [16] V.F. Yesavage, D. Katz, J. Powers. AIChE J. (1970) 16 (5), 867-875.
- [17] J. Mayrath, J. Magee. J. Chem. Thermodyn. (1989) 21 (5), 499-513.
- [18] T. Mu, Z. Liu, B. Han, Z. Li, J. Zhang, X. Zhang. J. Chem. Thermodyn. (2003) 35 (12), 2033-2044.
- [19] B. Younglove, R. McCarty. (1993).
- [20] M.F. Costa Gomes, J.P.M. Trusler. J. Chem. Thermodyn. (1998) 30 (9), 1121-1129.

[21] S. Ye, B. Lagourette, J. Alliez, H. Saint-Guirons, P. Xans, F. Montel. *Fluid Phase Equilib*. (1992) 74, 177-202.

- [22] M. Glaser, C.J. Peters, H.J. Van Der Kool, R.N. Lichtenthaler. J. Chem. Thermodyn. (1985) 17 (9), 803-815.
- [23] H.-M. Lin, H.M. Sebastian, K.-C. Chao. J. Chem. Eng. Data (1980) 25 (3), 252-254.
- [24] S. Avila, S.a.T. Blanco, I. Velasco, E. Rauzy, S. Otín. Fluid Phase Equilib. (2002) 202 (2), 399-412.
- [25] G. Soave. Chemical Engineering Science (1972) 27 (6), 1197-1203.
- [26] P.M. Mathias, T.W. Copeman. Fluid Phase Equilib. (1983) 13 (0), 91-108.
- [27] V. Koulocheris, V. Louli, E. Panteli, S. Skouras, E. Voutsas. Fuel (2018) 233, 558-564.
- [28] V. Koulocheris, V. Louli, E. Panteli, S. Skouras, E. Voutsas. *Fluid Phase Equilib*. (2019).
- [29] C.H. Twu, V. Tassone, W.D. Sim, S. Watanasiri. Fluid Phase Equilib. (2005) 228–229 (0), 213-221.