

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Μελέτη των συνθηκών σχηματισμού και αποδόμησης
των υδριτών πολυσυστατικού φυσικού αερίου εντός
ιζημάτων σε περιβάλλον βαθυπελαγικής ζώνης:
Η περίπτωση του υποθαλάσσιου όρους «Αναξίμανδρος».**

ΔΗΜΗΤΡΗΣ Α. ΜΑΡΙΝΑΚΗΣ

ΧΑΝΙΑ 2011

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας τη συγγραφή της διδακτορικής μου διατριβής θα ήταν ασυγχώρητη παράλειψη εκ μέρους μου να μην ευχαριστήσω τους αρωγούς σε αυτήν την προσπάθεια.

Η προσπάθεια ξεκίνησε το 2002 με μια σημαντική απόφαση: Να εγκαταλείψω την Αθήνα, ένα καινούριο σπίτι και μια εργασία με βέβαιο μέλλον για να συμμετάσχω σε ένα Ευρωπαϊκό Ερευνητικό Πρόγραμμα, εκπονώντας παράλληλα διδακτορική έρευνα στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Αν και τότε η απόφαση αυτή φάνταζε τολμηρή, ομολογώ ότι πλέον αισθάνομαι δικαιωμένος και το οφείλω αυτό σε πολύ μεγάλο βαθμό στο Διευθυντή του Εργαστηρίου και Επιβλέποντα της διδακτορικής έρευνας, Καθηγητή κ. Νικόλαο Βαρότση, ο οποίος με υποστήριξε τόσο επιστημονικά, όσο και εργαστηριακά και με τίμησε με την εμπιστοσύνη του ακόμα και στις δυσκολότερες στιγμές της ερευνητικής μου πορείας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά το συνάδελφό μου και Διδάκτορα του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων κ. Βασίλη Γαγάνη για τις ατελείωτες ώρες που μου αφιέρωσε σε συζητήσεις σχετικά με τη μεθοδολογία του προγραμματισμού, το μαθηματικό χειρισμό συναρτήσεων και το διαχωρισμό φάσεων.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη και την ΕΕΔΙΠ κα. Ελένη Χαμηλάκη για την πολύτιμη βοήθειά τους στο εργαστηριακό κομμάτι της διδακτορικής έρευνας.

Ένα πολύ μεγάλο, βαθύ και θερμό ευχαριστώ οφείλω στους δικούς μου ανθρώπους, που χωρίς την αγάπη και τη συμπαράστασή τους, η εκπόνηση και η ολοκλήρωση της διατριβής μου δε θα ήταν ποτέ δυνατή: Τους γονείς μου για την υλική τους συμπαράσταση και τους γονείς της συζύγου μου για τη βοήθεια που προσέφεραν τα τελευταία έτη στις ανάγκες της οικογένειάς μου.

Στις δυο κόρες μου, Λυδία και Αριάδνη, οφείλω επίσης ένα θερμό ευχαριστώ για την αγάπη τους και την κατανόηση που έδειξαν όλο αυτό το διάστημα που με στερήθηκαν και ελπίζω να μου δοθεί στο εξής η ευκαιρία να αναπληρώσω τον έως τώρα χαμένο χρόνο.

Η αφιέρωση ωστόσο της εργασίας ανήκει δικαιωματικά σ' εκείνη που με ακολούθησε εξ αρχής και χωρίς ενδοιασμό στις δονκιχωτικές μου επιδιώξεις, ταξιδεύοντας μακριά από τους γονείς και τους φίλους της, με στήριξε με όλες τις δυνάμεις της και μου χάρισε μια υπέροχη οικογένεια: Στη σύζυγο και σύντροφο της ζωής μου Δάφνη, γιατί δεν έπαψε να μου υπενθυμίζει ότι πέρα από την έρευνα υπάρχει η ζωή, γεμάτη με μοναδικές στιγμές!

Δημοσιεύσεις στο αντικείμενο της διατριβής

- Marinakis D., Varotsis N., Perissoratis C.: “Key sediment properties affected by the presence of gas hydrates in the “Anaximander” deep sea mud volcanoes.”, *9th International Conference on Gas in Marine Sediments*, Bremen, Germany, Sep. 15-19, 2008.
- Varotsis N., Marinakis D., Karantzi K., Manoutsoglu E., E.Christidis G., Perdicatsis V., Kotsakis G., Perissoratis C., Ioakim Ch.: “Sedimentary and sediment stability studies on the Mud Volcanoes (MVs) of the Anaximander Mountains, Eastern Mediterranean.”, *3rd Annual meeting of Hotspot Ecosystem Research on the Margins of European Seas (HERMES)*, Carvoeiro, Portugal, Mar.31– Apr.4, 2008.
- Marinakis D., Varotsis N.: “Dissociation of multi-component gas hydrates in clays and their impact on the mechanical properties of the host sediment”, *3rd International Conference on Submarine Mass Movements and their consequences*, Santorini, Greece, Oct.1-3, 2007, Conference Abstract p.69.
- Marinakis D., Varotsis N., Lazaridis M.: “Effect of gas hydrate stability on climatic change. The case of “Anaximander” mud volcanoes”, *10th International Conference on environmental science and technology*, Kos Island, Greece, Sep.5-7, 2007, Conference Abstract p.122.
- Marinakis D., Varotsis N.: “Natural gas hydrates in deep sea sediments: The effect of the host formation on pore pressure and on hydrate characteristics.”*Geophysical Research Abstracts*, Vol. 9, 10268, 2007.
- Marinakis D., Varotsis N.: “Hydrates formed from dissolved natural gas in deep marine sediments”, *5th International Workshop on Methane Hydrate Research & Development*, October 2006, Edinburgh, UK.
- Marinakis D., Varotsis N., Kostakis G., Christidis G.: “How much gas hydrates can sediment host? Characteristics affecting sediment’s store capacity”, *2nd International Conference in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology*, September 2006, Chania, Greece.
- Marinakis D., Varotsis N., Pasadakis N., Yang J., Tohidi B., Perissoratis C.: “Thermodynamic study of undersaturated Hydrates formed from a Gas Mixture in Marine Sediments”, *Proceedings of the VIII International Conference on Gas in Marine Sediments*, Vigo, Spain, September 5-10, 2005
- Yang J., Llamedo M., Marinakis D., Tohidi B., Varotsis N. “Successful Applications of a versatile ultrasonic test system for gas hydrates in unconsolidated sediments”, *Proceedings of the 5th International Conference on Gas Hydrates, Vol 1: Kinetics and Transport Phenomena*, June 13-16, 2005, Trondheim, Norway, ISBN 82-519-2065-5
- Marinakis D., Varotsis N., Jinhai Y., Tohidi B.: “The effect on the stability of the deep sea sediment caused by the dissociation of the contained gas hydrate : The case of the Anaximander mud volcano sea bed”, *Presented at the 32nd International Geological Congress*, Florence, Italy, August 20-28th, 2004
- Marinakis D., Varotsis N., Jinhai Y., Tohidi B., Perissoratis C.: “Gas Hydrates in the Eastern Mediterranean seabed: energy potential and technological challenge”, *Proceedings of the Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology Conference*, Chania, June 2004

Yang J., Marinakis D., Tohidi B., Varotsis N., 2004. "Sediment geomechanical response to hydrate dissociation by depressurization: An experimental study", *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 6, 07022, 2004

Περίληψη	1
Abstract	5
1. Εισαγωγή	9
1.1. Υδρίτες αερίων	9
1.2. Φυσικές ιδιότητες υδριτών αερίων	10
1.3. Οι υδρίτες αερίων στο φυσικό περιβάλλον	12
1.4. Προοπτικές αξιοποίησης των υδριτών και πιθανές επιπτώσεις	15
1.5. Η συμβολή της παρούσας διατριβής στην έρευνα σχετικά με τους υδρίτες	20
1.6. Οργάνωση του κειμένου	23
2. Περιγραφή της ισορροπίας φάσεων με υδρίτες και των συνθηκών σχηματισμού τους στο περιβάλλον της βαθυπελαγικής ζώνης	25
2.1. Θερμοδυναμική ισορροπία των υδριτών αερίων συστατικών με ρευστές φάσεις	25
2.1.1. Το στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών	31
2.2. Θερμοδυναμική ισορροπία υδριτών που περιέχονται μέσα σε πορώδεις σχηματισμούς με ρευστές φάσεις	40
2.3. Οι υδρίτες της βαθυπελαγικής ζώνης	47
2.3.1. Συνθήκες σχηματισμού και θερμοδυναμική ισορροπία των υδριτών της βαθυπελαγικής ζώνης	47
2.3.2. Κριτήρια επιλογής της τοποθεσίας μελέτης	48
2.3.3. Τα ηφαίστεια ιλύος της υποθαλάσσιας οροσειράς <i>Αναζίμανδρος</i>	48
2.3.4. Προσδιορισμός των συνθηκών θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών στο ηφαιστείο ιλύος <i>Amsterdam</i>	50
3. Εργαστηριακή μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μέσα σε υδατική φάση	53
3.1. Στόχος της μελέτης	53
3.2. Τεχνικές προκλήσεις	53
3.3. Επιλογή εξοπλισμού, αντιδραστηρίων και κατασκευή διάταξης	60

3.4. Διαδικασίες προετοιμασίας	61
3.5. Πειραματική διαδικασία	65
3.5.1. Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με την υδατική φάση και απουσία άλατος.	66
3.5.2. Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με υδατικό διάλυμα άλατος	67
3.6. Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων	68
3.6.1. Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με υδατική φάση μηδενικής αλατότητας	68
3.6.2. Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με υδατικό διάλυμα άλατος	70
3.7. Παρατηρήσεις επί των αποτελεσμάτων	71
4. Εργαστηριακή μελέτη αποδόμησης υδριτών αερίου μέσα σε πορώδεις μέσο	73
4.1. Στόχος της μελέτης	73
4.2. Τεχνικά χαρακτηριστικά της εργαστηριακής μελέτης	74
4.3. Οπτική παρατήρηση της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών μείγματος αερίου με υδατική φάση εντός δομής από διατεταγμένα μικρο-κανάλια	75
4.4. Μετρήσεις αερίου που παράγεται από πορώδεις σχηματισμούς με υδρίτες κατά την ισόθερμη εκτόνωση των ρευστών στους πόρους	77
4.4.1. Μετρήσεις παραγωγής αερίου από την αποδόμηση υδριτών σε σφαιρίδια υάλου και σε ίζημα με την πειραματική διάταξη Ultrasonic	77
4.4.2. Μετρήσεις παραγωγής αερίου από την αποδόμηση υδριτών σε ψαμμιτικό πέτρωμα και σε αργιλικό ίζημα με την πειραματική διάταξη μελέτης της διαπερατότητας σχηματισμών με υδρίτες	82
4.5. Μέτρηση της διαπερατότητας του αργιλικού ιζήματος κατά την αποδόμηση των υδριτών	90
4.6. Μέτρηση της μηχανικής αντοχής σχηματισμού σε θλίψη κατά την αποδόμηση των περιεχόμενων σε αυτό υδριτών	95

4.6.1. Μετρήσεις της συστολής σχηματισμών από σφαιρίδια υάλου και αργιλικό ίζημα κατά την αποδόμηση των περιεχόμενων υδριτών.	95
4.6.2. Υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας αργιλικού ιζήματος κατά την αποδόμηση των περιεχομένων υδριτών	97
4.7. Συμπεράσματα	104
5. Θερμοδυναμικά μοντέλα φάσεων	107
5.1. Επιλογή και ανάπτυξη των θερμοδυναμικών μοντέλων των φάσεων	107
5.2. Περιγραφή των επιμέρους φάσεων του Μοντέλου Ballard	108
5.2.1. Ρευστές φάσεις αερίων / υγρών που περιγράφονται από κυβική καταστατική εξίσωση.	108
5.2.2. Η πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου	111
5.2.3. Υδατική φάση	112
5.2.4. Στερεές φάσεις πάγου και αλάτων	120
5.2.5. Φάσεις Υδριτών	121
5.3. Περιγραφή και τεκμηρίωση των τροποποιήσεων στις θερμοδυναμικές εξισώσεις φάσεων του Μοντέλου Ballard	132
5.3.1. Ρευστές φάσεις αερίων / υγρών που περιγράφονται από κυβική καταστατική εξίσωση.	133
5.3.2. Υδατική φάση	136
5.3.3. Φάσεις Υδριτών	139
5.4. Αδυναμίες του τροποποιημένου Μοντέλου Ballard	157
6. Περιγραφή του προτεινόμενου μοντέλου προσομοίωσης της πολυφασικής ισορροπίας HYDTUC	159
6.1. Εισαγωγή	159
6.2. Χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz για μείγμα με βάση τη γενικευμένη κυβική καταστατική εξίσωση	164
6.3. Προτεινόμενη μέθοδος επίλυσης του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Helmholtz	166
6.4. Περιγραφή του επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης δύο σταδίων για την επίλυση προβλημάτων πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες	176

6.5. Επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων	182
6.5.1. Περιγραφή του μαθηματικού προβλήματος διαχωρισμού φάσεων σε ισορροπία	182
6.5.2. Προβλήματα που προκύπτουν κατά την επίλυση του διαχωρισμού φάσεων	183
6.5.3. Προτεινόμενη μέθοδος επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων	185
6.6. Προσομοίωση της ισορροπίας υδριτών απουσία ρευστών φάσεων	198
7. Αποτελέσματα προσομοιώσεων πολυφασικής ισορροπίας με το μοντέλο HYDTUC	201
7.1. Σύγκριση αποτελεσμάτων HYDTUC και CSMGem	201
7.2. Εφαρμογή του μοντέλου HYDTUC σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων της βιβλιογραφίας	204
7.3. Εφαρμογή του μοντέλου HYDTUC στα πειραματικά δεδομένα της διδακτορικής διατριβής	210
7.3.1. Προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών ισορροπίας των υδριτών με υδατική φάση απουσία αλάτων και υπό σταθερή πίεση 20 MPa	210
7.3.2. Προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών ισορροπίας των υδριτών σε υδατικό διάλυμα απουσία αλάτων, υπό σταθερή θερμοκρασία και μεταβαλλόμενη πίεση	215
7.3.3. Προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών ισορροπίας των υδριτών με υδατικό διάλυμα άλατος υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση	216
8. Συμπεράσματα - Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	219
Βιβλιογραφία	229
Παράρτημα Π1	
Φωτογραφικές λήψεις αποδόμησης υδριτών	241
Παράρτημα Π2	
Παράμετροι των θερμοδυναμικών εξισώσεων των φάσεων	245
Παράρτημα Π3	
Σύγκριση αποτελεσμάτων του Μοντέλου Ballard με αντίστοιχα του CSMGem	259
Παράρτημα Π4	
Ανασκόπηση θερμοδυναμικών εννοιών	271

Χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz καθαρού συστατικού στην κατάσταση του ιδανικού αερίου	275
Χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz για μείγμα με βάση τη γενικευμένη κυβική καταστατική εξίσωση	278
Το πρόβλημα της θερμοδυναμικής ευστάθειας φάσεων με χρήση μοντέλων που περιγράφουν πολλαπλές φάσεις	
Η θεωρία της θερμοδυναμικής ευστάθειας	286
Επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Gibbs	289
Προβλήματα κατά την επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Gibbs	290
Χρήση της ενέργειας Helmholtz για την επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας	293
Παράρτημα Π5	
Μερικές παράγωγοι 1 ^{ης} και 2 ^{ης} τάξης της χαρακτηριστικής εξίσωσης της ενέργειας Helmholtz ως προς τις φυσιολογικές της μεταβλητές	295
Μερικές παράγωγοι 1 ^{ης} και 2 ^{ης} τάξης της τροποποιημένης εξίσωσης της ενέργειας Helmholtz	301
Μερικές παράγωγοι 1 ^{ης} και 2 ^{ης} τάξης της συνάρτησης ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz ως προς τα γραμμομόρια των συστατικών	304
Μερικές παράγωγοι 1 ^{ης} και 2 ^{ης} τάξης της μετασχηματισμένης συνάρτησης ευστάθειας $t^{\text{mod}} v(y)$ της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (AT)	305
Απόδειξη της ιδιότητας της κυρτότητας για τη συνάρτηση $t_p^{\#}(a)$, η οποία ελαχιστοποιείται κατά την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων	307
Παράρτημα Π6	
Αποτελέσματα προσομοίωσης με το πρόγραμμα HYDTUC	311

Περίληψη

Ο 21^{ος} αιώνας ενδέχεται να αποδειχθεί καθοριστικός ως προς τις ενεργειακές επιλογές της ανθρωπότητας. Η αλματώδης αύξηση του πληθυσμού παγκοσμίως, ο οποίος ξεπερνά πλέον τα 7 δισεκατομμύρια, και ταυτόχρονα η ραγδαία οικονομική ανάπτυξη κρατών, όπως η Κίνα και η Ινδία, έχουν αυξήσει δραματικά τις ενεργειακές ανάγκες σε ορυκτά καύσιμα. Με την πυρηνική ενέργεια να βρίσκεται υπό αμφισβήτηση μετά τα πρόσφατα γεγονότα στους πυρηνικούς σταθμούς της Ιαπωνίας και παρά τον εντεινόμενο προβληματισμό ως προς τη χρήση των στερεών ορυκτών καυσίμων, λόγω των επιπτώσεών τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, οι κύριες πηγές ενέργειας εξακολουθούν να παραμένουν το πετρέλαιο και το φυσικό αέριο. Η διαφαινόμενη εξάντληση των συμβατικών ταμιευτήρων πετρελαίου και φυσικού αερίου έχει ωθήσει την παγκόσμια βιομηχανία εξόρυξης στην αναζήτηση και την ενεργειακή αξιοποίηση νέων, μη συμβατικών κοιτασμάτων. Σε αυτήν την κατεύθυνση, οι υδρίτες φυσικού αερίου διαδραματίζουν έναν κεντρικό ρόλο τόσο ως μελλοντική πηγή καθαρής ενέργειας όσο και ως ένας εν δυνάμει κίνδυνος για το φυσικό περιβάλλον.

Τα κοιτάσματα υδριτών φυσικού αερίου, το οποίο αποτελείται ως επί το πλείστον από καθαρό μεθάνιο, εκτιμώνται ότι έχουν ενεργειακό περιεχόμενο πολλαπλάσιο του συνόλου των κοιτασμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου. Με προοπτική εκμετάλλευσης ακόμη και ενός μικρού ποσοστού των κοιτασμάτων υδριτών θα μπορούσε να εξυπηρετηθεί ένα μεγάλο μέρος των ενεργειακών μας αναγκών για πολλές δεκαετίες. Το 95% του συνόλου των υδριτών φυσικού αερίου εκτιμάται ότι βρίσκεται σε υποθαλάσσιους γεωλογικούς σχηματισμούς, αποτελώντας επίσης κι έναν εν δυνάμει περιβαλλοντικό κίνδυνο, καθώς τυχόν αύξηση της θερμοκρασίας των αντίστοιχων γεωλογικών στρωμάτων θα είχε ως αποτέλεσμα την αποδόμηση των υδριτών και την απελευθέρωση τεράστιων ποσοτήτων μεθανίου στο περιβάλλον. Η ανεξέλεγκτη απελευθέρωση μεθανίου από τους υδρίτες θα είχε ως συνέπεια την απότομη αύξηση των θερμοκρασιών παγκοσμίως, καθώς το μεθάνιο συντελεί 20 φορές πιο ισχυρά από το διοξείδιο του άνθρακα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Επιπλέον, η τυχόν αποδόμηση των υδριτών θα είχε αρνητικές επιπτώσεις στη μηχανική σταθερότητα των γεωλογικών σχηματισμών που τους περιέχουν, με ενδεχόμενη συνέπεια την πρόκληση θαλάσσιων κατολισθήσεων και την κατάρρευση υπερκείμενων σχηματισμών και κατασκευών.

Από τους υδρίτες που βρίσκονται σε υποθαλάσσιους γεωλογικούς σχηματισμούς, εκείνοι που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στις μεταβολές του περιβάλλοντος βρίσκονται σε θερμές περιοχές της βαθυπελαγικής ζώνης και πλησίον του θαλάσσιου πυθμένα. Η βαθυπελαγική ζώνη περιλαμβάνει τις περιοχές με βάθος 1000 - 4000m υπό την επιφάνεια της θάλασσας. Το χαρακτηριστικό της ζώνης αυτής είναι η μεγάλη υδροστατική πίεση (10 έως 40 MPa), η οποία επιτρέπει το σχηματισμό υδριτών από διαφεύγοντες αέριους υδρογονάνθρακες (C₁ έως C₄), σε όλο σχεδόν το εύρος των θερμοκρασιών που απαντώνται στο θαλάσσιο πυθμένα. Επιπλέον, το περιβάλλον της βαθυπελαγικής ζώνης είναι σχετικά φτωχό σε οξυγόνο εμποδίζοντας έτσι την οξείδωση των παραγόμενων υδρογονανθράκων. Κατά συνέπεια, οι αέριοι υδρογονάνθρακες που σχηματίζονται στα βαθύτερα γεωλογικά στρώματα της ζώνης αυτής από την αποδόμηση της οργανικής ύλης είτε μέσω πυρόλυσης είτε μέσω βιολογικών διεργασιών μεθανο-

παραγωγών μικροοργανισμών μετατρέπονται γρήγορα σε υδρίτες όταν ανέρχονται σε υπερκείμενα και πιο ψυχρά γεωλογικά στρώματα.

Σκοπός της διατριβής είναι η πειραματική μελέτη και η ανάπτυξη μοντέλων για τη μελέτη της συμπεριφοράς των υδριτών ενός πολυσυστατικού φυσικού αερίου εντός ιζηματογενών σχηματισμών σε συνθήκες της βαθυπελαγικής ζώνης. Επειδή το εύρος των δυνατών συνδυασμών συστάσεων αερίου, ιζηματογενών σχηματισμών και συνθηκών στις οποίες μπορούν να σχηματιστούν οι υδρίτες στη βαθυπελαγική ζώνη είναι τεράστιο, χρησιμοποιήθηκε ως βάση αναφοράς μία χαρακτηριστική γεωγραφική περιοχή, στην οποία έχουν ήδη εντοπιστεί υδρίτες, και συγκεκριμένα το ηφαίστειο ιλός *Amsterdam* του υποθαλάσσιου όρους *Αναζίμανδρος*.

Στα πλαίσια της μελέτης, σχηματίστηκαν εργαστηριακά υδρίτες σε περίσσεια υδατικής φάσης από αέριο μείγμα μεθανίου, αιθανίου και προπανίου, με σύσταση τέτοια ώστε να προσομοιάζει με το αέριο της περιοχής αναφοράς. Μετρήθηκε η διαλυτότητα των αερίων συστατικών σε υδατική φάση με υδρίτες σε κατάσταση ισορροπίας, για εύρος συνθηκών πίεσης 8 - 20 MPa, θερμοκρασίας 278 - 298 K και αλατότητας 0 - 4% κ.β. σε NaCl. Πριν από τις πειραματικές μετρήσεις έγιναν εκτεταμένες δοκιμές για τον καθορισμό της διαδικασίας σύμφωνα με την οποία δύναται να παρασκευαστούν εργαστηριακά ομογενείς κρύσταλλοι υδριτών από το αέριο μείγμα. Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων εκτιμήθηκε η δυνατότητα σχηματισμού υδριτών από διαλυμένα στην υδατική φάση συστατικά του φυσικού αερίου, με απουσία δηλαδή της αέριας φάσης, καθώς και η διαφοροποίηση που θα παρουσιάζει η σύσταση των εν λόγω υδριτών με το βάθος, για την περίπτωση των γεωλογικών σχηματισμών της βαθυπελαγικής ζώνης.

Στη συνέχεια διερευνήθηκε πειραματικά η αλληλεπίδραση των υδριτών με το πορώδες μέσο που τους φιλοξενεί. Για το σκοπό αυτό σχηματίστηκαν υδρίτες μέσα σε πορώδες μέσο και μελετήθηκε η θερμοδυναμική τους συμπεριφορά σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας όμοιες με αυτές των προαναφερθέντων πειραμάτων. Ως πορώδη υλικά χρησιμοποιήθηκαν ψαμμιτικό πέτρωμα, σφαιρίδια υάλου και ίζημα από την περιοχή των ηφαιστείων ιλός *Kula* και *Amsterdam*. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων στο ίζημα με τα αντίστοιχα στο ψαμμιτικό πέτρωμα και στα σφαιρίδια γυαλιού, προέκυψαν διαφορές στη σταθερότητα των υδριτών, οι οποίες σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά του γεωλογικού σχηματισμού. Παράλληλα με τη θερμοδυναμική μελέτη, διερευνήθηκε πειραματικά η επίδραση που θα έχει η τυχόν αποδόμηση των υδριτών στη διαπερατότητα και τη συμπίεστότητα του ιζήματος, με στόχο την πληρέστερη κατανόηση της μηχανικής συμπεριφοράς αντίστοιχων ιζηματογενών κοιτασμάτων υδριτών που βρίσκονται σε περιοχές της βαθυπελαγικής ζώνης. Τα αποτελέσματα των ερευνών δείχνουν ότι η αποδόμηση των υδριτών έχει μικρότερη του αναμενόμενου επίπτωση στη διαπερατότητα του ιζήματος, ενώ αντίθετα η συμπίεστότητα του σχηματισμού επιδεινώνεται έντονα με συνέπεια την παραμόρφωσή του.

Για την προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων με υδρίτες προτείνεται ένα νέο μοντέλο θερμοδυναμικής συμπεριφοράς πολυφασικών συστημάτων, το οποίο λειτουργεί εξίσου αξιόπιστα σε οποιοδήποτε σημείο εντός του εύρους συνθηκών που εξετάζονται από την παρούσα ερευνητική εργασία. Το προτεινόμενο νέο μοντέλο, HYDTUC, βασίζεται για την ανάπτυξή του εν μέρει σε έναν υφιστάμενο αλγόριθμο προσομοίωσης πολυφασικής ισορροπίας

με υδρίτες, ο οποίος χρησιμοποιείται ευρύτατα για σύγκριση με αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις. Στο νέο μοντέλο πολυφασικής ισορροπίας ο προσδιορισμός όλων των εν δυνάμει σε ισορροπία φάσεων αερίου και υγρών γίνεται με εφαρμογή μιας πρότυπης μεθόδου ελαχιστοποίησης της ενέργειας Helmholtz. Στα χαρακτηριστικά του μοντέλου συγκαταλέγονται επίσης η αντιμετώπιση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων μέσω ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs, με μέθοδο που δεν εξαρτάται από τον προσδιορισμό φάσης αναφοράς, και ο καθορισμός των φάσεων σε ισορροπία μέσω επαναληπτικής διαδικασίας σύγκλισης δύο σταδίων, χωρίς να απαιτείται η a priori εκτίμηση των συντελεστών ισορροπίας (K_i) των συστατικών στις φάσεις του υδρίτη. Με τις βελτιώσεις αυτές το νέο μοντέλο καταλήγει - σε αντίθεση με άλλα διαθέσιμα μοντέλα - πάντα σε αποτέλεσμα το οποίο έχει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια Gibbs για το δεδομένο μείγμα και συνθήκες ισορροπίας, ακόμα και στις περιπτώσεις όπου οι υδρίτες ισορροπούν αποκλειστικά με στερεές καθαρές φάσεις πάγου και αλάτων.

Με το HYDTUC πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις τόσο με τυχαίους συνδυασμούς μειγμάτων και συνθηκών ισορροπίας όσο και με πειραματικά δεδομένα ισορροπίας υδριτών, τα οποία είτε έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία είτε μετρήθηκαν στην παρούσα διατριβή. Όλες οι προσομοιώσεις που έγιναν κατέληξαν στο σωστό θερμοδυναμικά αποτέλεσμα, δηλαδή σε ολικό ελάχιστο της ενέργειας Gibbs για δεδομένο σύστημα και συνθήκες ισορροπίας, με βάση τα θερμοδυναμικά μοντέλα φάσεων τα οποία χρησιμοποιήθηκαν (ποσοστό επιτυχίας 100%). Από τη σύγκριση ωστόσο των πειραματικών μετρήσεων της παρούσας διατριβής και των αντίστοιχων προβλέψεων με βάση το νέο μοντέλο, διαπιστώθηκε συστηματική υποεκτίμηση των αποτελεσμάτων του μοντέλου για τη διαλυτότητα των αερίων συστατικών σε υδατική φάση με υδρίτες, με αποκλίσεις που κυμαίνονται γύρω στο 25% σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Αντίστοιχες υποεκτιμήσεις παρατηρήθηκαν και στις προβλέψεις του μοντέλου σε σχέση με πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας και αποδίδονται στις ρυθμίσεις των παραμέτρων των θερμοδυναμικών μοντέλων του νερού και των υδριτών.

Στο τελευταίο κεφάλαιο της παρούσας διατριβής συνοψίζονται τα συμπεράσματα από τις επιμέρους πειραματικές μελέτες και προσομοιώσεις των υδριτών σε συνθήκες που προσομοιάζουν με εκείνες της βαθυπελαγικής ζώνης και προτείνονται κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα στο συγκεκριμένο τομέα.

Abstract

In the 21st century, the world will have to take crucial decisions with respect to the use of its energy resources. The increase of world's population, which has recently reached the 7 billion mark, combined with the economic growth of countries heavily populated such as China and India, escalate the demand for energy, most of which is still based on fossil fuels. With growing social reservations over the use of nuclear power, particularly after Fukushima's nuclear plant disaster, and the arguments about the role of the fossil fuels in the greenhouse effect being as strong as ever, the energy question becomes very acute. Since almost all the giant oil and natural gas reservoirs have passed their peak production using conventional techniques, the oil extraction industry desperately needs to focus on the exploitation of new and unconventional resources. In this context, the natural gas hydrates deposits are expected to play a key role as a promising energy resource in the years to come, while at the same time they can also be considered as potential environmental hazard.

Natural gas hydrate deposits, consisting mostly of methane gas, are estimated to contain a total energy several times greater than the oil and natural gas conventional reservoirs. Consequently, even if only a small percentage of the global hydrate resources ultimately proves to be economically viable for exploitation, its contribution to the world's energy reserves will be substantial. On the other hand, potential dissociation of gas hydrates, due to global warming, can bear significant impact on the climate. An uncontrolled decomposition of the hydrate deposits will result in releasing massive amounts of methane gas to the atmosphere, which contributes more than 20 times than carbon dioxide to the greenhouse effect. Moreover, dissociation of gas hydrates in marine bearing sediments can lead to subsea landslides and mechanical failures of the overburden subsea formations, due to the cementing role of hydrates for the unconsolidated sediment grains.

Favorable conditions for gas hydrate formation can be found in permafrost regions and mainly in marine environments. Over 95% of the gas hydrates estimated globally is considered to be found below the seabed. The subsea hydrate deposits, which are sensitive to temperature fluctuations, are expected to be found in the bathypelagic zone and fairly close to the seafloor. The bathypelagic zone extends from 1000 down to 4000 meters below the sea level. The almost anoxic conditions of the aforementioned zone help to preserve any occurring hydrocarbon gas products having originated from thermogenic and/or biogenic reactions in the subsea geoenvironment. Due to the high pressure conditions that prevail in the deep sea environment, gas hydrates formed from natural gas molecules are thermodynamically stable at fairly higher temperatures than the hydrates found at much shallower water depths. As a consequence, at higher temperatures, the hydrate stability zone, i.e the subsea geological formation where gas hydrates can form, begins at greater formation depths and extends up to the seabed. A significant part of this zone lies at conditions well inside the thermodynamic stability boundary of gas hydrates, where no free vapour phase could exist. While both methane and multi component natural gas can be enclathrated in the hydrate phase, research up to now focuses primarily on single gas component hydrates.

The scope of this study was to perform static experiments and numerical simulation of multi-component gas hydrate mixtures with compositions similar to the ones of gases recovered from bathypelagic zone sediments. Due to the wide range of possible conditions and gas mixture compositions, the study focused on the representative case of the *Amsterdam* mud volcano on the *Anaximander* sea-mountains of the East Mediterranean sea, where gas hydrates were found from exploration cruises at an average depth of 2000 m below sea level and at water temperatures of 285-287K. A synthetic ternary gas (C_1 to C_3), resembling to the one of the studied area, was used in order to simulate the behavior of gas hydrates at conditions well inside the hydrate formation envelope.

A series of experiments were conducted to form hydrates in an autoclave reactor with stirring, from the aforementioned synthetic gas and excess water. Preliminary tests were necessary to optimize the in-vitro procedure of formation in order to produce homogeneous hydrate crystals. The concentration of the dissolved gas species in the water was measured when the latter was brought at equilibria with hydrates at pressures ranging from 8 to 20 MPa, temperatures from 278 to 298 K and salinity concentrations from 0 to 4% w.t. in NaCl. The results revealed that gas hydrate formation is possible in nature, even in the absence of a vapor phase. The composition of the hydrates depends primarily on the variation of solubilities of the gas species in water with respect to temperature.

The experimental study was further extended to study the behavior of gas hydrates formed inside geological formations. In-situ recovered marine sediment, as well as artificial porous media of Berea sandstone and glass beads were used as a host formation, in order to simulate the effect that the geoenvironment bears on the hydrates formation. The in-situ recovered marine sediment was a clayish sample which has been retrieved from *Kula* and *Amsterdam* mud volcanoes' seabed. The host formation was partly saturated with hydrates at a pressure of 20 MPa by using the synthetic gas mixture with excess amount of water and was subsequently subjected to a gradual dissociation of its hydrates, either by stepwise isothermal depressurization, or by slow isobaric heating. Hydrate phase boundary and gas composition, together with pore pressure data were collected during this test for all types of formations used. The investigation of the experimental data revealed differences in the thermodynamic behavior of the hydrate according to the nature of the hosting porous media. Significant differences were also observed with respect to the pore pressure build-up inside the host formation as a result of the degree of hydrate dissociation within the formation.

Key properties of the sediment, such as permeability and compressive strength, which are affected by the presence of hydrates, were also experimentally studied. By measuring permeability values of the order of μDarcy (10^{-18} m^2) in the host formation, it was found that hydrate dissociation bears a moderate effect on the permeability of the clayish sediment. On the contrary, hydrate dissociation triggers a more profound effect on the compressive strength of the sediment. The results indicate that gradual dissociation of the hydrates could have a significant impact on the mechanical stability of the deep-sea sediments, confirming thus the role of hydrate dissociation as a possible cause to subsea landslides.

The second major objective of this dissertation was to develop a mathematical model to simulate the equilibria of hydrates with fluid and solid phases. The model is partly based on

Ballard's (2002) multiphase model, which is implemented in the CSMGem established program for multiphase hydrate equilibria, for the thermodynamic description of the individual phases. The models for the individual phases are combined in a novel double stage simulation algorithm in order to enhance the robustness of the equilibria predictions. A new formulation for the stability criterion of the Helmholtz energy was derived and used in order to be able to detect all the possible phases of the equilibria that are thermodynamically defined by the same cubic equation of state. The simulation procedure applies a minimization routine on a novel objective function, which is derived from the stability criterion of the systems' Gibbs energy for solving the phase split problem in multiphase systems without the requirement of any reference phase. By reformulating the phase split problem and by detecting all the possible equilibrium phases using stability criteria, the model does not require the stability coefficients of the components in the equilibrium phases to be externally determined ,i.e. from semi-empirical correlations. By using the above stability criteria and the double stage simulation algorithm, the model performs equally well in all the possible range of conditions for hydrate equilibria, , even for cases where hydrates are in equilibria only with ice or solid salt.

The performance of the model developed was tested by performing various simulation runs with random combinations of mixtures and conditions, as well as by performing simulations against experimental data that were either available in the literature or produced during this project. The model succeeded in 100% of the cases to converge to the most stable condition for the system, i.e. to the lowest possible Gibbs energy. However, the model was found to underestimate the solubility of the gas species dissolved in water in equilibria with hydrates by approximately 25% in comparison with the measured data. The aforementioned deviations are appended exclusively to the values that are attributed to the parameters of the thermodynamic models of the water and the hydrate phases.

1. Εισαγωγή

1.1. Υδρίτες αερίων

Υδρίτες αερίων ονομάζονται στερεές ουσίες του νερού με συστατικά αερίων ή και πτητικών υγρών. Τα μόρια του νερού κάτω από δεδομένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης σχηματίζουν ένα κρυσταλλικό πλέγμα, μέσα στο οποίο εγκλωβίζονται μόρια αερίων ή υγρών μικρού – συνήθως – μεγέθους. Ο εγκλωβισμός των μορίων γίνεται σε μοριακό επίπεδο, σε συγκεκριμένες θέσεις εντός του κρυσταλλικού πλέγματος που σχηματίζουν τα μόρια του νερού, οι οποίες έχουν τις κατάλληλες για το σκοπό αυτό διαστάσεις και ονομάζονται κελιά. Μεταξύ των μορίων νερού που σχηματίζουν το κελί και του εγκλωβισμένου μορίου (ξενιστής) αναπτύσσονται δυνάμεις τύπου Van der Waals, οι οποίες σταθεροποιούν θερμοδυναμικά τη φάση του υδρίτη. Η αναλογία των μορίων νερού ως προς τον αριθμό των διαθέσιμων κελιών στον υδρίτη είναι περίπου 5.67 μόρια νερού ανά κελί υδρίτη. Δεδομένης της κατάληψης του κάθε κελιού από ένα και μόνο μόριο αερίου, υπολογίζεται ότι σε 1 m³ υδρίτη μπορεί να περιέχονται μέχρι και 175 m³ αερίου μετρούμενο σε κανονικές συνθήκες (100 KPa, 273.15 K).

Λόγω του κρυσταλλικού τους πλέγματος που αποτελείται από μόρια νερού, οι υδρίτες αερίων έχουν παρόμοια εμφάνιση και παραπλήσιες φυσικές ιδιότητες (θερμική αγωγιμότητα, πυκνότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα) με τον κοινό πάγο. Σε αντίθεση όμως με τον πάγο μπορούν να σχηματιστούν και σε θερμοκρασίες πολύ υψηλότερες από 273.15 K, όταν η πίεση είναι κατάλληλη. Το μεθάνιο π.χ. σχηματίζει υδρίτες με το νερό σε θερμοκρασίες μέχρι και 292 K, όταν η πίεση είναι κοντά στα 20 MPa. Τόσο τα συστατικά των υδριτών (το νερό και αέρια όπως το φυσικό αέριο) όσο και η θερμοδυναμική τους σταθερότητα είναι οι κυριότερες αιτίες της ύπαρξής τους σε αφθονία στο φυσικό περιβάλλον σε περιοχές με πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, όπως στη Σιβηρία και τη Βόρεια Αμερική, καθώς και στους πυθμένες των θαλασσών σε βάθη μεγαλύτερα των 500 μέτρων από την επιφάνεια της θάλασσας. Οι ποσότητες φυσικού αερίου, κυρίως μεθανίου, που βρίσκονται εγκλωβισμένες σε κοιτάσματα υδριτών παγκοσμίως υπολογίζονται ότι είναι πολλαπλάσιες των ποσοτήτων που βρίσκονται στους συμβατικούς ταμιευτήρες.

Οι υδρίτες των αερίων συστατικών είναι γνωστοί στη διεθνή ερευνητική κοινότητα για σχεδόν δύο αιώνες. Η πρώτη αναφορά στους υδρίτες έγινε από τον Sir Humphrey Davy το 1811 και αφορούσε υδρίτες που σχηματίζει το αέριο χλώριο με το νερό σε χαμηλές θερμοκρασίες (Sloan και Koh, 2007). Για το μεγαλύτερο μέρος του 19^{ου} αιώνα οι υδρίτες αποτελούσαν ένα είδος εργαστηριακού παράδοξου. Τον 20^ο αιώνα, με την επικράτηση αρχικά του πετρελαίου και αργότερα και του φυσικού αερίου ως πηγές ενέργειας, αρχίζουν οι υδρίτες να αποκτούν την προσοχή της πετρελαϊκής βιομηχανίας, καθώς σχηματίζονται σε πολλές περιπτώσεις κατά τη διάρκεια των διεργασιών εξόρυξης, μεταφοράς και επεξεργασίας του πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Στις περιπτώσεις αυτές η παρουσία των υδριτών μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα, όπως είναι η απόφραξη των αγωγών μεταφοράς και η μείωση της παραγωγικότητας της γεώτρησης. Επομένως καταβάλλονται μεγάλες προσπάθειες, ώστε να αποτραπεί ο σχηματισμός τους ή, τουλάχιστον, να περιοριστούν οι συνέπειες από την

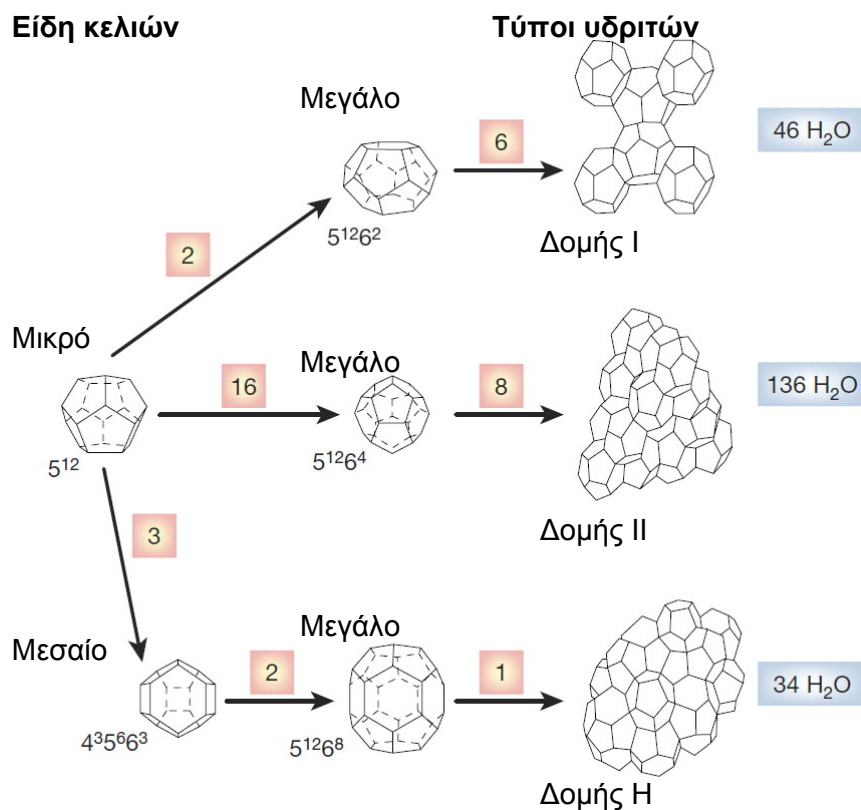
παρουσία τους στα προαναφερθέντα συστήματα παραγωγής. Το ενδιαφέρον της πετρελαϊκής βιομηχανίας σχετικά με τους υδρίτες εστιάζεται, για το μεγαλύτερο μέρος του 20^{ου} αιώνα, στην αποτροπή του σχηματισμού υδριτών εντός των αγωγών παραγωγής και μεταφοράς, ενώ ανάλογη κατεύθυνση ακολούθησε και η αντίστοιχη επιστημονική έρευνα .

Ο 21^{ος} αιώνας έχει φέρει στο προσκήνιο ποικίλες ερευνητικές κατευθύνσεις σχετικά με τους υδρίτες. Η συνεχής αύξηση της ζήτησης πετρελαίου και φυσικού αερίου, σε συνδυασμό με την εξάντληση των αποθεμάτων που βρίσκονται στους εύκολα προσβάσιμους συμβατικούς ταμειυτήρες, έχουν ωθήσει την πετρελαϊκή βιομηχανία στην αξιοποίηση των συμβατικών ταμειυτήρων που βρίσκονται σε απομακρυσμένες περιοχές του πλανήτη και σε ακραίες συνθήκες, εκεί όπου οι υδρίτες φυσικού αερίου είναι αναπόσπαστο κομμάτι του γεωλογικού συστήματος. Για την κάλυψη της συνεχώς αυξανόμενης ζήτησης σε ενέργεια, εξετάζεται ακόμη και η αξιοποίηση των κοιτασμάτων υδριτών που υπάρχουν στο φυσικό περιβάλλον για παραγωγή του εγκλωβισμένου φυσικού αερίου. Τέλος, η αυξημένη ευαισθησία της κοινής γνώμης σε περιβαλλοντικά ζητήματα έχει δημιουργήσει προβληματισμό σχετικά με την ασφάλεια και τη σταθερότητα του φυσικού αερίου που βρίσκεται στη φάση των υδριτών. Αποτέλεσμα όλων αυτών των νέων δεδομένων είναι να εστιάσει η έρευνα για τους υδρίτες σε τομείς που δεν έχουν διερευνηθεί επαρκώς μέχρι σήμερα.

1.2. Φυσικές ιδιότητες υδριτών αερίων

Οι υδρίτες των αερίων που υπάρχουν στο φυσικό περιβάλλον διακρίνονται σε τρεις τύπους (φάσεις) ανάλογα με τη δομή του κρυσταλλικού τους πλέγματος, όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 1.1.

Οι υδρίτες που υπάρχουν στο φυσικό περιβάλλον είναι στην πλειοψηφία τους δομής I και περιέχουν εγκλωβισμένα μόρια με μέγεθος μεταξύ 0.42 και 0.6 nm, όπως είναι τα μόρια του μεθανίου, του αιθανίου, του διοξειδίου του άνθρακα, κ.λπ. Οι υδρίτες δομής II σχηματίζονται όταν στο αέριο μείγμα υπάρχουν και μεγαλύτερα μόρια αερίων συστατικών, μεγέθους 0.6 έως 0.7 nm, όπως είναι του προπανίου και του ίσο-βουτανίου. Υδρίτες δομής II σχηματίζονται επίσης από το νερό και από αέρια με μέγεθος μορίων μικρότερο από 0.42 nm, όπως είναι το αργό, το οξυγόνο, το άζωτο, κ.λπ. Οι υδρίτες δομής II εμφανίζονται σε γεωλογικούς σχηματισμούς πετρελαίου και αερίου θερμογενούς προέλευσης, ενώ μπορούν να σχηματιστούν και κατά τη διάρκεια των διεργασιών εξόρυξης και επεξεργασίας του πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Υδρίτες δομής H σχηματίζονται από το νερό και από αέρια μόρια μεγέθους μεταξύ 0.7 και 0.9 nm, ενώ για τη σταθεροποίησή τους απαιτείται και η συμμετοχή μικρότερων μορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα του υδρίτη, όπως είναι τα μόρια του μεθανίου, του αζώτου και του υδρόθειου. Οι συνθήκες σχηματισμού των υδριτών δομής H απαντώνται σπάνια στο φυσικό περιβάλλον με αποτέλεσμα το επιστημονικό ενδιαφέρον για αυτόν τον τύπο υδρίτη να είναι καθαρά ερευνητικό (Sloan, 2003).



Εικόνα 1.1: Οι τύποι των υδριτών που μπορούν να σχηματιστούν στο φυσικό περιβάλλον (τροποποίηση από Sloan, 2003).

Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα κυριότερα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος για τους τρεις τύπους υδρίτη που μπορούν να σχηματιστούν στο φυσικό περιβάλλον.

Τύπος Υδρίτη	I		II		H		
Είδος Κελιού	Μικρό	Μεγάλο	Μικρό	Μεγάλο	Μικρό	Μεσαίο	Μεγάλο
Περιγραφή	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Κελιά ανά κρυσταλλική κυψελίδα	2	6	16	8	3	2	1
Ακτίνα κελιών (Å = 10 ⁻¹⁰ m)	3.95	4.33	3.91	4.73	3.91	4.06	5.71
Αριθμός μορίων νερού ανά κελί	20	24	20	28	20	20	36
Αριθμός μορίων νερού στην κυψελίδα	46		136		34		

Πίνακας 1.1: Τα χαρακτηριστικά του κρυσταλλικού πλέγματος για τους τρεις τύπους υδριτών στην εικόνα 1.1 (Sloan και Koh, 2007).

Άλλοι τύποι υδριτών αερίου (δομές III έως VII, δομή T, κ.λπ.) μπορούν να σχηματιστούν αποκλειστικά σε εργαστηριακές συνθήκες από είδη αερίων τα οποία δεν υπάρχουν ελεύθερα στο φυσικό περιβάλλον, όπως είναι π.χ. Br₂, HPF₆, κ.λπ.. Αναφορά στους προαναφερθέντες τύπους υπάρχει στους Sloan και Koh (2007).

Οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες των δύο σημαντικότερων τύπων υδρίτη (δομής I και II) παρουσιάζονται συνοπτικά στον πίνακα 1.2. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης και οι αντίστοιχες ιδιότητες του κοινού πάγου (δομής Ih).

Είδος	Πάγος	Υδρίτης δομής I	Υδρίτης δομής II
Αριθμός μορίων νερού στην κρυσταλλική κυψελίδα	4	46	136
Διαστάσεις κρυστάλλου στους 273K ($\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)	a=4.52, c=7.36	12	17.3
Διηλεκτρική σταθερά στους 273K	94	~58	~58
Μέτρο ελαστικότητας στους 268K (GPa)	9.5	~8.4	~8.2
Λόγος Poisson	0.3301	0.31403	0.31119
Μέτρο διόγκωσης (GPa)	8.8 / 9.097	5.6 / 8.762	8.482
Μέτρο διάτμησης (GPa)	3.9 / 3.488	2.4 / 3.574	3.6663
Συντελεστής γραμμικής θερμικής διαστολής στους 200K (K^{-1})	$56 \cdot 10^{-6}$	$77 \cdot 10^{-6}$	$52 \cdot 10^{-6}$
Θερμική αγωγιμότητα στους 263 K ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	2.23	0.49 ± 0.02	0.51 ± 0.02
Αδιαβατικό μέτρο διόγκωσης στους 273K (GPa)	12	~14	~14
Θερμοχωρητικότητα ($\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$)	1700 ± 200	2080	2130 ± 40
Δείκτης διάθλασης (632.2 nm, 270 K)	1.3082	1.346	1.350
Πυκνότητα (Kg/m^3)	910	~940	~1291

Πίνακας 1.2: Οι κυριότερες φυσικές ιδιότητες του πάγου και των υδριτών δομής I και II (Sloan και Koh, 2007).

1.3. Οι υδρίτες αερίων στο φυσικό περιβάλλον

Υδρίτες σχηματίζουν ορισμένα από τα πιο συνηθισμένα αέρια που βρίσκονται στη φύση, όπως το CO_2 , το φυσικό αέριο (από το μεθάνιο μέχρι το ισο-πεντάνιο), το υδρόθειο κ.λπ., σε συνθήκες που επίσης απαντώνται στο περιβάλλον. Από τα προαναφερθέντα αέρια, αυτά που έχουν προκαλέσει το ερευνητικό ενδιαφέρον σε παγκόσμια κλίμακα είναι:

- Το CO_2 , ως προς τη δυνατότητα αποθήκευσής του σε μορφή υδριτών σε υποθαλάσσιους σχηματισμούς, με στόχο τη μείωση της συγκέντρωσής του στην ατμόσφαιρα, η οποία σχετίζεται άμεσα με το φαινόμενο του θερμοκηπίου.

- Το φυσικό αέριο και ιδιαίτερα το μεθάνιο που είναι παγιδευμένο στους υδρίτες που υπάρχουν σε γεωλογικούς σχηματισμούς, ως προς τις δυνατότητες ενεργειακής εκμετάλλευσης στο εγγύς μέλλον.

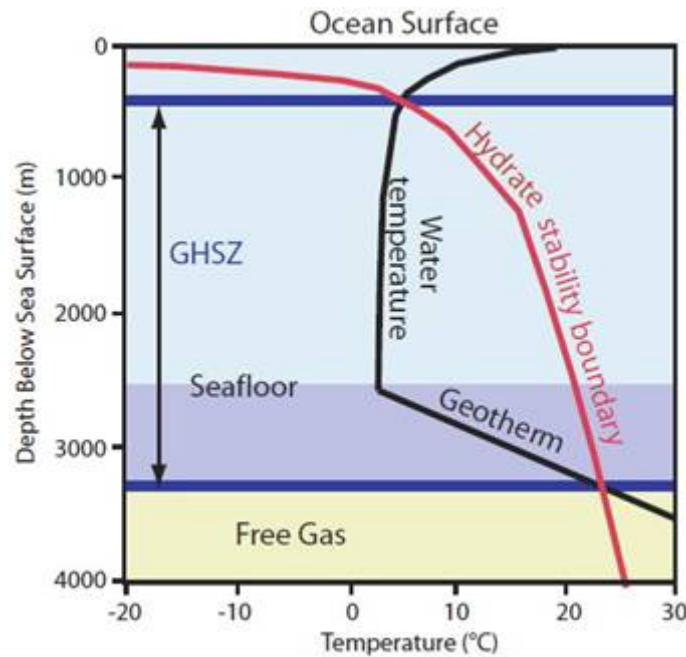
Για το σχηματισμό των κοιτασμάτων υδριτών μέσα στους γεωλογικούς σχηματισμούς υπάρχουν τρεις απαραίτητες προϋποθέσεις:

- Η παρουσία μορίων νερού σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση (αέριο, υγρό ή πάγος).
- Η παρουσία μορίων αερίου.
- Κατάλληλες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης των ρευστών φάσεων (υγρού και αερίου).

Οι παραπάνω προϋποθέσεις απαντώνται αρκετά συχνά στη φύση σε δύο κυρίως περιοχές:

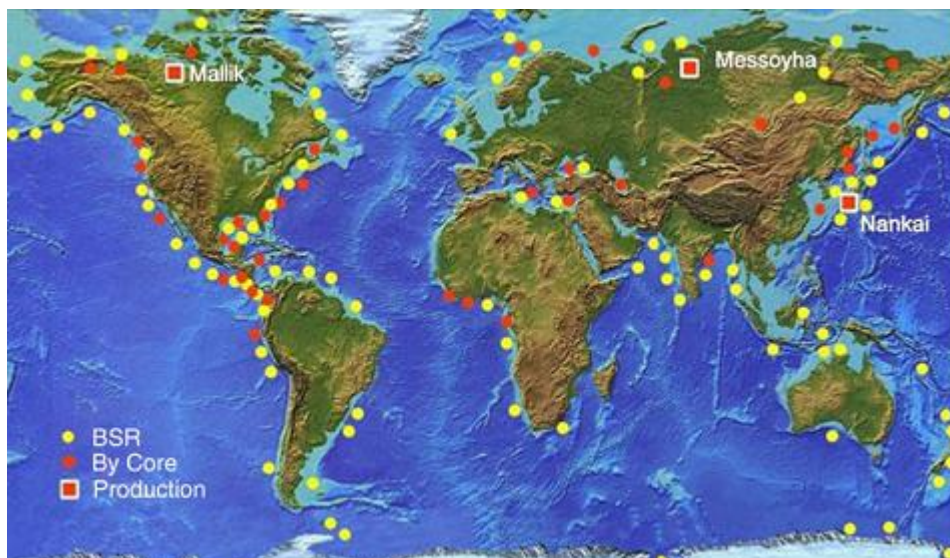
- 1) Σε ηπειρωτικές περιοχές όπου επικρατούν πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (permafrost regions), ώστε να σταθεροποιούνται οι υδρίτες ακόμα και σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική (Collett et al., 2000). Τέτοιες περιοχές βρίσκονται στην πρώτη Σοβιετική Ένωση, στον Καναδά και ενδεχομένως στην Κίνα.
- 2) Σε περιοχές όπου η πίεση είναι σημαντικά υψηλότερη της ατμοσφαιρικής, όπως είναι οι υποθαλάσσιες περιοχές. Όσο μεγαλύτερο είναι το βάθος του πυθμένα σε σχέση με την επιφάνεια της θάλασσας, τόσο υψηλότερη είναι και η θερμοκρασία στην οποία μπορούν να είναι σταθεροί οι υδρίτες (Leonid και Mazurenko, 2002). Στην εικόνα 1.2 παρουσιάζεται γραφικά η σχέση σταθερότητας των υδριτών καθαρού μεθανίου με την υδροστατική πίεση (θαλάσσιο βάθος) και τη θερμοκρασία του πυθμένα. Στην εικόνα 1.2 η περιοχή στην οποία μπορούν να διατηρηθούν υδρίτες μεθανίου βρίσκεται ανάμεσα στην κόκκινη καμπύλη της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών με την αέρια φάση και στη μαύρη καμπύλη της θερμοκρασιακής κατανομής του νερού με το βάθος. Υδρίτες έχουν ανακαλυφθεί τόσο σε θαλάσσια βάθη 300 – 500 μέτρων με σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, μικρότερες από 273 K, όσο και σε περιοχές με βάθος 2000 - 2500 μέτρων και με θερμοκρασίες πυθμένα 287 - 290 K.

Λόγω της αυξημένης σταθερότητας των υδριτών με το θαλάσσιο βάθος λόγω των υψηλότερων πιέσεων, εκτιμάται ότι το 99% των αποθεμάτων υδριτών είναι υποθαλάσσια και μόλις το 1% χερσαία (Sloan et al., 2009). Η ανίχνευση πιθανών κοιτασμάτων πραγματοποιείται με χρήση ενός συνδυασμού φυσικών μεθόδων, όπως είναι η ανάκλαση των σεισμικών κυμάτων και οι διασκοπήσεις, μαζί με κλασικές μεθόδους δειγματοληψίας πυρήνων και ρευστών των γεωλογικών σχηματισμών (Max et al., 2006). Με τις προαναφερθείσες μεθόδους έχουν ήδη εντοπιστεί γεωλογικοί σχηματισμοί με πιθανό περιεχόμενο υδρίτες φυσικού αερίου σε πολλές περιοχές του πλανήτη, όπως παρουσιάζεται στο χάρτη της εικόνας 1.3.



Εικόνα 1.2: Σχέση θαλάσσιου βάθους και θερμοδυναμικής σταθερότητας υδριτών καθαρού μεθανίου (Trehu et al., 2006).

Στην πλειονότητα των περιπτώσεων, στις τοποθεσίες που εμφανίζονται στην εικόνα 1.3, οι υδρίτες εντοπίστηκαν έμμεσα, με γεωφυσικές μεθόδους ανίχνευσης. Σε λίγες περιπτώσεις έγινε επιπλέον και δειγματοληψία του κοιτάσματος των υδριτών και παραγωγή του εγκλωβισμένου σε αυτούς αερίου. Στον πίνακα 1.3 παρουσιάζονται οι συστάσεις του αερίου που παρήχθη από υδρίτες εντός των προαναφερθέντων γεωλογικών σχηματισμών.



Εικόνα 1.3: Τοποθεσίες που ανακαλύφθηκαν υδρίτες φυσικού αερίου (Makogon et al., 2007).

Κοιτάσματα υδριτών	Σύσταση εγκλωβισμένου αερίου (%)							
	C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	nC ₄	C ₅ +	CO ₂	N ₂
Haakon Mosby Mud volcano.	99.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
Nankai Trough Japan	99.37						0.63	
Bush Hill White.	72.1	1.5	13.1	2.4	1	0		
Bush Hill Yellow.	73.5	11.5	11.6	2	1	0.3	0.1	
Green Canyon White	66.5	8.9	15.8	7.2	1.4	0.2		
Green Canyon Yellow.	69.5	8.6	15.2	5.4	1.2	0		
Bush Hill.	29.7	15.3	36.6	9.7	4	4.8		
Messoykha	98.7	0.03					0.5	0.77
Mallik. Canada	99.7	0.03					0.27	
Nankai Trough.	94.3	2.6	0.57	0.09	0.8		0.24	1.4
Blake Ridge USA	99.98	0.02						

Πίνακας 1.3: Συστάσεις αερίων που είναι εγκλωβισμένα σε κοιτάσματα υδριτών (Makogon et al., 2007).

1.4. Προοπτικές αξιοποίησης των υδριτών και πιθανές επιπτώσεις

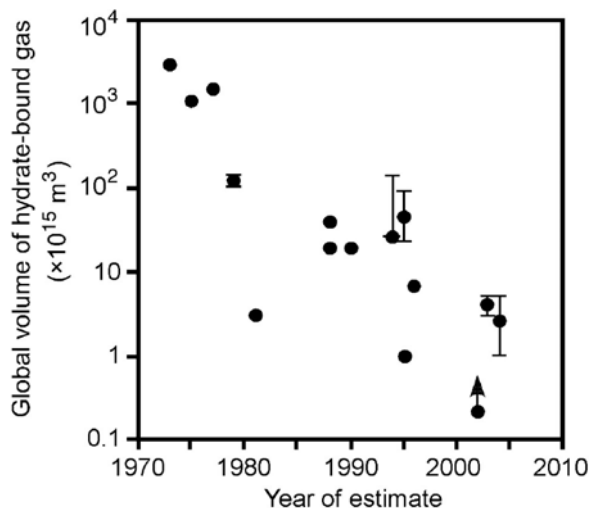
Οι εκτιμήσεις σχετικά με τη συνολική παγκόσμια ποσότητα φυσικού αερίου που είναι εγκλωβισμένη στους υδρίτες παρουσιάζουν μεγάλη αβεβαιότητα, η οποία οφείλεται στους εξής παράγοντες:

- Δεν έχει ακόμα διερευνηθεί πλήρως η αλληλεπίδραση μεταξύ των χαρακτηριστικών των γεωλογικών σχηματισμών, όπως είναι π.χ. η διαπερατότητα, η ορυκτολογική σύσταση, η κατανομή του πορώδους κ.α., και των υδριτών που περιέχονται σε αυτούς τους σχηματισμούς. Τόσο η παρουσία των υδριτών στους γεωλογικούς σχηματισμούς, όσο και το πάχος και η έκταση που καταλαμβάνουν, εξαρτώνται έντονα από τα χαρακτηριστικά του σχηματισμού.
- Η ανίχνευση των κοιτασμάτων υδρίτη με φυσικές μεθόδους δεν είναι άμεση, αλλά πρέπει να συνυπολογιστεί και ένα πλήθος άλλων παραγόντων που επηρεάζουν τις φυσικές μεθόδους, όπως είναι π.χ. η πυκνότητα των γεωλογικών σχηματισμών, τα είδη των ρευστών στους πόρους και η κατανομή τους, κ.α. (Long et al., 2009, Sloan, 2003). Κατά συνέπεια, ακόμα και όταν οι φυσικές μέθοδοι υποδεικνύουν την παρουσία υδριτών στους γεωλογικούς σχηματισμούς, θα πρέπει αυτή να επιβεβαιώνεται με γεώτρηση και δειγματοληψία. Η αποκλειστική χρήση φυσικών μεθόδων εντοπισμού δεν παρέχει ακριβείς εκτιμήσεις σχετικά με την έκταση και το πάχος του αντίστοιχου κοιτάσματος υδριτών.

Παρά την αβεβαιότητα που υπάρχει ως προς τις αντίστοιχες εκτιμήσεις, οι ποσότητες του φυσικού αερίου στους υδρίτες θεωρούνται εξαιρετικά σημαντικές ως εν δυνάμει ενεργειακοί πόροι, καθώς αυτές κυμαίνονται μεταξύ 10^{15} και 10^{18} m^3 (μετρημένα σε 288K και 101.3KPa), όπως παρουσιάζεται στον πίνακα 1.4 και στην εικόνα 1.4.

Εύρος εκτίμησης (* 10 ¹⁵ m ³)	Εκτίμηση μέσης τιμής (* 10 ¹⁵ m ³)	Βιβλιογραφική αναφορά
3021 – 3085	3053	Trofimuk et al. (1973)
	1135	Trofimuk et al. (1975)
	1573	Cherskiy and Tsarev (1977)
	~1550	Nesterov and Salmanov (1981)
	>0.016	Trofimuk et al. (1977)
~110 – 130	~ 120	Trofimuk et al. (1979)
	3.1	Mclver (1981)
5– 25	15	Makogon (1981), Trofimuk et al. (1981, 1983a)
	15	Trofimuk et al. (1983b)
	40	Kvenvolden and Claypool (1988)
	~ 20	Kvenvolden (1988)
	20	MacDonald (1990)
26.4 – 139.1	26.4	Gornitz and Fung (1994)
~ 22.7 – 90.7	~ 45.4	Harvey and Huang (1995)
	1	Ginsburg and Soloviev (1995)
	~ 6.8	Holbrook et al. (1996)
	15	Makogon (1997)
	>0.2	Soloviev (2002)
3– 5	4	Milkov et al. (2003)
1– 5	2.5	Milkov (2004)
	120	Klauda and Sandler (2005)

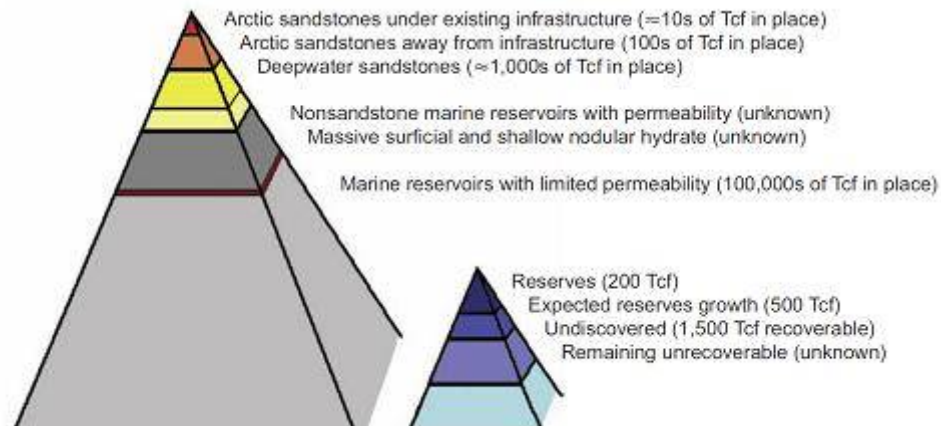
Πίνακας 1.4: Οι σημαντικότερες βιβλιογραφικές εκτιμήσεις της συνολικής ποσότητας φυσικού αερίου (μεθανίου) που είναι εγκλωβισμένη στους υδρίτες παγκοσμίως (Milkov, 2004 και Moridis et al., 2009). Οι τιμές όγκου αναφέρονται στις συνθήκες 288K και 101.3 KPa.



Εικόνα 1.4: Γραφική αναπαράσταση των τιμών του πίνακα 1.4 σχετικά με τις εκτιμώμενες ποσότητες φυσικού αερίου που είναι εγκλωβισμένο στους υδρίτες (Milkov, 2004).

Στην εικόνα 1.5 παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες ποσότητες φυσικού αερίου που βρίσκονται στα κοιτάσματα υδριτών παγκοσμίως σε σχέση με τις αντίστοιχες ποσότητες σε συμβατικά κοιτάσματα στην περιοχή της Βορείου Αμερικής. Η κατανομή στις πυραμίδες της

εικόνας 1.5 έγινε με βάση τη δυνατότητα εκμετάλλευσης των αντίστοιχων κοιτασμάτων, τοποθετώντας στην κορυφή των πυραμίδων κοιτάσματα τα οποία είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμα με βάση τις διαθέσιμες τεχνικές εξόρυξης.



Εικόνα 1.5: Πυραμίδα κατανομής των κοιτασμάτων υδρίτη και των αντίστοιχων κοιτασμάτων φυσικού αερίου στις ΗΠΑ. Η κατανομή έγινε με βάση τις δυνατότητες εξόρυξης του αποθηκευμένου αερίου (Boswell και Collett, 2006).

Η ανισοκατανομή των συμβατικών κοιτασμάτων πετρελαίου και αερίου μεταξύ των χωρών έχουν εντείνει την αναζήτηση νέων ενεργειακών πρώτων υλών. Προς αυτήν την κατεύθυνση έχει αναπτυχθεί η έρευνα σχετικά με τις τεχνολογίες εντοπισμού κοιτασμάτων υδριτών, καθώς και της ενεργειακής τους αξιοποίησης (Collett et al., 2000, Moridis et al., 2009). Κυρίαρχη θέση σε αυτήν την προσπάθεια έχουν οι ανεπτυγμένες χώρες, Η.Π.Α., Καναδάς, Ιαπωνία, Ε.Ε. και Ρωσία, ενώ σε αυτές προστίθενται και αναπτυσσόμενες χώρες, όπως η Ινδία και η Κορέα (Makogon et al., 2007). Η τεχνογνωσία σχετικά με την παραγωγή φυσικού αερίου από υδρίτες έχει αναπτυχθεί με ραγδαίους ρυθμούς την τελευταία δεκαετία (Max et al., 2006, Moridis et al., 2009 και 2010) με την ανάπτυξη μοντέλων πρόβλεψης της συμπεριφοράς των αντίστοιχων κοιτασμάτων σε διαδικασίες παραγωγής, καθώς και τεχνικές εξαγωγής του αερίου από τα κοιτάσματα. Παράλληλα έχουν πραγματοποιηθεί εκτεταμένες έρευνες για υδρίτες με γεωτρήσεις για εκτέλεση διασκοπήσεων και δειγματοληψίας στην περιοχή Hydrate Ridge (Cascadian Margin), στον κόλπο του Μεξικού, στην Nankai Trough στην Ιαπωνία και στις περιοχές Malik του Καναδά και North Slope της Αλάσκας. Περαιτέρω έρευνες υδριτών έγιναν στο Malik, τα έτη 2002, 2007 και 2008, και στο όρος Elbert στην περιοχή North Slope της Αλάσκας, το 2007, όπου πραγματοποιήθηκαν και δοκιμές παραγωγής μικρής διάρκειας. Τα αποτελέσματα από τις γεωτρήσεις σε συνδυασμό με τις δοκιμές επιβεβαίωσαν τις προοπτικές παραγωγής φυσικού αερίου από τα κοιτάσματα υδριτών, ενώ στην περιοχή North Slope της Αλάσκας δόθηκε, για πρώτη φορά παγκοσμίως, η δυνατότητα αποτίμησης αποθεμάτων φυσικού αερίου στη μορφή των υδριτών, τα οποία να είναι εκμεταλλεύσιμα με βάση την υφιστάμενη τεχνολογία (Collett et al., 2011).

Εκτός όμως από το πρόσφατο σχετικά ενδιαφέρον ως προς την ενεργειακή αξιοποίηση των κοιτασμάτων υδριτών φυσικού αερίου, οι υδρίτες θεωρούνται εδώ και πολλές δεκαετίες ως "εχθροί" για την πετρελαϊκή βιομηχανία εξόρυξης. Από το 1934, οπότε διαπιστώθηκε για πρώτη φορά ο σχηματισμός υδριτών εντός αγωγών μεταφοράς φυσικού αερίου στο Michigan

των ΗΠΑ, μέχρι και σήμερα οι υδρίτες αποτελούν αιτία απόφραξης των αγωγών μεταφοράς φυσικού αερίου και πετρελαίου, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου οι αγωγοί βρίσκονται σε περιοχές πλησίον του αρκτικού κύκλου, καθώς και σε περιπτώσεις υποθαλάσσιων αγωγών υψηλών πιέσεων και μεγάλου μήκους. (Mao et al. 2007, Sloan et al. 2007 και 2011, Sum et al. 2009 κ.α.). Στην εικόνα 1.6 παρουσιάζεται μια ανάλογη περίπτωση.



Εικόνα 1.6: Υδρίτης που σχηματίστηκε σε υποθαλάσσιο αγωγό μεταφοράς φυσικού αερίου της εταιρείας Petrobras, (Mao et al., 2007).

Τα προβλήματα στην εξόρυξη και τη μεταφορά πετρελαίου και φυσικού αερίου, τα οποία σχετίζονται με την εμφάνιση των υδριτών, αντιμετωπίζονται συνήθως με προσθήκη χημικών ουσιών, οι οποίες εμποδίζουν θερμοδυναμικά το σχηματισμό των υδριτών, μεταβάλλοντας δηλαδή τις συνθήκες (φάκελο φάσεων) όπου μπορούν αυτοί να σχηματιστούν, ή / και αποτρέπουν τη συσσωμάτωση των μικρών κρυστάλλων υδρίτη σε μεγαλύτερες δομές. Σύμφωνα με τον Sloan (2003), το εκτιμώμενο ετήσιο κόστος προμήθειας μεθανόλης - μιας από τις βασικότερες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την αποτροπή σχηματισμού των υδριτών μέσα στους αγωγούς μεταφοράς - ανέρχεται παγκοσμίως σε 220 εκατομμύρια δολάρια.

Η συνεχής αύξηση στην κατανάλωση των υγρών και των αερίων καυσίμων και η προβλεπόμενη στο μέλλον εξάντληση των συμβατικών ταμιευτήρων υποχρεώνουν την πετρελαϊκή βιομηχανία εξόρυξης στην αναζήτηση και εκμετάλλευση κοιτασμάτων που βρίσκονται σε ακραίες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στο φυσικό περιβάλλον. Ταμιευτήρες που βρίσκονται σε υποθαλάσσιες περιοχές όπου το θαλάσσιο βάθος φθάνει και τα 10 Km, ταμιευτήρες στην υποθαλάσσια περιοχή του αρκτικού κύκλου, καθώς και μικρότερης δυναμικότητας ταμιευτήρες σε απομακρυσμένες περιοχές της Βόρειας Θάλασσας και του κόλπου του Μεξικού μπορούν να γίνουν πλέον οικονομικά βιώσιμοι για εκμετάλλευση, εξαιτίας των εξελιγμένων τεχνολογιών εξόρυξης των ρευστών καυσίμων και της ραγδαίας αύξησης των τιμών τους στη διεθνή αγορά. Οι συνθήκες στους ταμιευτήρες αυτούς είναι

τέτοιες ώστε να απειλείται ο σχηματισμός υδριτών, τόσο κατά την εξόρυξη όσο και κατά τη μεταφορά των υδρογονανθράκων μέσα από αγωγούς.

Μια ακόμα παρενέργεια του σχηματισμού υδριτών στις διεργασίες εξόρυξης έγινε ιδιαίτερα αισθητή στην κοινή γνώμη μετά το πρόσφατο περιστατικό διαρροής πετρελαίου από την πλατφόρμα Deepwater Horizon στον κόλπο του Μεξικού. Η διαρροή ξεκίνησε στις 20 Απριλίου 2010 και στις 8 Μαΐου του ίδιου έτους εγκαταστάθηκε κλωβός πάνω από τη γεώτρηση σε μια προσπάθεια περιορισμού της διαρροής. Η προσπάθεια αυτή απέτυχε (http://blogs.nature.com/news/2010/05/giant_dome_fails_to_fix_deepw.html) εξαιτίας του σχηματισμού υδριτών στο σημείο της διαρροής από τους διαφεύγοντες υδρογονάνθρακες και το θαλασσίνο νερό. Το αποτέλεσμα ήταν να καθυστερήσει η αντιμετώπιση της διαρροής μέχρι την 10η Ιουλίου, οπότε και τοποθετήθηκε ένας νέος κλωβός συλλογής του πετρελαίου. Στο ενδιάμεσο χρονικό διάστημα διέρρευσαν στο θαλάσσιο περιβάλλον εκατομμύρια βαρέλια πετρελαίου, με συνέπειες που δεν έχουν ακόμα αποτιμηθεί πλήρως. Στην περίπτωση του σχηματισμού υδριτών εξαιτίας διαρροής υδρογονανθράκων στο θαλάσσιο περιβάλλον, είναι ανέφικτη η χρήση των γνωστών χημικών ενώσεων που εμποδίζουν το σχηματισμό των υδριτών, καθώς οι ενώσεις αυτές αφενός είναι τοξικές για τους υδρόβιους οργανισμούς και αφετέρου αποδεικνύονται αναποτελεσματικές, αφού διαχέονται ταχύτατα στο θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς να μπορούν να περιοριστούν στο σημείο της διαρροής. Απαιτείται συνεπώς η ανάπτυξη νέων, πιο εξελιγμένων μεθόδων για την αντιμετώπιση ανάλογων περιστατικών.

Ένας διαφορετικός παράγοντας επικινδυνότητας για το περιβάλλον, ο οποίος παρουσιάζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, είναι η συμβολή των φυσικών αποθεμάτων υδρίτη στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Το φυσικό αέριο που περιέχεται στους υδρίτες αποτελείται ως επί τον πλείστον από μεθάνιο, το οποίο περιλαμβάνεται μεταξύ των αερίων που συμβάλλουν στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Αν και η συγκέντρωση του μεθανίου στην ατμόσφαιρα είναι πολύ μικρότερη από αυτήν του CO₂ και των υδρατμών (περίπου 1.7ppm), συμβάλλει δυσανάλογα στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, καθώς το μεθάνιο είναι 20 φορές πιο αποτελεσματικό σε σχέση με το CO₂ στην απορρόφηση της υπέρυθρης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη Γη. Εκτιμάται λοιπόν ότι αύξηση της θερμοκρασίας ως αποτέλεσμα της επιβάρυνσης του περιβάλλοντος, μπορεί να προκαλέσει απότομη αύξηση των ρυθμών απελευθέρωσης του μεθανίου στην ατμόσφαιρα λόγω της αποδόμησης των υδριτών (Reagan και Moridis, 2008). Ήδη εξετάζονται περιοχές του αρκτικού κύκλου οι οποίες περιέχουν γεωλογικά στρώματα με υδρίτες, για ενδείξεις αύξησης των ρυθμών απελευθέρωσης του μεθανίου (Belluscio, 2010). Υπάρχουν ακόμα υποθέσεις, σύμφωνα με τις οποίες η απότομη αύξηση της παγκόσμιας θερμοκρασίας που παρατηρήθηκε για μικρές περιόδους στο πρόσφατο γεωλογικό παρελθόν (15 χιλιάδες χρόνια και 55.5 εκατομμύρια χρόνια πριν) μπορεί να εξηγηθεί με την αποδόμηση των υδριτών και την απότομη αύξηση της συγκέντρωσης μεθανίου στην ατμόσφαιρα (Dickens et al. 1997, Maslin et al. 2010). Οι υποθέσεις αυτές παραμένουν πάντως - μέχρι σήμερα - αντικείμενο αντιπαράθεσης της επιστημονικής κοινότητας (Sloan, 2003).

Πέρα από την ενεργειακή αξιοποίηση των υδριτών φυσικού αερίου και την επίδρασή τους στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, σημαντικό πεδίο έρευνας έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και ως προς την επίδραση των υδριτών στη μηχανική σταθερότητα των σχηματισμών

που τους φιλοξενούν. Η αποδόμηση των υδριτών μέσα σε γεωλογικούς σχηματισμούς θεωρείται πλέον ως ένας παράγοντας περιβαλλοντικού κινδύνου, που μπορεί να προκαλέσει αποσάθρωση των γεωλογικών στρωμάτων και συνέπειες, όπως είναι π.χ. οι υποθαλάσσιες κατολισθήσεις (Hesselbo et al., 2000), η καταστροφή υποθαλάσσιων θεμελιώσεων, η κατάρρευση φρεατίων γεώτρησης, η δημιουργία τσουνάμι κ.λπ. Ήδη εξετάζονται περιπτώσεις υποθαλάσσιων κατολισθήσεων που έχουν συμβεί στο σχετικά πρόσφατο γεωλογικό παρελθόν και αποδίδονται στην αστοχία των υποκείμενων ιζηματογενών σχηματισμών εξαιτίας της αποδόμησης των περιεχόμενων σε αυτούς υδριτών φυσικού αερίου (Maslin et al., 2010).

Μετά από τους υδρίτες φυσικού αερίου το ενδιαφέρον της ερευνητικής κοινότητας εστιάζεται, κατά την τελευταία κυρίως δεκαετία, και στους υδρίτες διοξειδίου του άνθρακα. Ο σκοπός των σχετικών ερευνών για τους υδρίτες διοξειδίου του άνθρακα είναι κυρίως περιβαλλοντικός: Με την αναμφισβήτητη πλέον αύξηση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα και την εντεινόμενη ανησυχία για τις επιπτώσεις που έχει η αύξηση αυτή στο φαινόμενο του θερμοκηπίου, αναζητούνται τρόποι μόνιμης αποθήκευσης του παραγόμενου από την καύση αερίου εντός γεωλογικών σχηματισμών σε μεγάλο βάθος, σε συνθήκες όπου είναι πιθανός ο σχηματισμός υδριτών από το διοξείδιο του άνθρακα (Lee et al., 2003, Tsouris et al., 2007 κ.α.). Σε αυτό το πλαίσιο, μελετάται η θερμοδυναμική συμπεριφορά των υδριτών διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τις συνθήκες που επικρατούν στους γεωλογικούς σχηματισμούς, τα είδη των ρευστών που υπάρχουν στους πόρους των σχηματισμών, καθώς και τις αλληλεπιδράσεις που μπορεί να έχουν οι υδρίτες με ορυκτά του σχηματισμού. Πέρα όμως από την αλληλεπίδραση των υδριτών με τους γεωλογικούς σχηματισμούς, εξετάζονται και διαδικασίες παγίδευσης του διοξειδίου του άνθρακα από τα καυσαέρια βιομηχανικών μονάδων, μέσω του σχηματισμού των αντίστοιχων υδριτών (Aaron και Tsouris, 2005, Seo et al., 2005, Linga et al., 2008 κ.α.), με σκοπό τη συλλογή και αποθήκευσή του συγκεκριμένου αερίου συστατικού στους γεωλογικούς σχηματισμούς.

Τέλος, οι υδρίτες έχουν γίνει αντικείμενο έρευνας και στον τομέα των βιομηχανικών εφαρμογών (Sloan και Koh, 2007). Τα τελευταία χρόνια μελετάται η δυνατότητα αποθήκευσης και μεταφοράς του φυσικού αερίου σε μορφή υδριτών, με δεδομένο ότι η πυκνότητα του αερίου στους υδρίτες είναι ανάλογη με αυτήν του υδροποιημένου φυσικού αερίου (Sloan, 2003). Άλλες μελέτες (Chatti et al., 2005), ασχολούνται με τη χρήση των υδριτών για την αποθήκευση του υδρογόνου, το διαχωρισμό συστατικών από μείγματα, τον εξευγενισμό του νερού από άλατα, καθώς και την απομάκρυνση του νερού από μείγματα υδατανθράκων και υδρογονανθράκων. Οι έρευνες στους τομείς αυτούς βρίσκονται ακόμα σε αρχικά στάδια.

1.5. Η συμβολή της παρούσας διατριβής στην έρευνα σχετικά με τους υδρίτες

Μεταξύ των πρόσφατων ερευνητικών τομέων που παρουσιάζουν μεγάλες προοπτικές περαιτέρω ανάπτυξης περιλαμβάνεται η έρευνα σχετικά με την αλληλεπίδραση των υδριτών με το φυσικό και γεωλογικό περιβάλλον. Οι πειραματικές πληροφορίες που υπάρχουν για την αλληλεπίδραση των υδριτών με το περιβάλλον είναι σχετικά λίγες και αποσπασματικές. Ενώ

για παράδειγμα υπάρχουν στη βιβλιογραφία πολλές πειραματικές αναφορές σχετικά με την ισορροπία υδριτών με ρευστές φάσεις υδρογονανθράκων και την υδατική φάση, είναι εντούτοις ελάχιστες οι αναφορές για τη διφασική ισορροπία υδριτών με την υδατική φάση και περιορίζονται συνήθως σε περιπτώσεις απλών υδριτών που σχηματίστηκαν από καθαρά συστατικά και νερό. Αντίθετα, στη φύση και ιδιαίτερα στα μεγάλα θαλάσσια βάθη είναι συχνή η εμφάνιση υδριτών που σχηματίστηκαν από μείγματα υδρογονανθράκων και νερού, σε συνθήκες όπου απουσιάζει οποιαδήποτε φάση αερίου ή υγρού υδρογονανθράκων. Η έλλειψη επαρκούς αριθμού πειραματικών μελετών σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση οφείλεται εν μέρει και στη δυσκολία παρασκευής εργαστηριακά μιας ομογενούς φάσης υδρίτη από ένα αέριο μείγμα και νερό, όπως αναλύεται διεξοδικά σε επόμενο κεφάλαιο.

Σχετικά λίγες είναι επίσης και οι μελέτες συμπεριφοράς των υδριτών εντός γεωλογικών σχηματισμών (Moridis και Matthew, 2007, Dallimore και Collett, 2005, Gareth et al., 2009, κ.α.), ενώ και όπου υπάρχουν αυτές εντοπίζονται σχεδόν αποκλειστικά σε περιπτώσεις υδριτών καθαρού μεθανίου ή διοξειδίου του άνθρακα. Τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας αναφέρονται κυρίως σε υδρίτες μέσα σε πορώδεις σχηματισμούς μεγάλης διαπερατότητας, ενώ είναι σπάνιες οι αναφορές σε εργαστηριακά πειράματα ισορροπίας υδριτών μέσα σε αργιλικούς σχηματισμούς. Η αιτία του περιορισμένου αριθμού πειραματικών δεδομένων με υδρίτες εντός των γεωλογικών σχηματισμών είναι κυρίως η πολυπλοκότητα που παρουσιάζει η συμπεριφορά των υδριτών όταν είναι μέσα σε γεωλογικό υπόστρωμα (matrix), η οποία επηρεάζει τόσο τις πειραματικές συνθήκες που πρέπει να εφαρμοστούν για μετρήσεις στο εργαστήριο, όσο και τη μοντελοποίηση των παρατηρούμενων πειραματικά φαινομένων. Η ανάλυση της συμπεριφοράς των υδριτών μέσα στο γεωλογικό σχηματισμό, καθώς και των μηχανικών ιδιοτήτων των υποθαλάσσιων σχηματισμών που περιέχουν υδρίτες καθίσταται εξαιρετικά δύσκολη διαδικασία εξαιτίας του πλήθους των συνιστωσών παραμέτρων. Από τις παραμέτρους αυτές ορισμένες είναι πιθανό να μην έχουν καν ταυτοποιηθεί μέχρι σήμερα, ενώ άλλες, όπως είναι π.χ. η σχέση των υδριτών με τα ορυκτά του κοιτάσματος, τα διεπιφανειακά φαινόμενα μεταξύ των υδριτών και των κόκκων του σχηματισμού, η μηχανική συμπεριφορά των υποθαλάσσιων ιζημάτων σε πραγματικές συνθήκες, περιγράφονται στη διεθνή βιβλιογραφία με δεδομένα που είναι αποσπασματικά και πολλές φορές αντικρουόμενα.

Εκτός όμως από τις δυσκολίες που παρουσιάζονται λόγω της πολυπλοκότητας στην ανάλυση της συμπεριφοράς των υδριτών μέσα σε πορώδεις σχηματισμούς, δυσχέρειες εμφανίζονται και στην απλούστερη συγκριτικά περίπτωση της προσομοίωσης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των υδριτών σε ελεύθερη κατάσταση, όταν δηλαδή οι κρύσταλλοι του υδρίτη δύνανται να αναπτυχθούν προς οποιαδήποτε κατεύθυνση. Το μαθηματικό μοντέλο που έχει επικρατήσει για την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των υδριτών σε ελεύθερη κατάσταση διαφοροποιείται ουσιαστικά από τα υπόλοιπα μοντέλα θερμοδυναμικής περιγραφής φάσεων, όπως είναι π.χ. αυτά των κυβικών καταστατικών εξισώσεων για τις ρευστές φάσεις των υδρογονανθράκων, τα μοντέλα καθαρών φάσεων (π.χ. του πάγου), τα μοντέλα ανάμειξης (π.χ. της υδατικής φάσης), κ.λπ. Συγκεκριμένα, ενώ στα μοντέλα όλων των προαναφερθέντων φάσεων - εκτός των υδριτών - χρησιμοποιούνται αναλυτικές εκφράσεις για το χημικό δυναμικό των συστατικών τους

συναρτήσει των συστάσεων και των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, στο θερμοδυναμικό μοντέλο των υδριτών υπολογίζονται αναλυτικά η σύσταση και το χημικό δυναμικό του περιεχόμενου νερού, συναρτήσει των χημικών δυναμικών των εγκλωβισμένων στους υδρίτες συστατικών για τις δεδομένες συνθήκες. Οι τιμές του χημικού δυναμικού για τα εγκλωβισμένα στους υδρίτες συστατικά υπολογίζονται κατ' ανάγκη από τα θερμοδυναμικά μοντέλα των φάσεων που βρίσκονται σε ισορροπία με τους υδρίτες. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που έχει το μοντέλο των υδριτών σε σχέση με αυτά των υπολοίπων φάσεων αποτελούν συχνά την αιτία για την οποία τα προγράμματα προσομοίωσης της πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες συχνά αποτυγχάνουν να συγκλίνουν ή συγκλίνουν σε λάθος αποτέλεσμα ισορροπίας.

Με την παρούσα διατριβή επιχειρείται να διερευνηθεί σε βάθος η θερμοδυναμική ισορροπία των υδριτών με την υδατική φάση, με στόχο τη λεπτομερέστερη κατανόηση αντίστοιχων περιπτώσεων οι οποίες υπάρχουν σε υποθαλάσσιους γεωλογικούς σχηματισμούς. Η σχετική έρευνα περιλαμβάνει πειραματικές μετρήσεις σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας της υδατικής φάσης με υδρίτες τόσο σε ελεύθερη κατάσταση όσο και υπό τον περιορισμό των φάσεων μέσα σε πόρους ιζήματος, το οποίο προήλθε από αντίστοιχη δειγματοληψία σε γεωλογικά στρώματα που περιέχουν υδρίτες στην περιοχή του υποθαλάσσιου ηφαιστείου ιλός *Amsterdam*. Οι συνθήκες των πειραμάτων έχουν επιλεγεί έτσι, ώστε να αντιστοιχούν σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών της βαθυπελαγικής ζώνης, στην οποία υπάρχουν κοιτάσματα υδριτών που θεωρούνται ευάλωτα σε οποιαδήποτε αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Το αέριο που χρησιμοποιείται για το σχηματισμό των υδριτών στα πειράματα της παρούσας διατριβής αν και αποτελεί μια προσέγγιση του μείγματος που είναι εγκλωβισμένο στους υδρίτες της περιοχής δειγματοληψίας του ιζήματος, δίνει ωστόσο τη δυνατότητα γενίκευσης των αποτελεσμάτων σε ένα ευρύ πεδίο περιπτώσεων υποθαλάσσιων σχηματισμών με υδρίτες.

Επίσης η παρούσα διατριβή φιλοδοξεί να συμβάλλει στην έρευνα σχετικά με την επίδραση των υδριτών στις φυσικές ιδιότητες των γεωλογικών σχηματισμών που τους περιέχουν. Σε αυτήν την ερευνητική κατεύθυνση πραγματοποιήθηκαν εργαστηριακές μετρήσεις διαπερατότητας και συμπιεστότητας του προαναφερθέντος ιζήματος με υδρίτες που δημιουργήθηκαν μέσα σε αυτό από μείγμα αερίων συστατικών. Τόσο οι συνθήκες των μετρήσεων όσο και το μείγμα του αερίου που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών προσομοιάζουν στα δεδομένα της υποθαλάσσιας περιοχής του ηφαιστείου ιλός *Amsterdam*. Δεδομένης της μεγάλης περιεκτικότητας σε αργιλικά ορυκτά (>50%) του ιζήματος μελέτης, τέτοιου είδους πειραματικές μετρήσεις παρουσιάζουν ιδιαίτερη δυσκολία λόγω της αναμενόμενης πολύ μικρής διαπερατότητας του σχηματισμού, με βιβλιογραφικές τιμές της τάξης των 10^{-1} μDarcy (10^{-19}m^2) (Spinelli et al., 2004, Soga et al., 2006). Οι μετρήσεις διαπερατότητας και συμπιεστότητας του ιζήματος επεκτάθηκαν και σε συνθήκες αποδόμησης των περιεχόμενων υδριτών, με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την ευστάθεια των αργιλικών γεωλογικών σχηματισμών όταν αποδομούνται οι περιεχόμενοι σε αυτούς υδρίτες. Παρόμοια συμπεράσματα με βάση πειραματικές μετρήσεις δεν εντοπίστηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία.

Για την ολοκληρωμένη διερεύνηση του θέματος, εκτός από τις πειραματικές μετρήσεις, η παρούσα διατριβή επεκτάθηκε και στη μοντελοποίηση της ισορροπίας φάσεων με υδρίτες με την ανάπτυξη ενός καινοτόμου προγράμματος με την ονομασία HYDTUC, το οποίο μπορεί να

προσομοιώνει ένα μεγαλύτερο εύρος συνθηκών ισορροπίας με υδρίτες, σε σχέση με το αντίστοιχο των υφιστάμενων προγραμμάτων. Το πρόγραμμα HYDTUC, στηρίζεται σε γνωστά και ευρέως διαδεδομένα θερμοδυναμικά μοντέλα για τις ρευστές φάσεις του νερού και των υδρογονανθράκων, καθώς και για τις στερεές φάσεις του πάγου και των αλάτων. Για τις φάσεις των υδριτών το πρόγραμμα HYDTUC χρησιμοποιεί το θερμοδυναμικό μοντέλο που ανέπτυξε ο Ballard (2002), το οποίο έχει ήδη δοκιμαστεί με επιτυχία σε αντίστοιχο πρόγραμμα (CSMGem) του πανεπιστημίου Colorado School of Mines για την πρόβλεψη της θερμοδυναμικής ισορροπίας φάσεων με υδρίτες. Στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του προγράμματος HYDTUC, σε σχέση με αντίστοιχα διαθέσιμα προγράμματα προσομοίωσης, ανήκουν ο εντοπισμός των εν δυνάμει φάσεων σε ισορροπία με εφαρμογή αλγορίθμων ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz, ο προσδιορισμός των πραγματικών φάσεων της ισορροπίας από τις εν δυνάμει φάσεις σε ισορροπία με μέθοδο ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs, η εφαρμογή αλγορίθμου προσομοίωσης δύο σταδίων για την ισορροπία με υδρίτες και η προσομοίωση της ισορροπίας υδριτών απουσία ρευστών φάσεων. Σε δοκιμές προσομοίωσης ισορροπίας φάσεων, με ή χωρίς υδρίτες, το πρόγραμμα HYDTUC εμφάνισε 100% επιτυχία σύγκλισης στα σωστά θερμοδυναμικά αποτελέσματα, χωρίς να απαιτηθεί οποιαδήποτε εκτίμηση ως προς τις φάσεις της ισορροπίας.

1.6. Οργάνωση του κειμένου

Συνοπτικά, η δομή της διατριβής έχει ως εξής :

- Στο Κεφάλαιο 1 περιγράφονται τα γενικά χαρακτηριστικά της ισορροπίας των υδριτών με την αέρια και την υδατική φάση και παρουσιάζονται οι εξισώσεις του κλασσικού μοντέλου πρόβλεψης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των υδριτών. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μεταβολές στην ισορροπία των υδριτών, όταν αυτοί αναπτύσσονται μέσα στους πόρους γεωλογικών σχηματισμών και ακολούθως αναφέρονται εν περιλήψη οι επιδράσεις που έχουν στην ισορροπία των υδριτών το πορώδες του σχηματισμού, τα ορυκτά του, καθώς και φυσικές βιοτασιενεργές ενώσεις που ενδέχεται να έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των κόκκων λόγω μικροβιακής δράσης. Τέλος αναλύονται τα χαρακτηριστικά των υδριτών που βρίσκονται σε κοιτάσματα στη βαθυπελαγική ζώνη, καθώς και τα κριτήρια βάσει των οποίων επελέγη η συγκεκριμένη τοποθεσία στο υπαθαλάσσιο όρος Αναξίμανδρος ως ως βάση αναφοράς για την πειραματική μελέτη.
- Στο Κεφάλαιο 2 παρουσιάζονται οι πειραματικές συνθήκες και τα αποτελέσματα της μελέτης θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών τόσο σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας με την υδατική φάση όσο και σε συνθήκες τριφασικής ισορροπίας με την αέρια και την υδατική φάση. Στο ίδιο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις των ρυθμών αποδόμησης υδριτών που βρίσκονται σε υδατική φάση και απελευθέρωσης των εγκλωβισμένων αερίων συστατικών.
- Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζονται οι συνθήκες και τα αποτελέσματα των πειραμάτων με υδρίτες μέσα σε πορώδη υλικά. Οι συνθήκες των μετρήσεων είναι αντίστοιχες με αυτές του Κεφαλαίου 2, ενώ ως πορώδη υλικά χρησιμοποιούνται αργιλικό ίζημα από την περιοχή του υποθαλάσσιου ηφαιστείου ιλύος Amsterdam, καθώς και ψαμμιτικό πέτρωμα και σφαιρίδια

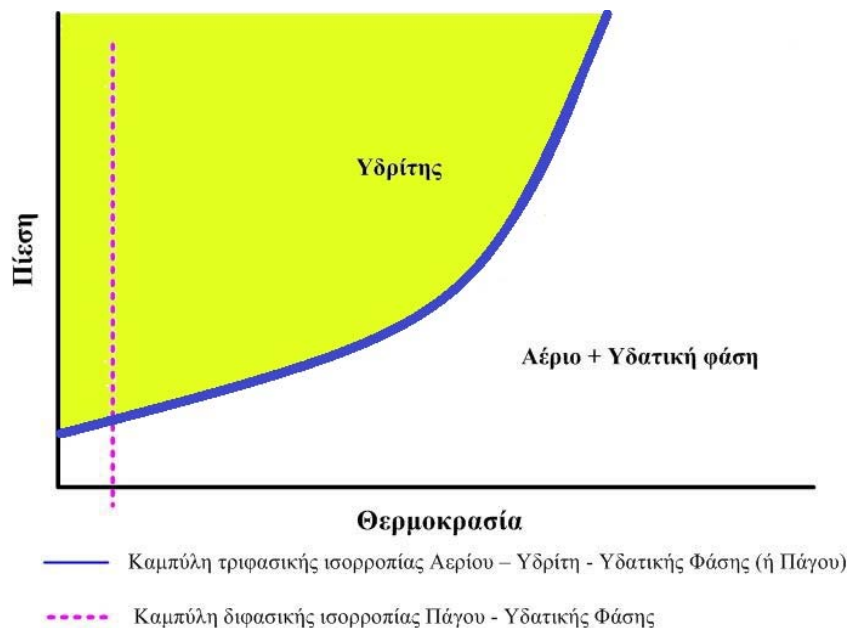
ύαλου, τα αποτελέσματα των οποίων χρησιμεύουν ως βάση αναφοράς για τις μετρήσεις στο αργιλικό ίζημα.

- Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται αναλυτικά οι εξισώσεις υπολογισμού του χημικού δυναμικού των συστατικών για κάθε μια από τις ρευστές φάσεις αερίου και υγρών υδρογονανθράκων, καθώς και για την υδατική φάση. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι αντίστοιχες εξισώσεις για τις στερεές φάσεις του πάγου και των αλάτων, καθώς και για τις στερεές φάσεις των υδριτών με δομή I, II και H. Οι παράμετροι των εξισώσεων που αφορούν τις φάσεις των υδριτών ρυθμίζονται με βάση αποτελέσματα από ανάλογο με το HYDTUC πρόγραμμα προσομοίωσης ισορροπίας με υδρίτες (CSMGEM).
- Στο Κεφάλαιο 5 παρουσιάζονται χαρακτηριστικά του προγράμματος HYDTUC, τα οποία βελτιώνουν αξιοσημείωτα τις πιθανότητες σύγκλισης της διαδικασίας προσομοίωσης στο θερμοδυναμικά σωστό αποτέλεσμα, σε σύγκριση με παρόμοια προγράμματα. Στα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά του προγράμματος HYDTUC ανήκουν ο εντοπισμός των πιθανών φάσεων σε ισορροπία με εφαρμογή του κριτηρίου ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz, ο προσδιορισμός των συστάσεων των φάσεων σε ισορροπία με εφαρμογή του κριτηρίου ευστάθειας της ενέργειας Gibbs, ο αλγόριθμος προσομοίωσης δύο σταδίων και η προσομοίωση της ισορροπίας υδριτών απουσία ρευστών φάσεων.
- Στο Κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που έγιναν με το πρόγραμμα HYDTUC. Αρχικά, με τυχαίους συνδυασμούς μειγμάτων και συνθηκών ισορροπίας, κατ' αντιστοιχία με προσομοιώσεις του προγράμματος CSMGem. Στη συνέχεια προσομοιώνονται γνωστά πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, τα οποία αναφέρονται σε συνθήκες ισορροπίας υδριτών αποκλειστικά με υδατική φάση. Τέλος, παρουσιάζονται προσομοιώσεις των συνθηκών ισορροπίας φάσεων που αναφέρονται στην πειραματική μελέτη του Κεφαλαίου 2.
- Η παρούσα διατριβή ολοκληρώνεται (Κεφάλαιο 7) με την ανακεφαλαίωση όλων των συμπερασμάτων που προέκυψαν τόσο από τα πειράματα με υδρίτες όσο και από την ανάπτυξη του προγράμματος HYDTUC και την εφαρμογή του σε προβλήματα προσομοίωσης ισορροπίας φάσεων. Στο τέλος του κεφαλαίου προτείνονται κατευθύνσεις για μελλοντική έρευνα των υδριτών με βάση τα πορίσματα της παρούσας μελέτης.

2. Περιγραφή της ισορροπίας φάσεων με υδρίτες και των συνθηκών σχηματισμού τους στο περιβάλλον της βαθυπελαγικής ζώνης

2.1. Θερμοδυναμική ισορροπία των υδριτών αερίων συστατικών με ρευστές φάσεις

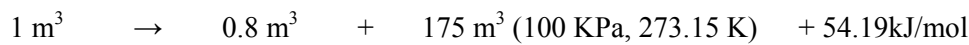
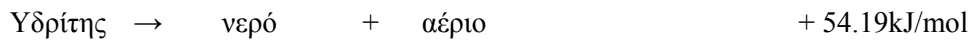
Όταν αέρια συστατικά, όπως είναι το καθαρό μεθάνιο και το καθαρό διοξείδιο του άνθρακα, έρθουν σε επαφή με νερό σε κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας μπορούν να δημιουργήσουν υδρίτες, όπως παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 2.1:



Εικόνα 2.1: Σχηματική παράσταση των συνθηκών σχηματισμού υδρίτη από καθαρό αέριο και νερό.

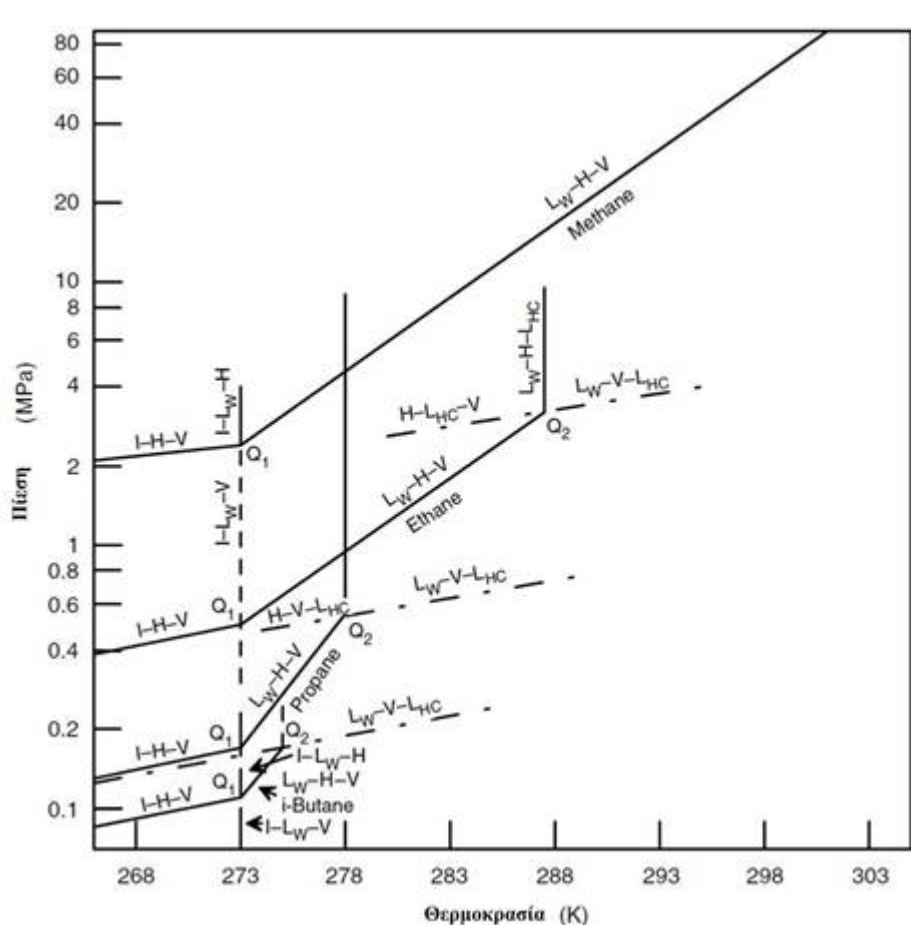
Από την εικόνα 2.1 προκύπτει ότι η πίεση στην οποία μπορούν να σχηματιστούν υδρίτες από αέριο και νερό αυξάνει εκθετικά με τη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, η ελάχιστη πίεση σχηματισμού υδρίτη από καθαρό μεθάνιο και νερό (βλ. εικόνα 3.1) είναι 20 MPa όταν η θερμοκρασία είναι περίπου 292 K, ενώ όταν η θερμοκρασία μειωθεί στους 278 K, η ελάχιστη πίεση σχηματισμού υδρίτη από μεθάνιο και νερό είναι 4 MPa. Στην εικόνα 2.1 με γαλάζιο χρώμα παρουσιάζεται η καμπύλη τριφασικής ισορροπίας, τα σημεία της οποίας αντιστοιχούν σε συνθήκες όπου συνυπάρχουν η αέρια φάση με την υδατική φάση και τον υδρίτη. Η κίτρινη περιοχή στην εικόνα 2.1 αντιστοιχεί σε πιέσεις μεγαλύτερες σε σχέση με αυτές της καμπύλης τριφασικής ισορροπίας. Σε αυτές τις πιέσεις, τουλάχιστον μία από τις ρευστές φάσεις του αερίου ή του νερού έχει μετατραπεί πλήρως σε υδρίτη. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη τριφασικής ισορροπίας στην εικόνα 2.1 αφορά συνθήκες στις οποίες τυχόν παρουσία υδριτών στο μείγμα θα προκαλούσε την αυθόρμητη αποδόμησή τους σε αέριο και νερό. Η αποδόμηση των υδριτών έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση θερμότητας από το περιβάλλον, καθώς η

αντίδραση είναι ενδόθερμη (54.19kJ/mol), και την παραγωγή νερού και μεγάλων ποσοτήτων αερίου, όπως φαίνεται από την παρακάτω αντίδραση:



Το είδος του μορίου που εγκλωβίζεται στο κρυσταλλικό πλέγμα από νερό επηρεάζει έντονα τις συνθήκες σχηματισμού του υδρίτη. Το μεθάνιο, για παράδειγμα, στους 275 K σχηματίζει υδρίτες σε πίεση 3.12 MPa, ενώ το προπάνιο στην ίδια θερμοκρασία σχηματίζει υδρίτες σε πίεση μόλις 0.24 MPa.

Εάν το αέριο συστατικό το οποίο εγκλωβίζεται στον υδρίτη συμπεκνώνεται στις συνήθεις θερμοκρασίες σχηματισμού των υδριτών (273 - 350 K), τότε υπάρχει ένα όριο πίεσης, πάνω από το οποίο η καμπύλη της τριφασικής ισορροπίας της εικόνας 2.1 αλλάζει απότομα κλίση λόγω της μετατροπής της αέριας φάσης σε υγρή φάση υδρογονανθράκων. Στην εικόνα 2.2 παρουσιάζονται οι καμπύλες σχηματισμού υδριτών από καθαρά αέρια για τους πιο διαδεδομένους αέριους υδρογονάνθρακες (Sloan και Koh, 2007). Οι διαφορές στη μορφή των καμπυλών μεταξύ των εικόνων 2.1 και 2.2 οφείλονται στη λογαριθμική απεικόνιση της πίεσης στην εικόνα 2.2.



Εικόνα 2.2: Συνθήκες σχηματισμού υδρίτη αερίου από καθαρό αέριο συστατικό για τους γνωστότερους αέριους υδρογονάνθρακες, (Sloan, 2007).

(I) πάγος, (H) υδρίτης, (Lw) υδατική φάση, (V) αέρια φάση, (L_{HC}) υγρή φάση υδρογονανθράκων.

Στην εικόνα 2.2 παρατηρείται ότι ο υδρίτης καθαρού μεθανίου εμφανίζει μόνο ένα σημείο τετραφασικής ισορροπίας, το οποίο συμβολίζεται με Q1. Στο σημείο αυτό ισορροπούν ο υδρίτης, η αέρια φάση, ο πάγος και η υδατική φάση. Αντίστοιχα σημεία τετραφασικής ισορροπίας εμφανίζουν όλοι οι υδρογονάνθρακες στην εικόνα 2.2 για την ίδια θερμοκρασία. Σε αντίθεση όμως με τον υδρίτη μεθανίου, οι υδρίτες όλων των υπόλοιπων αερίων στην εικόνα 2.2 παρουσιάζουν ένα επιπλέον σημείο τετραφασικής ισορροπίας, το οποίο συμβολίζεται με Q2. Στο σημείο αυτό ισορροπούν ο υδρίτης, η αέρια φάση, η υγρή φάση του υδρογονάνθρακα και η υδατική φάση. Για θερμοκρασίες υψηλότερες από αυτήν που αντιστοιχεί στο σημείο Q2, η πίεση σχηματισμού των υδριτών αυξάνει απότομα σε σχέση με τη θερμοκρασία, καθώς τα αέρια συστατικά που τροφοδοτούν των υδρίτη έχουν συμπυκνωθεί σε υγρή φάση υδρογονανθράκων. Καμπύλες ισορροπίας υδριτών όμοιες με αυτές των βαρύτερων υδρογονανθράκων της εικόνας 2.2 παρουσιάζουν και μη οργανικά συμπυκνώσιμα αέρια, όπως είναι το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα, ενώ για αέρια, όπως το άζωτο και το ξένο, η καμπύλη ισορροπίας των υδριτών τους είναι παρόμοια με αυτήν του μεθανίου στην εικόνα 2.2.

Όπως θα παρουσιαστεί αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.2, όταν το αέριο που περιέχεται στον υδρίτη αποτελείται από περισσότερα του ενός συστατικά, τότε σε κάθε θερμοκρασία η πίεση της τριφασικής ισορροπίας του υδρίτη με την αέρια και την υδατική φάση δεν είναι μονοσήμαντα ορισμένη, όπως συμβαίνει στην εικόνα 2.1, αλλά υπάρχει μία ολόκληρη περιοχή πιέσεων (φάκελος φάσεων) στις οποίες συνυπάρχουν η υδατική φάση, ο υδρίτης και η αέρια φάση (βλ εικόνα 3.2).

Με βάση τις πειραματικές μετρήσεις των συνθηκών σχηματισμού υδριτών, έχουν αναπτυχθεί μοντέλα προσομοίωσης της ισορροπίας τους με τις υπόλοιπες φάσεις. Τα πρώτα μοντέλα προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων με υδρίτες ήταν καθαρά εμπειρικά και βασίζονταν αποκλειστικά σε πειραματικές μετρήσεις των συνθηκών σχηματισμού των υδριτών από μείγματα αερίων και υγρών υδρογονανθράκων με την υδατική φάση. Παραδείγματα τέτοιων μοντέλων είναι η εξίσωση του Hammerschmidt (1934), η μέθοδος των συντελεστών κατανομής στη φάση των υδριτών των Wilcox et al. (1941), τα διαγράμματα του Katz (1945), η συσχέτιση των Ostergaard και Tohidi (2005), κ.λπ. Ο σκοπός των εμπειρικών μοντέλων είναι ο γρήγορος προσδιορισμός των συνθηκών σχηματισμού των υδριτών με βάση εύκολα μετρήσιμες ιδιότητες των μιγμάτων υδρογονανθράκων, χωρίς ωστόσο να επεκτείνονται σε εκτίμηση της σύστασης των σχηματιζόμενων υδριτών και της κατανομής των φάσεων. Σε ορισμένα από τα προαναφερθέντα μοντέλα μεταξύ των παραμέτρων προσδιορισμού των συνθηκών σχηματισμού υδριτών συμπεριλαμβάνεται και η αλατότητα της υδατικής φάσης. Η βιομηχανία εξόρυξης και διαχείρισης του φυσικού αερίου και του πετρελαίου χρησιμοποιεί ακόμα συχνά τα εμπειρικά μοντέλα για μια προσεγγιστική εκτίμηση του κινδύνου σχηματισμού υδριτών στους σωλήνες μεταφοράς. Η ακρίβεια των εμπειρικών μοντέλων μειώνεται με τον αριθμό των εγκλωβισμένων στον υδρίτη συστατικών, με αποτέλεσμα οι προβλέψεις των μοντέλων αυτών να χρειάζονται ένα μεγάλο συντελεστή ασφαλείας προκειμένου να χρησιμοποιηθούν στις βιομηχανικές εφαρμογές.

Η πειραματική γνώση των τελευταίων δεκαετιών σχετικά με την κρυσταλλική δομή, τις φυσικές ιδιότητες και τις συνθήκες ισορροπίας των υδριτών έχει μεταφερθεί στη ανάπτυξη προγραμμάτων πρόβλεψης της ισορροπίας των υδριτών, όπως είναι τα προγράμματα

CSMHYD (Sloan, 1998), CSMGem (Ballard, 2002), DBRHydrate (Schlumberger), Multiflash (Infochem), PVTsim (Calsep) κ.α. Οι προβλέψεις των προαναφερθέντων προγραμμάτων ως προς την ισορροπία φάσεων με υδρίτες θεωρούνται γενικά αρκετά αξιόπιστες, με ακρίβεια περίπου 1 K ως προς τη θερμοκρασία της ισορροπίας και 10% ως προς την πίεση της ισορροπίας. Σύμφωνα με τους Sum et al. (2009) τα προαναφερθέντα μοντέλα θερμοδυναμικής περιγραφής των υδριτών αναπτύχθηκαν με βάση ένα κοινό πρότυπο μοντέλο υδριτών. Κύριο χαρακτηριστικό του μοντέλου είναι ότι μπορεί να προβλέπει με ακρίβεια τις ιδιότητες υδριτών μιγμάτων αερίων συστατικών, με βάση τις ιδιότητες των αντίστοιχων απλών υδριτών, αυτών δηλαδή που σχηματίζονται από ένα μόνο αέριο συστατικό. Το πλήθος των απλών υδριτών είναι μικρό, δεδομένου ότι τα συστατικά που σχηματίζουν υδρίτες είναι περιορισμένα, π.χ. για το φυσικό αέριο είναι μόλις οκτώ.

Μία λεπτομερής περιγραφή των επιμέρους σταδίων ανάπτυξης του μοντέλου υδριτών υπάρχει στους Sloan και Koh (2007), σύμφωνα με τον οποίο η αρχική ιδέα διατυπώθηκε από τους van der Waals και Platteeuw (1959) και αποτελεί μέχρι σήμερα ένα από τα καλύτερα παραδείγματα εφαρμογής της στατιστικής θερμοδυναμικής στην εκτίμηση των μακροσκοπικών ιδιοτήτων μιας φάσης συναρτήσει των μικροσκοπικών ιδιοτήτων των μορίων της, όπως είναι π.χ. τα μοριακά δυναμικά και οι διαστάσεις των κελιών στο κρυσταλλικό πλέγμα. Στο αρχικό μοντέλο των van der Waals και Platteeuw οι σταθερές προσρόφησης Langmuir των εγκλωβισμένων συστατικών στον υδρίτη υπολογίζονται από την προσέγγιση της δυναμικής ενέργειας σφαιρικού κελιού των Lennard-Jones και Devonshire, με βάση την εξίσωση Lennard-Jones (12-6) σχετικά με τη δυναμική ενέργεια μεταξύ των εγκλωβισμένων μορίων και των μορίων νερού στο κελί του υδρίτη. Οι προβλέψεις του μοντέλου των van der Waals και Platteeuw για τις συνθήκες σχηματισμού των υδριτών είναι ικανοποιητικές στις περιπτώσεις των απλών υδριτών με εγκλωβισμένο συστατικό ένα μονοατομικό αέριο, αποκλίνουν ωστόσο σημαντικά στις περιπτώσεις υδριτών με εγκλωβισμένα συστατικά, πολυατομικά αέρια (Sun και Duan, 2005).

Στο επόμενο στάδιο ανάπτυξης του μοντέλου υδριτών, οι McKoy και Sinanoglu (1963) και Child (1964) υπολόγισαν τις σταθερές προσρόφησης Langmuir των εγκλωβισμένων συστατικών στο μοντέλο των van der Waals και Platteeuw για τον υδρίτη χρησιμοποιώντας το μοντέλο σφαιρικού κελιού των Lennard-Jones και Devonshire με βάση την εξίσωση Kihara (1951) για τη δυναμική ενέργεια μεταξύ των εγκλωβισμένων μορίων και των μορίων νερού στο κελί του υδρίτη. Με την εξίσωση του Kihara το μοντέλο των υδριτών μπορούσε να προβλέπει με ικανοποιητική ακρίβεια τις συνθήκες σχηματισμού τόσο για τις περιπτώσεις των απλών υδριτών από μονοατομικά αέρια, όσο και για τις περιπτώσεις των απλών υδριτών πολυατομικών αερίων. Ερευνητές όπως οι Saito et al. (1964) και οι Nagata και Kobayashi (1966a και b) ρύθμισαν τις παραμέτρους της εξίσωσης Kihara στο μοντέλο των υδριτών βάσει πειραματικών μετρήσεων των συνθηκών αποδόμησης σε απλούς υδρίτες και εν συνεχεία υπολόγισαν με βάση τις ρυθμισμένες παραμέτρους τις πιέσεις, δεδομένης της θερμοκρασίας, στις οποίες αποδομούνται οι υδρίτες τριαδικών μιγμάτων αερίων.

Η συνέχεια έγινε από τους Parrish και Prausnitz (1972), οι οποίοι εφαρμόζοντας τη μέθοδο των Nagata και Kobayashi (1966a και b) προσδιόρισαν νέες τιμές παραμέτρων τόσο για την εξίσωση Kihara, όσο και για την εξίσωση υπολογισμού του χημικού δυναμικού του

νερού στον υδρίτη. Οι Parrish και Prausnitz ήταν οι πρώτοι που υπολόγισαν το χημικό δυναμικό του νερού σε υδρίτες μειγμάτων εγκλωβισμένων συστατικών, χρησιμοποιώντας διαφορετικούς υδρίτες αναφοράς ανάλογα με τη δομή του υδρίτη (I ή II) και τη θερμοκρασία. Τέλος, οι προαναφερθέντες ερευνητές προσάρμοσαν το βελτιωμένο μοντέλο υδριτών που ανέπτυξαν σε έναν αλγόριθμο πρόρρησης της πίεσης σχηματισμού υδρίτη, με δεδομένα τη σύσταση του μείγματος τροφοδοσίας και τη θερμοκρασία, επιτυγχάνοντας με αυτόν τον τρόπο την εφαρμογή του μοντέλου των υδριτών στην επίλυση προβλημάτων που απασχολούν τη βιομηχανία εξόρυξης πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Μετά τους Parrish και Prausnitz, οι Holder et al. (1980) απλοποίησε το μοντέλο αντικαθιστώντας τον υδρίτη αναφοράς με σταθερές τιμές, οι οποίες διαφοροποιούνται ανάλογα με τον τύπο του υδρίτη (δομή I ή II). Στους Holder et al. (1988) υπάρχει μια ανασκόπηση όλων των προσπαθειών που έγιναν για την ανάπτυξη του μοντέλου υδριτών. Εκ νέου ρύθμιση των παραμέτρων του μοντέλου υδριτών πραγματοποιήθηκε από τους Sloan et al. (1983 και 1987) και Mehta και Sloan (1996), με βάση και τα νεότερα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας σε υδρίτες αερίων μιγμάτων. Ο Avlonitis (1994) απέδειξε ότι για κάθε είδος εγκλωβισμένου συστατικού στον υδρίτη υπάρχουν μοναδικές τιμές των παραμέτρων της εξίσωσης Kihara, οι οποίες επιβεβαιώνουν ταυτόχρονα τις πειραματικές συνθήκες ισορροπίας του υδρίτη με τις ρευστές φάσεις και την αναλογία του ποσοστού των κατελιημμένων μικρών κελιών στον υδρίτη ως προς το αντίστοιχο ποσοστό των μεγάλων κελιών. Το μοντέλο υδριτών προσαρμόστηκε σε αλγόριθμους ισορροπίας φάσεων από ένα σημαντικό αριθμό ερευνητών (Bishnoi et al., 1989, Cole και Goodwin, 1990, Edmonds et al., 1994 και 1995, Tohidi et al., 1995a, Ballard, 2002) μαζί με μοντέλα περιγραφής των ρευστών φάσεων των υδρογονανθράκων και του νερού.

Νεώτερες τροποποιήσεις στο μοντέλο υδριτών έγιναν από τους Wagner et al. (1985) και Anderson και Prausnitz (1986), με στόχο τη βελτίωση των εκτιμήσεων ισορροπίας φάσεων με υδρίτες παρουσία συστατικών που εμποδίζουν θερμοδυναμικά το σχηματισμό υδριτών (θερμοδυναμικοί αναστολείς), όπως είναι για παράδειγμα η μεθανόλη. Οι Nolte et al. (1985) επιχείρησαν να εισάγουν στο μοντέλο επιπλέον παραμέτρους προσδιορισμού της αλληλεπίδρασης των εγκλωβισμένων συστατικών μεταξύ τους. Ερευνητές του πανεπιστημίου Heriot-Watt (Avlonitis et al., 1989 και 1994, Tohidi et al., 1994) ασχολήθηκαν με την εφαρμογή του μοντέλου στην εκτίμηση της ισορροπίας υδριτών σε πετρελαϊκά μείγματα και συμπυκνώματα αερίων (gas condensates), ενώ ο Chapoy (2004) επέκτεινε την έρευνα σε πειραματικές μετρήσεις διφασικής ισορροπίας των υδριτών με φυσικό αέριο. Πρόσφατη βελτίωση έγινε από τον Ballard (2002), ο οποίος εισήγαγε επιπλέον παραμέτρους στο μοντέλο υδριτών χρησιμοποιώντας πειραματικά δεδομένα (von Stackelberg και Muller, 1954, Berecz και Balla-Achs, 1983, κ.α.) διόγκωσης και παραμόρφωσης των κελιών του υδρίτη εξαιτίας του εγκλωβισμού σε αυτά των αερίων μορίων. Πριν από τον Ballard (2002), οι Westacott και Rodger (1996) και Zele et al. (1999) χρησιμοποίησαν αντίστοιχα δεδομένα σχετικά με τη διόγκωση και την παραμόρφωση των κελιών του υδρίτη για τον υπολογισμό της μεταβολής του χημικού δυναμικού του νερού στο πλέγμα του υδρίτη.

Οι μελλοντικές κατευθύνσεις στην έρευνα των υδριτών αναμένεται να είναι, σύμφωνα με τους Sloan και Koh (2007), η ανάπτυξη μοντέλων με βάση τις αρχές της κβαντομηχανικής

(ab initio methods) και οι προσομοιώσεις των ιδιοτήτων των υδριτών σε μοριακό επίπεδο (Monte Carlo Simulation, Molecular Dynamics και Lattice Dynamics). Στην κατεύθυνση της προσομοίωσης σε μοριακό επίπεδο, οι Klauda και Sandler (2000) χρησιμοποίησαν μεθοδολογία δυναμικού κρυσταλλικού πλέγματος (Lattice Dynamics) με στόχο τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του κενού κρυστάλλου υδρίτη, χωρίς δηλαδή την παρουσία των εγκλωβισμένων συστατικών, και την ανάπτυξη ενός νέου μοντέλου υδριτών. Άλλοι ερευνητές, όπως π.χ. οι Sun και Duan (2005), Duan και Sun (2006) και ο Velaga (2009), εφάρμοσαν την ab initio μεθοδολογία με αρχές της κβαντομηχανικής, για να προσδιορίσουν εκ νέου τη δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο μορίων με σκοπό την αντικατάσταση της εξίσωσης Kihara στο μοντέλο, καθώς παρατηρούνται δυσκολίες στον προσδιορισμό παραμέτρων για τη δυναμική ενέργεια των μορίων οι οποίες να ισχύουν σε όλα τα μείγματα που σχηματίζουν υδρίτες. Αντίστοιχες προσπάθειες με την ab initio μεθοδολογία έχουν γίνει από τους Anderson (2005a), Tse et al. (1983, 1987a και b), Rodger (1989, 1990 και 1991), Tanaka et al. (2004), Belosludov et al. (2009), English και Tse (2011) κ.α.

Με τις προσομοιώσεις που έγιναν σύμφωνα με τα προαναφερθέντα μοντέλα έχουν διερευνηθεί οι εξής βασικές κατευθύνσεις (Sloan και Koh, 2007):

- Επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων στη σταθερότητα του υδρίτη. Μέσω προσομοιώσεων σε μοριακό επίπεδο ερευνάται η ισχύς των υποθέσεων του αρχικού μοντέλου των van der Waals και Platteeuw, η επίδραση που έχουν τα εγκλωβισμένα μόρια στην παραμόρφωση των κελιών του υδρίτη, η δυνατότητα εγκλωβισμού στο ίδιο κελί περισσότερων αερίων μορίων, η επίδραση που έχουν τα μείγματα των αερίων συστατικών στον υδρίτη, κ.λπ.
- Οι μηχανισμοί δημιουργίας των κρυσταλλικών πυρήνων υδρίτη από τα μόρια των ρευστών φάσεων (Radhakrishnan και Trout, 2002, Baez και Clancy, 1994, Moon, 2003, κ.α.).
- Η δράση συστατικών που λειτουργούν ως επιβραδυντές (Kinetic inhibitors) για το σχηματισμό υδριτών (Freer και Sloan, 2000, Masoudi et al., 2005, Yang et al., 2011, κ.α.). Ειδικότερα μελετήθηκε η επίδραση που έχουν οι ενεργές ομάδες των συστατικών που λειτουργούν ως επιβραδυντές στην κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου στην επιφάνεια του υδρίτη (Storr et al., 2004, Anderson et al., 2005b, κ.α.).
- Επιφανειακές ιδιότητες των υδριτών, οι οποίες σχετίζονται με φαινόμενα συσσωμάτωσης και ανάπτυξης του μεγέθους των κρυστάλλων υδρίτη (Rodger et al., 1996, Pratt και Sloan, 1996, κ.α.).
- Φασματοσκοπικές ιδιότητες του κρυσταλλικού πλέγματος και των εγκλωβισμένων μορίων (Tse, 1994, Sears et al., 1992, Itoh και Kawamura, 2000, κ.α.).
- Φυσικές ιδιότητες του υδρίτη, όπως είναι η θερμική διαστολή και η αγωγιμότητα, οι οποίες διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με αυτές του πάγου (Tse et al., 1987a και 1987b, Tanaka et al., 1997, Inoue et al., 1996, κ.α.).

Στη συνέχεια παρουσιάζεται το μοντέλο υδριτών των van der Waals και Platteeuw, όπως τροποποιήθηκε από τους Parrish και Prausnitz (1972) και Holder et al. (1980), το οποίο εφαρμόζεται πλέον από την πλειοψηφία των σύγχρονων προγραμμάτων προσομοίωσης ισορροπίας φάσεων με υδρίτες (Sun και Duan, 2005). Το συγκεκριμένο μοντέλο υδριτών θα

ονομάζεται για το υπόλοιπο της παρούσας διατριβής ως "στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών", κατ' αντιστοιχία με την ορολογία που χρησιμοποιούν οι Sloan και Koh (2007). Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με το προαναφερθέν μοντέλο υπάρχουν στις εργασίες των Waals και Platteeuw (1959), Parrish και Prausnitz (1972), Holder et al. (1980) και Sloan και Koh (2007).

2.1.1. Το στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών

Για την ανάπτυξη του στατιστικού θερμοδυναμικού μοντέλου υδριτών είναι απαραίτητες οι ακόλουθες παραδοχές:

- 2) Η συνεισφορά των μορίων νερού στην ενέργεια των φάσεων του υδρίτη είναι ανεξάρτητη από την κατάληψη των κελιών του υδρίτη από εγκλωβισμένα μόρια. Η παραδοχή αυτή συνεπάγεται ότι τα εγκλωβισμένα μόρια δεν επηρεάζουν το κρυσταλλικό πλέγμα του υδρίτη.
- 3) Τα εγκλωβισμένα στον υδρίτη μόρια εντοπίζονται αποκλειστικά στα κελιά του κρυσταλλικού πλέγματος. Κάθε κελί στον υδρίτη περιέχει το πολύ ένα εγκλωβισμένο μόριο.
- 4) Δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εγκλωβισμένων μορίων, επομένως η ενέργεια από τον εγκλωβισμό ενός μορίου σε ένα κελί του υδρίτη είναι ανεξάρτητη από το πλήθος και την κατανομή των υπόλοιπων εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη.
- 5) Η επίδραση των κβαντικών φαινομένων στην ενέργεια του υδρίτη θεωρείται αμελητέα, ισχύουν δηλαδή οι αρχές της κλασικής στατιστικής θερμοδυναμικής.
- 6) Οι μοριακές ενέργειες μετατόπισης, περιστροφής, δόνησης των ατόμων, κ.τ.λ. δεν επηρεάζονται από τον εγκλωβισμό του μορίου στο κελί του υδρίτη. Η παραδοχή αυτή, σε συνδυασμό με την προαναφερθείσα παραδοχή της απουσίας αλληλεπιδράσεων μεταξύ των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη, συνεπάγεται ότι όλες οι μορφές ενέργειας του εγκλωβισμένου μορίου, εκτός της δυναμικής ενέργειας, είναι ίδιες με αυτές που έχει το μόριο στην κατάσταση του ιδανικού αερίου. Η παραδοχή αυτή υποστηρίζεται από πλήθος αποτελεσμάτων φασματοσκοπίας σε υδρίτες, τα οποία παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στις εργασίες των Davidson και Ripmeester (1971 και 1984).
- 7) Η δυναμική ενέργεια του εγκλωβισμένου μορίου σε σχέση με την απόστασή του από το κέντρο του κελιού υπολογίζεται από τη συνάρτηση δυναμικού σφαιρικής συμμετρίας των Lennard-Jones και Devonshire (1932 και 1938). Σύμφωνα με το μοντέλο των Lennard-Jones και Devonshire το κελί του υδρίτη θεωρείται ότι έχει σφαιρικό σχήμα με τα μόρια του νερού στο κελί να κατανέμονται ομοιόμορφα ως στοιβάδα στην επιφάνεια της σφαίρας.

Το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη του μοντέλου αφορά τον υπολογισμό της συνάρτησης επιμερισμού (Z) για την κανονική κατανομή (canonical partition function) των εγκλωβισμένων στον υδρίτη μορίων. Οι μεταβλητές της συνάρτησης επιμερισμού (Z) είναι, σύμφωνα με τη στατιστική θερμοδυναμική, η θερμοκρασία, ο όγκος και οι μοριακές ποσότητες των συστατικών. Στο μοντέλο των van der Waals και Platteeuw η συνάρτηση επιμερισμού για την κανονική κατανομή των εγκλωβισμένων μορίων είναι γινόμενο τριών παραγόντων:

- Του εκθετικού όρου του λόγου της ενέργειας Helmholtz (A^β) για το κενό πλέγμα του υδρίτη προς το γινόμενο της θερμοκρασίας (T) επί τη σταθερά Boltzmann (k), δηλαδή:

$$\exp\left(\frac{-A^\beta}{k \cdot T}\right)$$

- Του πλήθους των δυνατών συνδυασμών κατανομής N_i όμοιων (μη διακεκριμένων) μορίων σε L διακεκριμένα κελιά τύπου j, δηλαδή:

$$\frac{L!}{(L - N_i)! \cdot N_i!}$$

Στην περίπτωση των υδριτών, το πλήθος των δυνατών συνδυασμών αφορά την κατανομή N όμοιων εγκλωβισμένων μορίων τύπου i σε ισάριθμα διακεκριμένα κελιά τύπου j. Έτσι, τα εγκλωβισμένα μόρια διακρίνονται ανάλογα με το είδος τους (i) και με τον τύπο κελιού (j) που αυτά καταλαμβάνουν στον υδρίτη, οπότε το πλήθος των δυνατών συνδυασμών είναι:

$$\frac{(u_j \cdot Nw^H)!}{\left(u_j \cdot Nw_H - \sum_i (N_{ij})\right)! \cdot \prod_i (N_{ij}!)}$$

όπου :

Nw^H : Ο συνολικός αριθμός μορίων νερού στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη

u_j : Ο λόγος του αριθμού των κελιών τύπου j (N_j), προς το συνολικό αριθμό μορίων

νερού στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη, δηλαδή $\left(\frac{N_j}{Nw^H}\right)$. Ο συντελεστής u_j

εξαρτάται από τη δομή του υδρίτη (I, II ή H). Οι τιμές των N_j και Nw_H δίνονται στον πίνακα Π2.22

- Της συνάρτησης επιμερισμού για την κανονική κατανομή (canonical partition function) ενός ιδανικού μείγματος διακεκριμένων μορίων. Στην περίπτωση των υδριτών, τα εγκλωβισμένα μόρια διακρίνονται ανάλογα με τον τύπο του κελιού που καταλαμβάνουν, οπότε η αντίστοιχη συνάρτηση επιμερισμού είναι η εξής:

$$\prod_i q_{ij}^{N_{ij}}$$

όπου:

N_{ij} : Ο αριθμός των μορίων του συστατικού i τα οποία είναι εγκλωβισμένα στον υδρίτη σε κελιά τύπου j

q_{ij} : Η συνάρτηση επιμερισμού ενός μορίου (molecular partition function) του συστατικού i το οποίο είναι εγκλωβισμένο στον υδρίτη σε κελί τύπου j.

Ανακεφαλαιώνοντας, η συνάρτηση επιμερισμού $Z(A^\beta, T, Nw^H, \mathbf{u}, \mathbf{N}_{ij}, \mathbf{q}_{ij})$ για την κανονική κατανομή των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη είναι σύμφωνα με τους van der Waals και Platteeuw η εξής:

$$Z = \exp\left(\frac{-A^\beta}{k \cdot T}\right) \cdot \prod_j \left[\frac{(u_j \cdot Nw^H)!}{\left(u_j \cdot Nw^H - \sum_i (N_{ij})\right)! \cdot \prod_i (N_{ij}!)} \cdot \prod_i (q_{ij}^{N_{ij}}) \right] \quad (2.1)$$

Στη συνέχεια, υπολογίζεται η αντίστοιχη γενικευμένη συνάρτηση επιμερισμού (Ξ) για τη μεγαλοκανονική κατανομή (grand canonical partition function) των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη με βάση τη συνάρτηση επιμερισμού για την κανονική κατανομή. Η συνάρτηση $\Xi(T, Z, \boldsymbol{\mu}, \mathbf{N}_{ij})$ έχει ως μεταβλητές την τιμή της συνάρτησης επιμερισμού Z , τη θερμοκρασία T , τα χημικά δυναμικά των συστατικών $\boldsymbol{\mu}$ και τον αριθμό \mathbf{N}_{ij} των μορίων κάθε συστατικού i το οποίο είναι εγκλωβισμένο στον υδρίτη σε κελιά οποιουδήποτε τύπου j και υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Xi = \sum_{N_{ij}} \left(Z \cdot \exp\left(\frac{\sum_i \left[\mu_i \cdot \sum_j (N_{ij}) \right]}{k \cdot T}\right) \right) \quad (2.2)$$

όπου:

μ_i : Το χημικό δυναμικό του συστατικού i

k : Η σταθερά Boltzmann

Από τις εξισώσεις (2.1) και (2.2) και με αντικατάσταση του εκθετικού όρου στην εξίσωση (2.2) με την απόλυτη ενεργότητα $\lambda_i = \exp\left(\frac{\mu_i}{k \cdot T}\right)$ προκύπτει ότι:

$$\Xi = \sum_{N_{ij}} \left(\exp\left(\frac{-A^\beta}{k \cdot T}\right) \cdot \prod_j \left[\frac{(u_j \cdot Nw^H)!}{\left(u_j \cdot Nw^H - \sum_i (N_{ij})\right)! \cdot \prod_i (N_{ij}!)} \cdot \prod_i (q_{ij}^{N_{ij}} \cdot \lambda_i^{N_{ij}}) \right] \right) \quad (2.3)$$

Εφαρμόζοντας το πολυωνυμικό θεώρημα, η εξίσωση (2.3) απλοποιείται στην ακόλουθη μορφή:

$$\Xi = \exp\left(\frac{-A^\beta}{k \cdot T}\right) \cdot \prod_j \left(1 + \sum_i (q_{ij} \cdot \lambda_i) \right)^{u_j \cdot Nw^H} \quad (2.4)$$

Αν και η εξίσωση (2.4) αναφέρεται στη γενικευμένη συνάρτηση επιμερισμού των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη, αποτελεί ταυτόχρονα και τη συνάρτηση επιμερισμού για την κανονική κατανομή των μορίων νερού στον υδρίτη. Αυτό συμβαίνει επειδή τα μόρια του νερού έχουν σταθερές θέσεις στον υδρίτη και δεν καταλαμβάνουν κελιά μέσα στο κρυσταλλικό

του πλέγμα, οπότε η απόλυτη ενεργότητα και ο αριθμός των μορίων νερού στα κελιά είναι αντίστοιχα $\lambda_w^\beta = \exp\left(\frac{0}{k \cdot T}\right) = 1$ και $N_{wj}=0$. Επομένως, ισχύει ότι:

$$Zw^H = \Xi = \exp\left(\frac{-A^\beta}{k \cdot T}\right) \cdot \prod_j \left(1 + \sum_i (q_{ij} \cdot \lambda_i)\right)^{u_j \cdot Nw^H} \quad (2.5)$$

Η γενικευμένη συνάρτηση επιμερισμού Ξ^H για τον υδρίτη προκύπτει από τη συνάρτηση επιμερισμού για την κανονική κατανομή των μορίων νερού στον υδρίτη Zw^H και τη γενικευμένη συνάρτηση επιμερισμού των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη Ξ , δηλαδή:

$$\Xi^H = Zw^H \cdot \Xi \quad (2.6)$$

Από τη θεωρία της στατιστικής θερμοδυναμικής (βλ. Κατσάνος, 1999, Οικονόμου, 2002, κ.α.) ισχύουν τα εξής:

$$\begin{aligned} d(k \cdot T \cdot \ln(\Xi)) &= d\left(p \cdot \sum_i (V_i^H)\right) = p \cdot d\left(\sum_i (V_i^H)\right) + \sum_i (V_i^H) \cdot dp \Leftrightarrow \\ d(k \cdot T \cdot \ln(\Xi)) &= \sum_i (S_i^H) \cdot dT + p \cdot d\left(\sum_i (V_i^H)\right) + \sum_i (N_i^H \cdot d\mu_i) \end{aligned} \quad (2.7)$$

και

$$d(k \cdot T \cdot \ln(Zw^H)) = -d(A_w^H) = S_w^H \cdot dT + p \cdot d(V_w^H) - \mu_w^H \cdot d(N_w^H) \quad (2.8)$$

όπου :

p: Η πίεση

μ_w^H : Το χημικό δυναμικό του νερού στη στερεή φάση του υδρίτη (J/μόριο)

μ_i : Το χημικό δυναμικό του εγκλωβισμένου συστατικού i στη στερεή φάση του υδρίτη (J/μόριο)

N_i^H : Ο συνολικός αριθμός μορίων του εγκλωβισμένου συστατικού i στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη, ο οποίος είναι ίσος με το άθροισμα των μορίων του συστατικού i σε όλους τους τύπους κελιών στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη, δηλαδή $N_i^H = \sum_j (N_{ij})$

Nw^H : Ο συνολικός αριθμός μορίων νερού στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη

S_i^H , S_w^H : Η εντροπία των εγκλωβισμένων μορίων και των μορίων νερού στον υδρίτη

V_i^H , V_w^H : Ο όγκος που καταλαμβάνουν τα εγκλωβισμένα μόρια και τα μόρια του νερού στον υδρίτη.

Επειδή ο όγκος και η εντροπία του υδρίτη είναι ίσες με τα αντίστοιχα αθροίσματα για τα συστατικά στον υδρίτη, με βάση τις εξισώσεις (2.6) έως (2.8) προκύπτει η ακόλουθη σχέση:

$$d(k \cdot T \cdot \ln(\Xi^H)) = S^H \cdot dT + p \cdot dV^H + \sum_i (N_i^H \cdot d\mu_i) - \mu_w^H \cdot d(N_w^H) \quad (2.9)$$

όπου S^H και V^H είναι η εντροπία και ο συνολικός όγκος της κρυσταλλικής κυψελίδας του υδρίτη.

Από τις εξισώσεις (2.5) και (2.9) υπολογίζεται το χημικό δυναμικό του νερού στον υδρίτη ως εξής:

$$\mu_w^H = - \frac{\partial(k \cdot T \cdot \ln(\Xi))}{\partial N_w^H} \Big|_{T, V^H, (\mu - \mu_w^H)} = g_w^\beta - k \cdot T \cdot \sum_j \left[u_j \cdot \ln \left(1 + \sum_i (q_{ij} \cdot \lambda_i) \right) \right] \quad (2.10)$$

όπου μ είναι το διάνυσμα των χημικών δυναμικών όλων των συστατικών του υδρίτη. Η έκφραση $(\mu - \mu_w^H)$, που χρησιμοποιείται ως δείκτης στο μερικό διαφορικό της συνάρτησης Ξ , αντιπροσωπεύει την παραγωγή της συνάρτησης, διατηρώντας σταθερές τις τιμές όλων των χημικών δυναμικών των συστατικών του υδρίτη, εκτός από το χημικό δυναμικό του νερού. (Αντίστοιχο τυπολόγιο χρησιμοποιείται και στο υπόλοιπο της παρούσας διατριβής για τα μερικά διαφορικά των συναρτήσεων).

Το χημικό δυναμικό g_w^β του νερού (J/μόριο) στο κενό πλέγμα υπολογίζεται από τον τύπο:

$$g_w^\beta = \frac{\partial A^\beta}{\partial N_w^H} \Big|_{T, V^H, (\mu - \mu_w^H)}$$

Στην εξίσωση (2.10), το χημικό δυναμικό του νερού στον υδρίτη είναι σε μονάδες ενέργειας ανά μόριο νερού. Εάν το χημικό δυναμικό του νερού εκφραστεί ως ενέργεια ανά γραμμομόριο νερού, τότε η εξίσωση (2.10) τροποποιείται ως εξής:

$$\mu_w^H = - \frac{\partial(R \cdot T \cdot \ln(\Xi))}{\partial n_w^H} \Big|_{T, V^H, (\mu - \mu_w^H)} = g_w^\beta - R \cdot T \cdot \sum_j \left[u_j \cdot \ln \left(1 + \sum_i (q_{ij} \cdot \lambda_i) \right) \right] \quad (2.11)$$

όπου τα μ_w^H , g_w^β είναι τιμές του χημικού δυναμικού του νερού εκπεφρασμένες σε μονάδες ενέργειας ανά γραμμομόριο (J/mol) και n_w^H τα γραμμομόρια του νερού στον υδρίτη. Στην ίδια εξίσωση, με R συμβολίζεται η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Από τις εξισώσεις (2.4) και (2.9) υπολογίζονται τα εγκλωβισμένα μόρια του συστατικού i στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη ως εξής:

$$N_i^H = \frac{\partial(k \cdot T \cdot \ln(\Xi))}{\partial \mu_i} \Big|_{T, V^H, N_w^H, (\mu - \mu_w^H - \mu_i)} \Leftrightarrow$$

$$N_i^H = \frac{\partial(\ln(\Xi))}{\partial(\ln(\lambda_i))} \Big|_{T, V^H, N_w^H, (\lambda - \lambda_i)} = \lambda_i \cdot \frac{\partial(\ln(\Xi))}{\partial \lambda_i} \Big|_{T, V^H, N_w^H, (\lambda - \lambda_i)} \Leftrightarrow$$

$$N_i^H = \sum_j \left(\frac{u_j \cdot Nw^H \cdot q_{ij} \cdot \lambda_i}{1 + \sum_m (q_{mj} \cdot \lambda_m)} \right) \quad (2.12)$$

Δεδομένου ότι $N_i^H = \sum_j (N_{ij})$ και ότι η συνάρτηση N_i^H πρέπει να είναι ομογενής πρώτου βαθμού ως προς το σύνολο των κελιών N_j για κάθε τύπο κελιού j ξεχωριστά, προκύπτει ότι:

$$N_{ij} = \frac{u_j \cdot Nw^H \cdot q_{ij} \cdot \lambda_i}{1 + \sum_m (q_{mj} \cdot \lambda_m)} \quad (2.13)$$

Το κλάσμα θ_{ij} του πλήθους των κελιών τύπου j που καταλαμβάνουν τα μόρια του συστατικού i προς το σύνολο N_j των κελιών τύπου j είναι με βάση την εξίσωση (2.13):

$$\theta_{ij} = \frac{N_{ij}}{N_j} = \frac{N_{ij}}{u_j \cdot Nw^H} = \frac{q_{ij} \cdot \lambda_i}{1 + \sum_m (q_{mj} \cdot \lambda_m)} \quad (2.14)$$

Από τις εξισώσεις (2.11) και (2.14) και με αντικατάσταση του αθροίσματος $1 + \sum_i (q_{ij} \cdot \lambda_i)$ με θ_{ij} , προκύπτει η τελική εξίσωση υπολογισμού του χημικού δυναμικού του νερού στον υδρίτη εκπεφρασμένο σε J/mol :

$$\mu_w^H = g_w^\beta + R \cdot T \cdot \sum_j \left[u_j \cdot \ln \left(1 - \sum_i (\theta_{ij}) \right) \right] \quad (2.15)$$

Η εξίσωση (2.14) μπορεί να τροποποιηθεί περαιτέρω με βάση τον ορισμό της τάσης διαφυγής του συστατικού i :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_{i0}^{ldg} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right) \Leftrightarrow \\ \exp \left(\frac{\mu_i}{R \cdot T} \right) &= \frac{f_i}{P_0} \cdot \exp \left(\frac{\mu_{i0}^{ldg}}{R \cdot T} \right) \Leftrightarrow \\ \exp \left(\frac{\mu_i}{k \cdot T} \right) &= \frac{f_i}{P_0} \cdot \exp \left(\frac{\mu_{i0}^{ldg}}{k \cdot T} \right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

όπου :

P_0 : Η πίεση αναφοράς

R : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων

μ_i : Το χημικό δυναμικό του συστατικού i , εκπεφρασμένο σε ενέργεια ανά μόριο του συστατικού, στις δεδομένες συνθήκες πίεσης (P), θερμοκρασίας (T) και σύστασης (x_i)

f_i : Η τάση διαφυγής του συστατικού (i) στις δεδομένες συνθήκες πίεσης (P), θερμοκρασίας (T) και σύστασης (x_i)

μ_{i0}^{Idg} : Το χημικό δυναμικό (ενέργεια ανά μόριο συστατικού) του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου στη δεδομένη θερμοκρασία (T) και σε πίεση αναφοράς (P_0).

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (2.14) την απόλυτη ενεργότητα $\lambda_i = \exp\left(\frac{\mu_i}{k \cdot T}\right)$ με την ισοδύναμη έκφραση από την εξίσωση (2.16) προκύπτει ότι:

$$\theta_{ij} = \frac{\frac{q_{ij}}{P_0} \cdot \exp\left(\frac{\mu_{i0}^{Idg}}{k \cdot T}\right) \cdot f_i}{1 + \sum_m \left(\frac{q_{mj}}{P_0} \cdot \exp\left(\frac{\mu_{m0}^{Idg}}{k \cdot T}\right) \cdot f_m \right)} \Leftrightarrow$$

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} \cdot f_i}{1 + \sum_m (C_{mj} \cdot f_m)} \quad (2.17)$$

Οι συντελεστές C_{ij} στην εξίσωση (2.17) ονομάζονται σταθερές Langmuir, επειδή η εξίσωση (2.17) παρουσιάζει ομοιότητες με την αντίστοιχη εξίσωση του Langmuir για την ισόθερμη προσρόφηση στην επιφάνεια ενός στερεού συστατικών που ανήκουν σε ρευστές φάσεις. Σε αντίθεση όμως με την εξίσωση του Langmuir για την προσρόφηση στην επιφάνεια στερεού, η εξίσωση (2.17) αναφέρεται στον εγκλωβισμό μορίων σε κελιά μέσα στη στερεή φάση του υδρίτη.

Η άθροιση των C_{mj} στον παρονομαστή της σχέσης (2.17) γίνεται ως προς όλα τα εγκλωβισμένα συστατικά στον ίδιο τύπο κελιού j του υδρίτη. Η σταθερά Langmuir C_{ij} ενός συστατικού i σε σχέση με το κελί τύπου j στον υδρίτη υπολογίζεται με βάση τις εξισώσεις (2.14), (2.16) και (2.17) ως εξής:

$$C_{ij} = \frac{q_{ij}}{P_0} \cdot \exp\left(\frac{\mu_{i0}^{Idg}}{k \cdot T}\right) \quad (2.18)$$

Αξιοσημείωτο στην εξίσωση (2.18) είναι ότι η σταθερά Langmuir C_{ij} εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το είδος του συστατικού και τον τύπο του κελιού, ενώ είναι ανεξάρτητη της πίεσης, καθώς αυτή είναι σταθερή και ίση με την πίεση αναφοράς (P_0).

Οι σταθερές Langmuir του στατιστικού θερμοδυναμικού μοντέλου υδριτών υπολογίζονται με βάση πειραματικά δεδομένα συνθηκών αποδόμησης των υδριτών. Ωστόσο, για τον αποτελεσματικό συσχετισμό των πειραματικών δεδομένων με τις σταθερές C_{ij} είναι απαραίτητο να εκφραστούν τα C_{ij} ως συνάρτηση των μοριακών δυναμικών μεταξύ των εγκλωβισμένων μορίων και των μορίων νερού στα κελιά του υδρίτη. Για να γίνει αυτό χρειάζονται οι παραδοχές Νο 5 και 6, οι οποίες αφορούν τη συμπεριφορά του εγκλωβισμένου

μορίου μέσα στο κελί. Οι παραδοχές Νο 5 και 6 θεωρούνται πιο περιοριστικές σε σχέση με τις παραδοχές Νο 1 έως 4, καθώς εφαρμόζονται κυρίως σε εγκλωβισμένα συστατικά, τα μόρια των οποίων είναι σφαιρικά και μονοατομικά. Ορισμένες από τις αποκλίσεις των αποτελεσμάτων του στατιστικού θερμοδυναμικού μοντέλου υδριτών σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα ενδέχεται να είναι συνέπεια αυτών των παραδοχών (Sloan, 2008).

Η δυναμική ενέργεια μεταξύ του εγκλωβισμένου μορίου και ενός μορίου νερού στο κελί του υδρίτη υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση Kihara:

$$\Phi(r) = \begin{cases} +\infty, & \text{όταν } r \leq (\alpha_i + \alpha_w) \\ 4 \cdot \varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r - 2\alpha} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r - 2\alpha} \right)^6 \right], & \text{όταν } r > (\alpha_i + \alpha_w) \end{cases} \quad (2.19)$$

όπου :

$\Phi(r)$: Η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας ενός μορίου του συστατικού (i) με ένα μόριο νερού σε σχέση με τη μεταξύ τους απόσταση (r)

r : Η απόσταση μεταξύ του μορίου του συστατικού (i) και ενός μορίου νερού, σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m)

α_i : Η "σκληρή" ακτίνα του μορίου του συστατικού (i), σύμφωνα με το μοντέλο Kihara, σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m). Τιμές για το α_i δίνονται στον πίνακα Π2.21

α_i : Η "σκληρή" ακτίνα του μορίου του νερού, σύμφωνα με το μοντέλο Kihara, σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m)

ε_i : Η ελάχιστη δυναμική ενέργεια, σε απόλυτη τιμή, του μοντέλου Kihara για το σύστημα ενός μορίου του συστατικού i με ένα μόριο νερού, σε Joule (J). Τιμές για το ε_i δίνονται στον πίνακα Π2.21

σ_i : Η απόσταση σύγκρουσης (collision diameter) ενός μορίου του συστατικού i με ένα μόριο νερού, σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m). Τιμές για το σ_i δίνονται στον πίνακα Π2.21.

Από την εξίσωση Kihara (2.19) για τη δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο μορίων υπολογίζεται η συνάρτηση δυναμικού $\omega_{ij}(r)$ σφαιρικής συμμετρίας των Lennard-Jones και Devonshire για το εγκλωβισμένο συστατικό i στο κελί τύπου j του υδρίτη ως εξής:

$$\omega_{ij}(r) = 2 \cdot z_j \cdot \varepsilon_i \cdot \left[\frac{\sigma_i^{12}}{R_j^{11} \cdot r} \cdot \left(\delta_{10} + \frac{\alpha_i}{R_j} \cdot \delta_{11} \right) - \frac{\sigma_i^6}{R_j^5 \cdot r} \cdot \left(\delta_4 + \frac{\alpha_i}{R_j} \cdot \delta_5 \right) \right] \quad (2.20)$$

όπου :

$\omega_{ij}(r)$: Η συνάρτηση δυναμικής ενέργειας του εγκλωβισμένου μορίου του συστατικού i σε σχέση με την απόσταση r του μορίου από το κέντρο του κελιού j , σε (J/μόριο)

r : Η απόσταση του εγκλωβισμένου μορίου από το κέντρο του κελιού, σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m)

R_j : Η μέση τιμή της ακτίνας του κελιού j , σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m)

z_j : Ο αριθμός συντονισμού, δηλαδή ο αριθμός των μορίων νερού (Nw_j) που βρίσκονται στο κελί j . Οι τιμές του (Nw_j) δίνονται στον πίνακα Π2.22

δ_N : Μια παραμετρική συνάρτηση της απόστασης r του εγκλωβισμένου μορίου από το κέντρο του κελιού ως προς τον αριθμό (N). Η συνάρτηση δ_N ορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\delta_N = \frac{1}{N} \cdot \left[\left(1 - \frac{r}{R_j} - \frac{a_i}{R_j} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_j} - \frac{a_i}{R_j} \right)^{-N} \right] \quad (2.21)$$

Με βάση την εξίσωση (2.20) υπολογίζεται η συνάρτηση q_{ij} επιμερισμού του μορίου i , το οποίο είναι εγκλωβισμένο σε κελί τύπου j στον υδρίτη, σε σχέση με τα χαρακτηριστικά του μορίου και του "σφαιρικού" κελιού j , ως εξής :

$$q_{ij} = \frac{q_{i0}^{Idg}}{V^{Idg}} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{R_j} \exp\left(\frac{-\omega_{ij}(r)}{k \cdot T}\right) \cdot r^2 \cdot \sin(\theta) \cdot dr \cdot d\theta \cdot d\varphi \Leftrightarrow$$

$$q_{ij} = \frac{4 \cdot \pi \cdot q_{i0}^{Idg}}{V^{Idg}} \cdot \int_0^{R_j} \exp\left(\frac{-\omega_{ij}(r)}{k \cdot T}\right) \cdot r^2 \cdot dr \quad (2.22)$$

όπου q_{i0}^{Idg} η συνάρτηση επιμερισμού ενός μορίου (molecular partition function) του συστατικού i στην κατάσταση του ιδανικού αερίου και (r, θ, φ) οι σφαιρικές συντεταγμένες που προσδιορίζουν οποιοδήποτε σημείο μέσα στο κελί.

Επιπλέον, σύμφωνα με τη στατιστική μηχανική (βλ. Κατσάνος, 1999, Οικονόμου, 2002, κ.α.) το χημικό δυναμικό μ_{i0}^{Idg} ενός μορίου του συστατικού i στην κατάσταση του ιδανικού αερίου σχετίζεται με τη συνάρτηση επιμερισμού του μορίου q_{i0}^{Idg} ως εξής:

$$\mu_{i0}^{Idg} = - \left. \frac{\partial \ln(Z_i^{Idg})}{\partial N_i} \right|_{T,V} = -k \cdot T \cdot \ln\left(\frac{q_{i0}^{Idg}}{N_i}\right) \quad (2.23)$$

όπου Z_i^{Idg} η συνάρτηση επιμερισμού για την κανονική κατανομή (canonical partition function) N_i μορίων του συστατικού i σε δεδομένο όγκο και θερμοκρασία στην κατάσταση του ιδανικού αερίου.

Από τις εξισώσεις (2.18), (2.22) και (2.23) προκύπτει η τελική εξίσωση υπολογισμού της σταθεράς Langmuir C_{ij} για κάθε ζεύγος συστατικού i και τύπο κελιού j , για δεδομένη θερμοκρασία T :

$$C_{ij} = \frac{4 \cdot \pi \cdot N_{ij}}{P_0 \cdot V^{Idg}} \cdot \int_0^{R_j} \exp\left(\frac{-\omega_{ij}(r)}{k \cdot T}\right) \cdot r^2 \cdot dr \Leftrightarrow$$

$$C_{ij} = \frac{4 \cdot \pi}{k \cdot T} \cdot \int_0^{R_j} \exp\left(\frac{-\omega_{ij}(r)}{k \cdot T}\right) \cdot r^2 \cdot dr \quad (2.24)$$

Συνοψίζοντας την παρουσίαση, οι υπολογισμοί για το κλασσικό μοντέλο υδριτών γίνονται με δεδομένα τη θερμοκρασία (T) και τις τάσεις διαφυγής (f_i) των εγκλωβισμένων συστατικών στον υδρίτη. Με βάση αυτά τα δεδομένα υπολογίζονται οι συναρτήσεις $\omega_{ij}(r)$ δυναμικής ενέργειας των εγκλωβισμένων συστατικών σε σχέση με την απόσταση των εγκλωβισμένων μορίων από τα κέντρα των κελιών υδρίτη, μέσω της εξίσωσης (2.20) και εν συνεχεία οι αντίστοιχες σταθερές Langmuir C_{ij} μέσω της εξίσωσης (2.24). Από τις σταθερές Langmuir C_{ij} και τις τάσεις διαφυγής των εγκλωβισμένων συστατικών υπολογίζονται, μέσω της εξίσωσης (2.17), τα κλάσματα θ_{ij} . Από τα θ_{ij} και τη θερμοκρασία προκύπτουν τα τελικά αποτελέσματα για το κλασσικό μοντέλο υδριτών, τα οποία είναι το χημικό δυναμικό του νερού στον υδρίτη, μέσω της εξίσωσης (2.14), και η σύσταση του υδρίτη, η οποία υπολογίζεται με βάση το ισοζύγιο μάζας και την εξίσωση (2.14) ως εξής:

$$x_i = \frac{\sum_j (N_{ij})}{\sum_i \sum_j (N_{ij}) + Nw^H} \Leftrightarrow$$
$$x_i = \frac{\sum_j (u_j \cdot \theta_{ij})}{\sum_i \sum_j (u_j \cdot \theta_{ij}) + 1} \quad (2.25)$$

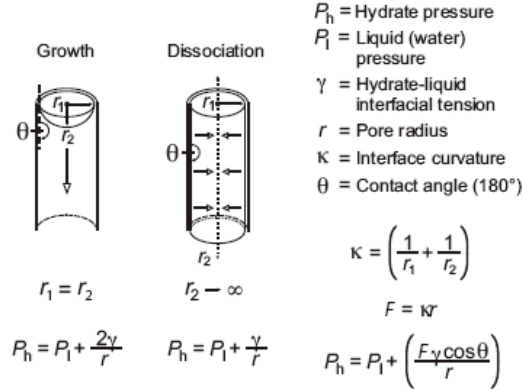
2.2. Θερμοδυναμική ισορροπία υδριτών που περιέχονται μέσα σε πορώδεις σχηματισμούς με ρευστές φάσεις

Η σημαντικότερη ίσως διαφορά των υδριτών που βρίσκονται σε γεωλογικούς σχηματισμούς σε σχέση με αυτούς που αναπτύσσονται σε ελεύθερη υδατική φάση είναι ότι οι υδρίτες στους σχηματισμούς περιορίζονται στον κενό χώρο μεταξύ των κόκκων. Στην περίπτωση των υδριτών μέσα σε γεωλογικούς σχηματισμούς η επίδραση του πορώδους του σχηματισμού είναι σημαντική για δύο κυρίως λόγους:

- Επηρεάζει την κατανομή των ρευστών φάσεων του αερίου και του νερού και κατά συνέπεια τις θέσεις που μπορούν να σχηματιστούν υδρίτες.
- Επηρεάζει τη θερμοδυναμική ισορροπία του υδρίτη, όταν η πλειοψηφία των πόρων έχει διάμετρο μικρότερη από 500nm (μεσο-πορώδες).

Η επίδραση του πορώδους στη σταθερότητα των υδριτών έχει μελετηθεί εκτενώς τα τελευταία χρόνια (Anderson et al., 2004 a και b, Kasper et al., 2000, Llamedo et al., 2004, κ.α.). Έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί σχετικά με τις συνθήκες σχηματισμού υδριτών σε σφαιρίδια γυαλιού, σε ψαμμίτες, σε ειδικά κατασκευασμένα πορώδη υλικά (Anderson et al., 2003), σε χαλαζιακή άμμο, σε αργίλους (καολίνη, μπεντονίτες), καθώς και σε μείγματα των δύο προηγούμενων υλικών (Uchida et al., 2004, Chuvilin et al., 2002a και b). Ως μέτρο της σταθερότητας των υδριτών χρησιμοποιείται συνήθως η διαφορά ΔT της θερμοκρασίας (T) της τριφασικής ισορροπίας του υδρίτη με την αέρια και την υδατική φάση μέσα σε πορώδη υλικά,

σε σχέση τη θερμοκρασία (Teq) της αντίστοιχης τριφασικής ισορροπίας χωρίς τον περιορισμό των φάσεων μέσα σε πόρους ("ελεύθερη" κατάσταση) και για πίεση ίση με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για το πορώδες μέσο.



Εικόνα 2.3: Απεικόνιση του σχηματισμού και της αποδόμησης υδριτών μέσα σε πόρους ακτίνας r_1 παρουσία συνεχούς υδατικής φάσης. Το μέτωπο του υδρίτη κατά το σχηματισμό έχει ακτίνα r_2 , ενώ κατά την αποδόμηση θεωρείται τελείως επίπεδο, δηλαδή $r_2 \rightarrow \infty$ (Llamedo et al., 2004).

Τα συμπεράσματα των προαναφερθεισών μελετών συνοψίζονται στα εξής (βλ. εικόνα 2.3):

- 1) Για την ανάπτυξη του υδρίτη κατά μήκος κυλινδρικού πόρου ακτίνας r , χρειάζεται να ξεπεραστούν οι τριχοειδείς πιέσεις, οι οποίες εκφράζονται σε σχέση με τη διεπιφανειακή τάση γ_{H-Lw} και τη γωνία διαβροχής θ_{H-Lw} που σχηματίζει η φάση του υδρίτη με την επιφάνεια του πόρου σε σχέση με το νερό :

$$P_C = \frac{2 \cdot \gamma_{H-Lw}}{r} \quad (2.26)$$

Κατά τη φάση της αποδόμησης, η τριχοειδής πίεση που εφαρμόζεται στον υδρίτη, λόγω του μεγέθους του πόρου μέσα στον οποίο βρίσκεται, είναι η μισή από την αντίστοιχη πίεση κατά τη φάση της ανάπτυξης, δηλαδή:

$$P_C = \frac{\gamma_{H-Lw}}{r} \quad (2.27)$$

Σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας, η συνολική πίεση που εφαρμόζεται στον υδρίτη μέσα σε πορώδες μέσο είναι ίση με το άθροισμα της πίεσης των ρευστών του πόρου και των τριχοειδών πιέσεων P_C . Από τις εξισώσεις (2.26) και (2.27) προκύπτει ότι οι τριχοειδείς πιέσεις στον υδρίτη είναι υψηλότερες κατά το σχηματισμό των κρυστάλλων του μέσα στο πορώδες μέσο σε σχέση με την αποδόμηση τους, για δεδομένη θερμοκρασία. Επομένως, σε κάθε θερμοκρασία, η πίεση σχηματισμού του υδρίτη μέσα σε πορώδες μέσο είναι μεγαλύτερη από αυτήν της αποδόμησης.

- 2) Η επίδραση των τριχοειδών πιέσεων στις συνθήκες σχηματισμού των υδριτών έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας ισορροπίας του υδρίτη σε σχέση με την αντίστοιχη στην "ελεύθερη" κατάσταση (Teq). Η διαφορά των δύο θερμοκρασιών ($\Delta T = T - T_{eq}$) υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση Gibbs-Thomson (Webber et al., 2007, Jackson και McKenna, 1990 κ.α.):

- Για το σχηματισμό:

$$\Delta T = \frac{2}{r} \cdot \left(\frac{\gamma_{H-Lw} \cdot T_{eq}}{\rho_{Lw} \cdot \Delta H_H} \right) = \frac{2 \cdot Const}{r} < 0 \quad (2.28)$$

όπου ΔH_H η ενθαλπία σχηματισμού του υδρίτη (-54,19kJ/mol) και ρ_{Lw} η πυκνότητα του νερού ($\approx 1000 \text{ kg/m}^3$).

- Για την αποδόμηση:

$$\Delta T = \frac{1}{r} \cdot \left(\frac{\gamma_{H-Lw} \cdot T_{eq}}{\rho_H \cdot \Delta H_H} \right) = \frac{Const}{r} < 0 \quad (2.29)$$

όπου ρ_H η πυκνότητα του υδρίτη ($\approx 940 \text{ kg/m}^3$).

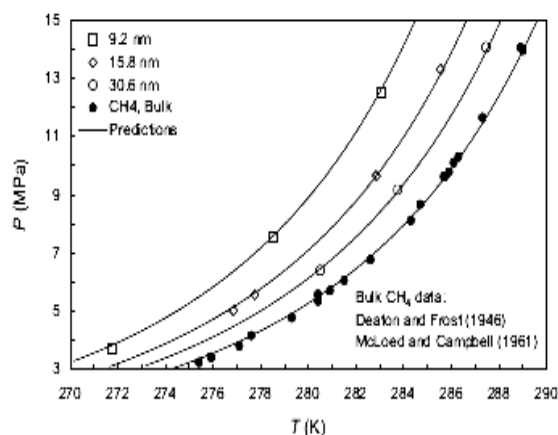
Από τις εξισώσεις (2.28) και (2.29) προκύπτει ότι οι θερμοκρασίες σχηματισμού και αποδόμησης των υδριτών μέσα σε πορώδες μέσο είναι διαφορετικές μεταξύ τους. Συγκεκριμένα, οι υδρίτες σχηματίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτές στις οποίες αποδομούνται, όταν η πίεση των ρευστών στους πόρους διατηρείται σταθερή.

- 3) Το μέγεθος της διαφοράς της θερμοκρασίας αποδόμησης των υδριτών σε πορώδες μέσο από αυτήν της ισορροπίας στην "ελεύθερη" κατάσταση και για την ίδια πίεση (T_{eq}), αυξάνει ανάλογα με την τιμή της θερμοκρασίας T_{eq} και αντιστρόφως ανάλογα με την ακτίνα του πόρου. Πειραματικά αποτελέσματα μείωσης της θερμοκρασίας αποδόμησης των υδριτών μεθανίου σε σχέση με την (T_{eq}) παρουσιάζονται στην εικόνα 2.4.
- 4) Από τις εξισώσεις (2.26) και (2.28) προκύπτει ότι:

$$P_c = P_H - P_{pore} = \frac{\rho_{Lw} \cdot \Delta H_H \cdot \Delta T}{T_{bulk}} \quad (2.30)$$

όπου $T_{bulk} = T_{eq}$.

Σύμφωνα με την εξίσωση (2.30) όσο μειώνεται η θερμοκρασία ισορροπίας του υδρίτη σε σχέση με την (T_{eq}) τόσο αυξάνεται η απόλυτη τιμή του ΔT , $|T - T_{eq}|$, και επομένως αυξάνεται και η διαφορά της πίεσης που αναπτύσσεται στη φάση του υδρίτη με την επιφάνεια του πόρου σε σχέση με το νερό P_{pore} . Αποτέλεσμα της αύξησης της διαφοράς μεταξύ των δύο πιέσεων είναι να σχηματίζονται υδρίτες σε πόρους μικρότερης διαμέτρου, λόγω αύξησης της τριχοειδούς πίεσης στη διεπιφάνεια μεταξύ του υδρίτη και του νερού στους πόρους. Σε ακραία περίπτωση, η αυξημένη τριχοειδής πίεση του υδρίτη μπορεί να προκαλέσει μετατόπιση των κόκκων και θραύση των πετρωμάτων κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης των κρυστάλλων υδρίτη μέσα σε πόρους του γεωλογικού σχηματισμού.

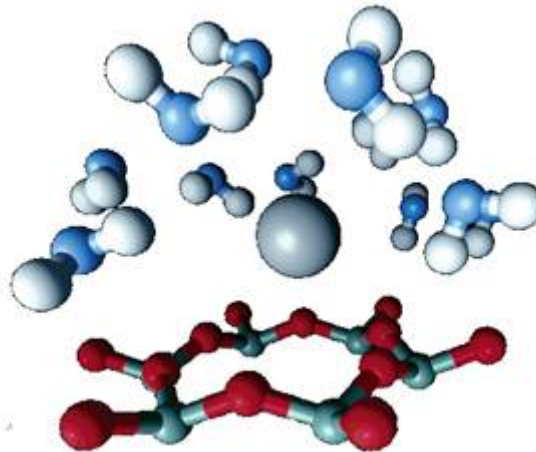


Εικόνα 2.4: Μεταβολή της θερμοκρασίας αποδόμησης υδριτών μεθανίου συναρτήσει του μεγέθους (ακτίνα) των πόρων του πορώδους μέσου (Llamedo, 2004).

Σύμφωνα με τους Llamedo et al. (2004), για την προσομοίωση της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των υδριτών σε πορώδες μέσο θεωρείται ότι η επιφάνεια του πορώδους μέσου καλύπτεται συνεχώς από ένα στρώμα υγρού νερού, το οποίο είναι προσροφημένο σε αυτήν, με συνέπεια ο υδρίτης να μην έχει απευθείας επαφή με το πορώδες μέσο (γωνία διαβροχής $\theta=180^\circ$, $\cos\theta = -1$). Αν και η παραδοχή αυτή ισχύει γενικά για τις επιφάνειες των ορυκτών, υπάρχουν περιπτώσεις όπου η επιφάνεια του πορώδους μέσου λειτουργεί ως καταλύτης για το σχηματισμό υδριτών, όπως έχει αναφερθεί για παράδειγμα σε περιπτώσεις με σμεκτίτες και σε περιπτώσεις ιζημάτων με βιοτασιενεργές ενώσεις (Rogers et al., 2003a και 2003b, Zhang et al., 2007, Long et al., 2009 κ.α.). Στις περιπτώσεις αυτές δεν ισχύει η παραδοχή $\theta = 180^\circ$ για τη γωνία διαβροχής του υδρίτη με την επιφάνεια του πορώδους μέσου.

Από την εξίσωση (2.26) συμπεραίνεται ότι όσο μειώνεται η γωνία διαβροχής θ ($180^\circ > \theta > 90^\circ$), τόσο αυξάνει η διαβρεχτότητα του ιζήματος από υδρίτες και διευκολύνεται θερμοδυναμικά η ανάπτυξη κρυστάλλων υδρίτη μέσα στους πόρους. Στην περίπτωση όπου $\theta < 90^\circ$, ο υδρίτης σχηματίζεται ευκολότερα στους μικρότερους πόρους του πορώδους μέσου παρά όταν είναι ελεύθερος στην υδατική φάση. Τέτοιου είδους φαινόμενα έχουν παρατηρηθεί για παράδειγμα σε σμεκτίτες όταν το νερό που τους περιβάλλει έχει μικρές συγκεντρώσεις αλάτων (Uchida et al., 2004). Οι Cha et al. (1998) αναφέρουν ότι η προσθήκη ορισμένων αργιλικών υλικών στην υδατική φάση, όπως είναι ο μπεντονίτης, μπορεί να επιτρέψει το σχηματισμό υδριτών σε υψηλότερες θερμοκρασίες από αυτές της τριφασικής ισορροπίας του υδρίτη σε "ελεύθερη κατάσταση", με την αέρια και την υδατική φάση. Ωστόσο η θετική επίδραση που έχουν τα προαναφερθέντα υλικά είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθεί (Uchida et al., 2004), με αποτέλεσμα ανεξάρτητοι ερευνητές να αναφέρουν θερμοκρασιακές διαφορές $\Delta T = T - T_{eq}$ που ποικίλουν από +15 K μέχρι και αρνητικές τιμές. Προσομοίωση των συνθηκών σχηματισμού με εξισώσεις τύπου Monte Carlo και μοριακού δυναμικού (Park και Sposito, 2003) δείχνουν ότι τα φυλλοπυριτικά ορυκτά με δομή τριών στρώσεων 2:1, όπως είναι οι σμεκτίτες και πιο συγκεκριμένα οι μοντμοριλλονίτες, σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα του υδρίτη, συμμετέχοντας στο πλέγμα με τα οξυγόνα της πυριτικής επιφάνειας. Στην εικόνα 2.5 απεικονίζεται η μοριακή προσομοίωση μιας περίπτωσης σταθεροποίησης του υδρίτη σε πυριτική δομή. Στην ίδια μελέτη (Park και Sposito, 2003), επισημαίνεται ότι το φαινόμενο σταθεροποίησης του υδρίτη στην πυριτική επιφάνεια λειτουργεί ανταγωνιστικά σε σχέση με τα

κατιόντα που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια αυτή για την εξουδετέρωση του ηλεκτρικού της φορτίου. Έτσι, όταν η συγκέντρωση των ιόντων αυτών είναι πυκνή, το τελικό αποτέλεσμα μπορεί να είναι ανασχετικό ως προς τη σταθεροποίηση ($T < T_{eq}$), ενώ όταν στο αργιλικό υλικό οι συγκεντρώσεις κατιόντων είναι μικρές, παρατηρείται φαινόμενο ενίσχυσης ($T > T_{eq}$) της σταθερότητας του υδρίτη, όπως διαπιστώνεται και πειραματικά (Uchida et al., 2004).



Εικόνα 2.5: Σχηματική αναπαράσταση του υδρίτη που σχηματίζεται με τη συμμετοχή της πυριτικής δομής. Με κόκκινο απεικονίζονται τα οξυγόνα της πυριτικής δομής και με γαλάζιο αυτά του νερού. Το μόριο του μεθανίου απεικονίζεται με γκρι στο κέντρο του σχήματος.

Η θετική επίδραση της αργιλικής επιφάνειας στη δημιουργία υδριτών είναι πιθανόν ένας από τους λόγους για τους οποίους διαπιστώθηκε, μέσω περίθλασης ακτίνων X, ο σχηματισμός κρυστάλλων υδρίτη ανάμεσα σε φυλλοπυριτικές στρώσεις σμεκτίτη (Guggenheim και Koster, 2003). Το ίδιο φαινόμενο επισημαίνεται και από τους Uchida et al. (2004) για φυλλοπυριτικές στρώσεις μπεντονίτη με συγκεντρώσεις νερού κοντά στο 40%. Ωστόσο στο φυσικό περιβάλλον εκτιμάται ότι ο σχηματισμός υδριτών ανάμεσα στις φυλλοπυριτικές στρώσεις των ορυκτών είναι γενικά δυσκολότερος, με $\Delta T = T - T_{eq}$ περίπου ίσο με -1 K, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των κατιόντων στα ορυκτά, χωρίς όμως να αποκλείονται και εξαιρέσεις.

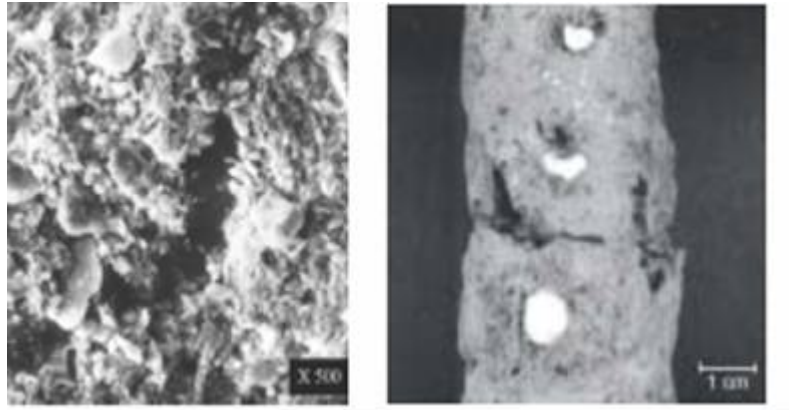
Πειραματικές παρατηρήσεις σχετικά με τις συνθήκες σχηματισμού των υδριτών φυσικού αερίου μέσα σε ιζηματογενείς σχηματισμούς λαμβάνουν χώρα εδώ και τουλάχιστον τρεις δεκαετίες. Η δυσκολία ωστόσο που παρουσιάζει η ερμηνεία των αποτελεσμάτων σε συνδυασμό με την ελλιπή κατανόηση φαινομένων που σχετίζονται με το πορώδες, τις τασιενεργές ενώσεις και τις φάσεις που σχηματίζονται στις επιφάνειες των κόκκων, είχαν ως αποτέλεσμα αποσπασματικές και συχνά αντικρουόμενες παρατηρήσεις. Τα τελευταία χρόνια, με τη συστηματοποίηση της έρευνας στην περιοχή αυτή και την βαθύτερη κατανόηση ορισμένων από τα φαινόμενα που συμβαίνουν εξαιτίας της αλληλεπίδρασης του γεωλογικού σχηματισμού με τους υδρίτες, δόθηκε η δυνατότητα για μια πληρέστερη περιγραφή του φαινομένου.

Με βάση τις συνθήκες σχηματισμού των υδριτών μπορούμε να ερμηνεύσουμε τις διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες των γεωλογικών σχηματισμών που τους περιέχουν σύμφωνα με μετρήσεις αρκετών ερευνητών την τελευταία πενταετία. Πειραματικές μετρήσεις έχουν γίνει σε ιζήματα φυσικών κοιτασμάτων υδριτών στην περιοχή του Malik και στον κόλπο του

Μεξικού (Winters et al., 2002, 2004 a και b), καθώς και στο υποθαλάσσιο όρος Αναξίμανδρος (Marinakis et al., 2004b, Yang et al., 2004).

Από τα προαναφερθέντα πειράματα, καθώς και από την έρευνα του Chuvilin et al. (2002b) προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

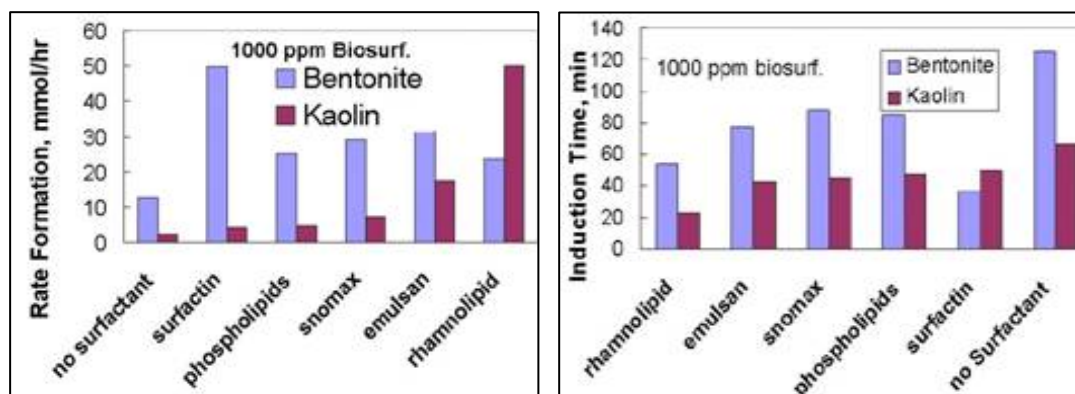
- Σε αδρόκοκκα ιζήματα και πετρώματα (άμμος, ψαμμίτες) οι υδρίτες σχηματίζονται στους μεγάλους πόρους, χωρίς να προσφύονται επί του υποστρώματος, ενώ για τους μικρότερους πόρους χρειάζεται επιπλέον δυναμικό, το οποίο ισοδυναμεί με χαμηλότερες τιμές ΔT ($\Delta T < 0$) ή/και με υψηλότερες πιέσεις σε σχέση με αυτές της θερμοδυναμικής ισορροπίας του υδρίτη, στην "ελεύθερη" κατάσταση, με αέριο και νερό. Η αύξηση της διατμητικής τάσης υπό θλίψη, που παρατηρείται στα ιζήματα όταν σχηματίζονται υδρίτες, προέρχεται κυρίως από τη μείωση του διαθέσιμου ελεύθερου όγκου των πόρων (Winters et al., 2004b). Αντίστοιχα αναμένεται αύξηση της ταχύτητας διάδοσης των ακουστικών κυμάτων και της αντοχής σε θλίψη, κυρίως λόγω της μείωσης του όγκου που καταλαμβάνουν τα ρευστά και της σκληρότητας της φάσης του υδρίτη. Σε περίπτωση που η θερμοκρασία του ιζήματος είναι πολύ μικρότερη από αυτήν (T_{eq}) της ισορροπίας των υδριτών σε "ελεύθερη" κατάσταση, μπορούν να σχηματιστούν υδρίτες ακόμα και σε πόρους με μικρή διάμετρο, με ενδεχόμενο να δημιουργηθεί ένα ασθενές πλέγμα υδρίτη ανάμεσα στους κόκκους του υλικού εξαιτίας της σύνδεσης των κρυστάλλων μεταξύ τους.
- Αργιλικά ιζήματα που περιέχουν ορυκτά της ομάδας του καολίνη, τα οποία δε διογκώνονται με την πρόσληψη νερού, εμφανίζουν παρόμοια μηχανική συμπεριφορά με την παραπάνω περίπτωση όταν σχηματιστούν υδρίτες στους πόρους του ιζήματος. Οι υδρίτες δεν εμφανίζουν πρόσφυση με τους κόκκους του ιζήματος και κατανέμονται κυρίως μεταξύ των μεγαλύτερων πόρων. Για την ανάπτυξη των υδριτών σε πόρους με μικρότερη διάμετρο απαιτείται μείωση της θερμοκρασίας σε τιμές πολύ μικρότερες της T_{eq} ή / και παρουσία τασιενεργών ουσιών στην επιφάνεια των κόκκων οι οποίες να διευκολύνουν το σχηματισμό υδριτών, μειώνοντας την τριχοειδή πίεση (P_c) του υδρίτη.
- Σε ιζήματα που περιέχουν ορυκτά της ομάδας του μοντμοριλλονίτη οι υδρίτες εμφανίζουν καλή πρόσφυση με την επιφάνεια των κόκκων, λόγω του χαρακτήρα που παρουσιάζουν αυτά τα αργιλικά υλικά ως θερμοδυναμικοί καταλύτες. Στην περίπτωση αυτή οι υδρίτες που σχηματίζονται στο ίζημα λειτουργούν και ως συγκολλητική ουσία των κόκκων μεταξύ τους. Οι υδρίτες αναπτύσσονται ευκολότερα - δηλαδή σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες της τριφασικής ισορροπίας ($T > T_{eq}$) - στους μικρότερους πόρους, ενώ αφήνουν ελεύθερους τους μεγάλους πόρους. Όπως γίνεται φανερό, στην περίπτωση αυτή ο σχηματισμός αποκτά αυξημένη αντοχή σε διάτμηση, ακόμα και απουσία θλιπτικών φορτίων, ενώ διαφοροποιούνται έντονα και άλλες φυσικές ιδιότητες, όπως είναι η ελαστικότητα του σχηματισμού, η ταχύτητα διάδοσης ακουστικών κυμάτων, η διαπερατότητα, κ.λπ. Η έρευνα σχετικά με τη μηχανική συμπεριφορά και τις φυσικές ιδιότητες παρόμοιων σχηματισμών ξεκίνησε μόλις τις τελευταίες δεκαετίες (Winters et al., 2000, Gabitto και Tsouris, 2010, Dai et al., 2011, κ.α).



Εικόνα 2.6: Μορφές υδριτών σε μοντιμοριλλονίτη (Chuvilin et al., 2002b). Αριστερά, υδρίτες σε μορφή μικροφακών στην επιφάνεια του κόκκου (ηλεκτρονικό μικροσκόπιο). Δεξιά, μορφή "ρυζιού" μέσα στη μάζα του αργίλου - όμοια με τη μορφή σε καολίνη.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η παρουσία φυσικών τασιενεργών ουσιών (βιοτασιενεργών), οι οποίες παράγονται από μικροοργανισμούς στο υπέδαφος και προσροφώνται στην επιφάνεια των κόκκων των ιζημάτων, μπορεί να διευκολύνει το σχηματισμό υδριτών σε συγκεκριμένα σημεία του αντίστοιχου γεωλογικού σχηματισμού. Η εξήγηση της επίδρασης των μορίων αυτών στο σχηματισμό των υδριτών είναι η εξής (Rogers et al., 2002): Οι κόκκοι των ιζημάτων χρησιμοποιούνται από τους αερόβιους και αναερόβιους μικροοργανισμούς που προσκολλώνται στην επιφάνειά τους (υπόστρωμα). Προκειμένου να τραφούν οι οργανισμοί αυτοί με οργανικές ενώσεις, που είναι κυρίως υδρόφοβες, πρέπει να ξεπεράσουν το εμπόδιο της διαβρεχτότητας της επιφάνειας των κόκκων, η οποία είναι συνήθως υδρόφιλη και απωθεί τα οργανικά μόρια. Έτσι οι μικροοργανισμοί παράγουν επιφανειακά τασιενεργές ενώσεις (πολυμερή με ένα πολικό μέρος), οι οποίες χρησιμεύουν στην προσρόφηση των οργανικών συστατικών που λειτουργούν ως τροφή για τους μικροοργανισμούς. Παράλληλα, η δομή αυτών των τασιενεργών ενώσεων είναι τέτοια, ώστε να διευκολύνει τη συγκέντρωση της οργανικής «τροφής» από τα ρευστά που υπάρχουν στους πόρους. Επομένως τα συστατικά του φυσικού αερίου προσροφώνται εκλεκτικά στην επιφάνεια των κόκκων, με αποτέλεσμα οι υδρίτες να αναπτύσσονται γρηγορότερα και ευκολότερα στα σημεία αυτά. Από την άλλη μεριά, η εκλεκτική προσρόφηση των αερίων σε συγκεκριμένα σημεία στην επιφάνεια των κόκκων μειώνει τη συγκέντρωση των αερίων συστατικών στα ρευστά των πόρων, εμποδίζοντας έτσι να αναπτυχθούν κρύσταλλοι υδρίτη σε άλλα σημεία του ιζήματος.

Μελέτες που έγιναν από τους Rogers et al. (2002) με προσομοίωση βιοτασιενεργών ενώσεων σε αργιλικά ορυκτά επιβεβαιώνουν τη δράση των ουσιών αυτών ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, της τάξης των 13 ppm. Στην εικόνα 2.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης των Rogers et al. (2002).



Εικόνα 2.7: Η επίδραση των βιοτασιενεργών ενώσεων στο χρόνο επώασης και στο ρυθμό ανάπτυξης των υδριτών.

2.3. Οι υδρίτες της βαθυπελαγικής ζώνης

2.3.1. Συνθήκες σχηματισμού και θερμοδυναμική ισορροπία των υδριτών της βαθυπελαγικής ζώνης

Όπως αναφέρθηκε, οι μεταβολές της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος επηρεάζουν τη σταθερότητα των υδριτών που βρίσκονται στους γεωλογικούς σχηματισμούς. Από τους υδρίτες, εκείνοι που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στις μεταβολές της θερμοκρασίας βρίσκονται σε υποθαλάσσια κοιτάσματα της βαθυπελαγικής ζώνης και πλησίον του θαλάσσιου πυθμένα. Η βαθυπελαγική ζώνη περιλαμβάνει τις περιοχές με βάθος 1000 - 4000m υπό την επιφάνεια της θάλασσας. Το χαρακτηριστικό της ζώνης αυτής είναι η μεγάλη υδροστατική πίεση (10-40 MPa), η οποία επιτρέπει το σχηματισμό υδριτών από αέριους υδρογονάνθρακες σε όλο σχεδόν το εύρος των θερμοκρασιών που απαντώνται στο θαλάσσιο πυθμένα. Επιπλέον, το περιβάλλον της βαθυπελαγικής ζώνης είναι σχετικά φτωχό σε οξυγόνο, εμποδίζοντας έτσι την καταστροφή των υδρογονανθράκων μέσω αντιδράσεων οξείδωσης. Κατά συνέπεια, οι αέριοι υδρογονάνθρακες που σχηματίζονται στα βαθύτερα γεωλογικά στρώματα της βαθυπελαγικής ζώνης από αποδόμηση της οργανικής ύλης είτε μέσω πυρόλυσης είτε μέσω βιολογικών διεργασιών των μεθανο-παραγωγών μικροοργανισμών, μετατρέπονται γρήγορα σε υδρίτες όταν ανέλθουν σε ψυχρότερα στρώματα που είναι πιο κοντά στο θαλάσσιο πυθμένα. Οι υδρίτες όμως που σχηματίζονται στις θερμότερες περιοχές της βαθυπελαγικής ζώνης είναι ιδιαίτερα ευάλωτοι στην αύξηση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας ενός υδρίτη καθαρού μεθανίου από 275 σε 276 K πρέπει να αντισταθμιστεί με αύξηση της πίεσης κατά περίπου 0.5 MPa, προκειμένου ο υδρίτης να μην αποδομηθεί, ενώ αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας από 289 σε 290 K αντισταθμίζεται με αύξηση της υδροστατικής πίεσης κατά περίπου 2 MPa. Η μελέτη επομένως της σταθερότητας των υδριτών που βρίσκονται στις θερμότερες περιοχές της βαθυπελαγικής ζώνης έχει ιδιαίτερη σημασία λόγω της ευαισθησίας που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένοι υδρίτες στην αύξηση της θερμοκρασίας.

2.3.2. Κριτήρια επιλογής της τοποθεσίας μελέτης

Ένας εκ των βασικών στόχων της παρούσας διατριβής είναι η πειραματική μελέτη και η μοντελοποίηση της συμπεριφοράς φάσεων των υδριτών πολυσυστατικού φυσικού αερίου εντός των ιζηματογενών σχηματισμών στις συνθήκες της βαθυπελαγικής ζώνης. Επειδή το εύρος των δυνατών συνδυασμών συστάσεων αερίου, ιζηματογενών σχηματισμών και συνθηκών στις οποίες μπορούν να σχηματιστούν υδρίτες στη βαθυπελαγική ζώνη, είναι τεράστιο, χρησιμοποιήθηκε ως βάση αναφοράς για την πειραματική μελέτη μία χαρακτηριστική γεωγραφική περιοχή, στην οποία έχουν ήδη εντοπιστεί υδρίτες. Ως περιοχή αναφοράς θεωρήθηκε το ηφαίστειο ιλύος *Amsterdam* του υποθαλάσσιου όρους *Αναξίμανδρος*, το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους εξής λόγους:

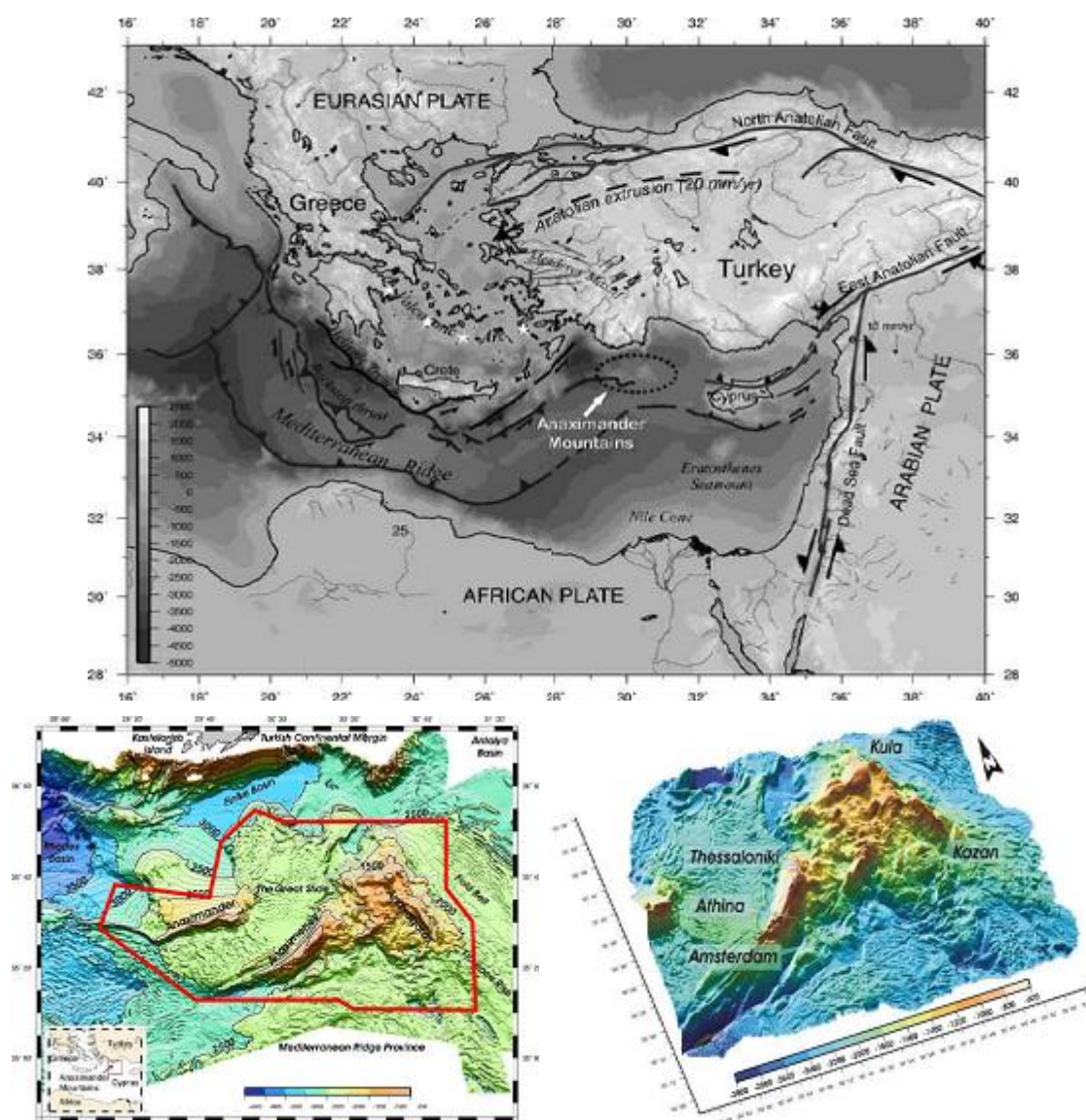
- Βρίσκεται σε περιοχή της ανατολικής Μεσογείου, μεταξύ Ελλάδος και Κύπρου, σε βάθος 2025m υπό την επιφάνεια της θάλασσας. Το βάθος του είναι κοντά στο μέσο του εύρους της βαθυπελαγικής ζώνης (1- 4 Km από την επιφάνεια της θάλασσας).
- Έχουν γίνει εκτεταμένες έρευνες και δειγματοληψίες στο συγκεκριμένο ηφαίστειο ιλύος, με αποτέλεσμα τη λεπτομερή ανάλυση τόσο των υδριτών και των συνθηκών που επικρατούν στην περιοχή όσο και των γεωλογικών χαρακτηριστικών του συγκεκριμένου σχηματισμού (Ioakim et al., 2005a και 2005b, Casas et al., 2006).
- Το φυσικό αέριο που σχημάτισε τους υδρίτες στο ηφαίστειο ιλύος παρουσιάζει ένα σημαντικό εύρος συστάσεων. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του *Amsterdam* η σύσταση των αερίων υδρογονανθράκων ποικίλει από 82% μέχρι 97% σε μεθάνιο (*Anaximander* project EVK3-CT-2002-00068 Deliverable 4.8 και Pape, 2010) .
- Η θερμοκρασία του θαλάσσιου πυθμένα στην περιοχή του ηφαιστείου ιλύος είναι πολύ χαμηλότερη του ορίου της τριφασικής ισορροπίας των υδριτών με την αέρια και την υδατική φάση. Επομένως, το θερμοκρασιακό εύρος των υποκείμενων στρωμάτων που περιέχουν υδρίτες περιλαμβάνει τόσο τη θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία υπάρχει τριφασική ισορροπία των υδριτών με την αέρια και την υδατική φάση, όσο και τη θερμοκρασιακή περιοχή, στην οποία υπάρχει διφασική ισορροπία των υδριτών με την υδατική φάση, καθώς η αέρια φάση έχει μετατραπεί πλήρως σε υδρίτες.
- Το ηφαίστειο ιλύος αποτελείται από μη συμπαγή αργιλικά στρώματα, τα οποία είναι ιδιαίτερα ευάλωτα σε μηχανικές καταπονήσεις. Επομένως, τυχόν αποδόμηση των υδριτών που περιέχονται σε αυτά αναμένεται να έχει μεγαλύτερο αντίκτυπο στη μηχανική σταθερότητα του σχηματισμού σε σύγκριση με τα άλλα είδη των γεωλογικών σχηματισμών.

2.3.3. Τα ηφαίστεια ιλύος της υποθαλάσσιας οροσειράς *Αναξίμανδρος*

Η υποθαλάσσια οροσειρά *Αναξίμανδρος* βρίσκεται στην ανατολική Μεσόγειο, στην περιοχή μεταξύ Ρόδου και Κύπρου, 65 μίλια νοτιοανατολικά από το Καστελλόριζο (Μεγίστη).

Στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Ερευνητικού Προγράμματος *Αναξίμανδρος* (FP5, EVK3-CT-2002-00068) πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή αυτή εξερευνήσεις σε θαλάσσια βάθη που υπερβαίνουν τα 2000 μέτρα (Perissoratis et al., 2004). Στην υποθαλάσσια οροσειρά έχουν ανακαλυφθεί μέχρι σήμερα πέντε ηφαίστεια ιλύος: *Amsterdam*, *Kazan*, *Kula*, *Athina* και

Thessaloniki. Υδρίτες βρέθηκαν σε τρία από τα ηφαίστεια ιλύος της περιοχής και συγκεκριμένα στο *Amsterdam*, στο *Kazan* και στο *Thessaloniki*. Το *Amsterdam* είναι το σημαντικότερο και ένα από τα μεγαλύτερα ηφαίστεια ιλύος της ανατολικής Μεσογείου. Βρίσκεται στη νότια πλευρά του *Αναξίμανδρου*, σε βάθος 2025 m κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας, έχει κυκλικό σχήμα και εκτείνεται σε μια περιοχή 6 Km². Λεπτομερής περιγραφή του γεωλογικού υπόβαθρου και της μορφολογίας της περιοχής υπάρχει στη μεταπτυχιακή εργασία της Καραντζή (2007), ενώ στους Lykousis et al. (2009) και Casas et al. (2006) δίνονται περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με το ιστορικό των αποστολών εξερεύνησης της περιοχής, τα ευρήματα των αποστολών και τις φυσικές ιδιότητες των ιζημάτων των ηφαιστειών ιλύος.



Εικόνα 2.8: Η υποθαλάσσια οροσειρά Αναξίμανδρος και τα ηφαιστεια ιλύος της περιοχής (Lykousis et al., 2009).

Από μελέτες της σύστασης και του ^{13}C των αερίων υδρογονανθράκων που σχημάτισαν τους υδρίτες στην περιοχή του ηφαιστείου ιλύος *Amsterdam*, διαπιστώθηκε ότι οι συγκεκριμένοι υδρογονάνθρακες δημιουργήθηκαν με πυρόλυση οργανικών υπολειμμάτων (Dahlmann et al., 2005) σε υποκείμενα θερμότερα γεωλογικά στρώματα. Τέτοιας προέλευσης φυσικό αέριο, αν και περιέχει στο μεγαλύτερο ποσοστό του μεθάνιο, περιλαμβάνει και βαρύτερους υδρογονάνθρακες σε σημαντικές ποσότητες. Το θερμογενές αυτό αέριο ανήλθε σε υπερκείμενους πιο ψυχρούς γεωλογικούς σχηματισμούς, όπου οι συνθήκες είναι κατάλληλες για την κρυστάλλωσή του σε υδρίτη, αρχής γενομένης από τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες.

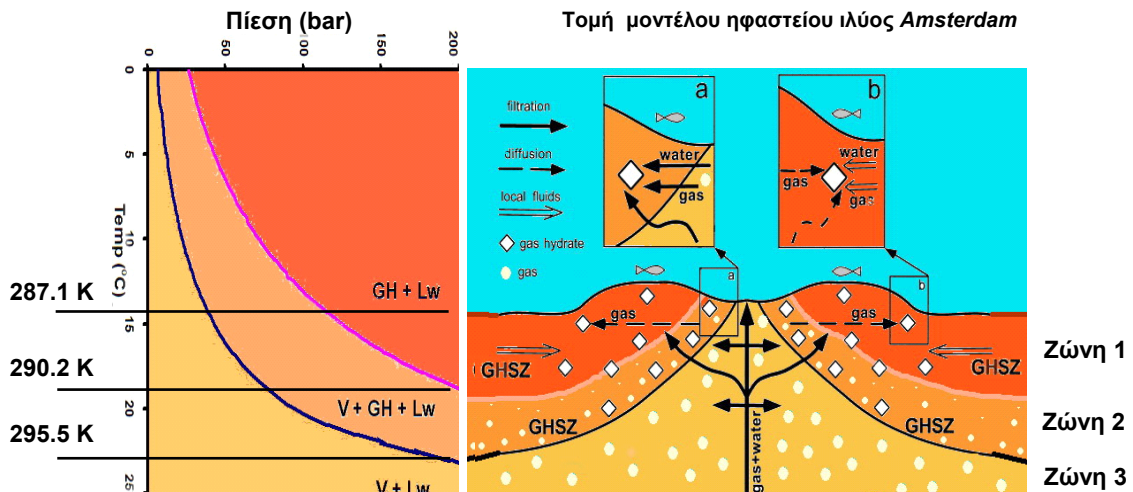
Στην περίπτωση των υδριτών του ηφαιστείου ιλύος *Amsterdam* η σύσταση του εγκλωβισμένου αερίου είναι τέτοια, ώστε αυτό θα έπρεπε να μετατραπεί πλήρως σε υδρίτες σε θερμοκρασία 290K. Εάν υποθεθεί ότι στην περιοχή επικρατεί ομαλή γεωθερμική βαθμίδα, τότε θα έπρεπε όλο το αέριο να είχε δεσμευτεί σε κρυστάλλους υδριτών σε βάθος πολλών δεκάδων μέτρων κάτω από τον πυθμένα και κατά συνέπεια δεν αναμενόταν η παρουσία υδριτών κοντά στον πυθμένα. Παρόλα αυτά, δειγματοληψίες ιζημάτων μόλις 1m υπό τον πυθμένα επιβεβαίωσαν την ύπαρξη υδριτών αερίων υδρογονανθράκων και μάλιστα με σημαντικές διαφορές ως προς τη σύσταση. Ορισμένοι από τους υδρίτες βρέθηκαν να είναι πλούσιοι σε μεθάνιο με περιεκτικότητα τουλάχιστον 96%, ενώ οι υπόλοιποι υδρίτες περιέχουν και σημαντικά ποσοστά βαρύτερων υδρογονανθράκων (αιθανίου και προπανίου) σε περιεκτικότητες από 10 έως 20%.

Η παρουσία υδριτών τόσο κοντά στον πυθμένα ερμηνεύεται έως σήμερα με την ταχεία όδευση των θερμών αερίων υδρογονανθράκων που σχηματίζονται στα βαθύτερα γεωλογικά στρώματα προς την επιφάνεια του πυθμένα, μέσω καμινάδων αερίων ή / και γεωλογικών ρωγμών. Αν και οι θεωρίες αυτές δίνουν μια ερμηνεία της παρουσίας των υδριτών κοντά στον πυθμένα, δεν εξηγούν ικανοποιητικά την πλευρική διασπορά τους μέσα στα ιζήματα, τη μορφολογία τους και τη διαφοροποίηση στη σύστασή τους. Νεώτερες θεωρίες ερμηνεύουν το σχηματισμό των υδριτών σε περιοχές κοντά στον πυθμένα μέσω ενός συνδυασμού μηχανισμών μεταφοράς των υδρογονανθράκων από τα θερμότερα υποκείμενα στρώματα είτε ως αέρια φάση, με μετακίνηση μάζας (συναγωγή), είτε ως διαλυμένα αέρια συστατικά στην υδατική φάση. Στη δεύτερη περίπτωση, τα διαλυμένα αέρια συστατικά μπορούν να μεταφερθούν με τη ροή του υδατικού διαλύματος μέσα από τους πόρους των ιζημάτων ή ακόμα και με διάχυση εξαιτίας διαφορών στο χημικό δυναμικό των διαλυμένων συστατικών μεταξύ διαφορετικών σημείων μέσα στο ίζημα (Milkov, 2000). Εκτός των προαναφερθέντων μηχανισμών, οι υδρίτες μπορούν να σχηματιστούν στα γεωλογικά στρώματα που είναι πλησίον του πυθμένα από μεθάνιο που παράγεται επιτόπου, μέσω βακτηριδιακών δράσεων αποδόμησης της οργανικής ύλης, κατά τη διάρκεια των διαδικασιών στρωμάτωσης των ιζημάτων στο θαλάσσιο βυθό (Milkov και Sassen, 2002).

2.3.4. Προσδιορισμός των συνθηκών θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών στο ηφαιστείο ιλύος *Amsterdam*

Προκειμένου να μελετηθεί η σταθερότητα των υδριτών του ηφαιστείου ιλύος *Amsterdam*, το οποίο λειτουργεί ως test case στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε το

μοντέλο ηφαστείου ιλύος του Milkon (2000), το οποίο τροποποιήθηκε κατάλληλα έτσι ώστε να ταιριάζει με τις συνθήκες της περιοχής του *Amsterdam*. Στην εικόνα 2.9 παρουσιάζεται η κατακόρυφη τομή του προαναφερθέντος τροποποιημένου μοντέλου του ηφαιστείου ιλύος, στην οποία διακρίνονται τρεις επιμέρους περιοχές – ζώνες. Οι ζώνες αυτές προσδιορίζονται θερμοδυναμικά, με βάση τις συνθήκες όπου μια από τις φάσεις υδρίτης – αέριο εμφανίζεται ή εξαφανίζεται. Η πίεση θεωρείται περίπου σταθερή και ίση με την υδροστατική για το συγκεκριμένο θαλάσσιο βάθος των 2000 μέτρων (20MPa), για όλο το βάθος της τομής του ηφαστείου ιλύος που παρουσιάζεται στην εικόνα 2.9.



Εικόνα 2.9: Μοντέλο υποθαλάσσιου ηφαιστείου ιλύος με υδρίτες. Αριστερά, ο φάκελος φάσεων σχηματισμού υδριτών από αέριο μείγμα με σύσταση και συνθήκες που προσομοιάζουν στο ηφαίστειο ιλύος *Amsterdam*. Δεξιά, η αντιστοιχία των θερμοδυναμικών περιοχών του φακέλου φάσεων σε ζώνες υποθαλάσσιων γεωλογικών σχηματισμών (τροποποίηση από Milkon, 2000). (GH: Υδρίτες αερίων μειγμάτων, V: Αέρια φάση, Lw: Υδατική φάση).

Οι ζώνες που παρουσιάζονται στην εικόνα 2.9 είναι:

Ζώνη 3 (Με κίτρινο χρώμα): Η περιοχή αυτή βρίσκεται σε αρκετή απόσταση κάτω από το θαλάσσιο πυθμένα. Λόγω του βάθους της ζώνης αυτής, οι θερμοκρασίες είναι πολύ υψηλές για το σχηματισμό υδριτών από το συγκεκριμένο αέριο μείγμα της περιοχής. Κατά συνέπεια στη ζώνη υπάρχουν μόνο η αέρια και η υδατική φάση σε ισορροπία.

Ζώνη 1 (Με κόκκινο χρώμα) : Η περιοχή πλησίον του θαλάσσιου πυθμένα. Οι θερμοκρασίες στην περιοχή αυτή είναι τόσο χαμηλές, ώστε η αέρια φάση μετατρέπεται πλήρως σε υδρίτη. Έτσι οι φάσεις σε ισορροπία στη Ζώνη 1 είναι οι υδρίτες και η υδατική φάση. Τα αέρια συστατικά που είναι εγκλωβισμένα στο πλέγμα του υδρίτη ισορροπούν θερμοδυναμικά με αυτά που είναι διαλυμένα στην υδατική φάση. Οποιαδήποτε μεταβολή των συνθηκών επηρεάζει την ποσότητα και τη σύσταση του διαλυμένου στην υδατική φάση αερίου. Οι μηχανισμοί μεταφοράς των διαλυμένων αερίων συστατικών και σχηματισμού υδριτών στη Ζώνη 1 είναι η διάχυση από θερμότερα υποκείμενα στρώματα προς ψυχρότερα και η ροή μέσα από ρωγμές και ασυνέχειες των γεωλογικών στρωμάτων.

Ζώνη 2 (Με πορτοκαλί χρώμα): Η ενδιάμεση περιοχή μεταξύ της Ζώνης 1 και της Ζώνης 3. Στην περιοχή αυτή επικρατούν ενδιάμεσες θερμοκρασίες, τέτοιες που για την πίεση και τη σύσταση του αερίου της συγκεκριμένης περιοχής, όλες οι φάσεις – νερό, αέριο και

υδρίτης – συνυπάρχουν σε θερμοδυναμική ισορροπία. Οι ποσότητες και οι συστάσεις της κάθε φάσης εξαρτώνται από τη θερμοκρασία που επικρατεί σε κάθε περιοχή της ζώνης και μπορούν να προσδιοριστούν μέσω προγραμμάτων θερμοδυναμικής προσομοίωσης της τριφασικής ισορροπίας. Τα βαρύτερα αέρια συστατικά του μείγματος – προπάνιο και αιθάνιο – σχηματίζουν υδρίτες σε μεγαλύτερα βάθη, πιο κοντά δηλαδή στη Ζώνη 3, με αποτέλεσμα την εξάντληση του εναπομείναντος αερίου στα συστατικά αυτά. Αντίθετα, το μεθάνιο παραμένει στην αέρια φάση και σχηματίζει υδρίτες σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (για την ίδια πίεση), πιο κοντά δηλαδή στη Ζώνη 1.

3. Εργαστηριακή μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μέσα σε υδατική φάση

3.1. Στόχος της μελέτης

Ο στόχος της ερευνητικής εργασίας που περιγράφεται στο παρόν κεφάλαιο είναι η μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών στις συνθήκες που επικρατούν σε ένα ηφαίστειο ιλύος της βαθυπελαγικής ζώνης μεταξύ της αρχικής ζώνης σχηματισμού τους έως λίγο πιο κάτω από το θαλάσσιο πυθμένα (εικόνα 2.9). Η πειραματική μελέτη του φαινομένου είναι γενικά πολύπλοκη, ενώ περιλαμβάνει και συνθήκες όπου απουσιάζει εντελώς η αέρια φάση, καθώς τα συστατικά της είτε έχουν εγκλωβιστεί στον υδρίτη, είτε παραμένουν διαλυμένα στην υδατική φάση. Το γεγονός πως το εξεταζόμενο αέριο δεν είναι μονοσυστατικό αλλά αποτελείται από μεθάνιο, αιθάνιο και προπάνιο αυξάνει περαιτέρω την αντικειμενική δυσκολία της έρευνας

Στη βιβλιογραφία είναι πολύ σπάνιες οι πειραματικές αναφορές στην ισορροπία υδρίτη και υδατικής φάσης σε συνθήκες κατά τις οποίες απουσιάζει η αέρια φάση παρόλο που στη φύση και συγκεκριμένα στους υποθαλάσσιους ιζηματογενείς σχηματισμούς είναι συχνός ο σχηματισμός υδριτών φυσικού αερίου σε παρόμοιες συνθήκες. Περιορισμένες είναι επίσης και οι αναφορές σε πειραματικές μελέτες υδριτών που αποτελούνται από περισσότερα από ένα αέρια συστατικά, ενώ και όπου υπάρχουν αντίστοιχα βιβλιογραφικά δεδομένα, αυτά εντοπίζονται κυρίως σε συνθήκες τριφασικής ισορροπίας του υδρίτη με την αέρια και την υδατική φάση. Εικάζεται πως ο βασικότερος λόγος για την απουσία σημαντικού αριθμού πειραματικών μετρήσεων είναι η δυσκολία που παρουσιάζει η δημιουργία ομογενούς στερεής φάσης υδρίτη από ένα αέριο μείγμα σε συνθήκες εργαστηρίου.

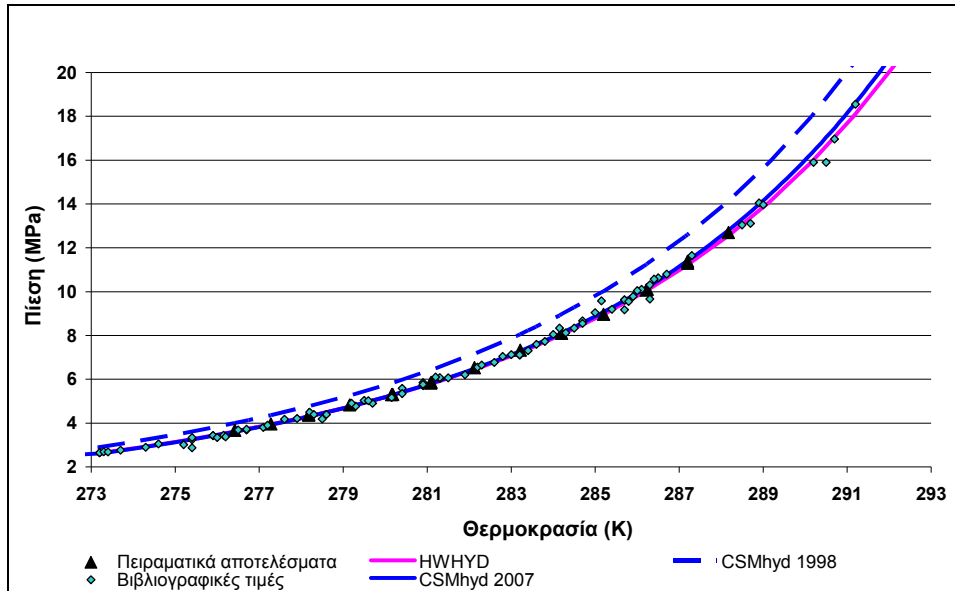
Αρχικά, σχεδιάστηκε η μέθοδος παρασκευής ομογενών υδριτών από αέριο μείγμα σε εργαστηριακή κλίμακα. Κατόπιν, διεξήχθησαν τρεις σειρές πειραμάτων για τη μελέτη της ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση. Τα πειράματα αυτά ομαδοποιούνται ως εξής:

- Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών με υδατική φάση μηδενικής αλατότητας τόσο σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας, όσο και σε συνθήκες όπου υπάρχει και η αέρια φάση.
- Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση στις προαναφερθείσες συνθήκες, για διαφορετικούς βαθμούς αλατότητας

3.2. Τεχνικές προκλήσεις

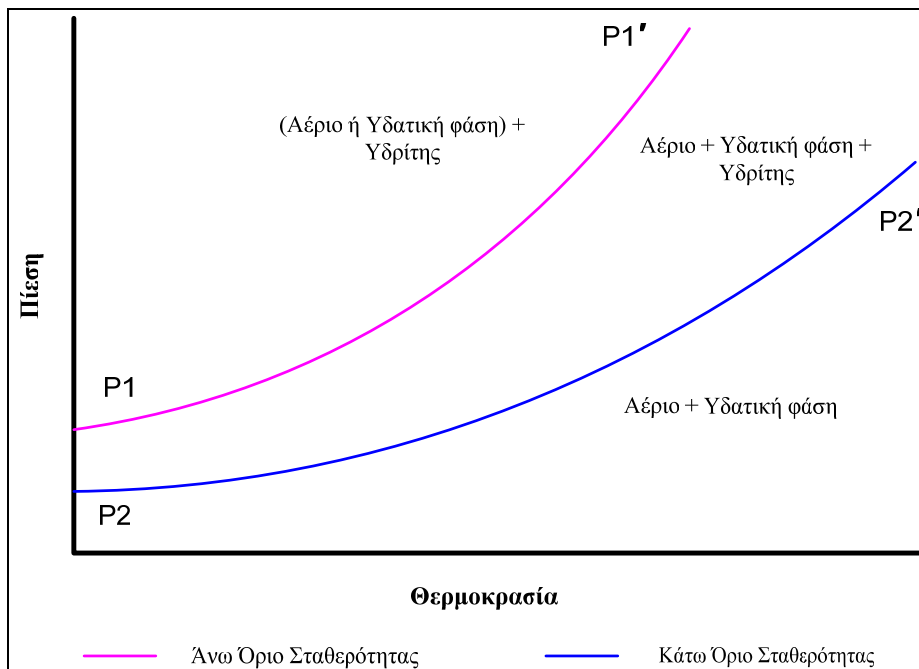
Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 2.1, όταν το αέριο που περιέχει ο υδρίτης αποτελείται από ένα καθαρό συστατικό, τότε οι συνθήκες που αντιστοιχούν στην τριφασική ισορροπία αερίου με υδατική φάση και υδρίτη απεικονίζονται ως μια καμπύλη γραμμή στο διάγραμμα πίεσης με τη θερμοκρασία (βλ εικόνα 2.1). Η καμπύλη σχηματισμού υδριτών καθαρού μεθανίου προσδιορίστηκε, με βάση δεδομένα από τη βιβλιογραφία (Sloan, 1998), από

προσομοίωση με τα πλέον διαδεδομένα προγράμματα (Sloan's CSMHYD και H-W's HWHYD Hydrate software models), καθώς και από πειράματα που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής και απεικονίζεται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Καμπύλη σχηματισμού υδριτών μεθανίου σε καθαρό νερό.

Όταν όμως το αέριο που περιέχεται στον υδρίτη είναι μείγμα περισσοτέρων του ενός συστατικών, τότε υπάρχει μία ολόκληρη περιοχή συνθηκών, στις οποίες συνυπάρχουν η υδατική φάση, ο υδρίτης και η αέρια φάση (τριφασική περιοχή), όπως φαίνεται στην εικόνα 3.2.

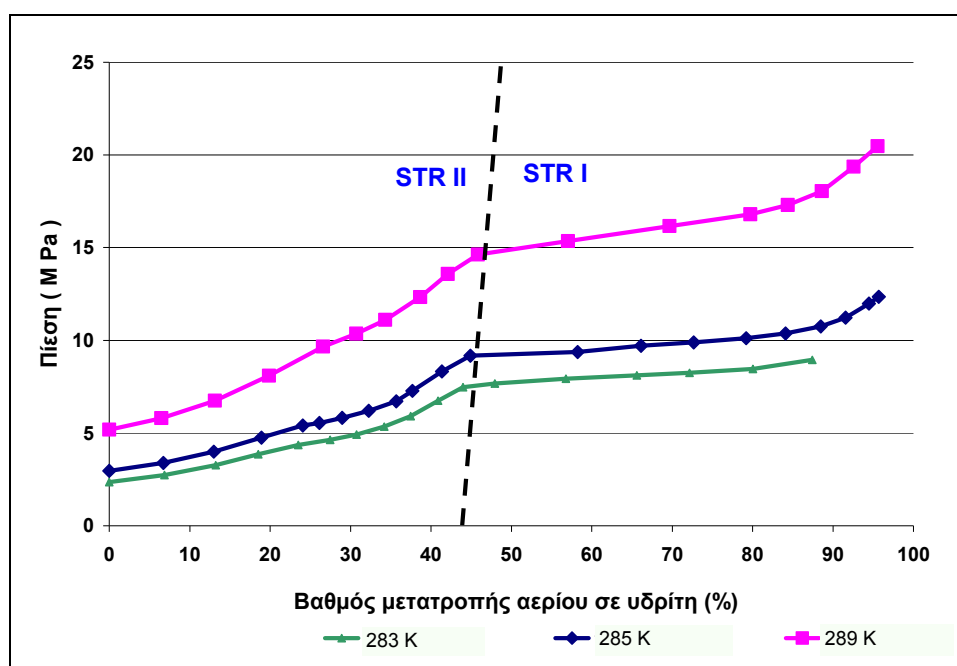


Εικόνα 3.2: Σχηματική παράσταση των συνθηκών σχηματισμού υδρίτη από αέριο μείγμα και νερό.

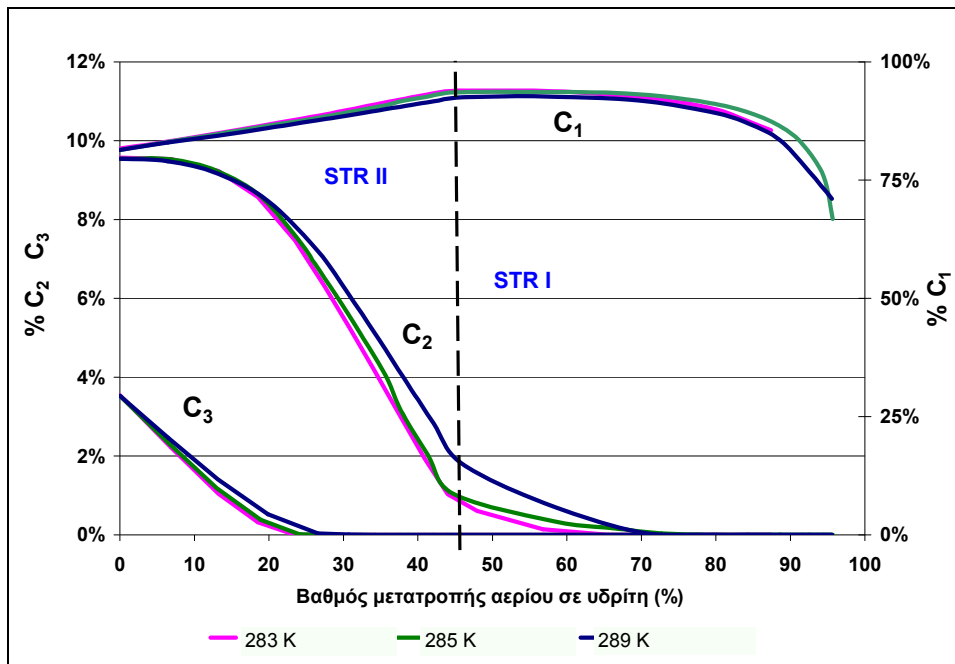
Στην εικόνα 3.2 παρουσιάζονται σχηματικά οι καταστάσεις ισορροπίας ενός αερίου μείγματος με περίσσεια καθαρής υδατικής φάσης. Η περιοχή (αέριο + υδατική φάση) που

βρίσκεται στο κάτω και δεξιό μέρος του διαγράμματος αντιστοιχεί σε συνθήκες όπου δε μπορεί να σχηματιστεί υδρίτης (GH) και κατά συνέπεια υπάρχει μόνο το αέριο και το νερό. Η περιοχή πάνω και αριστερά του διαγράμματος αντιστοιχεί σε συνθήκες όπου υπάρχουν επίσης μόνο δύο από τις τρεις φάσεις, ο υδρίτης και η υδατική φάση. Στην ενδιάμεση περιοχή συνυπάρχουν και οι τρεις φάσεις (τριφασική ισορροπία), ο υδρίτης, η υδατική φάση και το αέριο. Σε αυτές τις συνθήκες τα αέρια συστατικά κατανέμονται και στις τρεις φάσεις. Όπως φαίνεται και από την εικόνα 3.2, όσο αυξάνεται η πίεση, τόσο διευρύνονται τα όρια των θερμοκρασιών στις οποίες συνυπάρχουν οι τρεις φάσεις σε ισορροπία, ενώ παράλληλα η τριφασική ισορροπία υφίσταται σε όλο και υψηλότερες τιμές θερμοκρασιών.

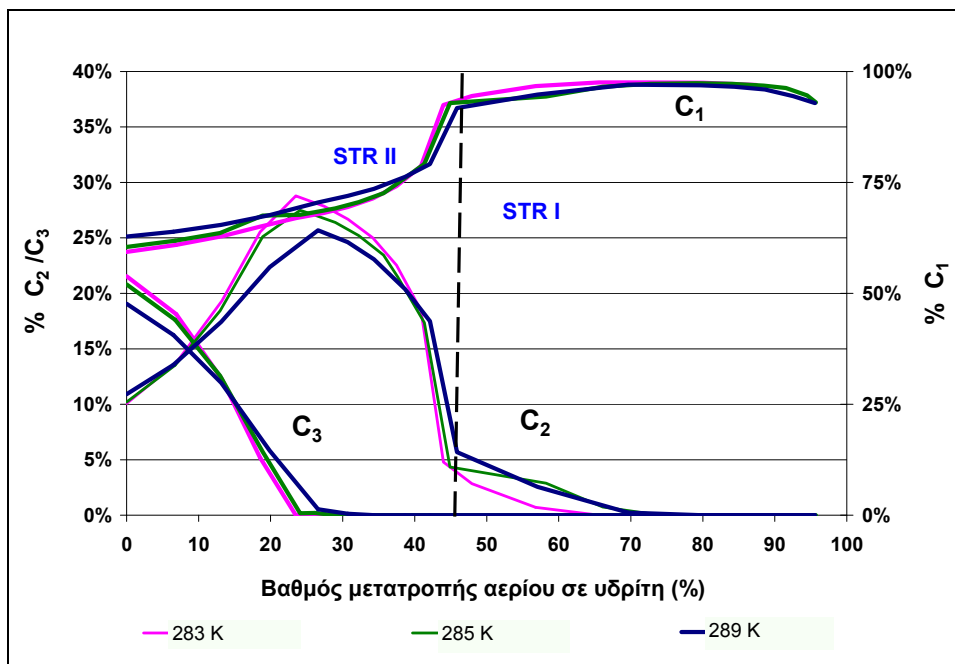
Το μοριακό κλάσμα και η σύσταση της κάθε φάσης εξαρτώνται από τις επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, καθώς και από τη συνολική συγκέντρωση των αερίων συστατικών του μείγματος και μπορούν να εκτιμηθούν από αντίστοιχα θερμοδυναμικά μοντέλα. Μια τέτοια προσομοίωση της σύστασης ενός υδρίτη που σχηματίζεται σε στάδια, από τρία αέρια συστατικά -μεθάνιο (C_1), αιθάνιο (C_2) και προπάνιο (C_3) - σε συνθήκες τριφασικής ισορροπίας παρουσιάζεται στις εικόνες 3.3 έως 3.5. Η προσομοίωση έγινε με το πρόγραμμα HWHYD, το οποίο αναπτύχθηκε από το Ινστιτούτο Πετρελαίου του Πανεπιστημίου Heriot-Watt του Εδιμβούργου για την προσομοίωση πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες, για τρεις θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας αέριο μείγμα τριών συστατικών: Μεθάνιο 65%, αιθάνιο 12% και προπάνιο 23%.



Εικόνα 3.3: Διάγραμμα πίεσης - βαθμού μετατροπής του αερίου μείγματος σε υδρίτη για θερμοκρασίες 283, 285 και 289 K (προσομοίωση με το πρόγραμμα HWHYD).



Εικόνα 3.4: Προσομοίωση της σύστασης της αέριας φάσης σε συνάρτηση με το βαθμό μετατροπής της σε υδρίτη.

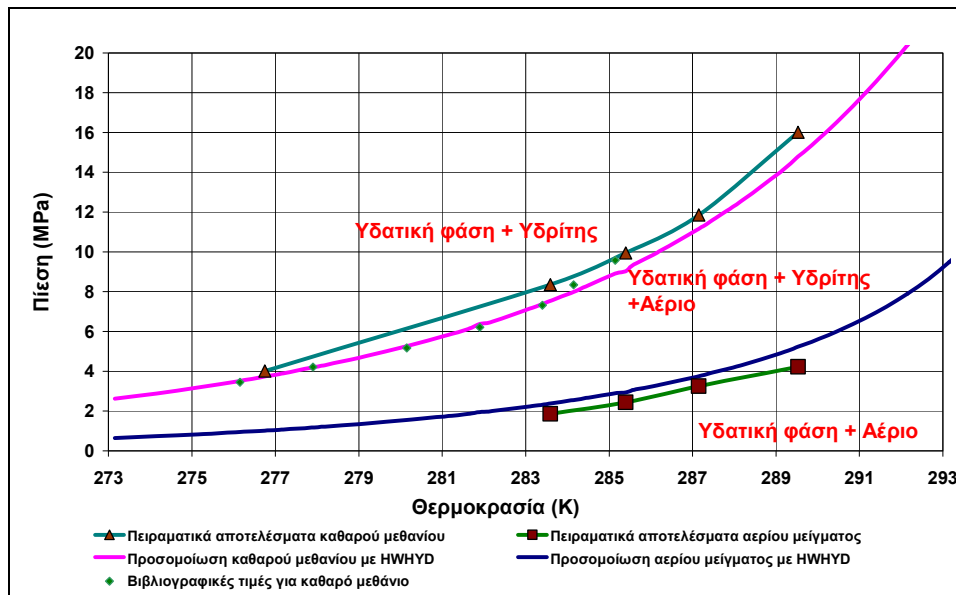


Εικόνα 3.5: Προσομοίωση της σύστασης του υδρίτη σε συνάρτηση με το βαθμό μετατροπής του αερίου μείγματος σε υδρίτη.

Από τις εικόνες 3.4 και 3.5 προκύπτει ότι τα βαρύτερα κλάσματα των υδρογονανθράκων εισέρχονται πρώτα στη φάση του υδρίτη δομής II (Str II), ακόμα και σε σχετικά ήπιες συνθήκες σχηματισμού - χαμηλές πιέσεις στην εικόνα 3.3 (κοντά στη γαλάζιου χρώματος καμπύλη P2P2' στην εικόνα 3.2). Αντίθετα με τον υδρίτη, το αέριο που απομένει ελεύθερο είναι πλουσιότερο σε ελαφριά συστατικά (κυρίως μεθάνιο), με συνέπεια να απαιτούνται εντονότερες συνθήκες - υψηλότερες πιέσεις - για τη μετατροπή επιπλέον ποσότητας αερίου σε υδρίτη (εικόνα 3.3). Έτσι, τα ελαφρύτερα αέρια συστατικά εισέρχονται στον υδρίτη

μεταγενέστερα, με αποτέλεσμα οι κρύσταλλοι που σχηματίζονται από ένα σημείο και μετά να είναι δομής I (Str I), διαφορετικής δηλαδή δομής από αυτούς που σχηματίζονται στα αρχικά στάδια μετατροπής (Str II). Σε πολύ υψηλό βαθμό μετατροπής (>80%), ο επιπλέον υδρίτης που σχηματίζεται, εγκλωβίζει εντός του πλέγματός του καθαρό μεθάνιο (κοντά στην καμπύλη με κόκκινο χρώμα, P1P1', στην εικόνα 3.2). Η σύσταση του αρχικού αερίου παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαδικασία σχηματισμού των κρυστάλλων υδρίτη (καμπύλη P2P2' στην εικόνα 3.2), ενώ αντίθετα οι συνθήκες υπό τις οποίες ολοκληρώνεται η μετατροπή του αερίου είναι ανεξάρτητες της αρχικής σύστασης και συμπίπτουν με αυτές του καθαρού μεθανίου (καμπύλη P1P1'), εφόσον το αρχικό αέριο περιέχει μεθάνιο σε υψηλές συγκεντρώσεις της τάξης του 60% και άνω.

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε συνεργασία με το Ερευνητικό Κέντρο για τη μελέτη Υδριτών Αερίου (Centre for Gas Hydrate Research) του Πανεπιστημίου Heriot-Watt του Εδιμβούργου, μελετήθηκε η συμπεριφορά δύο αερίων με καθαρό νερό στις συνοριακές συνθήκες εμφάνισης της φάσης του υδρίτη. Τα αέρια που μελετήθηκαν ήταν το καθαρό μεθάνιο και ένα τεχνητό μείγμα φυσικού αερίου με σύσταση 81.95% σε μεθάνιο, 9.5% σε αιθάνιο, 3.5% σε προπάνιο, 1.9% σε βουτάνιο, 0.65% σε πεντάνιο, 1% σε διοξείδιο του άνθρακα και 1.5% σε άζωτο. Η πειραματική μελέτη έγινε σε αυτόκλειστο αντιδραστήρα χωρίς ανάδευση και με διάρκεια παραμονής 1 ημέρα σε σταθερές συνθήκες πριν από κάθε μέτρηση. Το θερμοδυναμικό σύστημα, το οποίο αποτελούνταν από καθαρή υδατική φάση σε περίσσεια αερίου, συμπίεζονταν αρχικά σε μια πίεση εντός του φακέλου φάσεων του υδρίτη και πλησίον του ορίου της πίεσης για την εμφάνιση της φάσης του υδρίτη για τη δεδομένη θερμοκρασία της κάθε μέτρησης. Μετά την πάροδο του προαναφερθέντος χρονικού διαστήματος η πίεση μειωνόταν σταδιακά με εκροή υδατικής φάσης υπό σταθερό ρυθμό 0.05 cm³/h, μέχρι η τιμή της να αντιστοιχεί σε συνθήκες εκτός του φακέλου φάσεων του υδρίτη. Η πίεση εμφάνισης της φάσης του υδρίτη υπολογίζονταν από την αλλαγή στην κλίση της πίεσης του συστήματος σε σχέση με τον όγκο εκροής της υδατικής φάσης. Επειδή μελετήθηκαν αποκλειστικά συνοριακές συνθήκες εμφάνισης της φάσης του υδρίτη, οι κρύσταλλοι υδρίτη που σχηματίστηκαν ήταν ελάχιστοι, με αποτέλεσμα οι συστάσεις στην αέρια και την υδατική φάση να παραμείνουν πρακτικά αμετάβλητες από το σχηματισμό του υδρίτη. Στις συνθήκες επομένως του συγκεκριμένου πειράματος, οι ελάχιστοι κρύσταλλοι υδρίτη που σχηματίστηκαν στον αντιδραστήρα ήταν σχεδόν εξαρχής ομογενείς, χωρίς να απαιτείται ανάδευση του συστήματος και μεγάλης διάρκειας χρόνος παραμονής σε σταθερές συνθήκες πριν από κάθε μέτρηση. Την πειραματική μελέτη ακολούθησε αντίστοιχη προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών με το πρόγραμμα θερμοδυναμικής ισορροπίας HWHYD. Στην εικόνα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την πειραματική μελέτη και την προσομοίωση, μαζί με τιμές για την πίεση σχηματισμού υδριτών καθαρού μεθανίου οι οποίες βρέθηκαν στη βιβλιογραφία:



Εικόνα 3.6: Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων και προσομοίωσης φυσικού αερίου πολλών συστατικών και καθαρού νερού στις συνοριακές συνθήκες σχηματισμού υδρίτη.

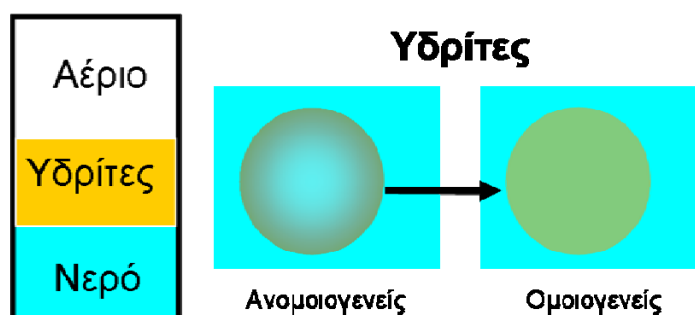
Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη αυτή, σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που παρουσιάζονται στις εικόνες 3.3 έως 3.5 για μείγμα μεθανίου με αιθάνιο και προπάνιο, συνοψίζονται στα εξής:

- Οι συνοριακές συνθήκες στις οποίες εξαφανίζεται η αέρια φάση (άνω καμπύλες στην εικόνα 3.6) είναι για το συγκεκριμένο φυσικό αέριο παραπλήσιες αυτών του καθαρού μεθανίου, αφού το μεθάνιο είναι το συστατικό που μετατρέπεται δυσκολότερα σε υδρίτη.
- Οι συνοριακές συνθήκες στις οποίες αποδομείται πλήρως ο υδρίτης (κάτω καμπύλες στην εικόνα 3.6) εξαρτώνται από την αρχική σύσταση του αερίου και διαφοροποιούνται έντονα σε σχέση με το καθαρό μεθάνιο. Συγκεκριμένα από την εικόνα 3.6 φαίνεται ότι οι συνθήκες πλήρους αποδόμησης των υδριτών είναι πολύ πιο «ήπιες», δηλαδή χαμηλότερες πιέσεις και υψηλότερες θερμοκρασίες, από αυτές του καθαρού μεθανίου, καθώς στις συνθήκες αυτές απελευθερώνονται τα βαρύτερα συστατικά που είναι εγκλωβισμένα στον υδρίτη, δηλαδή το αιθάνιο, το προπάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα.
- Η έκταση της ενδιάμεσης τριφασικής περιοχής μεταξύ των δύο προαναφερθεισών συνοριακών συνθηκών εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου. Σε κάθε σημείο της περιοχής αυτής διαφοροποιούνται όχι μόνο τα μοριακά κλάσματα του αερίου, της υδατικής φάσης και της φάσης του υδρίτη, αλλά και οι αντίστοιχες συστάσεις των φάσεων. Όσο πιο κοντά βρίσκονται οι συνθήκες ενός σημείου της τριφασικής περιοχής στην άνω καμπύλη της εικόνας 3.6, τόσο αυξάνεται και η ποσότητα του υδρίτη σε ισορροπία, ενώ όσο πιο κοντά βρίσκονται στην κάτω καμπύλη τόσο αυξημένη είναι η αέρια φάση σε βάρος του υδρίτη.

Εκτός από τη σύσταση του αρχικού αερίου μείγματος, η θερμοδυναμική συμπεριφορά των υδριτών επηρεάζεται και από την αλατότητα της υδατικής φάσης. Όπως και στην περίπτωση του κοινού πάγου, η παρουσία αλάτων στην υδατική φάση έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του χημικού δυναμικού των μορίων του νερού και τη μετατόπιση της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών (εικόνα 3.2) προς χαμηλότερες θερμοκρασίες. Στην περίπτωση των υποθαλάσσιων υδριτών, όπως είναι αυτοί του ηφαιστείου ιλύος *Amsterdam*, η αλατότητα που

πληροί τους πόρους του ιζήματος θεωρείται ότι είναι παρόμοια με την αντίστοιχη μέση τιμή για το θαλασσινό νερό (40‰ w/v) και κατά συνέπεια τα θερμοκρασιακά όρια σταθερότητας των υδριτών εκτιμάται ότι θα είναι κατά 1.5 K ψυχρότερα από αυτά που μετρήθηκαν με τα πειράματα στο εργαστήριο για το καθαρό νερό και παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο.

Λόγω της μεγάλης διάρκειας των γεωλογικών χρόνων που απαιτούνται για τον σχηματισμό των υδριτών στη φύση, η σύσταση του αερίου που είναι εγκλωβισμένη στον υδρίτη μπορεί να θεωρηθεί σταθερή σε όλη την έκταση της μάζας της στερεής αυτής φάσης. Ακόμα δηλαδή και στην περίπτωση που ο υδρίτης παρουσίαζε ανομοιομορφία ως προς τη σύσταση των εγκλωβισμένων συστατικών κατά το σχηματισμό του, με την πάροδο των ετών θα ομογενοποιούνταν, μέσω της αργής διαδικασίας της διάχυσης των εγκλωβισμένων μορίων μεταξύ των κελιών στη μάζα του υδρίτη. Αντίθετα, στο εργαστήριο όταν σχηματίζονται υδρίτες από αέρια μείγματα μεθανίου, αιθανίου και προπανίου, η σύσταση των υδριτών -εν γένει- διαφοροποιείται σημαντικά από το κέντρο προς την περιφέρεια: Τα βαρύτερα συστατικά τείνουν να σχηματίσουν ευκολότερα υδρίτες, ενώ τα ελαφρύτερα πιο δύσκολα, με αποτέλεσμα στο κέντρο της μάζας των υδριτών να εγκλωβίζεται περισσότερο προπάνιο και αιθάνιο, ενώ προς την περιφέρεια της φάσης να κυριαρχεί το μεθάνιο, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.7.

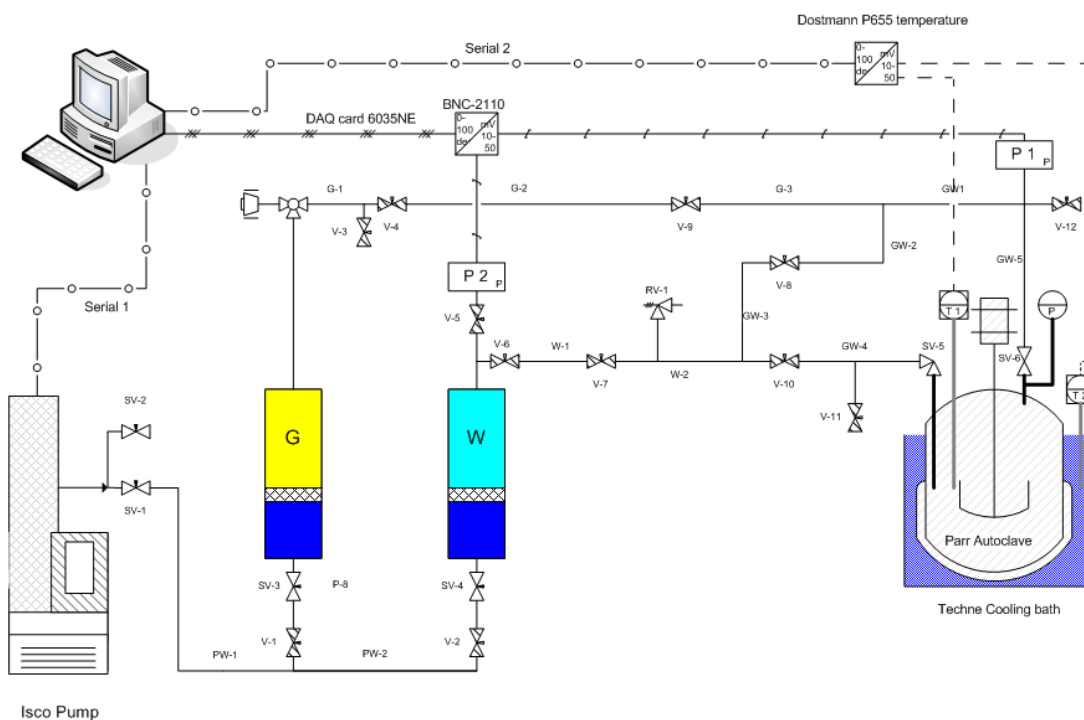


Εικόνα 3.7: Σχηματισμός υδρίτη από αέριο πολλών συστατικών.

Λόγω της ανισοκατανομής των συστατικών στη μάζα του υδρίτη, ο τελευταίος βρίσκεται σε θερμοδυναμική ανισορροπία με το περιβάλλον του. Ωστόσο, εφόσον διατηρηθούν σταθερές οι συνθήκες για μεγάλο χρονικό διάστημα, τα βαρύτερα συστατικά του υδρίτη θα διαχυθούν από το κέντρο προς την περιφέρεια, ενώ τα ελαφρύτερα συστατικά του θα μετακινηθούν προς την αντίθετη κατεύθυνση, με αποτέλεσμα να επέλθει τελικά η θερμοδυναμική ισορροπία μέσω της προαναφερθείσας μοριακής διάχυσης. Επειδή όμως η διάχυση των αερίων συστατικών διαμέσου της στερεής κρυσταλλικής φάσης του υδρίτη είναι μία πολύ αργή διαδικασία, κρίθηκε αναγκαίο να εκτελεστεί μια σειρά πειραμάτων, ώστε να μελετηθούν κρίσιμες παράμετροι της διαδικασίας σχηματισμού και να επιτευχθεί η ανάπτυξη της βέλτιστης μεθόδου παρασκευής κατά το δυνατόν ομογενών υδριτών σε εργαστηριακή κλίμακα.

3.3. Επιλογή εξοπλισμού, αντιδραστήριων και κατασκευή διάταξης

Η εργαστηριακή διάταξη που σχεδιάστηκε και υλοποιήθηκε για τη μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των υδριτών απεικονίζεται στην Εικόνα 3.8.



Εικόνα 3.8: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης μελέτης των υδριτών (αντιδραστήρας Parr).

Μια αντλία εμβόλου ISCO Syringe Pump 500D συνδέεται με εμβολοφόρο κύλινδρο χωρητικότητας 1000 cm^3 και ένα δεύτερο εμβολοφόρο κύλινδρο χωρητικότητας 500 cm^3 . Ο πρώτος κύλινδρος περιέχει απιονισμένο νερό από το οποίο έχει απομακρυνθεί ο διαλυμένος ατμοσφαιρικός αέρας με την εφαρμογή κενού, ενώ ο δεύτερος περιέχει αέριο μείγμα το οποίο παρασκευάστηκε από μίξη καθαρών αερίων. Το αέριο από τον κύλινδρο των 500 cm^3 εισάγεται σε έναν αυτόκλειστο αντιδραστήρα τύπου Parr (Model 4565M) χωρητικότητας 100 cm^3 και εξοπλισμένου με μαγνητικό αναδευτήρα μεταβλητού αριθμού στροφών 0-900 στροφές ανά λεπτό (RPM). Ο αντιδραστήρας εμβαπτίζεται σε ψυκτικό λουτρό (model TECHNE RB-5a), η θερμοκρασία του οποίου διατηρείται σταθερή με τη χρήση ρυθμιστή (model TU-20D). Οι θερμοκρασίες του λουτρού και του αντιδραστήρα μετρώνται με ψηφιακό θερμομέτρο τύπου DOSTMANN P600 με έξοδο ψηφιακού σήματος και ακρίβεια 0.03 K για τον τύπο του RTD probe που χρησιμοποιήθηκε. Οι μετρήσεις της πίεσης στον αντιδραστήρα και στον κύλινδρο με το απιονισμένο νερό γίνονται με αναλογικά μανόμετρα τύπου OMEDYNE (models PX01C0-3.5KG10T και PX10C0-5KG10T) ακρίβειας 0.01 MPa . Τα αναλογικά σήματα από τα μανόμετρα οδεύουν, μαζί με τα ψηφιακά σήματα από το θερμομέτρο DOSTMANN P600, σε κάρτα μετατροπής σημάτων, από όπου και καταγράφονται σε υπολογιστή. Οι ενδείξεις της πίεσης, όγκου και παροχής της αντλίας ISCO καταγράφονται επίσης στον ίδιο H/Y μέσω ψηφιακού σήματος.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των αερίων συστατικών τόσο στην αέρια, όσο και στην υδατική φάση, χρησιμοποιείται αέριος χρωματογράφος PERKIN ELMER, model 8700.

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του άλατος στα αντίστοιχα πειράματα μελέτης της επίδρασης της αλατότητας της υδατικής φάσης στη συμπεριφορά των υδριτών, έγινε έμμεσα με καταγραφή της αγωγιμότητας της υδατικής φάσης σε συνθήκες περιβάλλοντος (298 K) με το αγωγιμόμετρο WTW Multiline P4 και αναγωγής της σε ισοδύναμη συγκέντρωση NaCl στις ίδιες συνθήκες.

Το αέριο μείγμα που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών παρασκευάστηκε στο εργαστήριο από καθαρά συστατικά. Η σύσταση του μείγματος επιβεβαιώθηκε χρωματογραφικά ότι ήταν η ακόλουθη:

- 77% C_1
- 15% C_2
- 8% C_3

Η παραπάνω σύσταση θεωρείται σαν λογική επιλογή μεταξύ των συστάσεων των αερίων που μετρήθηκαν στην περιοχή του «Αναξίμανδρου» και της βιβλιογραφίας για παρόμοιες περιοχές στη Μεσόγειο, κόλπος του Cadiz, Morocco (Mazurenko και Soloviev, 2002). Επιπλέον, με τη συγκεκριμένη σύσταση δίνεται η δυνατότητα μελέτης της ισορροπίας του υδρίτη σε ένα μεγαλύτερο εύρος συνθηκών που ενδεχομένως να επικρατούν σε περιοχές βαθύτερα μέσα στις ιζηματογενείς ζώνες. Στις περιοχές αυτές, λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας σε σχέση με αυτήν του θαλάσσιου πυθμένα, σχηματίζονται υδρίτες που είναι εμπλουτισμένοι σε αιθάνιο και προπάνιο, ενώ η περίσσεια μεθανίου μετά το σχηματισμό των υδριτών κατανέμεται στην αέρια και την υδατική φάση.

3.4. Διαδικασίες προετοιμασίας

Αρχικά πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων με στόχο τον προσδιορισμό της βέλτιστης μεθόδου παρασκευής ομογενών υδριτών σε εργαστηριακή κλίμακα. Για το σκοπό αυτό ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

- 1) Εισαγωγή στον αντιδραστήρα της αναγκαίας ποσότητας νερού για τον σχηματισμό υδρίτη, καθώς και περίπου 40 cm^3 περίσσειας νερού σε ατμοσφαιρική πίεση.
- 2) Θερμοστάτηση του αντιδραστήρα στην επιλεγείσα θερμοκρασία σχηματισμού του υδρίτη.
- 3) Όταν επέλθει θερμική ισορροπία στον αντιδραστήρα, γίνεται έγχυση του αερίου μείγματος (περίπου 320 mmol) και αυξάνεται η πίεση στα 20 MPa με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας νερού. Η έγχυση του αερίου πραγματοποιείται με τη μέγιστη δυνατή ροή της αντλίας ISCO Pump ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$) και υπό σταθερό ρυθμό ανάδευσης.

- 4) Διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και ο ρυθμός ανάδευσης για ένα χρονικό διάστημα και ακολούθως από τη βάση του αντιδραστήρα συλλέγονται περίπου 8cc δείγματος υδατικής φάσης η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με τον υδρίτη. Παράλληλα με τη δειγματοληψία γίνεται εισπίεση υδατικής φάσης από την κορυφή του αντιδραστήρα έτσι, ώστε να διατηρείται η πίεση του συστήματος στην τιμή που είχε αμέσως πριν τη δειγματοληψία. Το δείγμα που λαμβάνεται υπό πίεση εκτονώνεται στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και προσδιορίζονται ο όγκος και η σύσταση του παραγόμενου αερίου, καθώς και η μάζα του παραγόμενου νερού.
- 5) Μετά το πέρας της μέτρησης επαναλαμβάνεται η πειραματική διαδικασία σχηματισμού από το 2^ο βήμα για διαφορετική θερμοκρασία, με ή χωρίς αποδόμηση του σχηματισμένου υδρίτη. Η διαδικασία αποδόμησης του ήδη σχηματισμένου υδρίτη, η οποία προηγείται της επανάληψης του 2^{ου} βήματος, γίνεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με εκτόνωση του περιεχόμενου του αντιδραστήρα σε πίεση 1 MPa, η οποία είναι πολύ μικρότερη της πίεσης σχηματισμού υδρίτη για το μείγμα που εξετάζεται, και υπό έντονη ανάδευση.

Οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ως προς την παρασκευή ομογενών υδριτών ήταν οι εξής:

- Απαιτείται ή όχι η αποδόμηση των ήδη σχηματισμένων υδριτών (5ο βήμα) πριν τη μέτρηση σε νέα θερμοκρασία σχηματισμού.
- Η ελάχιστη διάρκεια του χρονικού διαστήματος από τον αρχικό σχηματισμό των υδριτών μέχρι τη δειγματοληψία της υδατικής φάσης (4ο βήμα), η οποία είναι απαραίτητη προκειμένου να ομογενοποιηθούν οι κρύσταλλοι του υδρίτη στον αντιδραστήρα. Κατά τη διάρκεια του παραπάνω διαστήματος, διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και ρυθμού ανάδευσης.
- Ο ρυθμός ανάδευσης, μετρούμενος σε αριθμό στροφών αναδευτήρα ανά λεπτό (RPM).

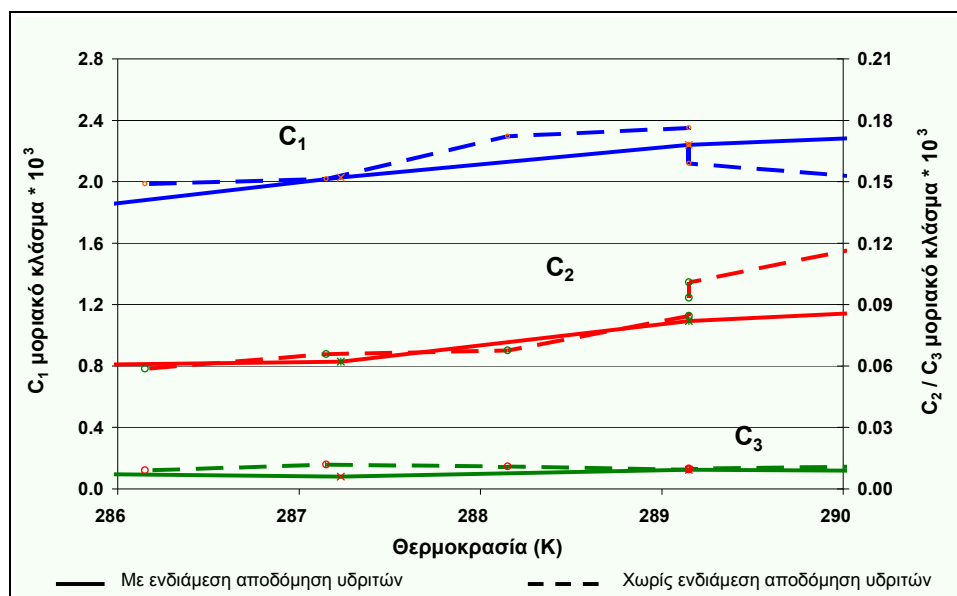
Στις εικόνες 3.9 μέχρι 3.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων παρασκευής ομογενών υδριτών συναρτήσει των μοριακών κλασμάτων των διαλυμένων αερίων συστατικών στην υδατική φάση με παρουσία υδρίτη.

Στην εικόνα 3.9 παρουσιάζονται πειραματικές μετρήσεις:

- Χωρίς αποδόμηση του υδρίτη μεταξύ των μετρήσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες (διακεκομμένες γραμμές στην εικόνα 3.9). Οι μετρήσεις έγιναν με αυξανόμενη θερμοκρασία από 286 μέχρι και 290 K. Στους 289 K πάρθηκαν τρία διαδοχικά δείγματα με χρονική απόσταση μιας ημέρας το κάθε ένα, χωρίς να αποδομηθεί ο υδρίτης μεταξύ των μετρήσεων.
- Με ενδιάμεση αποδόμηση του υδρίτη μεταξύ των διαφορετικών θερμοκρασιακά μετρήσεων, μέσω εκτόνωσης σε πίεση 1 MPa και υπό ανάδευση 900RPM.

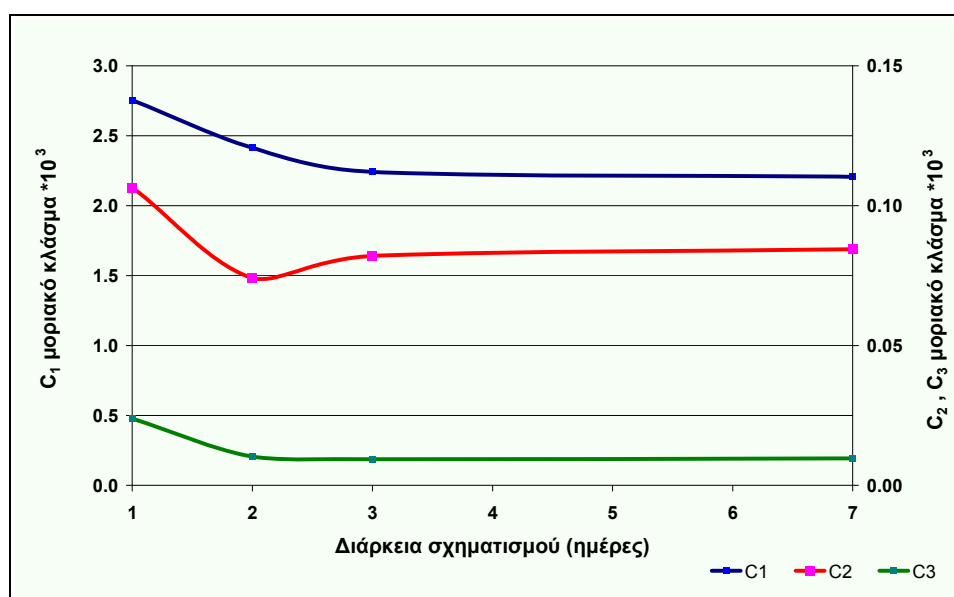
Η μεταβολή που εμφανίζεται με διακεκομμένη γραμμή στα αποτελέσματα της σύστασης στους 289 K αποτελεί σαφή ένδειξη ότι οι μετρήσεις επηρεάζονται από το πειραματικό ιστορικό του θερμοδυναμικού συστήματος όταν δεν αποδομούνται οι υδρίτες μεταξύ των διαδοχικών μετρήσεων. Επομένως, η πλήρης αποδόμηση των υδριτών πριν από κάθε νέα

μέτρηση διασφαλίζει ότι οι μετρούμενες τιμές θα είναι ανεξάρτητες από το πειραματικό ιστορικό.



Εικόνα 3.9: Συγκριτικό διάγραμμα συγκεντρώσεων αερίων συστατικών διαλυμένων στην υδατική φάση σε σχέση με τη θερμοκρασία σχηματισμού και τη διατήρηση ή όχι των υδριτών μεταξύ των μετρήσεων (5^ο βήμα).

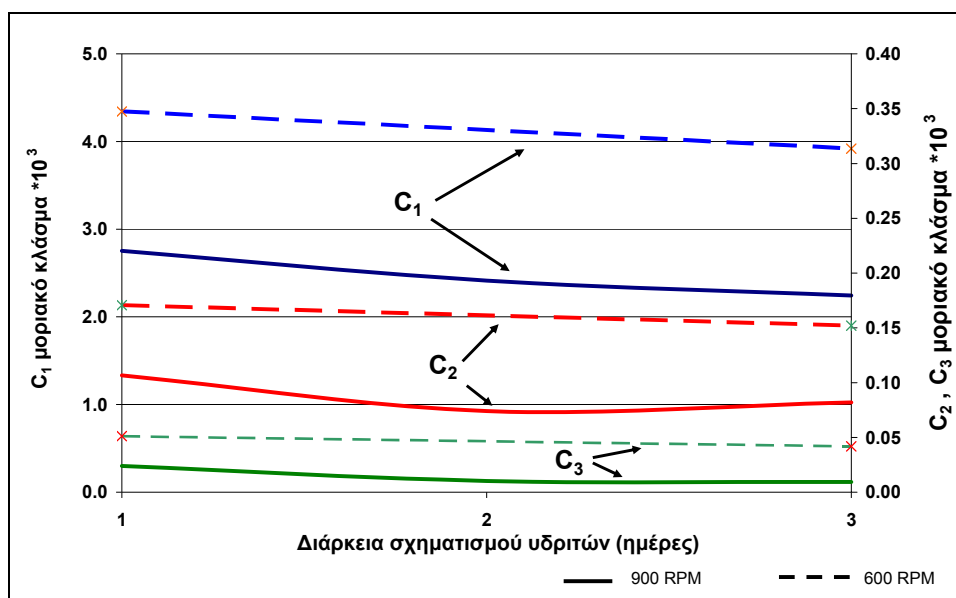
Στην εικόνα 3.10 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις της περιεκτικότητας της υδατικής φάσης σε αέρια συστατικά, σε σχέση με το χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης του αρχικού σχηματισμού των υδριτών (3^ο βήμα) και τη στιγμή της δειγματοληψίας της υδατικής φάσης (4^ο βήμα). Κατά τη διάρκεια του παραπάνω χρονικού διαστήματος (χρόνος εξισορρόπησης), οι συνθήκες στον αντιδραστήρα διατηρούνται στους 289 K, 20 MPa, με ανάδευση 900 RPM. Οι πειραματικές τιμές που παρουσιάζονται στην εικόνα 3.10 έγιναν με πλήρη αποδόμηση των υδριτών πριν από κάθε νέα μέτρηση.



Εικόνα 3.10: Συγκέντρωση των αερίων συστατικών διαλυμένων στην υδατική φάση σε σχέση με το χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης του σχηματισμού του υδρίτη και της δειγματοληψίας της υδατικής φάσης από τον αντιδραστήρα.

Από την εικόνα 3.10 προκύπτει ότι ο σχηματισμός των υδριτών στον αντιδραστήρα πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο, μεταξύ της 1^{ης} και της 2^{ης} ημέρας, τα αέρια συστατικά σχηματίζουν υδρίτη με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωσή τους στην υδατική φάση που είναι σε επαφή με τον υδρίτη. Στο δεύτερο στάδιο, μεταξύ της 2^{ης} και της 3^{ης} ημέρας, λαμβάνει χώρα παράλληλα και μετατόπιση των αερίων συστατικών μέσα στη μάζα του υδρίτη, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 3.2, με αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της υδατικής φάσης σε αέρια συστατικά, βαρύτερα του μεθανίου. Ο εμπλουτισμός της υδατικής φάσης στα αέρια συστατικά, είναι εντονότερος για το αιθάνιο και λιγότερο αισθητός για το προπάνιο, ως αποτέλεσμα της ισχυρότερης τάσης εγκλωβισμού του τελευταίου στο κρυσταλλικό πλέγμα του υδρίτη.

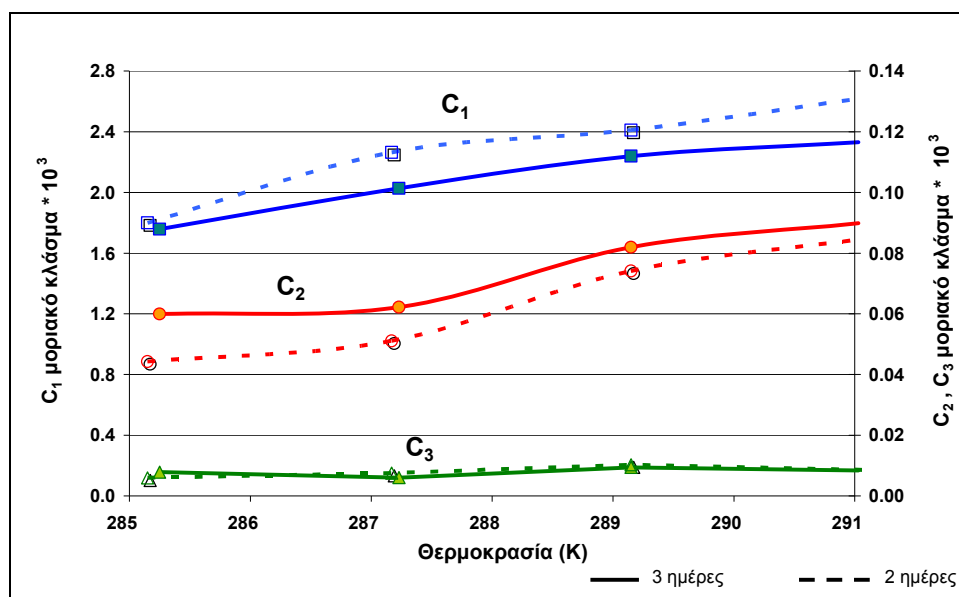
Στην εικόνα 3.11 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις της περιεκτικότητας της υδατικής φάσης σε αέρια συστατικά, σε σχέση με το ρυθμό ανάδευσης και για χρόνους εξισορρόπησης μεταξύ 1 και 3 ημερών. Ως χρόνος εξισορρόπησης εννοείται το χρονικό διάστημα μεταξύ της έναρξης του σχηματισμού του υδρίτη και της στιγμής της δειγματοληψίας της υδατικής φάσης του αντιδραστήρα. Παρατηρείται ότι για ρυθμό ανάδευσης 600 RPM, το σύστημα αερίου, υδρίτη και νερού δεν προλαβαίνει να ολοκληρώσει το πρώτο στάδιο σχηματισμού (βλ. εικόνα 3.10) μέσα στο χρονικό διάστημα των 3 ημερών, καθώς όλα τα αέρια συστατικά μειώνονται συνεχώς με το χρόνο. Αντίθετα, για ρυθμό ανάδευσης 900 RPM προκύπτει ότι το σύστημα προχωράει στο δεύτερο στάδιο του σχηματισμού υδριτών, μεταξύ της 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας, καθώς οι συγκεντρώσεις σε διαλυμένο αιθάνιο και προπάνιο αυξάνουν στο εν λόγω διάστημα.



Εικόνα 3.11: : Συγκέντρωση αερίων συστατικών διαλυμένων στην υδατική φάση στους 289 K και 20 MPa σε σχέση με το χρόνο εξισορρόπησης και το ρυθμό ανάδευσης (σε στροφές αναδευτήρα ανά λεπτό - RPM).

Στην εικόνα 3.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περιεκτικότητας της υδατικής φάσης σε αέρια συστατικά σε σχέση με τη θερμοκρασία, για χρόνους εξισορρόπησης 2 και 3 ημερών. Ο ρυθμός ανάδευσης είναι 900 RPM για όλες τις μετρήσεις, η πίεση 20 MPa και οι υδρίτες αποδομούνται μετά από κάθε μέτρηση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι για όλες τις

θερμοκρασίες που μετρήθηκαν, ο χρόνος εξισορρόπησης των 2 ημερών δεν είναι επαρκής για την παρασκευή ομοιογενών κρυστάλλων υδρίτη.



Εικόνα 3.12: Συγκριτικό διάγραμμα συγκεντρώσεων αερίων συστατικών διαλυμένων στην υδατική φάση στα 20 MPa, σε σχέση με τη θερμοκρασία σχηματισμού και το χρόνο εξισορρόπησης.

Ανακεφαλαιώνοντας, τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στις εικόνες 3.9 μέχρι 3.12 είναι τα εξής:

- Οι υδρίτες πρέπει να αποδομούνται μετά από κάθε μέτρηση προκειμένου οι μετρήσεις να είναι ανεξάρτητες του πειραματικού ιστορικού του θερμοδυναμικού συστήματος που εξετάζεται.
- Ο ρυθμός ανάδευσης στον αντιδραστήρα πρέπει να είναι ο μέγιστος δυνατός, 900 RPM, για την ταχύτερη ομογενοποίηση των κρυστάλλων υδρίτη που σχηματίζονται.
- Ο ελάχιστη χρονική διάρκεια που απαιτείται προκειμένου να ομογενοποιηθούν οι κρύσταλλοι υδρίτη στον αντιδραστήρα είναι 3 ημέρες, υπό την προϋπόθεση ότι κατά το διάστημα αυτό διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες στον αντιδραστήρα και ο ρυθμός ανάδευσης είναι ο μέγιστος δυνατός.

3.5. Πειραματική διαδικασία

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε προκειμένου να σχηματιστούν κατά το δυνατόν ομογενείς φάσεις μέσα στα χρονικά περιθώρια που επιτρέπει η πειραματική μελέτη είναι η ακόλουθη:

- 1) Εισαγωγή στον αντιδραστήρα της αναγκαίας ποσότητας νερού για τον σχηματισμό υδρίτη, καθώς και περίπου 40 cm³ περίσσειας νερού.
- 2) Θερμοστάτηση του αντιδραστήρα στη θερμοκρασία που επελέγη για τον σχηματισμό του υδρίτη.

- 3) Όταν επέλθει θερμική ισορροπία στον αντιδραστήρα, γίνεται έγχυση του αερίου μείγματος (περίπου 320 mmol) και αυξάνεται η πίεση στα 20 MPa με την προσθήκη επιπλέον ποσότητας νερού. Η έγχυση του αερίου πραγματοποιείται με τη μέγιστη δυνατή ροή της αντλίας (200 cm³/min) και υπό το μέγιστο ρυθμό ανάδευσης 900 RPM.
- 4) Διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και ο ρυθμός ανάδευσης για χρονικό διάστημα 3 ημερών. Ακολούθως, συλλέγεται ισοβαρώς δείγμα όγκου περίπου 8 cm³ από την υδατική φάση, που βρίσκεται σε ισορροπία με τον υδρίτη στον αντιδραστήρα. Το δείγμα εκτονώνεται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος (293 K). Το αέριο που παράγεται με την εκτόνωση προσδιορίζεται ογκομετρικά και οδηγείται στον αέριο χρωματογράφο όπου και αναλύεται, ενώ η μάζα του νερού του δείγματος προσδιορίζεται σε ζυγό με ακρίβεια 0.001 γραμμαρίων.
- 5) Μετά το πέρας της μέτρησης ο υδρίτης αποδομείται πλήρως με μείωση της πίεσης στα 1 MPa υπό έντονη ανάδευση και καθορίζονται οι συνθήκες της επόμενης μέτρησης, επαναλαμβάνοντας τη διαδικασία από το βήμα 1.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι διαδικασίες των κάτωθι πειραματικών σειρών:

- 1) Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με την υδατική φάση.
- 2) Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση, για διαφορετικούς βαθμούς αλατότητας
- 3) Μελέτη της κινητικής αποδόμησης των υδριτών.

3.5.1. Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με την υδατική φάση και απουσία άλατος.

Με την πειραματική διαδικασία του Κεφαλαίου 3.5 μελετήθηκε η ισορροπία των διαλυμένων αερίων συστατικών στην υδατική φάση και σε ισορροπία με τον υδρίτη στις παρακάτω συνθήκες:

- Υπό σταθερή πίεση 20 MPa και θερμοκρασία μεταβαλλόμενη μεταξύ 278 και 295 K.
- Υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση μεταβαλλόμενη μεταξύ 11 και 20 MPa.

Η επιλογή των συνθηκών έγινε έτσι ώστε να προσομοιάζουν τις συνθήκες που απαντώνται στην περιοχή του «Αναξίμανδρου» για την οποία υπάρχουν διαθέσιμες επιτόπιες μετρήσεις.

Οι πειραματικές μετρήσεις περιελάμβαναν τα εξής:

- Καταγραφή της πίεσης ισορροπίας
- Καταγραφή της θερμοκρασίας ισορροπίας
- Μετρήσεις της συγκέντρωσης των διαλυμένων αερίων συστατικών στην υδατική φάση στις συνθήκες ισορροπίας με τον υδρίτη.

Οι συγκεντρώσεις των αέριων συστατικών που είναι διαλυμένα στο νερό προσδιορίστηκαν με τη μορφή μοριακών συγκεντρώσεων στην υδατική φάση. Η αναλογία των αέριων συστατικών στον υδρίτη θεωρείται ότι είναι πρακτικά ίδια με αυτήν του αρχικού αερίου από το οποίο σχηματίστηκε. Η παραδοχή αυτή βασίζεται στη χαμηλή διαλυτότητα των αέριων συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν στο νερό ($\approx 15 \text{ mmol} / 100 \text{ cm}^3$ of water) για τις συγκεκριμένες συνθήκες, καθώς και στη μικρή περίσσεια υδατικής φάσης που παραμένει στον αντιδραστήρα, μετά το σχηματισμό των υδριτών ($\approx 75 \text{ cm}^3$).

3.5.2. Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με υδατικό διάλυμα άλατος

Σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας τα χημικά δυναμικά των διαφόρων συστατικών είναι ίσα σε όλες τις συνυπάρχουσες φάσεις. Έτσι για την απλή περίπτωση της τριφασικής ισορροπίας του υδρίτη μεθανίου με την υδατική και την αέρια φάση, θα πρέπει να ισχύουν τα εξής:

$$\mu_w^H = \mu_w^L = \mu_w^G, \text{ καθώς και } \mu_c^H = \mu_c^L = \mu_c^G,$$

όπου w το νερό, c το μεθάνιο και H, L, G ο υδρίτης, η υδατική φάση και αέρια φάση αντίστοιχα.

Όταν λοιπόν το χημικό δυναμικό ενός συστατικού σε μία φάση μειωθεί, τότε θα πρέπει να αλλάξουν οι συστάσεις των φάσεων προς την κατεύθυνση της εξισορρόπησης των χημικών δυναμικών. Στην περίπτωση της διφασικής ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση, η προσθήκη αλάτων ή άλλων οργανικών ενώσεων, όπως η μεθανόλη, μειώνει το χημικό δυναμικό του νερού στην υδατική φάση με αποτέλεσμα την απομάκρυνση νερού από τον υδρίτη προς τη ρευστή φάση. Η απομάκρυνση του νερού από τον υδρίτη, αποσταθεροποιεί το κρυσταλλικό πλέγμα και έχει ως συνέπεια τη μετατόπιση των καμπυλών σχηματισμού του υδρίτη προς τα δεξιά της εικόνας 3.6, δηλαδή προς χαμηλότερες θερμοκρασίες και υψηλότερες πιέσεις. Υπολογίζεται ότι υδατικό διάλυμα με αλατότητα 3.5% σε NaCl, μετατοπίζει τη θερμοκρασία σχηματισμού του υδρίτη κατά 1.1 K, όταν η πίεση διατηρείται σταθερή. Μελέτες σχετικές με την επίδραση της αλατότητας τόσο στην τριφασική περιοχή, όσο και στη διφασική περιοχή υδρίτη – υδατικής φάσης (Tohidi et al., 1995 και 1997), έδειξαν ότι η επίδραση της αλατότητας μπορεί να θεωρηθεί ίδια και στις δύο περιπτώσεις και μάλιστα ανάλογη με αυτήν που έχει η αλατότητα στην ταπείνωση του σημείου πήξεως του νερού (Masoudi et al., 2004) (Najibi et al., 2005).

Σε αντίθεση με τη αλατότητα, η επίδραση της πίεσης στη θερμοδυναμική ισορροπία του υδρίτη με την υδατική φάση, όπως αυτή μετρήθηκε μέσω της συγκέντρωσης των διαλυμένων αέριων συστατικών στην υδατική φάση, είναι πολύ μικρή. Αυτό άλλωστε αναμένονταν, αφού οι γραμμομοριακοί όγκοι και οι συμπιεστότητες των δύο φάσεων, υδρίτη και υδατικής φάσης, είναι πολύ μικρές σε σχέση με μιας αέριας φάσης. Κατά συνέπεια, η επίδραση της αλατότητας στο σύστημα υδρίτη – νερού εκτιμάται ότι είναι πρακτικά ανεξάρτητη της πίεσης, καθώς τα χημικά δυναμικά των συστατικών και στις δύο φάσεις (υδατικής και υδρίτη) είναι σχεδόν ανεξάρτητα της πίεσης για το εύρος των πιέσεων που μελετήθηκαν (0-20 MPa). Επίσης, λόγω του στενού θερμοκρασιακού εύρους στο οποίο διεξήχθη η μελέτη (278 - 299 K), μπορεί να

θεωρηθεί ότι η επίδραση της αλατότητας είναι ανεξάρτητη και της θερμοκρασίας και επομένως εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση του άλατος στην υδατική φάση. Στην παραδοχή αυτή συνηγορεί το γεγονός ότι και η διαλυτότητά του κοινού αλατιού NaCl, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τα συγκεκριμένα πειράματα, στην υδατική φάση είναι πρακτικά σταθερή σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος (35.7g NaCl /100g H₂O στους 273.15 K, 36.3g NaCl /100g H₂O στους 303.15 K).

Λόγω του ότι η επίδραση της αλατότητας στην ισορροπία υδρίτη – υδατικής φάσης είναι ανεξάρτητη από την πίεση και τη θερμοκρασία, μετρήθηκε η συγκέντρωση των διαλυμένων αέριων συστατικών στην υδατική φάση συναρτήσει της συγκέντρωσης του άλατος NaCl, υπό σταθερές συνθήκες πίεσης (20 MPa) και θερμοκρασίας (287 K). Η επιλογή των συνθηκών έγινε κατά τρόπον ώστε να αντιστοιχούν σε αυτές που επικρατούν στον θαλάσσιο πυθμένα της περιοχής του Αναξίμανδρου και στις οποίες συνυπάρχουν μόνο η υδατική φάση και ο υδρίτης (διφασική περιοχή).

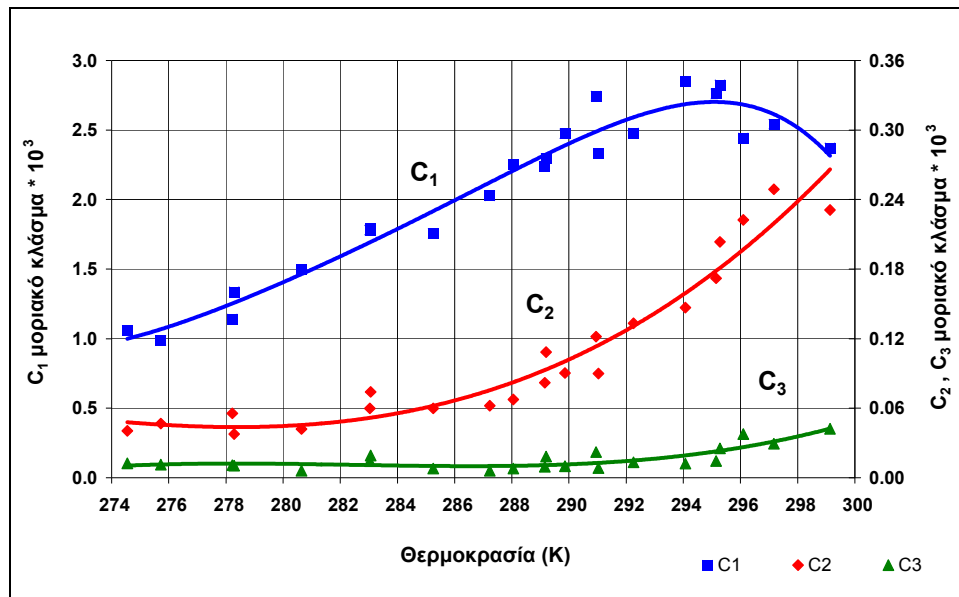
Το αέριο μείγμα που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της επίδρασης των αλάτων στο σχηματισμό των υδριτών παρουσίασε μια μικρή διαφοροποίηση στη σύσταση σε σχέση με το μείγμα που παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 3.3, το οποίο χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές μελέτες θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών με καθαρή υδατική φάση. Η αιτία της διαφοροποίησης έγκειται στο γεγονός ότι για τη μελέτη της αλατότητας παρασκευάστηκε νέο μείγμα αέριων συστατικών, λόγω εξάντλησης του μείγματος που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 3.3, καθώς χρησιμοποιήθηκε εξ' ολοκλήρου για τις μελέτες των υδριτών με την καθαρή υδατική φάση. Το μείγμα που χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά για τη μελέτη επίδρασης της αλατότητας στην ισορροπία με υδρίτες είχε την ακόλουθη σύσταση:

- 75.3% C₁
- 16.2% C₂
- 8.5% C₃

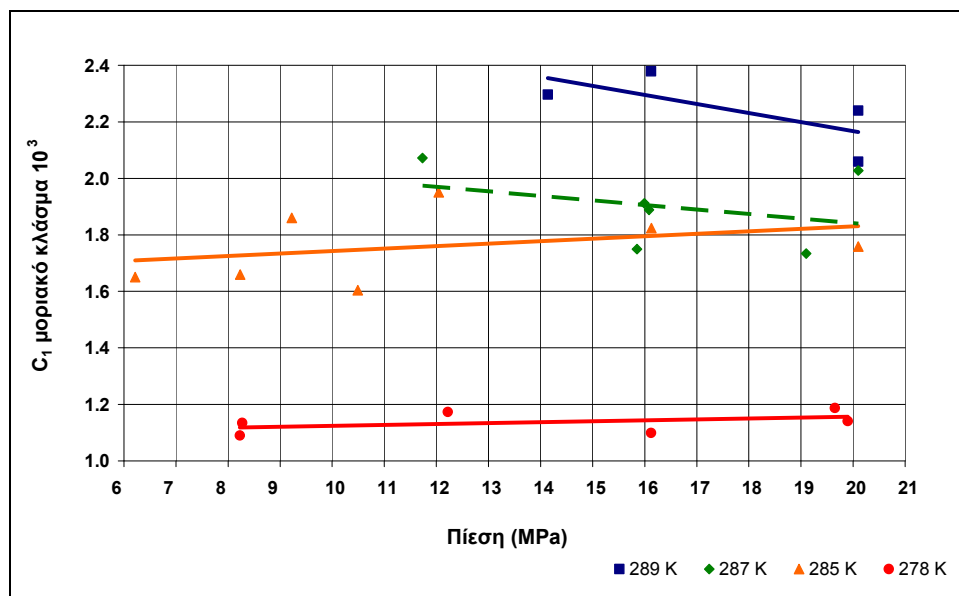
3.6. Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων

3.6.1. Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με υδατική φάση μηδενικής αλατότητας

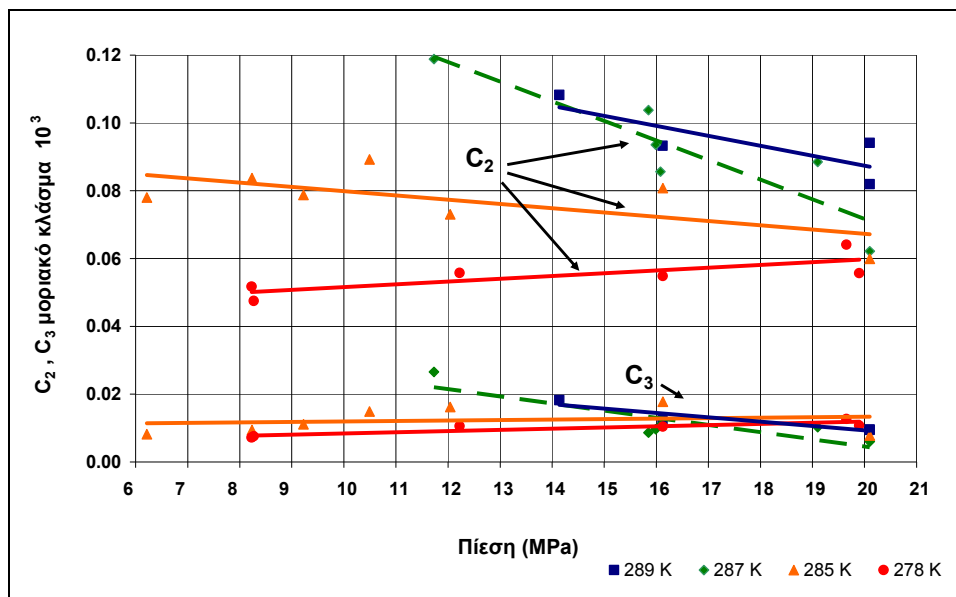
Οι συνθήκες στις οποίες έγιναν οι μετρήσεις βρίσκονται (εικόνα 3.6) στη διφασική περιοχή υδρίτη και υδατικής φάσης, εκεί δηλαδή όπου η αέρια φάση έχει μετατραπεί πλήρως σε υδρίτη. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της περιεκτικότητας σε αέρια συστατικά της υδατικής φάσης σε κατάσταση ισορροπίας με τον υδρίτη, παρουσιάζονται γραφικά στις εικόνες 3.13, 3.14 και 3.15 ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης. Οι αναλυτικές τιμές των αποτελεσμάτων βρίσκονται στους πίνακες Π6.6 και Π6.7.



Εικόνα 3.13: Συγκέντρωση των αερίων συστατικών στην υδατική φάση σε πίεση 20 MPa συναρτήσει της θερμοκρασίας. Οι συνθήκες αντιστοιχούν στη διφασική περιοχή, όπου υπάρχουν μόνο υδρίτες και υδατική φάση (βλ. εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.14: Συγκέντρωση μεθανίου στην υδατική φάση συναρτήσει της πίεσης. Οι συνθήκες αντιστοιχούν στη διφασική περιοχή, όπου υπάρχουν μόνο υδρίτες και υδατική φάση, καθώς επίσης και στο όριο εμφάνισης της αέριας φάσης (άνω ομάδα καμπυλών στην εικόνα 3.6).



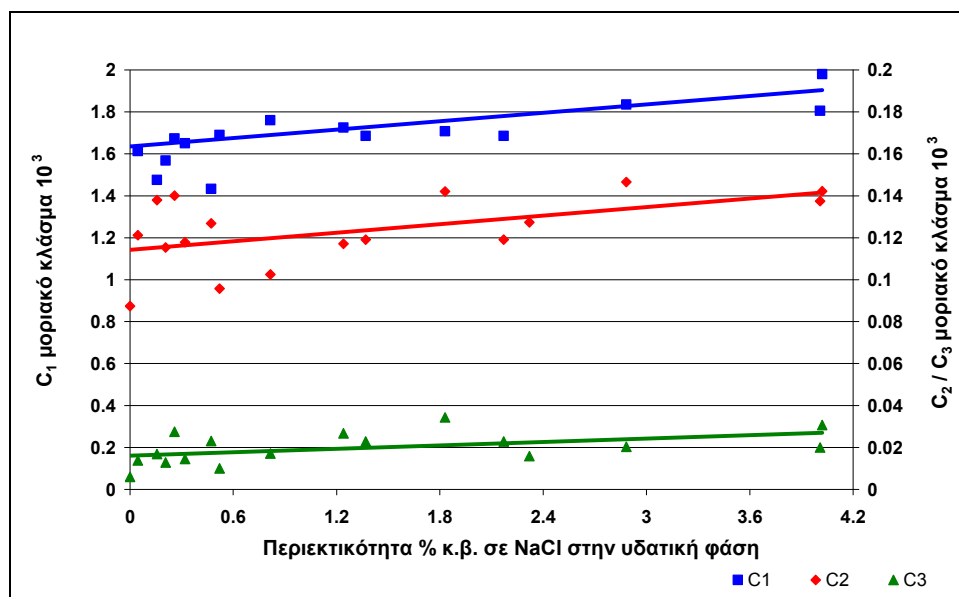
Εικόνα 3.15: Συγκέντρωση αιθανίου και προπανίου στην υδατική φάση συναρτήσει της πίεσης. Οι συνθήκες αντιστοιχούν στη διφασική περιοχή, όπου υπάρχουν μόνο υδρίτες και υδατική φάση, καθώς επίσης και στο όριο εμφάνισης της αέριας φάσης (άνω ομάδα καμπυλών στην εικόνα 3.6).

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις εικόνες 3.13 έως 3.15 συμπεραίνονται τα εξής:

- Η διαλυτότητα των συστατικών του αερίου αυξάνει με τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο σχηματισμός υδριτών μέσα σε υποθαλάσσια ιζήματα είναι εφικτός ακόμα και όταν δεν υπάρχει ελεύθερη αέρια φάση.
- Η θερμοκρασία έχει διαφορετικό βαθμό επίδρασης στη διαλυτότητα των αερίων συστατικών στην υδατική φάση όταν είναι σε ισορροπία με υδρίτη. Η μεταβολή της διαλυτότητας με τη θερμοκρασία είναι μικρότερη όσο βαρύτερο είναι το αέριο, κυρίως εξαιτίας της ισχυρής δέσμευσης των βαρύτερων αερίων συστατικών στη φάση του υδρίτη.
- Υπάρχει ελαφρά μείωση της διαλυτότητας των αερίων στην υδατική φάση με την αύξηση της πίεσης. Όπως με τη θερμοκρασία, έτσι και με την πίεση η επίδραση είναι μικρότερη στα βαρύτερα συστατικά, κυρίως εξαιτίας της ισχυρής δέσμευσής τους από τον υδρίτη. Η επίδραση της πίεσης στη συγκέντρωση των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση μειώνεται επιπλέον, όσο μικρότερη είναι η θερμοκρασία του συστήματος. Από τις εικόνες 3.14 και 3.15 προκύπτει ότι για θερμοκρασία 278 K η διαλυτότητα - κατά συνέπεια και ο σχηματισμός υδρίτη από διαλυμένο αέριο - παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστη από την πίεση μέσα στη διφασική περιοχή αερίου - υδρίτη.

3.6.2. Μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών αερίου μείγματος με υδατικό διάλυμα άλατος

Στην εικόνα 3.16 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των αερίων συστατικών στην υδατική φάση παρουσία υδρίτη σε σχέση με την περιεκτικότητα σε αλάτι. Οι αναλυτικές τιμές των αποτελεσμάτων αναφέρονται στον πίνακα Π6.8 του παραρτήματος Π6.



Εικόνα 3.16: Συγκεντρώσεις των αερίων συστατικών στην υδατική φάση στους 287 K και 20 MPa, συναρτήσει της περιεκτικότητας σε NaCl. Οι συνθήκες αντιστοιχούν στην ακόρεστη περιοχή των υδριτών, όπου υπάρχουν μόνο υδρίτες και υδατική φάση (εικόνα 3.6).

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται συμπεραίνεται ότι η περιεκτικότητα των αερίων στην υδατική φάση αυξάνει με τη συγκέντρωση σε αλάτι. Η επίδραση του αλατος στη θερμοδυναμική ισορροπία των υδριτών φαίνεται ότι είναι μικρότερη σε σχέση με την επίδραση της θερμοκρασίας για την υψηλή πίεση των πειραμάτων.

3.7. Παρατηρήσεις επί των αποτελεσμάτων

Τα συμπεράσματα από τη μελέτη της θερμοδυναμικής ισορροπίας και κινητικής της αποδόμησης των υδριτών συνοψίζονται στα κάτωθι:

- Η διαλυτότητα των αερίων συστατικών στην υδατική φάση αυξάνει με τη θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο σχηματισμός υδριτών μέσα σε υποθαλάσσια ιζήματα είναι εφικτός, ακόμα και απουσία της αέριας φάσης. Η ψύξη ρευστών που ανέρχονται από μεγαλύτερα βάθη εντός του ιζήματος προς το θαλάσσιο πυθμένα, μπορεί να δημιουργήσει υδρίτες μέσω του διαλυμένου στα ρευστά αερίου.
- Στη περίπτωση των αερίων μειγμάτων πολλών συστατικών, η κλασμάτωση των επιμέρους συστατικών μεταξύ της στερεής φάσης του υδρίτη και των ρευστών φάσεων, οδηγεί στη διαφοροποίηση της σύστασης των υδριτών με το βάθος μέσα στους ιζηματογενείς σχηματισμούς. Υδρίτες που βρίσκονται βαθύτερα μέσα στους ιζηματογενείς σχηματισμούς θα είναι εμπλουτισμένοι σε βαρύτερα συστατικά, αιθάνιο και προπάνιο, εξαιτίας της αυξημένης θερμοκρασίας σε αυτό το βάθος. Αντίθετα υδρίτες εμπλουτισμένοι σε μεθάνιο αναμένεται να υπάρχουν πιο κοντά στον πυθμένα, λόγω των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών και της εξάντλησης των βαρύτερων συστατικών (αιθάνιο, προπάνιο) στα ρευστά που ανέρχονται προς την επιφάνεια του πυθμένα.
- Όπως αναμενόταν, η αύξηση της πίεσης διευκολύνει τον εγκλωβισμό αερίου στη φάση του υδρίτη. Ωστόσο για την περίπτωση του σχηματισμού υδριτών μέσω του μηχανισμού

διαλυμένου αερίου που εξετάστηκε, η επίδραση της πίεσης είναι πολύ ασθενής και μειώνεται όσο μειώνεται η θερμοκρασία σχηματισμού. Από τις εικόνες 3.14 και 3.15 φαίνεται ότι, για θερμοκρασία 278 K, η διαλυτότητα και κατά συνέπεια ο σχηματισμός υδρίτη από διαλυμένο αέριο, είναι πρακτικά ανεπηρέαστη από την πίεση. Στην περίπτωση των υποθαλάσσιων γεωλογικών σχηματισμών οι οποίοι περιέχουν υδρίτες σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 275 K, η επίδραση που έχει στην ισορροπία των υδριτών η αύξηση της πίεσης με το βάθος θεωρείται αμελητέα σε σχέση με την αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας με το βάθος στο οποίο βρίσκεται το σημείο σχηματισμού τους.

- Η αύξηση της αλατότητας της υδατικής φάσης όταν είναι σε ισορροπία με υδρίτη έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της περιεκτικότητας της υδατικής φάσης σε αέρια συστατικά. Η επίδραση ωστόσο που έχει η αλατότητα στην ισορροπία του υδρίτη με την υδατική φάση είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, στη διφασική ισορροπία υδριτών με υδατική φάση η αύξηση της συγκέντρωσης NaCl στην υδατική φάση από 0 σε 3% κατά βάρος (βλ. εικόνα 3.16) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας των αερίων συστατικών της. Αντίστοιχο αποτέλεσμα ως προς τη διαλυτότητα των αερίων συστατικών στην προαναφερθείσα ισορροπία θα είχε η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 2 K (βλ. εικόνα 3.13).

4. Εργαστηριακή μελέτη αποδόμησης υδριτών αερίου μέσα σε πορώδες μέσο

4.1. Στόχος της μελέτης

Στα πλαίσια της μελέτης των υδριτών αερίου σε συνθήκες βαθυπελαγικής ζώνης, εξετάστηκαν περιπτώσεις όπου υδρίτες σχηματίζονται και αποδομούνται μέσα σε μη συμπαγή πορώδη συστήματα. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η θερμοδυναμική συμπεριφορά υδριτών που βρίσκονται σε πορώδεις σχηματισμούς με την πίεση και τη θερμοκρασία, καθώς και οι επιπτώσεις που επιφέρει στο μέτρο ελαστικότητας (stiffness) και τη διαπερατότητα (υδραυλική αγωγιμότητα) μη συμπαγών σχηματισμών η αποδόμηση των περιεχόμενων υδριτών.

Οι συνθήκες που μελετήθηκαν εκτείνονται από την περιοχή του φακέλου φάσεων των υδριτών, που αντιστοιχεί στη διφασική ισορροπία με την υδατική φάση, μέχρι την πλήρη αποδόμηση των υδριτών και το σχηματισμό αερίου. Οι πορώδεις σχηματισμοί που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική μελέτη ήταν μια γυάλινη δομή διατεταγμένων καναλιών με διαμέτρο περίπου 40μm το κάθε ένα, μια δομή από σφαιρίδια υάλου, ένας πυρήνας ψαμμιτικού πετρώματος και πυρήνες από αργιλικά ιζήματα τα οποία προήλθαν από δειγματοληψίες σε λασποηφαίστεια της υποθαλάσσιας περιοχής *Αναξίμανδρος*. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων με το ψαμμιτικό πέτρωμα και τα σφαιρίδια υάλου χρησιμοποιήθηκαν ως βάση αναφοράς για τις μετρήσεις που έγιναν με τα αργιλικά ιζήματα, ενώ η γυάλινη δομή των διατεταγμένων καναλιών χρησιμοποιήθηκε αποκλειστικά για την οπτική παρακολούθηση της διαδικασίας αποδόμησης υδριτών μέσα σε πορώδη σχηματισμό.

Οι στόχοι της πειραματικής μελέτης ήταν επιγραμματικά οι εξής:

- Οπτική παρακολούθηση της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών με αέρια και υδατική φάση εντός πορώδους σχηματισμού.
- Μετρήσεις του αερίου που παράγεται από την αποδόμηση υδριτών εντός των πόρων αργιλικού σχηματισμού μέσω ισόθερμης εκτόνωσης ρευστών στους πόρους. Σύγκριση των αποτελεσμάτων από τον αργιλικό σχηματισμό με αντίστοιχες μετρήσεις σε ψαμμιτικό πέτρωμα και σε σφαιρίδια υάλου. Οι μετρήσεις αφορούν τον όγκο και τη σύσταση του παραγόμενου αερίου.
- Μετρήσεις της διαπερατότητας του αργιλικού ιζήματος κατά την αποδόμηση των υδριτών.
- Μετρήσεις της μηχανικής συμπεριφοράς του αργιλικού ιζήματος κατά την αποδόμηση των περιεχόμενων σε αυτό υδριτών και συγκεκριμένα:
 - Μέτρηση της γραμμικής συστολής του ιζήματος όταν εφαρμόζεται σε αυτό θλιπτικό φορτίο και σύγκριση με αντίστοιχες μετρήσεις σε σφαιρίδια υάλου.
 - Μέτρηση του μέτρου ελαστικότητας του αργιλικού ιζήματος.
 - Μέτρηση της συμπιεστότητας των ρευστών στους πόρους του αργιλικού ιζήματος.

Ένα μικρό μέρος της πειραματικής μελέτης των υδριτών μέσα στους πορώδεις σχηματισμούς πραγματοποιήθηκε σε υφιστάμενες πειραματικές διατάξεις του ερευνητικού κέντρου Centre for Gas Hydrate Research του πανεπιστημίου Heriot-Watt του Εδιμβούργου, στα πλαίσια συνεργασίας του με το Πολυτεχνείο Κρήτης μέσω ευρωπαϊκού προγράμματος μεταφοράς ερευνητικής τεχνογνωσίας (EIERO - European infrastructure for energy reserve optimisation). Το υπόλοιπο της μελέτης πραγματοποιήθηκε σε πειραματικές διατάξεις που κατασκευάστηκαν για το σκοπό αυτό στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπόγειων Ταμιευτήρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

4.2. Τεχνικά χαρακτηριστικά της εργαστηριακής μελέτης

Σε αντίθεση με τους υδρίτες αερίων μειγμάτων σε καθαρό νερό, στην περίπτωση των υδριτών μέσα σε πορώδεις σχηματισμούς η θερμοκρασία αποδόμησής τους δεν είναι μονοσήμαντα ορισμένη από τη σύσταση του υδρίτη και την πίεση, αλλά επηρεάζεται και από το σχηματισμό και συγκεκριμένα:

- Από το πορώδες του σχηματισμού, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα τη μετατόπιση της θερμοκρασίας αποδόμησης ανάλογα με το μέγεθος των πόρων, για διαμέτρους πόρων μικρότερες από 500 nm. Λόγω των αναπτυσσόμενων τριχοειδών πιέσεων ο υδρίτης αποδομείται ευκολότερα, δηλαδή σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, στους μικρότερους πόρους σε σχέση με τους μεγαλύτερους. Στην περίπτωση του αργλικού ιζήματος που εξετάστηκε, το μεγαλύτερο ποσοστό των πόρων έχουν διάμετρο μικρότερη από 500 nm.
- Από την κατανομή των πιέσεων μέσα στο σώμα του σχηματισμού. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, εμπόδια και περιορισμοί στην υδραυλική επικοινωνία μεταξύ των πόρων έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία και διατήρηση υπερπιέσεων σε ορισμένες περιοχές του σχηματισμού σε σχέση με τα όριά του. Στους γεωλογικούς χρόνους ενός φυσικού σχηματισμού υπάρχει ικανό διάστημα ώστε να επικρατήσει ομοιόμορφο προφίλ πιέσεων σε όλη την έκταση του σχηματισμού, ωστόσο για τα χρονικά διαστήματα που μπορεί να διαρκέσει ένα πείραμα σε εργαστηριακή κλίμακα είναι δύσκολη η εξισορρόπηση των πιέσεων.
- Η κατανομή των συστάσεων του υδρίτη: Λόγω των διαφορετικών πιέσεων ή συνθηκών σχηματισμού, είναι πιθανό να διαφοροποιείται η σύσταση του υδρίτη μέσα στο σχηματισμό. Επειδή η ομογενοποίηση της σύστασης είναι πολύ αργή διαδικασία, απαιτείται ένας συμβιβασμός μεταξύ του απαιτούμενου χρονικού διαστήματος για να ισορροπήσει το σύστημα και της πρακτικά εφικτής διάρκειας ενός εργαστηριακού πειράματος.

Αποτέλεσμα της επίδρασης του σχηματισμού είναι ότι στην περίπτωση των υδριτών αερίων μειγμάτων μέσα σε πορώδες μέσο διευρύνεται η περιοχή των συνθηκών τριφασικής ισορροπίας του υδρίτη με την αέρια και την υδατική φάση, σε σχέση με αυτήν του φακέλου φάσεων (βλ. εικόνα 3.2).

Η πειραματική μελέτη αργλικών ιζημάτων με υδρίτες παρουσιάζει επιπλέον τεχνικές δυσκολίες εξαιτίας της πολύ μικρής διαπερατότητας που τα χαρακτηρίζει. Οι βιβλιογραφικές

τιμές για τη διαπερατότητα των θαλασσίων ιζημάτων σε φυσική κατάσταση με ή χωρίς υδρίτες (Spinelli et al., 2004, Soga et al., 2006), κυμαίνονται γενικά μεταξύ 10^6 και 10^{-1} μDarcy (10^{-12} και 10^{-19} m^2), από τις οποίες τα αργιλικά ιζήματα λαμβάνουν τις μικρότερες από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Η μικρή διαπερατότητα των αργιλικών ιζημάτων, εκτός από το ότι είναι δύσκολο να μετρηθεί με ακρίβεια, μπορεί να προκαλέσει γενικότερα προβλήματα στην πειραματική μελέτη των υδριτών μέσα στο συγκεκριμένο πορώδες μέσο, καθώς:

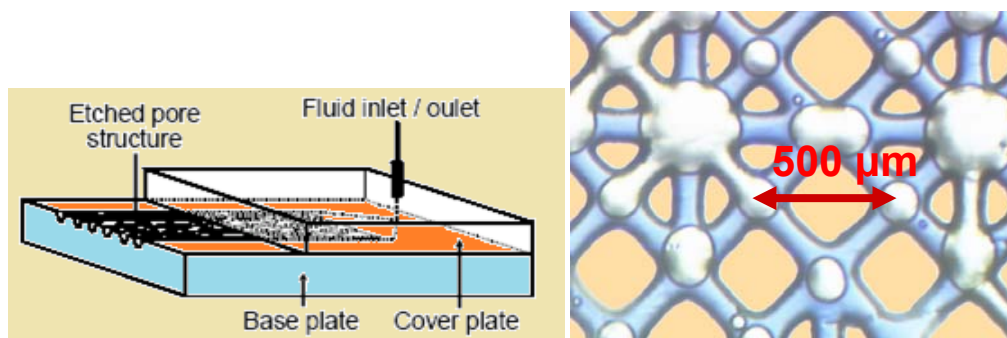
- Μειώνει την υδραυλική επικοινωνία μεταξύ των πόρων του γεωλογικού σχηματισμού, με κίνδυνο να δημιουργηθούν υπερπίεσεις στους πόρους και μικρορωγμές στο σχηματισμό στην περίπτωση γρήγορης αποδόμησης των περιεχόμενων υδριτών.
- Απαιτεί μεγάλα χρονικά διαστήματα προκειμένου να εξισορροπηθεί η πίεση και να ομογενοποιηθεί η σύσταση των ρευστών φάσεων σε όλη την έκταση του σχηματισμού.
- Εμποδίζει την εφαρμογή υψηλών ροών διαμέσου του σχηματισμού, έτσι ώστε να μη δημιουργούν έντονες διακυμάνσεις της πίεσης μεταξύ των πόρων. Οι χαμηλές ροές όμως έχουν ως επακόλουθο την αύξηση του χρόνου που χρειάζεται για την κάθε μέτρηση.

4.3. Οπτική παρατήρηση της θερμοδυναμικής ισορροπίας υδριτών μείγματος αερίου με υδατική φάση εντός δομής από διατεταγμένα μικρο-κανάλια

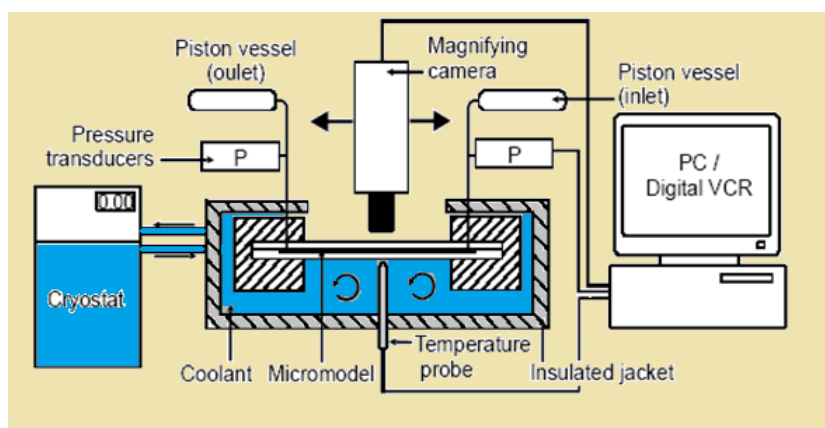
Τα πειράματα διεξήχθησαν στην πειραματική διάταξη Medium Pressure Micromodel του πανεπιστημίου Heriot-Watt. Η διάταξη αποτελείται από ένα σύστημα δύο γυάλινων επιπέδων επιφανειών που εφάπτονται μεταξύ τους, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.1. Στην κάτω επιφάνεια έχει χαραχθεί με χημική διάβρωση μία πορώδης δομή διατεταγμένων καναλιών διαμέτρου περίπου $40 \mu\text{m}$ και συνολικής χωρητικότητας 0.1 mm^3 .

Το σύστημα των δυο γυάλινων επιφανειών είναι βυθισμένο σε υδατόλουτρο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας, ενώ μια κάμερα υψηλής ευκρίνειας και μεγέθυνσης λαμβάνει εικόνες από όλα τα τμήματα της πορώδους δομής (εικόνα 4.2). Ρευστά εισάγονται στην πορώδη δομή μέσω εμβολοφόρων κυλίνδρων σε πιέσεις μέχρι 8 MPa . Με τη διάταξη αυτή είναι δυνατή η απευθείας οπτική παρατήρηση των υδριτών και της κατανομής τους εντός του πορώδους μέσου σε θερμοκρασίες μεταξύ 250 και 350 K .

Στη διάταξη Micromodel σχηματίστηκαν υδρίτες από το αέριο και από ένα υδατικό διάλυμα το οποίο ήταν γαλάζια χρωματισμένο (βλ εικόνες στο παράρτημα Π1), σε θερμοκρασία 276.15 K και πίεση 7.3 MPa . Μετά από διατήρηση της ισορροπίας επί 3 ημέρες στις ίδιες συνθήκες, η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά από τους 276 μέχρι τους 292.15 K , όπου και παρατηρήθηκε πλήρης αποδόμηση των υδριτών. Στο παράρτημα Π1 παρουσιάζονται εικόνες της πορώδους δομής με την υδατική φάση και τους υδρίτες υπό σταθερή πίεση 7.3 MPa και θερμοκρασίες μεταξύ 276.15 και 292.15 K . Με το πρόγραμμα CSMGem (Sloan, 2007) προσδιορίστηκε ότι το θερμοκρασιακό εύρος για την ισορροπία των συγκεκριμένων υδριτών με την υδατική και την αέρια φάση σε πίεση 7.3 MPa είναι μεταξύ 283.65 και 291.95 K .



Εικόνα 4.1: Αριστερά παρουσιάζεται η διάταξη των δύο γυάλινων επιφανειών του Micromodel. Στην κάτω επιφάνεια έχει σχηματιστεί με χημική διάβρωση ένα πορώδες δίκτυο, το οποίο σφραγίζεται με την άνω επιφάνεια. Δεξιά φαίνεται η κάτω από ένα τμήμα του πορώδους δικτύου, όπου με γαλάζιο είναι η υδατική φάση και με λευκό η αέρια φάση.



Εικόνα 4.2: Η πειραματική διάταξη Medium Pressure Micromodel.

Το αέριο που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών είχε την παρακάτω σύσταση:

Μεθάνιο	81.95%
Αιθάνιο	9.50%
Προπάνιο	3.50%
i-βουτάνιο	0.80%
n-βουτάνιο	1.10%
CO ₂	1.00%
N ₂	1.50%
i-Πεντάνιο	0.30%
n-Πεντάνιο	0.35%

Πίνακας 5: Σύσταση του αερίου που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών στις πειραματικές διατάξεις του Micromodel και του Ultrasonic.

Όπως φαίνεται στις εικόνες Π1.2 και Π1.3 στο παράρτημα Π1 οι πρώτες φυσαλίδες αερίου σχηματίζονται κοντά σε κρυστάλλους υδριτών που βρίσκονται σε τυχαίες θέσεις μέσα στο πορώδες μέσο, σε θερμοκρασίες μεταξύ 283.651 και 284.15 K. Με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, τα συστατικά των αερίων που αποδεσμεύονται από τους υδρίτες, μεταφέρονται εντός της υδατικής φάσης προς την ήδη σχηματισμένη αέρια φάση (φυσαλίδες). Όσο αυξάνει ο όγκος της αέριας φάσης, τόσο αυτή μετακινείται προς το κέντρο των πόρων,

όπου οι διάμετροι είναι μεγαλύτεροι, ενώ η υδατική φάση περιορίζεται μέσα στα κανάλια των πόρων.

4.4. Μετρήσεις αερίου που παράγεται από πορώδεις σχηματισμούς με υδρίτες κατά την ισόθερμη εκτόνωση των ρευστών στους πόρους

Οι μετρήσεις αναφέρονται κυρίως στον όγκο του αερίου μείγματος το οποίο παράγεται από υδρίτες του σχηματισμού, όταν μειωθεί η πίεση των ρευστών στους πόρους του υπό σταθερή θερμοκρασία. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο πειραματικές διατάξεις:

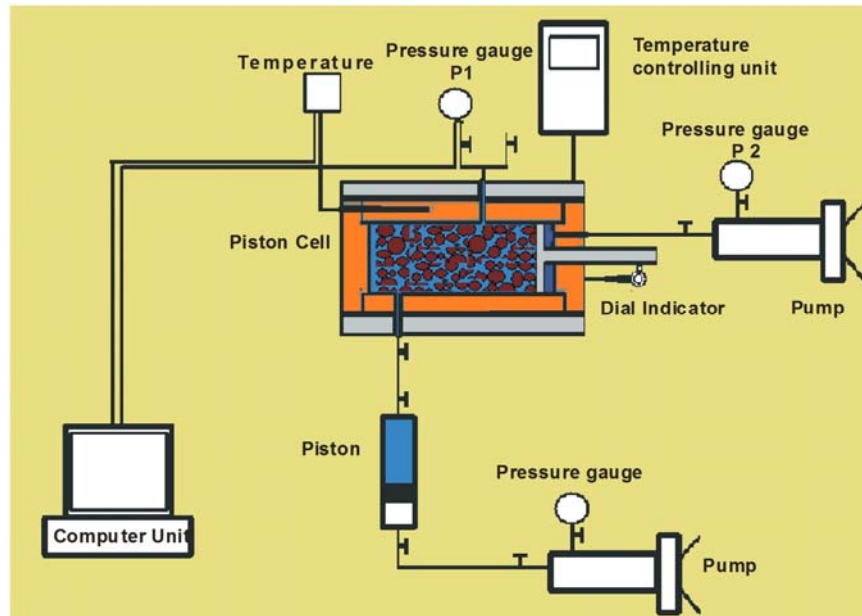
- Η διάταξη Ultrasonic του ερευνητικού κέντρου Centre for Gas Hydrate Research.
- Η διάταξη για τη μελέτη διαπερατότητας σχηματισμών με υδρίτες, η οποία σχεδιάστηκε και συναρμολογήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών στα πλαίσια της παρούσας έρευνας.

Οι πορώδεις σχηματισμοί που μελετήθηκαν ήταν σφαιρίδια υάλου με διάμετρο 0.1 mm, ψαμμιτικό πέτρωμα, καθώς και αργιλικό ίζημα.

4.4.1. Μετρήσεις παραγωγής αερίου από την αποδόμηση υδριτών σε σφαιρίδια υάλου και σε ίζημα με την πειραματική διάταξη Ultrasonic

4.4.1.1 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με την πειραματική διάταξη Ultrasonic που φαίνεται στην εικόνα 4.3 και η οποία αποτελείται από ένα εμβολοφόρο κυλινδρικό θάλαμο με μήκος 142mm και διάμετρο 75mm, μέσα στον οποίο τοποθετούνται τεχνητά ή φυσικά ιζήματα. Μια αντλία ρυθμίζει, μέσω εμβόλου, την αξονική συμπίεση του ιζήματος, ενώ μια δεύτερη αντλία εισάγει τις ρευστές φάσεις στον κενό χώρο μεταξύ των κόκκων του ιζήματος. Η πίεση των ρευστών στους πόρους και το θλιπτικό φορτίο του ιζήματος μπορούν να ρυθμιστούν ανεξάρτητα σε τιμές μεταξύ 0.1 και 41 MPa. Μια ράβδος που είναι προσαρμοσμένη στο έμβολο δείχνει τη θέση του τελευταίου μέσα στον κύλινδρο. Ο κύλινδρος θερμοστατείται σε θερμοκρασίες μεταξύ 250 και 350 K με ακρίβεια 0.05 K, ενώ είναι εξοπλισμένος με διατάξεις παραγωγής υπερήχων, συνδυασμού P-wave και S-wave συχνότητας 1MHz, καθώς και με τους αντίστοιχους ανιχνευτές και όργανα μορφοποίησης και αποθήκευσης του ληφθέντος σήματος.



Εικόνα 4.3: Η πειραματική διάταξη Ultrasonic.

Στην πειραματική διάταξη Ultrasonic πραγματοποιήθηκαν τόσο μετρήσεις της αποδόμησης υδριτών εντός σχηματισμού από σφαιρίδια υάλου με διάμετρο 0.1 mm, όσο και μετρήσεις αποδόμησης υδριτών εντός σχηματισμού από αργλικό ίζημα. Το αργλικό ίζημα, βάρους 757 gr ξηρού (1580 gr υγρού), προήλθε από δειγματοληψία στο λασποηφαίστειο "Kula" της περιοχής του "Αναξίμανδρου". Η δειγματοληψία του συγκεκριμένου δείγματος, με κωδικό AN08BC1, είχε τα εξής χαρακτηριστικά:

- ϕ : 35° 43' 730
- λ : 30° 27' 510
- Θαλάσσιο βάθος: 1637m
- Ημερομηνία δειγματοληψίας 22 Μαΐου 2003
- Τύπος δειγματολήπτη: box corer
- Βάθος δειγματοληψίας: 42cm

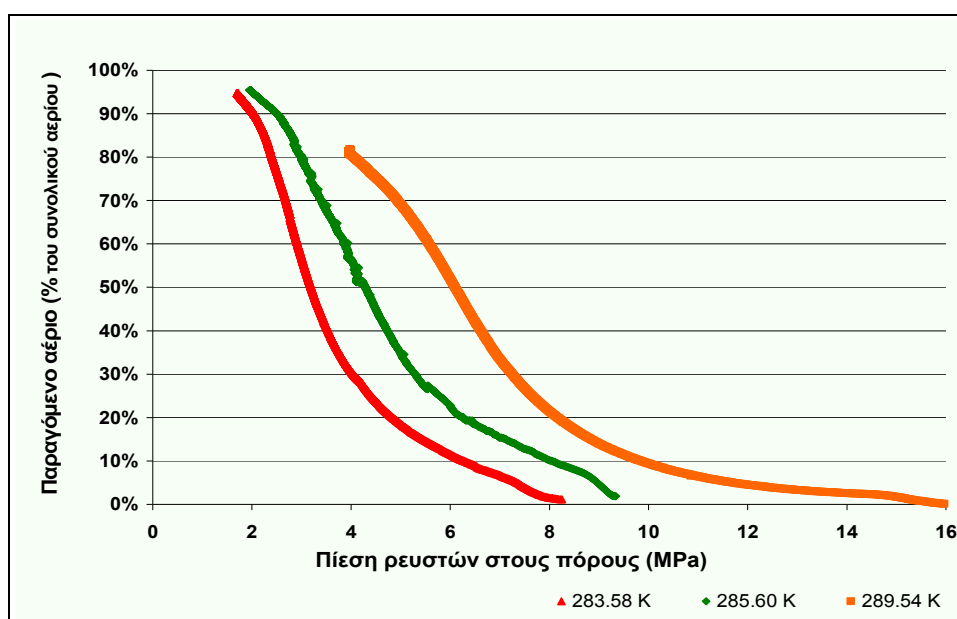
Από το ίζημα απομακρύνθηκε αρχικά το αλάτι με διαδοχικές εκπλύσεις απεσταγμένου νερού μέχρι τελικής περιεκτικότητας 0.3% κατ' όγκο. Στη συνέχεια το αφαλατωμένο ίζημα, αφού ξηράνθηκε και κονιορτοποιήθηκε με ήπια λειοτρίβηση, τοποθετήθηκε στον κυλινδρικό θάλαμο του Ultrasonic, όπου προστέθηκαν 341mmol αερίου και ασκήθηκε μικρό θλιπτικό φορτίο (<0.5 MPa) ταυτόχρονα με την προσθήκη 278 cm³ απιονισμένου νερού. Το σύστημα παρέμεινε υπό σταθερό θλιπτικό φορτίο για 5 ημέρες στους 276.65 K και 20 MPa υδροστατικής πίεσης και ακολούθως θερμάνθηκε στους 285.45 K. Όταν το σύστημα ισορρόπησε θερμικά, εκτονώθηκε ισοθερμοκρασιακά η πίεση στους πόρους του υπό σταθερό θλιπτικό φορτίο 0.5 MPa.

Για το σχηματισμό των υδριτών ανάμεσα στα γυάλινα σφαιρίδια εισπιάστηκαν στη διάταξη 210mmol αερίου, με σύσταση ίδια με αυτήν που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα του Κεφαλαίου 4.3 (βλ. πίνακα 5), καθώς και 230 cm³ απιονισμένου νερού σε πίεση 20 MPa,

θερμοκρασία 276.15 K και υπό θλιπτικό φορτίο 0.7 MPa. Μετά παραμονή 24 ωρών υπό σταθερές συνθήκες, το σύστημα θερμάνθηκε μέχρι την επιθυμητή θερμοκρασία, όπου και παρέμενε για 6 επιπλέον ώρες για πλήρη θερμική εξισορρόπηση. Στη συνέχεια, η πίεση στους πόρους εκτονώνονταν βαθμιαία από την αρχική τιμή και μέχρι την πλήρη αποδόμηση των περιεχόμενων υδριτών, υπό σταθερή θερμοκρασία και συνεχώς αυξανόμενο θλιπτικό φορτίο από τα 0.7 μέχρι τα 18.7 MPa. Μετά το πέρας της μέτρησης, τα σφαιρίδια ξηραίνονταν και γινόταν επανεισαγωγή αερίου και νερού για μέτρηση στην επόμενη προγραμματισμένη θερμοκρασία. Με τον τρόπο αυτό μετρήθηκαν οι παραγόμενοι όγκοι αερίου από την αποδόμηση των υδριτών εντός των κενών χώρων ανάμεσα στα σφαιρίδια, για θερμοκρασίες 283.58, 285.60 και 289.54 K.

4.4.1.2 Αποτελέσματα μετρήσεων

Στην εικόνα 4.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παραγωγής αερίου από την αποδόμηση των υδριτών στα σφαιρίδια υάλου με ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση της πίεσης στους πόρους.



Εικόνα 4.4: Αθροιστική κανονικοποιημένη παραγωγή αερίου από ισόθερμη εκτόνωση υδριτών που βρίσκονται σε σφαιρίδια υάλου διαμέτρου 0.1mm, υπό αυξανόμενο θλιπτικό φορτίο.

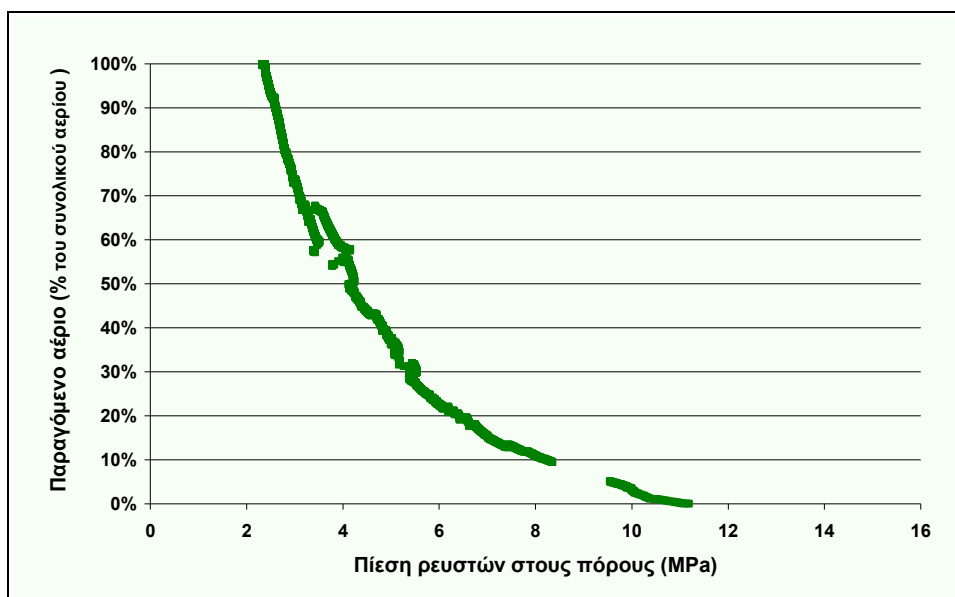
Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποδόμησης των υδριτών σε σφαιρίδια υάλου στην εικόνα 4.4, φαίνεται ότι υπήρξε μικρής έκτασης κλασμάτωση των υδριτών, δηλαδή ότι οι υδρίτες που αποδομήθηκαν δεν είχαν όλοι την ίδια σύσταση. Οι υδρίτες που αποδομήθηκαν πρώτοι, στις υψηλότερες πιέσεις για κάθε θερμοκρασία, εκτιμάται ότι περιείχαν σχεδόν καθαρό μεθάνιο σύμφωνα και με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του Κεφαλαίου 3.2. Προσομοιώσεις που έγιναν με το πρόγραμμα HWHYD επιβεβαίωσαν ότι η πίεση εμφάνισης της αέριας φάσης για την κάθε θερμοκρασία στην εικόνα 4.4 ταυτίζεται σχεδόν με την πίεση σχηματισμού των υδριτών από καθαρό μεθάνιο και νερό. Ωστόσο, η μεγαλύτερη ποσότητα του

αερίου παράγεται σε πολύ χαμηλότερες πιέσεις, ένδειξη ότι η πλειοψηφία των υδριτών που αποδομήθηκαν αποτελούνταν και από αέρια συστατικά βαρύτερα του μεθανίου.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει επίσης ότι η πίεση, στην οποία εμφανίζεται η αέρια φάση, αυξάνεται σημαντικά με τη θερμοκρασία: Από τα 8 MPa για 283.58 K, στα 9.35 MPa για 285.60 K και στα 15.4 MPa για 289.54 K. Αντίθετα με την πίεση εμφάνισης της αέριας φάσης, οι πιέσεις στις οποίες παράγεται η κύρια ποσότητα του αερίου, δηλαδή μετά από την παραγωγή του 10% (εικόνα 4.4), είναι πολύ μικρότερες της πρώτης και δείχνουν να επηρεάζονται λιγότερο από τη θερμοκρασία. Η πίεση π.χ. για την παραγωγή του 50% του συνολικού αερίου είναι 3.2 MPa για 283.58 K, 4.3 MPa για 285.60 K και 6.1 MPa για 289.54 K. Η θερμοδυναμική συμπεριφορά των υδριτών εκτιμάται ότι είναι ανεξάρτητη από το θλιπτικό φορτίο που εφαρμόζεται στα σφαιρίδια, καθώς τα τελευταία είναι πρακτικά ασυμπίεστα, ενώ οι πόροι που σχηματίζουν έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από το προαναφερθέν όριο των 500 nm (Κεφάλαιο 2.2).

Το βασικό συμπέρασμα από τα πειράματα αποδόμησης των υδριτών μέσα στα σφαιρίδια υάλου είναι ότι ενδέχεται να υπάρχουν σημαντικές ποσότητες υδριτών σε θερμές υποθαλάσσιες περιοχές, όπως είναι π.χ. αυτές που απαντώνται στην περιοχή της Μεσογείου ή σε γεωλογικές ζώνες βαθύτερα του θαλάσσιου πυθμένα, υπό την προϋπόθεση συνύπαρξης εκτός του μεθανίου και βαρύτερων αερίων συστατικών, τα οποία σταθεροποιούν τους κρυστάλλους υδρίτη. Επειδή η δειγματοληψία των στρωμάτων που βρίσκονται κοντά στο θαλάσσιο πυθμένα είναι ευκολότερη από αυτήν των υποθαλάσσιων σχηματισμών σε μεγαλύτερα βάθη, αναμένεται ότι τα περισσότερα δείγματα υδριτών προέρχονται από σχηματισμούς πλησίον του πυθμένα και επομένως είναι εμπλουτισμένα σε μεθάνιο, ενώ αντίθετα είναι ελάχιστα τα δείγματα υδριτών από υποθαλάσσιους σχηματισμούς σε μεγαλύτερα βάθη, τα οποία ενδέχεται να περιέχουν και βαρύτερους υδρογονάνθρακες.

Στην εικόνα 4.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παραγωγής αερίου από τη διάσπαση των υδριτών λόγω εκτόνωσης στους 285.45 K σε σχέση με την πίεση παραγωγής. Το γράφημα στην εικόνα 4.5 παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις και διακοπές σε σύγκριση με το αντίστοιχο στην εικόνα 4.4, οι οποίες αποδίδονται σε προβλήματα υδραυλικής επικοινωνίας μεταξύ των πόρων του ιζήματος κατά την εκτόνωση. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης, η πίεση στους πόρους δεν ήταν η ίδια σε όλη την έκταση του ιζήματος, αλλά υπήρχαν περιοχές με υψηλότερη πίεση, όπου το ρευστό παρέμενε παγιδευμένο εντός των κόκκων. Όταν η διαφορά πιέσεων μεταξύ των περιοχών του ιζήματος ξεπερνούσε ένα όριο, τότε επιπλέον αέριο παράγονταν ακαριαία και οι πιέσεις εξισορροπούνταν. Αν και παρόμοια συμπεριφορά είναι αναμενόμενη στην περίπτωση των αργιλικών ιζημάτων, ωστόσο αυτή η συμπεριφορά προκάλεσε σημαντικές πειραματικές δυσκολίες. Η απότομη ροή κατά την ακαριαία εκτόνωση, όσο και η ίδια η φύση της ιλύος προκάλεσαν επιπλέον προβλήματα απόφραξης των σωληνώσεων και των φίλτρων της πειραματικής διάταξης, με αποτέλεσμα να απαιτηθούν ιδιαίτερος λεπτοί πειραματικοί χειρισμοί. Για το λόγο αυτό τα πειράματα επαναλήφθηκαν τρεις φορές, μέχρις ότου προκύψει η κατάλληλη διαδικασία με αξιόπιστα πειραματικά αποτελέσματα, τα οποία παρουσιάζονται στην εικόνα 4.5.

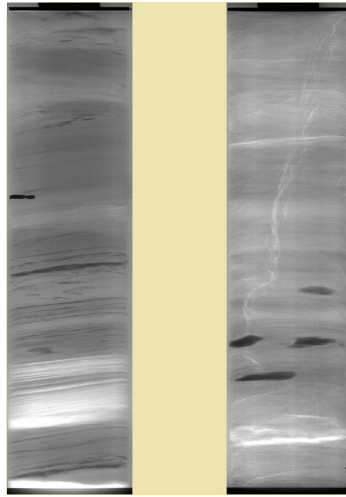


Εικόνα 4.5: Αθροιστική παραγωγή αερίου από ισόθερμη εκτόνωση υδριτών που βρίσκονται σε αργλικό ίζημα υπό σταθερή θερμοκρασία 285.45 K και θλιπτικό φορτίο 0.5 MPa.

Από τη σύγκριση της παραγωγής αερίου με ισόθερμη εκτόνωση των υδριτών στα σφαιρίδια υάλου (εικόνα 4.4) και στο φυσικό ίζημα (εικόνα 4.5) προκύπτει ότι στο φυσικό ίζημα, το αέριο εμφανίζεται σε υψηλότερη πίεση, κοντά στα 10.2 MPa. Εκτός όμως από την πίεση εμφάνισης του αερίου, οι δύο περιπτώσεις διαφέρουν ελάχιστα τόσο ως προς το εύρος των πιέσεων παραγωγής όσο και ως προς την κατανομή του όγκου του αερίου σε σχέση με την πίεση. Για παράδειγμα, στα σφαιρίδια υάλου, το 50% του αερίου παράγεται σε πίεση 4.286 MPa στους 285.60 K, ενώ στο ίζημα η αντίστοιχη πίεση είναι 4.203 MPa στους 285.45 K. Έτσι, με εξαίρεση την υδραυλική επικοινωνία, τα δύο συστήματα δείχνουν παρόμοια συμπεριφορά ως προς το παραγόμενο αέριο.

Τα αποτελέσματα, σε αντίθεση με ό,τι αναμενόταν, δείχνουν ότι οι υδρίτες δεν επηρεάζονται από το πορώδες της ιλύος, παρόλο που η διάμετρος των πόρων της είναι πολύ μικρότερη από αυτή των σφαιριδίων υάλου. Τα αποτελέσματα του πειράματος στο αργλικό ίζημα δείχνουν να επαληθεύονται και από οπτικές παρατηρήσεις, με χρήση ακτίνων X (CT scan), αδιατάρακτων δειγμάτων (pristine samples) που ελήφθησαν από υποθαλάσσιους αργλικούς σχηματισμούς με υδρίτες (Schultheiss et al., 2006), όπως είναι αυτές στην εικόνα 4.6:

Σύμφωνα με την εικόνα 4.6 φαίνεται ότι οι υδρίτες καταλαμβάνουν κατά προτίμηση τις μεγάλες κενές περιοχές που διαταράσσουν τη δομή του αργλικού σχηματισμού, όπως είναι οι κοιλότητες και οι ρωγμές. Η απουσία υδριτών από τους πολύ μικρούς πόρους δείχνει να επιβεβαιώνει το συμπέρασμα ότι η θερμοδυναμική συμπεριφορά των υδριτών είναι μάλλον ανεξάρτητη από το μέγεθος των πόρων στον αργλικό σχηματισμό.

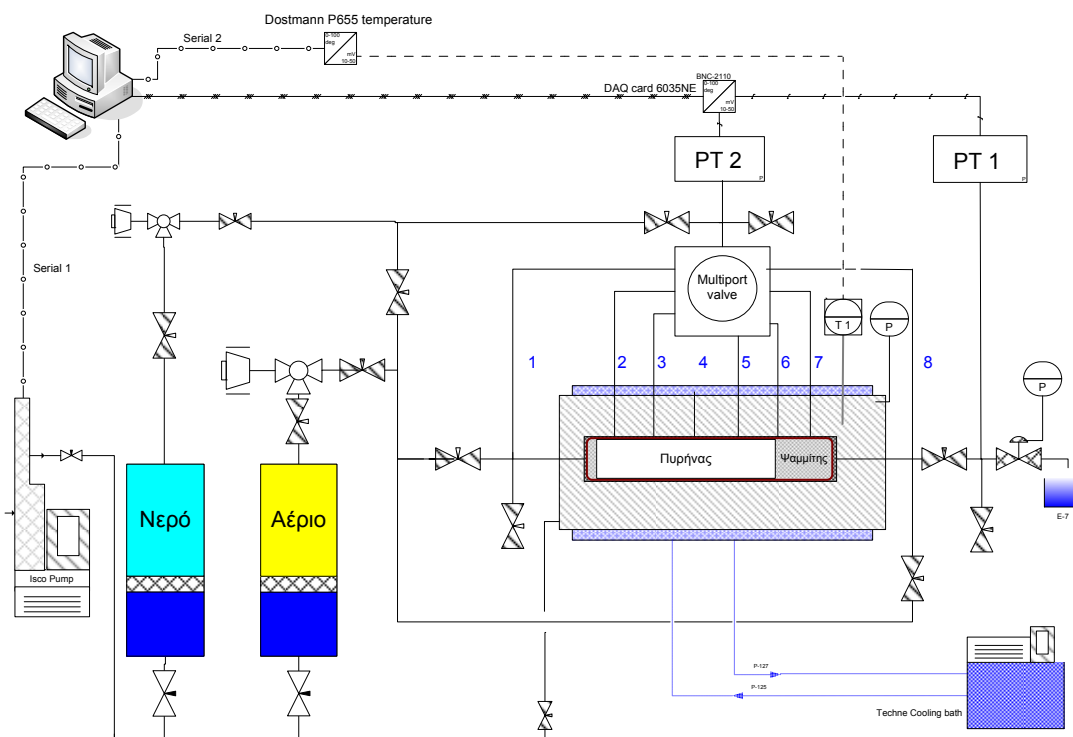


Εικόνα 4.6: Φυσικό υποθαλάσσιο ίζημα με υδρίτες (λευκές περιοχές) και αέριο (μαύρο), μέσα σε αργίλους (γκρι). Πηγή: (Schultheiss et al., 2006).

4.4.2. Μετρήσεις παραγωγής αερίου από την αποδόμηση υδριτών σε ψαμμικό πέτρωμα και σε αργιλικό ίζημα με την πειραματική διάταξη μελέτης της διαπερατότητας σχηματισμών με υδρίτες

4.4.2.1 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Η εργαστηριακή διάταξη που σχεδιάστηκε και συναρμολογήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών για τις ανάγκες της παρούσας διατριβής απεικονίζεται στην εικόνα 4.7.



Εικόνα 4.7: Πειραματική διάταξη μελέτης διαπερατότητας πορώδους σχηματισμού με υδρίτες.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τον κάτωθι εξοπλισμό:

- Μία αντλία εμβόλου ISCO Syringe Pump 500D μέγιστης πίεσης λειτουργίας 25.86 MPa, με δυνατότητα ροής 0.001 - 204 cm³/min, χωρητικότητας εμβόλου 507.38 cm³, ακρίβειας μέτρησης ροής 0.5% και ακρίβειας μέτρησης πίεσης της αντλίας 0,5% FS (25.86 MPa).
- Δύο εμβολοφόρους κυλίνδρους. Ο πρώτος κύλινδρος, χρώματος γαλάζιου στην εικόνα 4.7, είναι τύπου TEMCO CFT-100-75-SS-T-350-1B, μέγιστης πίεσης λειτουργίας 69 MPa, χωρητικότητας 750 cm³ και περιέχει απιονισμένο νερό. Ο δεύτερος κύλινδρος, χρώματος κίτρινου στην εικόνα 4.7, είναι τύπου Proserv TI-690-64MB, μέγιστης πίεσης λειτουργίας 69 MPa, χωρητικότητας 529 cm³ και περιέχει το αέριο μείγμα, τα συστατικά του οποίου μπορούν να σχηματίσουν υδρίτες με το νερό. Το αέριο μίγμα παρασκευάζεται με τη μείξη καθαρών αερίων.
- Ένα πυρηνολήπτη διαξονικής φόρτισης τύπου Temco DCHH-1.5 με πίεση λειτουργίας μέχρι 69 MPa (10.000 psi), εφοδιασμένος με χιτώνιο ψύξης. Ο πυρηνολήπτης μπορεί να δεχτεί πυρήνες κυλινδρικής μορφής διαμέτρου 3.84cm και μήκους μέχρι 15.24cm. Κατά μήκος του πυρηνολήπτη υπάρχουν έξι θυρίδες, από τις οποίες μπορεί να μετρηθεί η πίεση του διερχόμενου ρευστού κατά μήκος του πυρήνα σε συνθήκες ροής.
- Μία ρυθμιστική βαλβίδα, τύπου διαφράγματος, για τον έλεγχο της πίεσης εξόδου από τον πυρηνολήπτη. Η ρυθμιστική βαλβίδα ενεργοποιήθηκε στα πειράματα αποδόμησης των υδριτών με ισοβαρή θέρμανση, ενώ ήταν ανενεργή στα πειράματα αποδόμησης των υδριτών με ισόθερμη εκτόνωση.
- Ψυκτικό λουτρό (model TECHNE RB-5a), η θερμοκρασία του οποίου διατηρείται σταθερή με τη χρήση ρυθμιστή (model TU-20D), για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του πυρηνολήπτη.
- Βαλβίδα Valco μοντέλο SD8UW (max working pressure 34.4 MPa), 8 εισόδων διαμέτρου 1/8'' και μίας εξόδου διαμέτρου 1/8'', για τη μέτρηση της πίεσης κατά μήκος του πυρηνολήπτη. Η έξοδος από τη βαλβίδα συνδέεται με μεταδότη πίεσης (PT 2) τύπου OMEGADYNE (model PX10C0-5KG10T) και ακρίβειας 0.01 MPa. Η πίεση στην έξοδο του πυρηνολήπτη μετρείται μέσω του μεταδότη πίεσης (PT 1) τύπου OMEGADYNE (model PX10C0-3.5KG10T) με ακρίβεια 0.01 MPa. Τα αναλογικά σήματα από τους προαναφερθέντες μεταδότες πίεσης καταγράφονται μέσω κάρτας μετατροπής σημάτων τύπου NI 6035E σε H/Y.
- Ψηφιακό θερμόμετρο τύπου DOSTMANN P600 με έξοδο ψηφιακού σήματος και εφοδιασμένο με RTD probe ακρίβειας 0.03 K, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των θερμοκρασιών του πυρηνολήπτη και του περιβάλλοντος χώρου. Τα ψηφιακά σήματα από το θερμόμετρο DOSTMANN P600, καθώς και οι ενδείξεις πίεσης, όγκου και παροχής από την αντλία ISCO, καταγράφονται στον H/Y μέσω σειριακών θυρών.
- Αέριος χρωματογράφος PERKIN ELMER, model 8700, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύστασης των αερίων στην τροφοδοσία κατά τη φάση του σχηματισμού των υδριτών, καθώς και στην παραγωγή κατά τη φάση της αποδόμησης των υδριτών.

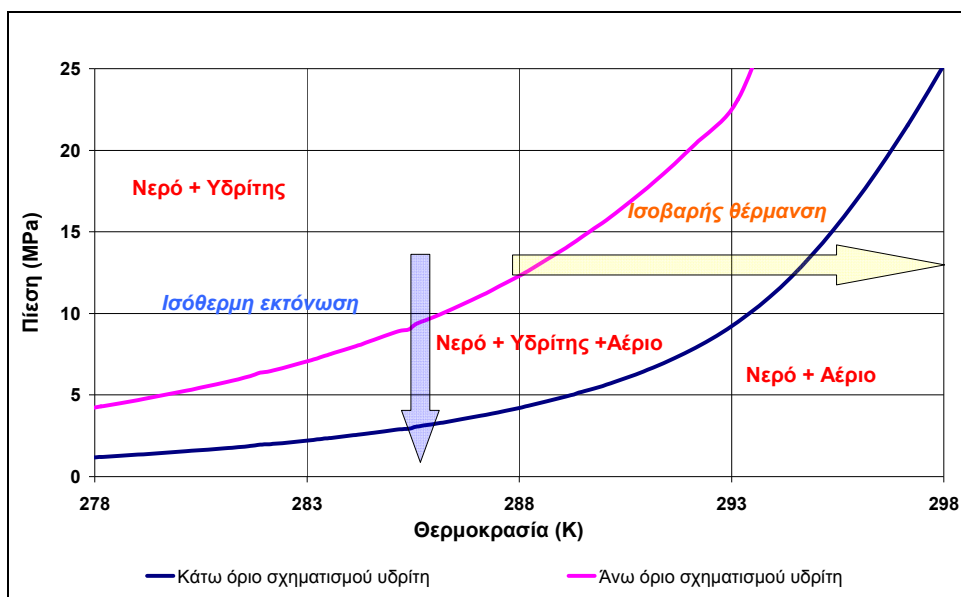
Οι πορώδεις σχηματισμοί που μελετήθηκαν ήταν δυο τύπων:

- Αργλικό ίζημα από το λασποηφαίστειο *Amsterdam* του υποθαλάσσιου όρους *Αναξίμανδρος*, όπου βρέθηκαν υδρίτες με σύσταση σε εγκλωβισμένα αέρια συστατικά

παρόμοια με αυτήν του αερίου που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα μελέτη (*Anaximander* project EVK3-CT-2002-00068 Deliverable 4.8 και Pape, 2010). Το ίζημα ελήφθη από το δείγμα με κωδικό AX02GC03 και χαρακτηριστικά δειγματοληψίας $\varphi=35^{\circ}19'990$, $\lambda=30^{\circ}16'292$, βάθος θαλάσσης 2030m, gravity core 0.30m και ημερομηνία δειγματοληψίας 24/10/2004. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια αποστολής του ωκεανογραφικού σκάφους *Αιγαίο* στην περιοχή στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος *Αναξίμανδρος* (EC Contract, EVK3-CT-2002-00068). Το ίζημα υποβλήθηκε αρχικά σε διαδοχικές εκπλύσεις με απιονισμένο νερό, μέχρι η αγωγιμότητά του να μειωθεί στο 1.2 mS/cm^2 . Από το αφαλατωμένο ίζημα απομακρύνθηκαν τυχόν πέτρες μεγάλου μεγέθους προτού υποστεί ήπια ξήρανση στους 350 K για ένα 24-ωρο. Μετά την ξήρανση, ακολούθησε ήπια λειοτρίβηση και τοποθέτηση σε ειδική κυλινδρική μεμβράνη από θερμοσυστελλόμενο υλικό. Το ίζημα περιορίστηκε μέσα στην κυλινδρική μεμβράνη, με ψαμμιτικά κυλινδρικά πετρώματα μικρού μήκους, τα οποία τοποθετήθηκαν στα δύο άκρα της κυλινδρικής φόρμας.

- Ψαμμίτης τύπου Berea Sandstone της εταιρείας TEMCO. Το πέτρωμα ήρθε μορφοποιημένο σε πυρήνες μήκους 15cm, κατάλληλους για τον πυρηνολήπτη.

Μετά τη συναρμολόγηση της πειραματικής διάταξης και πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων έγινε ογκομέτρηση του εξοπλισμού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του εργαστηριακού χώρου στον οποίο βρίσκεται η διάταξη και την πίεση λειτουργίας, καθώς και βαθμονόμηση των μανομέτρων της. Ακολούθως τοποθετήθηκε ο πυρήνας (ίζημα ή ψαμμιτικό πέτρωμα) στον πυρηνολήπτη και εφαρμόστηκε ακτινική θλιπτική τάση 2 MPa. Στο εσωτερικό του πυρήνα εφαρμόστηκε κενό για 30min, ώστε να απομακρυνθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας από τους πόρους του υλικού. Στη συνέχεια αυξήθηκε σταδιακά η θλιπτική τάση στα 6 MPa, ενώ ταυτόχρονα εισάγετο στους πόρους του πυρήνα αέριο μείγμα σε πίεση 5 MPa και σύσταση 83.5% σε μεθάνιο, 12.7% σε αιθάνιο και 3.8% σε προπάνιο. Κατόπιν η εξωτερική θλιπτική τάση αυξήθηκε μέχρι τα 21-22 MPa, με παράλληλη έγχυση απιονισμένου νερού στους πόρους του πυρήνα μέχρις ότου η πίεση των πόρων να φτάσει τα 20 MPa. Ακολούθησε ισοβαρής ψύξη του συστήματος από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος (294 -296 K) μέχρι τους 278 K και παραμονή στις συνθήκες αυτές για 30h, ώστε να μετατραπεί πλήρως η αέρια φάση σε υδρίτη. Μετά την πάροδο των 30h, η θερμοκρασία αυξήθηκε στους 285 K, όπου και παρέμενε για όλη τη διάρκεια μετρήσεων. Διατηρώντας την πίεση στο ένα άκρο του πυρήνα (είσοδος) σταθερή στα 20 MPa, η πίεση στο άλλο άκρο του πυρήνα (έξοδος) μειώθηκε σταδιακά από τα 20 MPa λόγω σταθερής παροχής παραγωγής $0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$, μέσω της αντλίας. Κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης καταγράφονταν οι πιέσεις στα δύο άκρα του πυρήνα, καθώς και κατά μήκος των θυρίδων πίεσης του πυρηνολήπτη. Οι συνθήκες του πειράματος παριστάνονται σχηματικά με γαλάζιο βέλος στην εικόνα 4.8, μαζί με το φάκελο φάσεων του υπό μελέτη αερίου μείγματος σε καθαρό νερό.

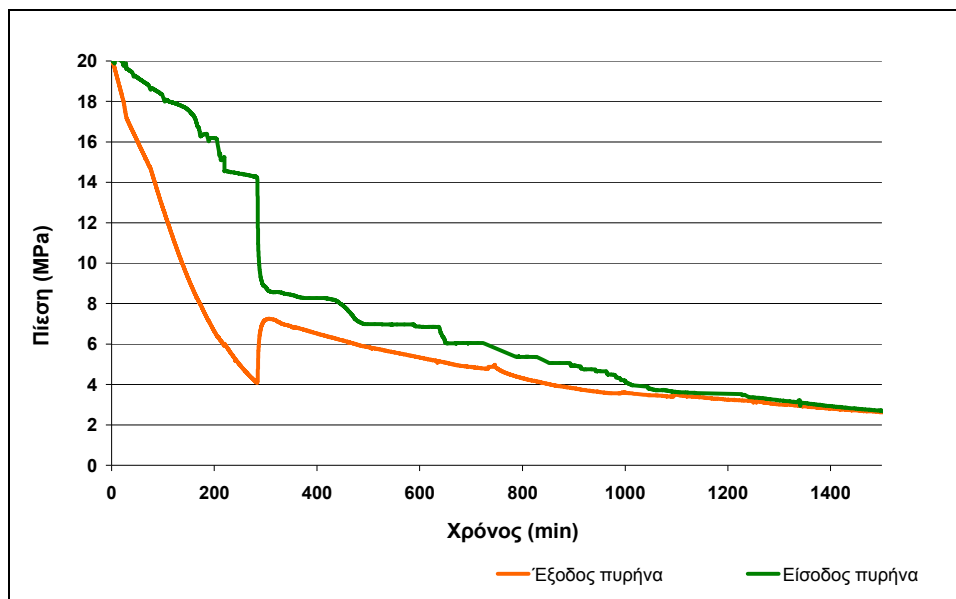


Εικόνα 4.8: Σχηματική αναπαράσταση διαγράμματος φάσεων καθαρού νερού και του υπό μελέτη αερίου στην περιοχή συνθηκών του πειράματος.

Όταν εμφανίστηκε η αέρια φάση στο σύστημα, η οποία διαπιστώθηκε έμμεσα μέσω της μείωσης του ρυθμού μεταβολής της πίεσης με το χρόνο, τότε αυξήθηκε η παροχή της παραγωγής στα $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ και παρέμεινε σταθερή για όλο το υπόλοιπο διάστημα μέχρι το τέλος των μετρήσεων, κατά το οποίο η πίεση παραγωγής μειώθηκε σταδιακά μέχρι περίπου το 1 MPa. Μετά την εμφάνιση της αέριας φάσης ελήφθησαν δείγματα από το παραγόμενο αέριο σε διάφορες τιμές της πίεσης παραγωγής και ελέγχθηκε η σύστασή τους χρωματογραφικά. Από τις τιμές του όγκου παραγωγής σε σχέση με την πίεση παραγωγής, την πίεση δηλαδή στην έξοδο του πυρήνα, προέκυψε υπολογιστικά η ποσότητα του παραγόμενου αερίου, ανηγμένη ως προς το συνολικά παραγόμενο αέριο. Οι υπολογισμοί της ποσότητας των αερίων έγινε έμμεσα, με μέτρηση των παραγόμενων αερίων όγκων και με την παραδοχή ότι ο συντελεστής συμπίεστικότητας του παραγόμενου αερίου παραμένει σταθερός και ανεξάρτητος της πίεσης παραγωγής.

4.4.2.2 Αποτελέσματα μετρήσεων

Οι πιέσεις στις οποίες έγιναν οι μετρήσεις ξεκινούν από τη διφασική περιοχή ισορροπίας του υδρίτη με την υδατική φάση και εκτείνονται μέχρις όπου ο υδρίτης έχει αποδομηθεί πλήρως (εικόνα 4.8). Στις εικόνες 4.9 και 4.10 παρουσιάζεται η χρονική εξέλιξη των πιέσεων στα δύο άκρα των πυρήνων - ψαμμίτη και ιζήματος - υπό σταθερή παραγωγή υδατικής φάσης $0.1 \text{ cm}^3/\text{min}$ πριν από την εμφάνιση του αερίου και υπό σταθερή συνολική παραγωγή (υδατική φάση και αέριο) $0.2 \text{ cm}^3/\text{min}$ στη συνέχεια. Οι κορυφές που παρουσιάζονται στην εικόνα 4.10 στην πίεση της εισόδου του πυρήνα (πράσινο χρώμα), οφείλονται στη διαδικασία περιοδικής ανίχνευσης των μεταβολών της πίεσης στις θυρίδες 2 έως 7 που βρίσκονται κατά μήκος του πυρηνολήπτη (εικόνα 4.7). Η εν λόγω ανίχνευση των πιέσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση της βαλβίδας πολλαπλών εισόδων, μέσω της οποίας μετρούσε ο μεταδότης πίεσης PT 2, τις τιμές πίεσης στις θυρίδες 2 έως 7 που βρίσκονται κατά μήκος του πυρηνολήπτη στην εικόνα 4.7. Οι προαναφερθείσες τιμές πίεσης καταγράφονταν σε ένα αρχείο, μαζί με την τιμή της πίεσης στην είσοδο του πυρηνολήπτη (θυρίδα 1 στην εικόνα 4.7).

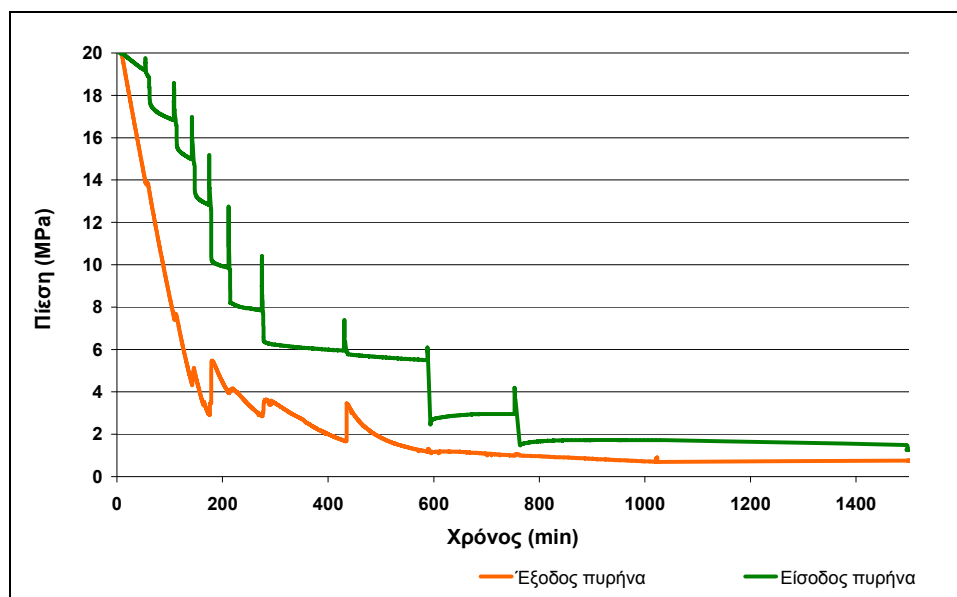


Εικόνα 4.9: Χρονική εξέλιξη των πιέσεων στα άκρα του πυρήνα από ψαμμίτη κατά την εκτόνωση.

Από την εικόνα 4.9 φαίνεται ότι οι υδρίτες μέσα στον ψαμμίτη είναι εξαιρετικά σταθεροί, ακόμα και σε χαμηλές πιέσεις της τάξης των 4 MPa. Η σταθερότητα αυτή οφείλεται σε δύο παράγοντες:

- 1) Στη σύσταση της φάσης: Ενώ ο υδρίτης καθαρού μεθανίου θα είχε την τάση να αποδομηθεί σχηματίζοντας αέριο μεθάνιο, όταν ο υδρίτης σχηματίζεται από μείγμα μεθανίου με βαρύτερα συστατικά (αιθάνιο, προπάνιο) τότε παραμένει θερμοδυναμικά σταθερός και στις χαμηλές πιέσεις.
- 2) Στη μικρή υδραυλική επικοινωνία μεταξύ των πόρων του σχηματισμού: Οι υδρίτες που βρίσκονται κοντά στην έξοδο του πυρήνα έχουν σύσταση εμπλουτισμένη σε συστατικά βαρύτερα του μεθανίου, έτσι ώστε να παραμένουν σταθεροί στη χαμηλή πίεση της εξόδου του πυρηνολήπτη, σύμφωνα με τις προσομοιώσεις που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 3.2. Αντίθετα, μέσα στο σώμα του πυρήνα η πίεση διατηρείται πολύ υψηλότερη της εξόδου. Η διαφορά πίεσης που παρατηρείται μεταξύ της εισόδου και της εξόδου στην εικόνα 4.10 οφείλεται ενδεχομένως στην απόφραξη των πόρων από κρυστάλλους υδρίτη (στερεή φάση), οι οποίοι εμποδίζουν την εκτόνωση των ρευστών των πόρων. Εξαιτίας λοιπόν των υψηλών πιέσεων των πόρων στον κύριο όγκο του πυρήνα διατηρείται σημαντική ποσότητα υδριτών που βρίσκονται εντός του σώματος του πυρήνα, χωρίς μεταβολή της αρχικής τους σύστασης.

Στις θυρίδες μέτρησης της πίεσης κατά μήκος του πυρήνα φαίνεται ότι καταγράφονται υψηλές πιέσεις, ακόμα και όταν η πίεση εξόδου μειωθεί στα 3 MPa. Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι ακόμα και όταν επέλθει υδραυλική επικοινωνία μεταξύ της εισόδου και της εξόδου του πυρηνολήπτη, μπορούν να υπάρξουν περιοχές μέσα στο πορώδες υλικό του πυρήνα που διατηρούν υψηλή πίεση λόγω απόφραξης των πόρων.

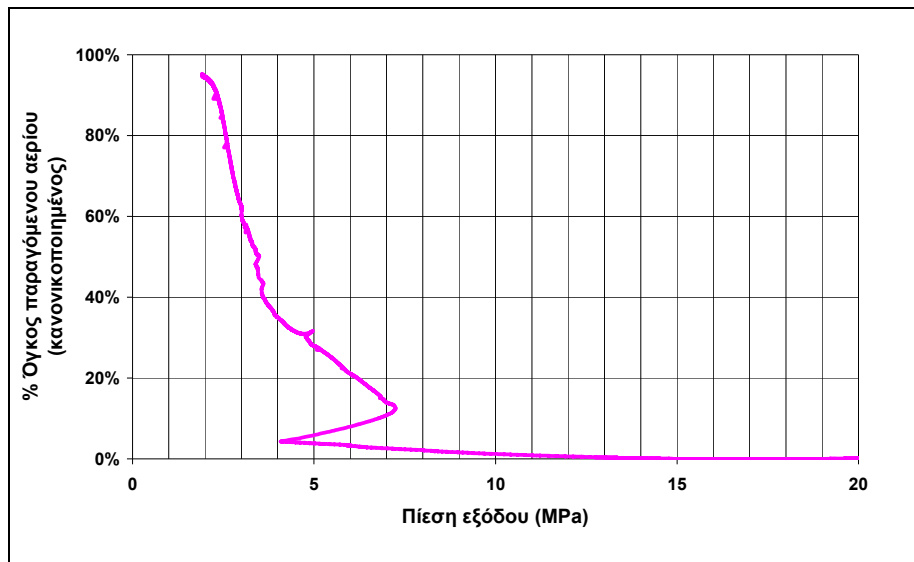


Εικόνα 4.10: Χρονική εξέλιξη των πιέσεων στα άκρα του πυρήνα από αργιλικό ίζημα κατά την εκτόνωση.

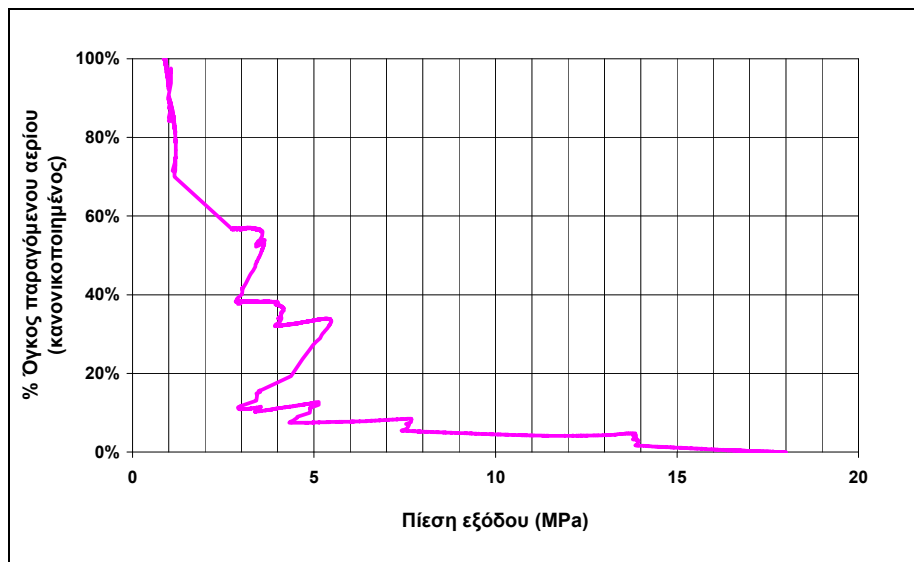
Από τη σύγκριση των πιέσεων στις εικόνες 4.9 και 4.10 προκύπτουν τα εξής:

- Η εκτόνωση της πίεσης των πόρων στο ίζημα δεν είναι συνεχής διαδικασία, αλλά πραγματοποιείται ασυνεχώς. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι υπάρχει μία κρίσιμη τιμή της διαφοράς πιέσεων, πάνω από την οποία γίνεται διάρρηξη των αποφραγμένων οδών επικοινωνίας μεταξύ των πόρων και εκτονώνονται τα ρευστά τους. Όταν η διαφορά των πιέσεων μειωθεί, λόγω της εκτόνωσης των ρευστών, οι πόροι φράζουν ξανά είτε με υδρίτες είτε με κόκκους του ιζήματος οι οποίοι έχουν μετατοπισθεί μέσα στο σώμα του πυρήνα, με αποτέλεσμα να διακόπτεται ξανά η υδραυλική επικοινωνία μεταξύ των πόρων.
- Η μέγιστη πίεση στην οποία παρατηρήθηκε μετακίνηση των ρευστών, που βρίσκονται εντός του πυρήνα, προς την έξοδο του πυρηνολύπτη ήταν ελαφρώς μικρότερη στο ίζημα (3 MPa) σε σχέση με τον ψαμμίτη (4 MPa). Η εκτόνωση των ρευστών που μετακινήθηκαν από τους πόρους του πυρήνα προς την έξοδο του πυρηνολύπτη, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της πίεσης στην έξοδο του πυρήνα, όπως παρουσιάζεται στις εικόνες 4.9 και 4.10.

Στις εικόνες 4.11 και 4.12 παρουσιάζεται η ποσότητα του παραγόμενου αερίου από την αποδόμηση των υδριτών, μετρημένη σε όγκους αερίου υπό κανονικές συνθήκες (0.1012 MPa, 273.15 K), ως προς το συνολικό όγκο του αερίου που βρισκόταν στους υδρίτες πριν την αποδόμησή τους, μετρημένο επίσης σε κανονικές συνθήκες.



Εικόνα 4.11: Πίεση παραγωγής του αερίου από την αποδόμηση των υδριτών στο ψαμμιτικό πέτρωμα για σταθερή θερμοκρασία 285 K.



Εικόνα 4.12: Πίεση παραγωγής του αερίου από την αποδόμηση των υδριτών στο αργιλικό ίζημα για σταθερή θερμοκρασία 285 K.

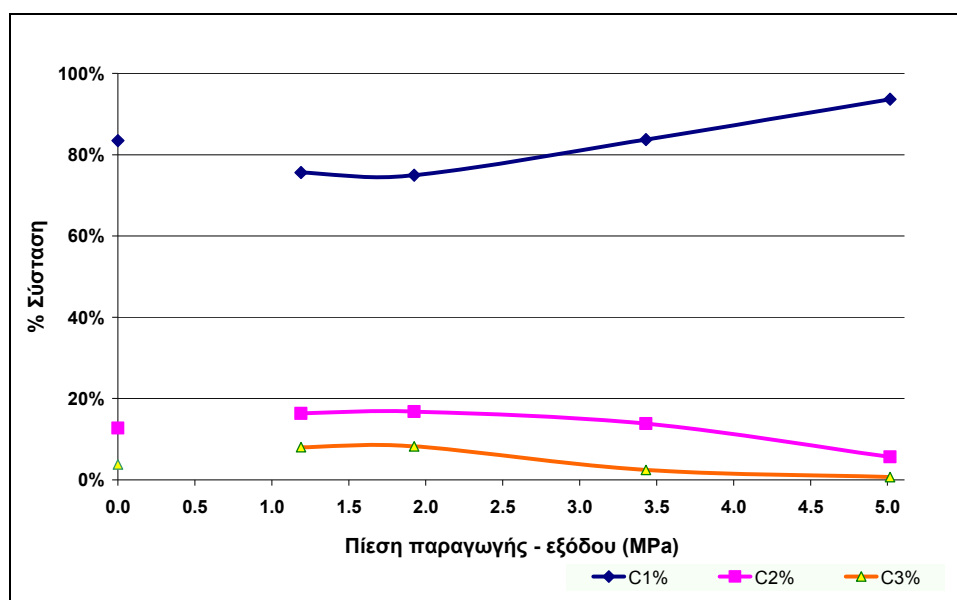
Οι υπολογισμοί των παραγόμενων ποσοτήτων έγιναν με την παραδοχή ότι ο συντελεστής συμπίεστικότητας του παραγόμενου αερίου παραμένει σταθερός και ανεξάρτητος της πίεσης παραγωγής.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις εικόνες 4.11 και 4.12 συνάγεται ότι:

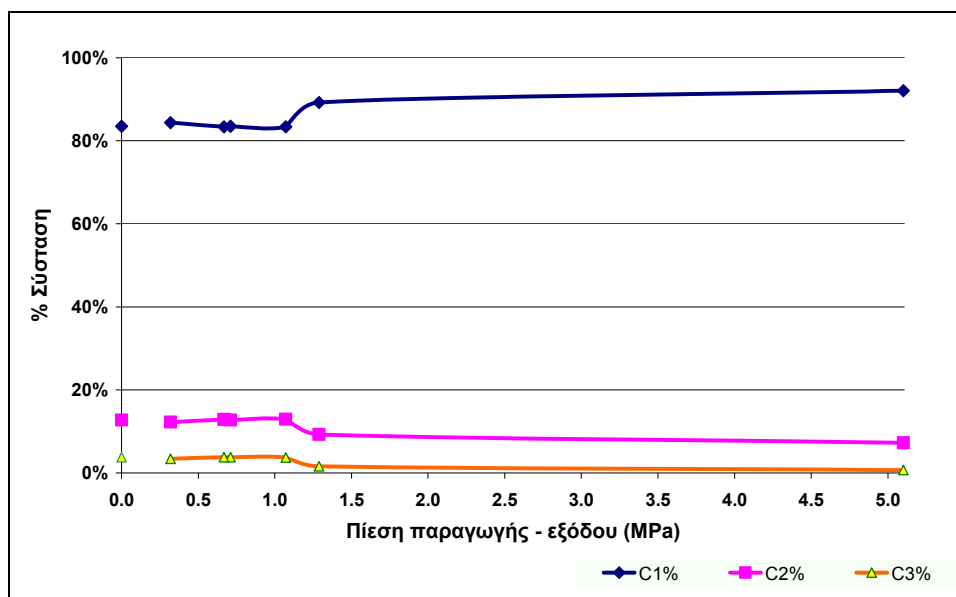
- Η παραγωγή αερίου από το ψαμμιτικό πέτρωμα λόγω της αποδόμησης των περιεχόμενων υδριτών αρχίζει όταν η πίεση μειωθεί στα 4 MPa και συνεχίζεται μέχρι τα 2 MPa.
- Αντίθετα με το ψαμμιτικό πέτρωμα, στο ίζημα η αέρια φάση αρχίζει να παράγεται σε μικρότερη πίεση, η οποία είναι περίπου 3 MPa. Η παραγωγή αερίου δεν είναι συνεχής, αλλά γίνεται σε στάδια μέχρι το 1 MPa εξαιτίας της απόφραξης των καναλιών επικοινωνίας μεταξύ των πόρων.

- Η πίεση παραγωγής του αερίου, όπως αυτή μετρήθηκε στην έξοδο του πυρήνα, είναι χαμηλότερη στο ίζημα (1 - 3 MPa) σε σχέση με τον ψαμμίτη (2–4) MPa κατά περίπου 1 MPa για ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, θλιπτικού φορτίου και σύστασης υδρίτη. Αυτή η διαφορά είναι πιθανό να οφείλεται στην παρουσία αργιλικών ορυκτών, τα οποία σταθεροποιούν θερμοδυναμικά το κρυσταλλικό πλέγμα του υδρίτη. Παρόμοια συμπεριφορά υδριτών μέσα σε αργιλικά ορυκτά έχει ήδη αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία (Guggenheim και Koster, 2003, Uchida et al., 2004 κ.α.). Ωστόσο είναι η πρώτη φορά που σχετίζονται πειραματικές μετρήσεις αργιλικού ιζήματος με υδρίτες σε συνθήκες που προσομοιάζουν ένα πραγματικό υποθαλάσσιο περιβάλλον της βαθυπελαγικής ζώνης, με αντίστοιχα δεδομένα από ένα καλά μελετημένο και σχετικά αδρανές πέτρωμα, όπως είναι ο ψαμμίτης.

Στις εικόνες 4.13 και 4.14 παρουσιάζεται η σύσταση του αερίου που παράγεται από το σχηματισμό εξαιτίας της αποδόμησης των υδριτών συναρτήσει της πίεσης στην έξοδο του πυρήνα. Οι τιμές της πίεσης στον οριζόντιο άξονα των εικόνων 4.13 και 4.14 αντιστοιχούν στην πίεση που μετρήθηκε στην έξοδο του πυρήνα αμέσως πριν από κάθε δειγματοληψία του αερίου, μετά δηλαδή τη μετακίνηση των ρευστών από το εσωτερικό του πυρήνα προς την έξοδο. Η σύσταση του παραγόμενου αερίου μετρήθηκε χρωματογραφικά με ανάλυση των αερίων δειγμάτων που ελήφθησαν σε διαφορετικές πιέσεις στην έξοδο του πυρήνα. Στις εικόνες 4.13 και 4.14 παρουσιάζεται για λόγους σύγκρισης και η σύσταση του αρχικού αερίου που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών της πειραματικής μελέτης. Η σύσταση του αρχικού μείγματος εμφανίζεται στα αντίστοιχα διαγράμματα των εικόνων στην πίεση των 0 MPa.



Εικόνα 4.13: Σύσταση του αερίου που παράγεται από υδρίτες μέσα σε πυρήνα ψαμμίτη, συναρτήσει της πίεσης παραγωγής (η πίεση στην έξοδο του πυρήνα/ολήπτη) για σταθερή θερμοκρασία 285 K. Η σύσταση στα 0.1 MPa αντιστοιχεί σε αυτήν του αερίου που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών στη μελέτη.



Εικόνα 4.14: Σύσταση του αερίου που παράγεται από υδρίτες μέσα σε πυρήνα αργιλικού ιζήματος, συναρτήσει της πίεσης παραγωγής (η πίεση στην έξοδο του πυρηνολήπτη), για σταθερή θερμοκρασία 285 K. Η σύσταση στα 0.1 MPa αντιστοιχεί σε αυτήν του αερίου που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών στη μελέτη.

Από τη σύγκριση της μεταβολής των συστάσεων των παραγομένων αερίων με την πίεση παραγωγής για τις περιπτώσεις του ψαμμίτη και του ιζήματος εκτιμάται ότι στο ιζημα υπάρχει μεγάλος βαθμός ανάμειξης των συστατικών (back mixing) που απελευθερώνονται από τους υδρίτες σε κάθε πίεση με το ήδη ελεύθερο αέριο, εν τινι τρόπω ανάλογο της κατάστασης σε ένα ημι-αναδευόμενο αντιδραστήρα. Αντίθετα, στην περίπτωση του ψαμμίτη, η ροή του παραγόμενου αερίου από τους πόρους του πυρήνα προς την έξοδο του πυρηνολήπτη είναι συνεχής (plug flow – ανάλογο του σωλήνα συνεχούς ροής), με συνέπεια τα αέρια συστατικά από την αποδόμηση των υδριτών να μην αναμειγνύονται, σε μεγάλο βαθμό τουλάχιστον, με το ήδη υπάρχον ελεύθερο αέριο.

Τέλος, η μεταβολή των συστάσεων του παραγόμενου αερίου με την πίεση στον ψαμμίτη επιβεβαιώνει την υπόθεση περί μεταβολής της σύστασης των κρυστάλλων του υδρίτη που απομένουν στον πυρήνα καθώς μειώνεται η πίεση παραγωγής. Η μείωση της πίεσης στους πόρους του πυρήνα επιφέρει τον εμπλουτισμό των υδριτών που απομένουν σε αέρια συστατικά βαρύτερα του μεθανίου, τα οποία σταθεροποιούν το κρυσταλλικό πλέγμα.

4.5. Μέτρηση της διαπερατότητας του αργιλικού ιζήματος κατά την αποδόμηση των υδριτών

Η εργαστηριακή διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις διαπερατότητας απεικονίζεται στην εικόνα 4.7 και είναι αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ισόθερμης εκτόνωσης των ρευστών από τους πόρους των σχηματισμών στο Κεφάλαιο 4.4.2. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ιζημα όμοιο με αυτό που χρησιμοποιήθηκε στο Κεφάλαιο 4.4.2.

4.5.1.1 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

Η μεθοδολογία χειρισμού του δείγματος του ιζήματος ήταν παρόμοια με αυτήν του Κεφαλαίου 4.4.2, μέχρι τη σταθεροποίηση του συστήματος σε πίεση πόρων 20 MPa και θερμοκρασία 278 K. Από τις ποσότητες του αερίου και του νερού που χρησιμοποιήθηκαν στη διάταξη του πυρηνολήπτη για το σχηματισμό των υδριτών, εκτιμήθηκε ότι το πορώδες της ιλύος ήταν περίπου 10% και ο βαθμός κορεσμού της σε υδρίτες μεταξύ 35% και 40%. Μετά από αναμονή 30h για την εξισορρόπηση του συστήματος, η πίεση στην έξοδο του πυρήνα μειώθηκε στα 18 MPa, μέσω του ρυθμιστή πίεσης, ενώ στην είσοδο του πυρήνα η πίεση διατηρήθηκε σταθερή στα 20 MPa με τη βοήθεια της αντλίας. Το θλιπτικό φορτίο περιμετρικά του πυρήνα διατηρήθηκε σταθερό στα 21.5 MPa καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Για τις επόμενες 3-4 ημέρες καταγράφονταν συνεχώς η μείωση του όγκου του νερού στην αντλία, καθώς αυτό έρεε διαμέσου του πυρήνα προς το ρυθμιστή πίεσης στην έξοδο του πυρηνολήπτη, λόγω της εφαρμοζόμενης διαφοράς πίεσης. Με βάση τις καταγραφές αυτές και αφού έγιναν οι απαραίτητες διορθώσεις λόγω των μεταβολών της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος κατά τη διάρκεια των μετρήσεων, υπολογίστηκε η ροή κατά μήκος του πυρήνα για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Παράλληλα με την καταγραφή του όγκου του νερού στην αντλία, καταγράφονταν κάθε ώρα και οι ποσότητες του νερού που εξέρχονταν από το ρυθμιστή πίεσης. Εφόσον το υπό μελέτη σύστημα βρισκόταν σε κατάσταση ισορροπίας, ο ρυθμός μείωσης του όγκου του νερού στην αντλία ήταν ίσος με το ρυθμό αύξησης του νερού στην έξοδο του ρυθμιστή πίεσης, έτσι ώστε το άθροισμα των ποσοτήτων του νερού στην αντλία και στην έξοδο του ρυθμιστή πίεσης να διατηρείται σταθερό. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία αυξανόταν κατά 1 - 2 K και οι μετρήσεις επαναλαμβάνονταν για τις επόμενες 3-4 ημέρες, διατηρώντας πάντα σταθερές τις πιέσεις στα άκρα του πυρήνα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο υπολογισμός της ροής μέσα από το σύστημα παρουσίασε εν γένει δυσκολίες, κυρίως λόγω της εξαιρετικά μικρής διαπερατότητας των αργιλικών ιζημάτων. Τυχαίες μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία του χώρου όπου βρίσκονταν το σύστημα είχαν σημαντική επίδραση στην μετρούμενη παράμετρο και συνεπώς έπρεπε τα αποτελέσματα των τυχαίων αυτών μεταβολών να αξιολογηθούν και να ποσοτικοποιηθούν με μεγάλη ακρίβεια. Όταν η θερμοκρασία του συστήματος ξεπέρασε το όριο σταθερότητας των περιεχόμενων υδριτών παρατηρήθηκε μεγάλη μεταβολή του όγκου των ρευστών, καθώς επίσης και της μετρούμενης ροής, εξαιτίας του σχηματισμού αέριας φάσης. Η μεταβολή των συνθηκών του πειράματος έγινε προς την κατεύθυνση που απεικονίζεται σχηματικά με κίτρινο βέλος στην εικόνα 4.8.

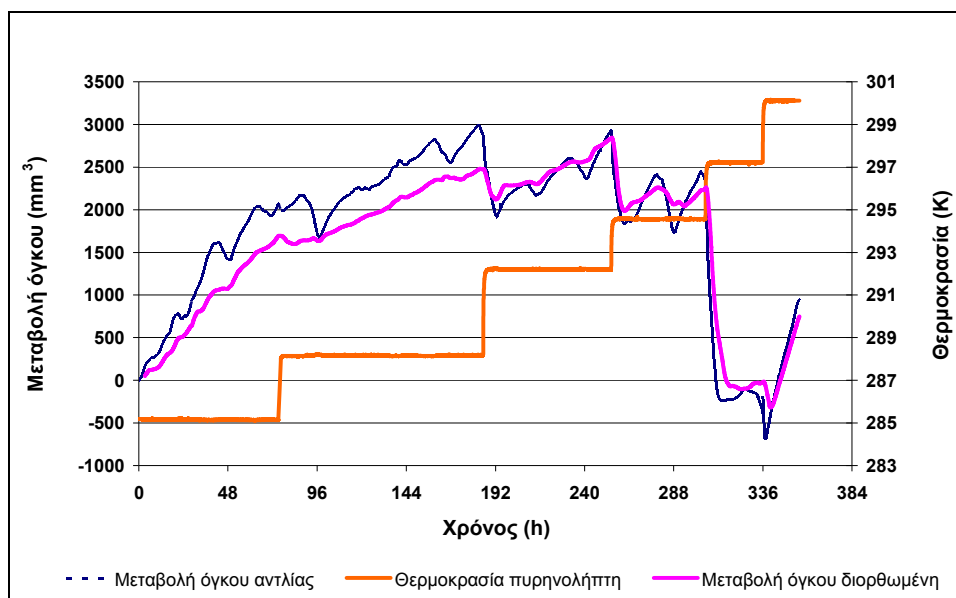
Ταυτόχρονα με την αύξηση της θερμοκρασίας, εφαρμόστηκε και διαφορά πίεσης 1-2 MPa ανάμεσα στα άκρα του πυρήνα με στόχο τη διατήρηση πρακτικά μετρήσιμης ροής στον πυρήνα, βάσει της οποίας θα μπορούσε να υπολογιστεί η διαπερατότητα του πορώδους μέσου. Παράλληλα με τη δυνατότητα υπολογισμού της διαπερατότητας, η ροή μέσα από τους πόρους στην περίπτωση του ιζήματος είναι αναγκαία για τη διατήρηση της υδραυλικής επικοινωνίας μεταξύ των πόρων του πυρήνα και την αποτροπή εμφάνισης υπερπίεσεων στους πόρους ως συνέπεια της αποδόμησης των υδριτών. Ενδεχόμενη ανάπτυξη υπερπίεσεων στους πόρους θα είχε ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των συνθηκών θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών ανάμεσα στις διαφορετικές περιοχές του πυρήνα, καθώς και απότομες εκτονώσεις του

παραγόμενου αερίου με τις οποίες ενδεχομένως θα διαταράσσονταν η δομή του ιζήματος και η διάταξη των κόκκων.

Στην περίπτωση της ισοβαρούς θέρμανσης, ήταν αδύνατη η λήψη δείγματος αερίου μέσα από τους πόρους του σχηματισμού χωρίς να διαταραχθεί σημαντικά και ανεπίστρεπτα το υπό μελέτη σύστημα, εξαιτίας της σταθερά υψηλής πίεσης στην οποία βρισκόταν καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Παρόλα αυτά, εξαιτίας του μικρού θερμοκρασιακού εύρους αποδόμησης των υδριτών στις υψηλές πιέσεις, εκτιμάται ότι η αποδόμηση των υδριτών ήταν σχεδόν ταυτόχρονη και πλήρης σε όλη την έκταση του πυρήνα και κατά συνέπεια δεν αναμένεται να υπήρχαν σημαντικές διαφορές στη σύσταση του εκλυόμενου αερίου σε σχέση με το αρχικό αέριο τροφοδοσίας.

4.5.1.2 Αποτελέσματα μετρήσεων

Στην εικόνα 4.15 παρουσιάζεται, σε απόλυτες τιμές, η χρονική εξέλιξη της μείωσης του νερού στην αντλία (με γαλάζιο χρώμα), καθώς αυτό έρεε διαμέσω του πυρήνα λόγω της εφαρμοζόμενης διαφοράς πίεσης μεταξύ των άκρων του, μαζί με την αντίστοιχη θερμοκρασία του πυρηνολήπτη (με πορτοκαλί χρώμα). Στην ίδια εικόνα παρουσιάζεται επίσης και η διορθωμένη τιμή του συνολικού όγκου νερού που διέρχεται από το ίζημα (με κόκκινο χρώμα), αφού έχουν εφαρμοστεί δηλαδή οι απαραίτητες διορθώσεις που προσδιορίστηκαν κατά τη βαθμονόμηση, λόγω μεταβολών στη θερμοκρασία του εργαστηρίου κατά τη διάρκεια των μετρήσεων.



Εικόνα 4.15: Αθροιστικό διάγραμμα του όγκου του νερού που διέρχεται μέσα από το ίζημα με το χρόνο, καθώς και διάγραμμα της θερμοκρασίας του πυρηνολήπτη για το ίδιο χρονικό διάστημα. Οι απότομες μειώσεις στο συνολικό όγκο του διερχόμενου νερού, οφείλονται σε διαταραχές στις μετρήσεις λόγω παραγωγής φρέσκου νερού από την αποδόμηση των υδριτών μέσα στο ίζημα.

Όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα στην εικόνα 4.15, οι υδρίτες μέσα στο αργιλικό ίζημα παραμένουν σταθεροί μέχρι τους 292 K, για υδροστατική πίεση 20 MPa. Πάνω από τη θερμοκρασία αυτή οι υδρίτες αποδομούνται σταδιακά, με αποτέλεσμα αύξηση της

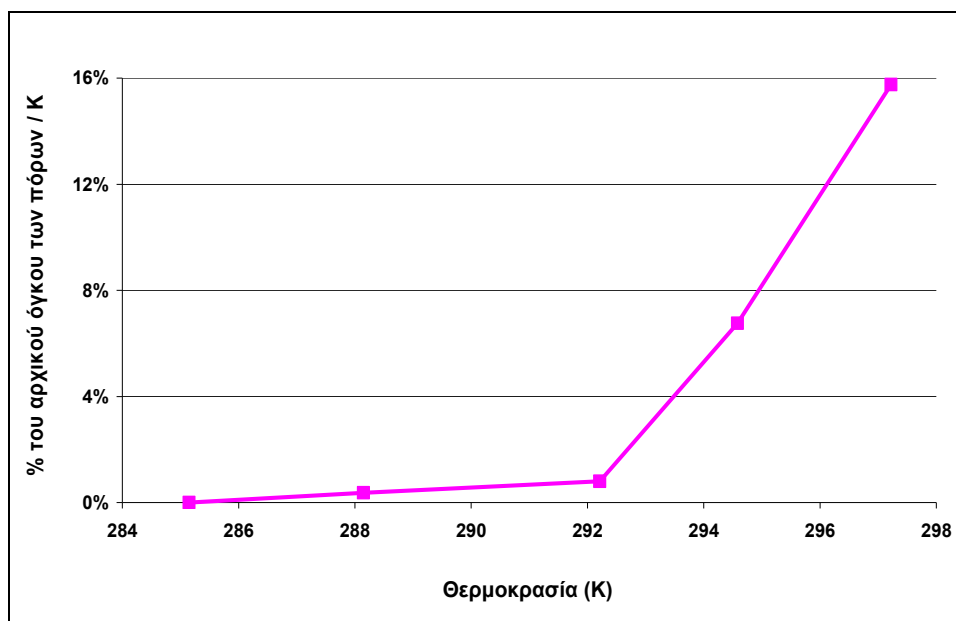
θερμοκρασίας κατά 1–5 K, να προκαλεί την πλήρη αποδόμησή τους. Η αποδόμηση των υδριτών συνεπάγεται αύξηση του διαθέσιμου νερού στον πυρήνα και παρουσιάζεται στην εικόνα 4.15 σαν απότομη μείωση στο συνολικό όγκο νερού που πέρασε από την αντλία διαμέσω του πυρήνα, που όμως οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τον αντίστοιχο υπολογισμό των ποσοτήτων νερού, από τις μετρήσεις του όγκου νερού στην αντλία και του παραγόμενου όγκου νερού από τον πυρήνα, δεν αφαιρέθηκε ο όγκος του νερού που παράγεται εξαιτίας της αποδόμησης των υδριτών.

Συγκρίνοντας το άθροισμα των ποσοτήτων του νερού στην αντλία και στην έξοδο του ρυθμιστή πίεσης μεταξύ δύο διαδοχικών θερμοκρασιών μέτρησης διαπιστώθηκε ότι αυξανόταν οι τιμές του αθροίσματος όσο αυξανόταν η θερμοκρασία μέτρησης. Οι διαφορές αυτές αποδόθηκαν σε αύξηση του όγκου των ρευστών φάσεων που βρίσκονταν εντός του πυρήνα, είτε λόγω της θερμικής διαστολής είτε εξαιτίας της παραγωγής αερίου από τους υδρίτες. Κατά τους υπολογισμούς της αύξησης του όγκου των ρευστών φάσεων υιοθετήθηκε η παραδοχή ότι το παραγόμενο από τους υδρίτες αέριο παρέμεινε μέσα στη διάταξη καθόλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Η προαναφερθείσα παραδοχή βασίζεται στο γεγονός ότι ο όγκος του παραγόμενου αερίου είναι πολύ μικρός σε σχέση με το όγκο του νερού που βρίσκεται μέσα στον πυρηνολύπτη, καθώς επίσης και στο ότι οι συνολικοί όγκοι νερού που διακινήθηκαν μεταξύ της εισόδου και της εξόδου του πυρηνολύπτη είναι τόσο μικροί, ώστε δεν υπήρχε δυνατότητα για τις παραγόμενες φυσαλίδες αερίου να εξέλθουν της διάταξης από το ρυθμιστή της πίεσης. Κατά συνέπεια το παραγόμενο αέριο παρέμεινε καθόλη τη διάρκεια των μετρήσεων εντός της πειραματικής διάταξης.

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αύξησης του όγκου που καταλαμβάνουν οι ρευστές φάσεις μαζί με τους υδρίτες στους πόρους του σχηματισμού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, υπό σταθερή πίεση 20 MPa. Ως βάση αναφοράς για τον υπολογισμό της αύξησης του συνολικού όγκου των φάσεων στους πόρους, χρησιμοποιείται η τιμή του αντίστοιχου όγκου σε θερμοκρασία 285.15 K. Στην εικόνα 4.16 παρουσιάζονται τα ίδια αποτελέσματα με αυτά του πίνακα 6 εκπεφρασμένα σε επί % αύξηση του όγκου του σχηματισμού σε σχέση με τον όγκο που καταλαμβάνει ο σχηματισμός σε θερμοκρασία 285.15 K.

Θερμοκρασία πυρήνα (K)	Μεταβολή όγκου ρευστών στους πόρους εξαιτίας της θέρμανσης (mm ³)
285.15	0
288.15	130
292.25	381
294.55	1890
297.25	4906

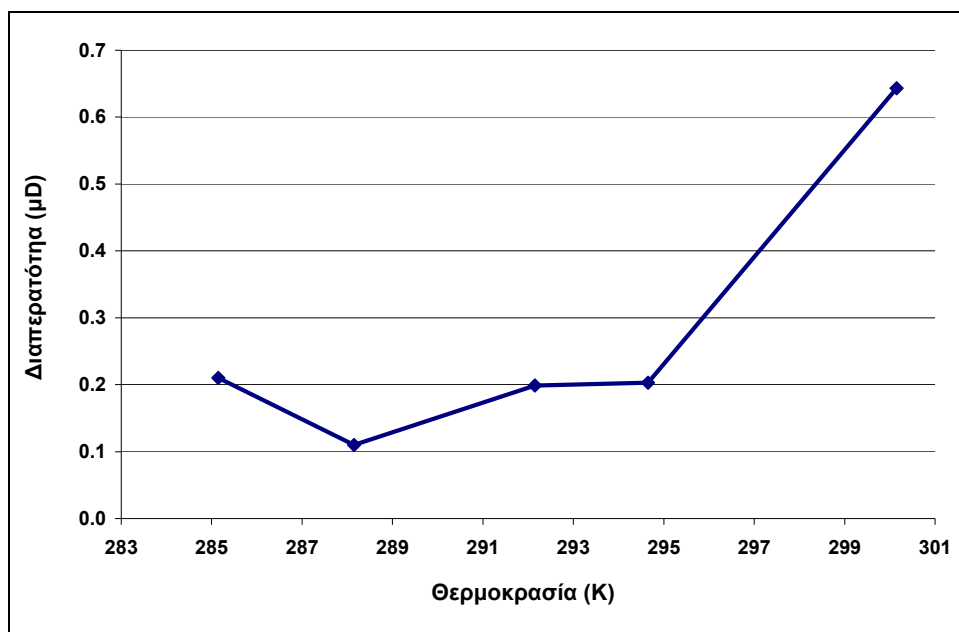
Πίνακας 6: Διαστολή των ρευστών στον πυρήνα ιζήματος λόγω θέρμανσης.



Εικόνα 4.16: Αθροιστική αύξηση του όγκου των ρευστών μέσα στο ίζημα εξαιτίας της θέρμανσης υπό σταθερή πίεση 20 MPa. Οι τιμές στον κάθετο άξονα αντιστοιχούν σε ποσοστιαία μεταβολή του όγκου των ρευστών με βάση τον όγκο σε θερμοκρασία 285.15 K.

Από τις τιμές του πίνακα 6 προκύπτει ότι ο όγκος των ρευστών φάσεων (αερίου και νερού) αυξάνει σημαντικά πάνω από τους 292 K, ως συνέπεια της αποδόμησης των περιεχόμενων υδριτών. Στην εικόνα 4.16 φαίνεται ότι η αποδόμηση των υδριτών αρχίζει μετά τους 292 K και συνεχίζεται μέχρι και τους 297 K. Στο θερμοκρασιακό αυτό εύρος, η ποσοστιαία αύξηση του όγκου των ρευστών μέσα στον πυρήνα σε σχέση με τον όγκο του πυρήνα είναι εξαιρετικά μεγάλη, κυρίως εξαιτίας της παραγωγής αερίου από την αποδόμηση των υδριτών. Η αύξηση του όγκου των ρευστών, σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές της διαπερατότητας που χαρακτηρίζουν τους αργιλικούς σχηματισμούς, μπορούν να οδηγήσουν στην ανάπτυξη υπερπίεσεων μέσα στους πόρους του σχηματισμού.

Με βάση τα δεδομένα της διορθωμένης μεταβολής του όγκου νερού στην αντλία με το χρόνο (βλ. εικόνα 4.15), υπολογίστηκε η σχετική διαπερατότητα του σχηματισμού ως προς το νερό στις θερμοκρασίες μεταξύ 285 και 300 K και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην εικόνα 4.17. Τόσο το μεγάλο πλήθος των μετρήσεων (40 χιλιάδες καταγραφές) όσο και η μεγάλη χρονική διάρκεια του πειράματος (15 ημέρες) έγιναν με στόχο να εξασφαλίσουν ότι η ακρίβεια των υπολογισμών διαπερατότητας θα είναι καλή, με συνολικό σφάλμα για τον υπολογισμό των τιμών διαπερατότητας μικρότερο από 0.05 μD . Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων που παρουσιάζονται στις εικόνες 4.16 και 4.17, προκύπτει ότι ενώ η αποδόμηση φαίνεται να αρχίζει μετά τους 292 K, εντούτοις η διαπερατότητα του αργιλικού ιζήματος με υδρίτες δεν παρουσιάζει αξιόλογη μεταβολή μέχρις ότου οι υδρίτες αποδομηθούν πλήρως, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών (300 K στην εικόνα 4.17), ενώ παρατηρήθηκε ακόμα και μικρή μείωση της διαπερατότητας μεταξύ 285 και 288 K στην εικόνα 4.17, στο όριο δηλαδή των θερμοκρασιών όπου εμφανίζεται η αέρια φάση από τους υδρίτες (βλ. εικόνα 4.8).



Εικόνα 4.17: Διαπερατότητα ιλύος που περιέχει υδρίτες σε θερμοκρασίες από 285 μέχρι 300 K. Η πίεση των πόρων είναι 20 MPa, ενώ η θλιπτική τάση περιμετρικά του δοκιμίου είναι 1.5 MPa.

4.6. Μέτρηση της μηχανικής αντοχής σχηματισμού σε θλίψη κατά την αποδόμηση των περιεχομένων σε αυτό υδριτών

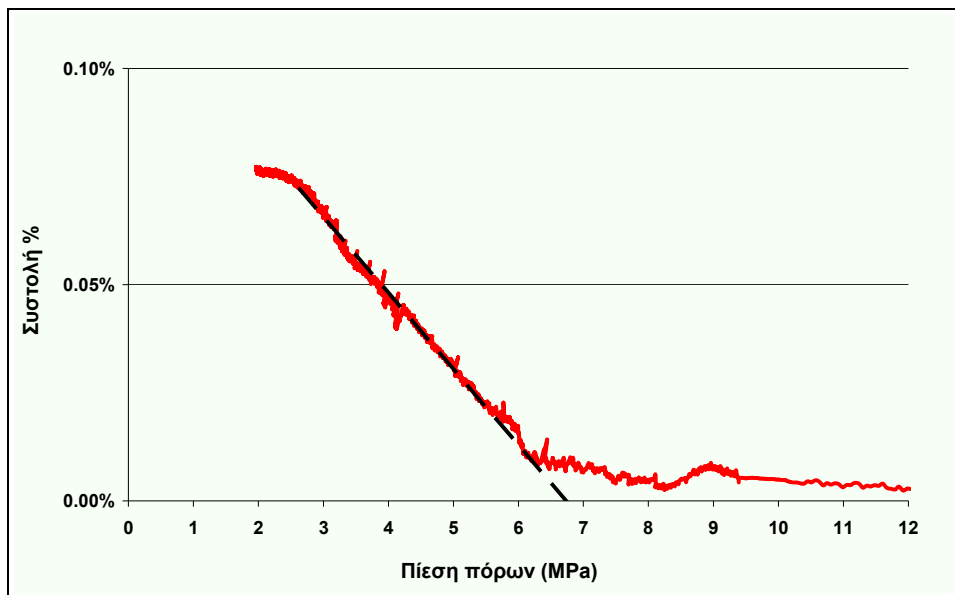
Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές μετρήσεων σε συνθήκες αποδόμησης των υδριτών:

- Στην πειραματική διάταξη Ultrasonic του ερευνητικού κέντρου Centre for Gas Hydrate Research μετρήθηκε η συστολή σχηματισμών που περιείχαν υδρίτες με εφαρμογή θλιπτικού φορτίου. Οι σχηματισμοί που μετρήθηκαν αποτελούνταν από σφαιρίδια υάλου και αργλικό ίζημα.
- Στην πειραματική διάταξη μελέτης της συμπιεστότητας ιζημάτων με υδρίτες, η οποία σχεδιάστηκε και συναρμολογήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών στα πλαίσια της παρούσας έρευνας, υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας αργλικού ιζήματος υπό σταθερή πίεση πόρων και μεταβαλλόμενη θερμοκρασία.

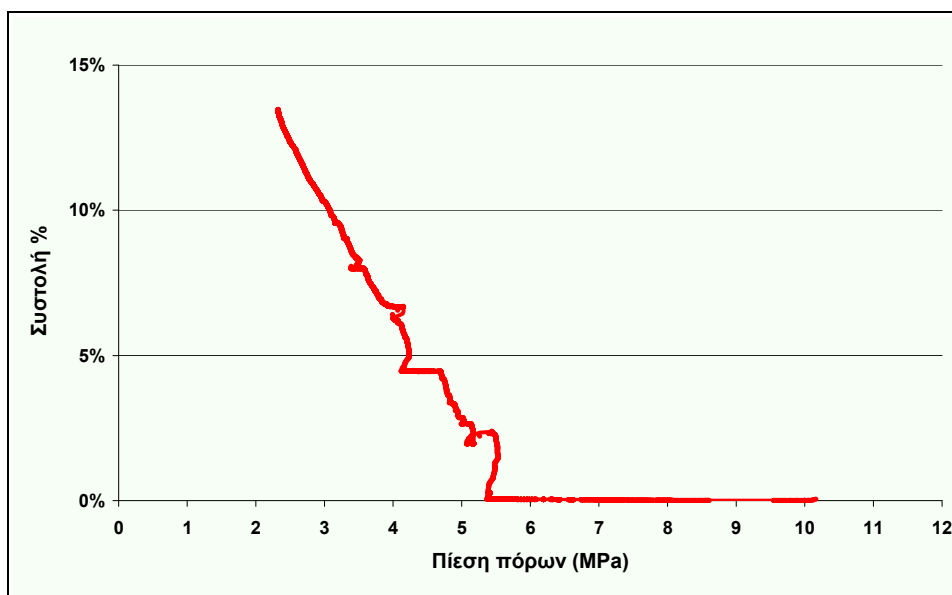
4.6.1. Μετρήσεις της συστολής σχηματισμών από σφαιρίδια υάλου και αργλικό ίζημα κατά την αποδόμηση των περιεχομένων υδριτών.

Παράλληλα με την παραγωγή αερίου από την εκτόνωση των υδριτών μέσα στους σχηματισμούς από σφαιρίδια υάλου και αργλικό ίζημα, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 4.4.1, μετρήθηκε και η αντίσταση των σχηματισμών αυτών σε θλίψη, όταν αποδομούνται οι περιεχόμενοι σε αυτούς υδρίτες. Στην περίπτωση των σφαιριδίων υάλου το θλιπτικό φορτίο αυξήθηκε βαθμιαία από τα 0.7 MPa όταν η πίεση στους πόρους ήταν 20 MPa, μέχρι τα 18.7 MPa όταν η πίεση των πόρων μειώθηκε στα 2 MPa. Αντίθετα, στην περίπτωση του φυσικού ιζήματος το θλιπτικό φορτίο διατηρήθηκε σταθερό στα 0.5 MPa, καθ' όλη τη διάρκεια της εκτόνωσης. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στις παρακάτω

εικόνες με τη μορφή διαγραμμάτων της ποσοστιαίας γραμμικής συστολής του ιζήματος σε σχέση με την πίεση των πόρων.



Εικόνα 4.18: Ποσοστιαία γραμμική συστολή σχηματισμού συναρτήσει της πίεσης των πόρων, για σχηματισμό από σφαιρίδια υάλου διαμέτρου 0.1mm, ο οποίος περιέχει υδρίτες αερίου μείγματος κατά την εκτόνωση υπό σταθερή θερμοκρασία 285.6 K και αυξανόμενο θλιπτικό φορτίο από 0.7 μέχρι 18.7 MPa.



Εικόνα 4.19: Ποσοστιαία γραμμική συστολή σχηματισμού συναρτήσει της πίεσης των πόρων, για σχηματισμό από το αργιλικό ιζηματικό (ιλύς) στην περιοχή του "Αναξίμανδρου", ο οποίος περιέχει υδρίτες αερίου μείγματος κατά την εκτόνωση υπό σταθερή θερμοκρασία 285.45 K και θλιπτικό φορτίο 0.5 MPa.

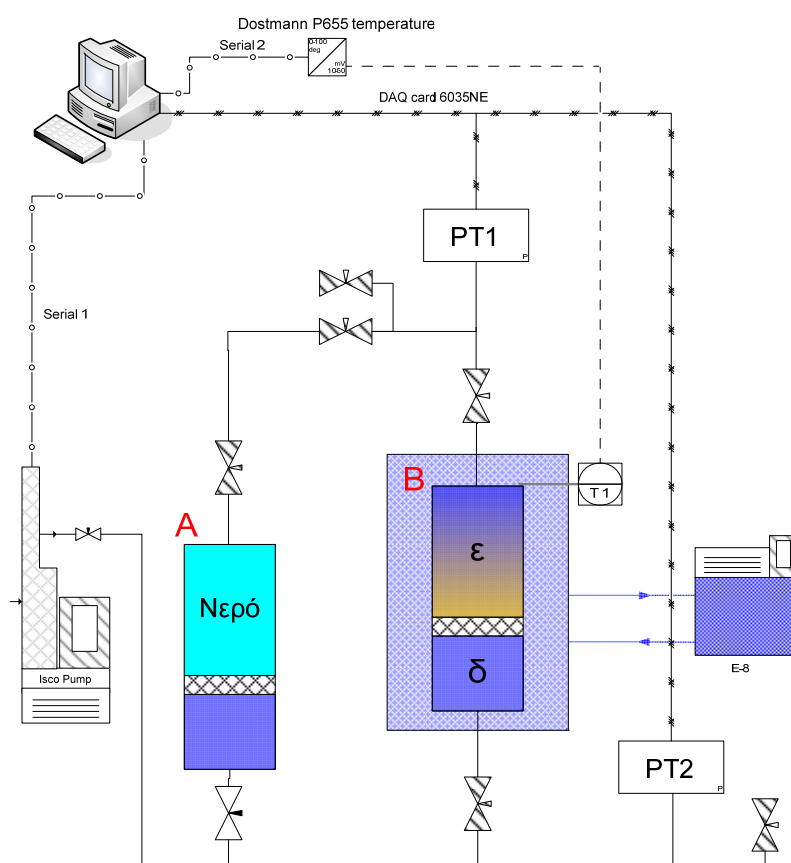
Από τη σύγκριση της γραμμικής συστολής για τα σφαιρίδια υάλου στην εικόνα 4.18 με την αντίστοιχη παραμόρφωση του αργιλικού ιζήματος στην εικόνα 4.19 προκύπτει ότι η αποδόμηση των υδριτών στο ιζηματικό οδηγεί σε εκτεταμένη παραμόρφωση του σχηματισμού ακόμα και για μικρά θλιπτικά φορτία, σε αντίθεση με τα σφαιρίδια υάλου. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η παραμόρφωση του ιζήματος ήταν πλαστική, καθώς με περιοδική μείωση

του θλιπτικού φορτίου υπό σταθερές συνθήκες παρατηρήθηκε ότι ο όγκος του ιζήματος διατηρούνταν σταθερός και ίδιος με αυτόν που είχε αμέσως πριν τη μείωση του θλιπτικού φορτίου. Η παραμόρφωση του ιζήματος, αρχίζει μετά τη μείωση της πίεσης στα 5.4 MPa, όταν δηλαδή έχει ήδη αποδομηθεί το 30% της συνολικής ποσότητας του υδρίτη (εικόνα 4.5) και αυξάνει γραμμικά με κάθε επιπλέον μείωση της πίεσης. Τέλος, όπως και στο διάγραμμα της εικόνας 4.5, έτσι και στο αντίστοιχο της εικόνας 4.19 παρατηρούνται διαταραχές που αποδίδονται στη μειωμένη υδραυλική επικοινωνία μεταξύ των πόρων του φυσικού ιζήματος.

4.6.2. Υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας αργιλικού ιζήματος κατά την αποδόμηση των περιεχομένων υδριτών

4.6.2.1 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Για τη μελέτη της συμπεστότητας του αργιλικού ιζήματος με υδρίτες σχεδιάστηκε και συναρμολογήθηκε στο Εργαστήριο Ανάλυσης Ρευστών η εργαστηριακή διάταξη που παρουσιάζεται στην εικόνα 4.20 :



Εικόνα 4.20: Πειραματική διάταξη μελέτης συμπεστότητας ιζημάτων που περιέχουν υδρίτες.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από τον κάτωθι εξοπλισμό:

- Μία αντλία εμβόλου ISCO Syringe Pump 500D.

- Εμβολοφόρο κύλινδρο Α (στην εικόνα 4.20) τύπου TEMCO CFT-100-75-SS-T-350-1B, χωρητικότητας 750 cm^3 που περιέχει απιονισμένο νερό.
- Εμβολοφόρο κύλινδρο Β (στην εικόνα 4.20) τύπου Proserv TI-690-64MB εφοδιασμένος με εξωτερική ψυκτική σπείρα για ρύθμιση της θερμοκρασίας. Στο άνω διαμέρισμα του κυλίνδρου (τμήμα ε στην εικόνα 4.20) τοποθετήθηκε το ίζημα και δημιουργήθηκαν οι υδρίτες, ενώ θλιπτικό φορτίο εφαρμόστηκε στο ίζημα μέσω του εμβόλου, με εισπίεση απιονισμένου νερού από το κάτω διαμέρισμα του κυλίνδρου (τμήμα δ στην εικόνα 4.20).
- Ψυκτικό λουτρό (model TECHNE RB-5a), η θερμοκρασία του οποίου διατηρείται σταθερή με τη χρήση ρυθμιστή (model TU-20D), για τον έλεγχο της θερμοκρασίας του κυλίνδρου Proserv.
- Μεταδότης πίεσης (PT 1) τύπου OMEGADYNE (model PX10C0-3.5KG10T) με ακρίβεια 0.01 MPa, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της υδραυλικής πίεσης (πίεση πόρων ιζήματος) στο διαμέρισμα ε του κυλίνδρου Proserv. Αντίστοιχα, για τη μέτρηση της υδραυλικής πίεσης (θλιπτικό φορτίο ιζήματος) στο διαμέρισμα δ του κυλίνδρου Proserv χρησιμοποιήθηκε μεταδότης πίεσης (PT 2) τύπου OMEGADYNE (model PX10C0-5KG10T) και ακρίβειας 0.01 MPa. Τα αναλογικά σήματα από τους μεταδότες πίεσης καταγράφονται μέσω κάρτας μετατροπής σημάτων τύπου NI 6035E σε H/Y.
- Ψηφιακό θερμόμετρο τύπου DOSTMANN P600 με έξοδο ψηφιακού σήματος και εφοδιασμένο με RTD probe ακρίβειας 0.03 K, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των θερμοκρασιών του κυλίνδρου Proserv και του περιβάλλοντος χώρου. Τα ψηφιακά σήματα από το θερμόμετρο DOSTMANN P600, καθώς και οι ενδείξεις πίεσης, όγκου και παροχής από την αντλία ISCO, καταγράφονται στον H/Y μέσω σειριακών θυρών.

Το ίζημα που χρησιμοποιήθηκε ήταν το ίδιο που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη διαπερατότητας, το οποίο είχε ήδη αφαλατωθεί, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 4.4.2. Το αφαλατωμένο ίζημα υπέστη ήπια ξήρανση εκ νέου στους 350 K για ένα 24-ωρο. Μετά την ξήρανση, ακολούθησε ήπια λειοτρίβηση και τοποθέτηση στο διαμέρισμα ε του Β κυλίνδρου (βλ. εικόνα 4.20).

4.6.2.2 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και των δοκιμών

Της διεξαγωγής των πειραμάτων προηγήθηκε ογκομέτρηση του εξοπλισμού και βαθμονόμηση των μανομέτρων. Ο διαθέσιμος όγκος της πειραματικής διάταξης μετρήθηκε σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος και την πίεση λειτουργίας. Επιπλέον, προσδιορίστηκε η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο θαλάμων, η οποία αναπτύσσεται λόγω της αντίστασης που προβάλλει το έμβολο (βλ. εικόνα 4.20) στην κίνηση και προς τις δύο κατευθύνσεις, για διαφορετικές θέσεις του εμβόλου μέσα στον κύλινδρο.

Μετά την ολοκλήρωση των διαδικασιών βαθμονόμησης και ογκομέτρησης, τοποθετήθηκαν 131 g ξηρού και αλεσμένου αργιλικού ιζήματος στο διαμέρισμα ε του Β κυλίνδρου (εικόνα 4.20). Ένα κυλινδρικό πώμα από ψαμμίτη (ονομαστικής διαπερατότητας ~ 300 mD και πορώδους ~ 25%) με διάμετρο 38.1 mm και μήκος 11 mm τοποθετήθηκε στην έξοδο του διαμερίσματος ε του Β κυλίνδρου (προς PT1 στην εικόνα 4.20), προκειμένου οι κόκκοι του ιζήματος να παραμείνουν στο δοχείο και να μη διαρρεύσουν στις σωληνώσεις της

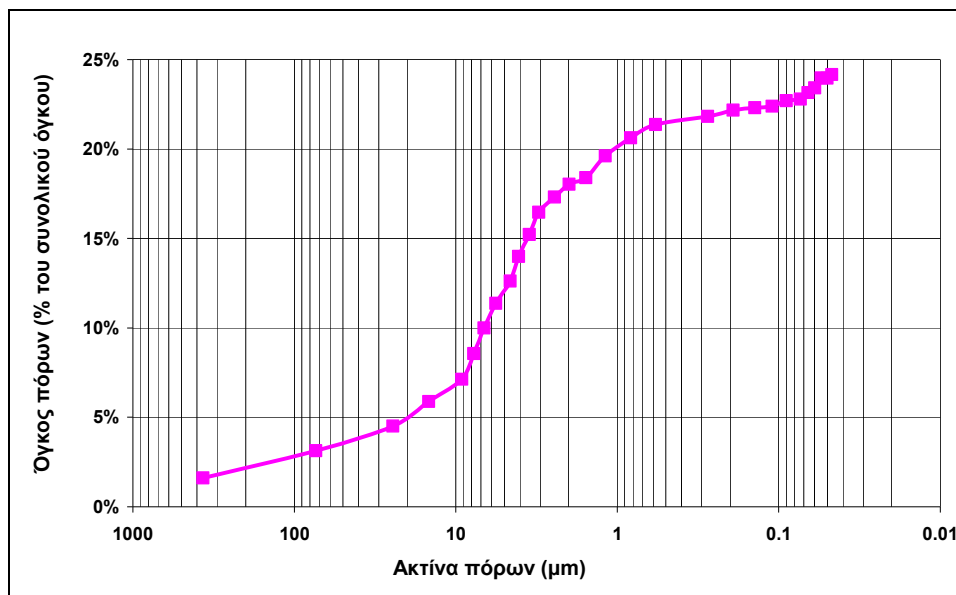
διάταξης. Μετά από εφαρμογή κενού στο διαμέρισμα ε του κυλίνδρου για 24 h, καθώς και στις σωληνώσεις για 10 min, προστέθηκαν 0.145 mol αερίου μείγματος με σύσταση 83.5% σε μεθάνιο, 12.7% σε αιθάνιο και 3.8% σε προπάνιο. Στη συνέχεια, προστέθηκαν 59.1 cm³ νερού στο διαμέρισμα ε και 18.2 cm³ νερού στο διαμέρισμα δ του Β κυλίνδρου, έτσι ώστε η πίεση πόρων να αυξηθεί στα 20 MPa και η πίεση υπερκειμένων στα 20.1 MPa, μέσω του εμβόλου στον κύλινδρο. Στη συνέχεια, η θερμοκρασία του συστήματος μειώθηκε από τους 299 K στους 285 K υπό σταθερή πίεση, και παρέμεινε στις συνθήκες αυτές για 48 h, ώστε να επέλθει ισορροπία και πλήρης μετατροπή του αερίου σε υδρίτες.

Ακολούθως, το σύστημα υποβλήθηκε σε περιοδικούς κύκλους θλιπτικής φόρτισης - αποφόρτισης με μικρό θλιπτικό φορτίο (μέχρι 0.3 MPa) για θερμοκρασίες από 285 μέχρι 299.35 K. Κατά τη διάρκεια των κύκλων αυτών, καταγράφονταν η διαφορά των πιέσεων μεταξύ των θαλάμων του κυλίνδρου καθώς και η μετατόπιση του εμβόλου μέσα στον κύλινδρο. Από τις μετρήσεις υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας, δηλαδή ο λόγος του θλιπτικού φορτίου προς τη συστολή του ιζήματος, για τις παραπάνω θερμοκρασίες.

Επιπλέον, για τις ενδιάμεσες θερμοκρασίες 291.25 και 297.05 K πραγματοποιήθηκε ισόθερμη εκτόνωση της πίεσης των πόρων του ιζήματος απουσία θλιπτικού φορτίου. Η μεταβολή των συνθηκών του πειράματος έγινε προς την κατεύθυνση που απεικονίζεται σχηματικά με γαλάζιο βέλος στην εικόνα 4.8. Από τα δεδομένα της μεταβολής του όγκου των ρευστών φάσεων με την πίεση των πόρων του συστήματος εξήχθησαν συμπεράσματα σχετικά με τη θερμοδυναμική σταθερότητα και την ογκομετρική συμπεριφορά των υδριτών μέσα στο ίζημα.

Στο τέλος, προσδιορίστηκε με πορωσιμετρία υδραργύρου η κατανομή του πορώδους στον ψαμμιτικό πώμα που κάλυπτε την έξοδο του διαμερίσματος ε του Β κυλίνδρου, με στόχο την εκτίμηση της επίδρασης του ψαμμιτικού πετρώματος στη θερμοδυναμική συμπεριφορά των υδριτών κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων. Τα αποτελέσματα της πορωσιμετρίας υδραργύρου στον ψαμμίτη που χρησιμοποιήθηκε ως πώμα στη διάταξη του Β κυλίνδρου παρουσιάζονται στην εικόνα 4.21.

Η επίδραση του πορώδους στη θερμοδυναμική ισορροπία των υδριτών είναι σημαντική για πόρους με διάμετρο μικρότερη από 0.5 μm (μεσο- και μικρο- πορώδες). Από το διάγραμμα στην εικόνα 4.21 υπολογίζεται ότι στο συγκεκριμένο ψαμμίτη οι πόροι με διάμετρο μικρότερη από 0.5 μm συμβάλουν μόλις στο 10% του πορώδους. Συνεπώς το μεγαλύτερο ποσοστό του πορώδους είναι πόροι με μεγάλη σχετικά διάμετρο και επομένως δεν αναμένεται να έχουν σημαντική επίδραση στη θερμοδυναμική συμπεριφορά των υδριτών.



Εικόνα 4.21: Διάγραμμα αθροιστικής κατανομής του όγκου των πόρων με το μέγεθος των πόρων. Ο όγκος των πόρων αναφέρεται ως ποσοστό του εξωτερικού όγκου του δείγματος. Από το διάγραμμα προκύπτει ότι το ολικό πορώδες του ψαμμίτη είναι περίπου 25%.

4.6.2.3 Αποτελέσματα μετρήσεων

Οι συνθήκες στις οποίες έγιναν οι μετρήσεις (βλ. εικόνα 4.8) εκτείνονται από την περιοχή της διφασικής ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση μέχρι την πλήρη αποδόμηση των υδριτών σε νερό και αέριο. Τα αποτελέσματα του πειράματος διακρίνονται σε μετρήσεις:

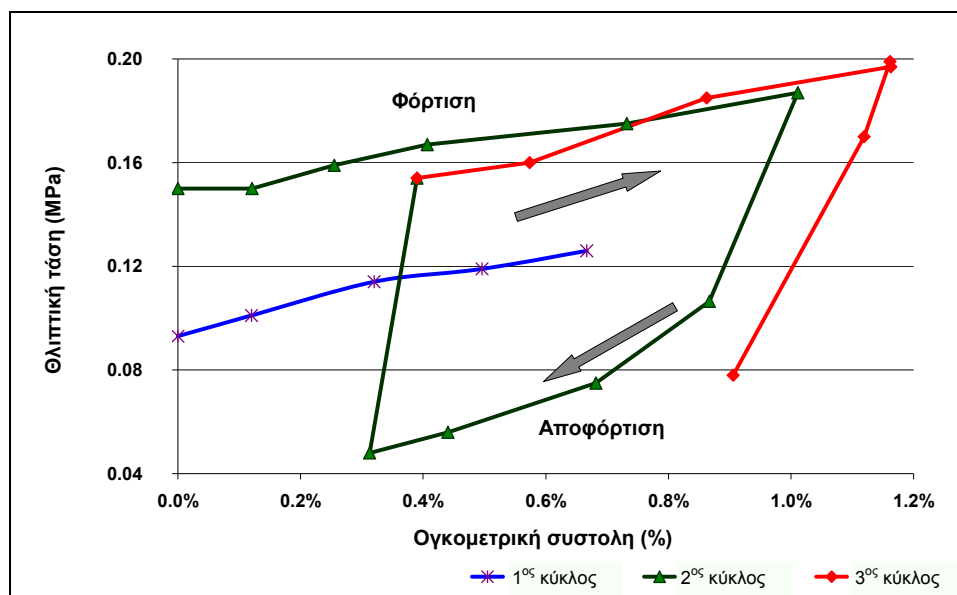
- Συμπιεστότητας του αργλικού ιζήματος που περιέχει υδρίτες, σε πίεση πόρων 20 MPa και για θερμοκρασίες μεταξύ 285 και 299 K,
- Ογκομετρικής συμπεριφοράς των ρευστών στους πόρους του ιζήματος που περιέχει υδρίτες κατά την ισόθερμη εκτόνωση της πίεσης των πόρων.

Με βάση τις ποσότητες αερίου και νερού που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη, εκτιμήθηκε ότι το πορώδες του ιζήματος ήταν περίπου 29% και ο κορεσμός σε υδρίτες μεταξύ 45 και 50%. Το αυξημένο πορώδες και ο μεγαλύτερος κορεσμός του ιζήματος σε υδρίτες σε σχέση με τα αντίστοιχα της μελέτης αποδόμησης των υδριτών με θέρμανση στον πυρηνολήπτη (πορώδες περίπου 10% και ο βαθμός κορεσμού μεταξύ 35% και 40%) είναι πιθανό να οφείλονται στο μικρότερο θλιπτικό φορτίο που εφαρμόστηκε στη διάταξη για τη μελέτη συμπιεστότητας σε σχέση με αυτό στον πυρηνολήπτη. Συγκεκριμένα, ενώ στον πυρηνολήπτη ασκήθηκε θλιπτικό φορτίο 2 MPa περιμετρικά του δοκιμίου, το αντίστοιχο φορτίο που εφαρμόστηκε στην ιλύ μέσα στο Β κύλινδρο κατά την αξονική διεύθυνση ήταν μέχρι 0.3 MPa. Στην περίπτωση του πυρηνολήπτη, το αυξημένο θλιπτικό φορτίο θεωρήθηκε απαραίτητο, ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα αξονικής ροής περιμετρικά του πυρήνα.

4.6.2.3.i Συμπιεστότητα του αργιλικού ιζήματος που περιέχει υδρίτες

Το ιζήμα που περιείχε υδρίτες υποβλήθηκε σε διαδοχικούς κύκλους θλιπτικής φόρτισης και αποφόρτισης, υπό σταθερή πίεση πόρων 20 MPa, για θερμοκρασίες 285.15, 287.15, 291.05, 293.71, 295.55 και 299.35 K. Η μέγιστη θλιπτική τάση που εφαρμόστηκε στο ιζήμα ήταν 0.3 MPa, αρκετά μικρή ώστε να αποτραπεί η πλαστική (μη αντιστρεπτή) παραμόρφωση του συστήματος. Στους 285.15 K έγιναν τρεις επαναλήψεις φόρτισης – αποφόρτισης του ιζήματος και διαπιστώθηκε ότι τα αποτελέσματα φόρτισης – παραμόρφωσης για την επανασυμπίεση του ιζήματος είχαν ικανοποιητική επαναληψιμότητα, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα στην εικόνα 4.22.

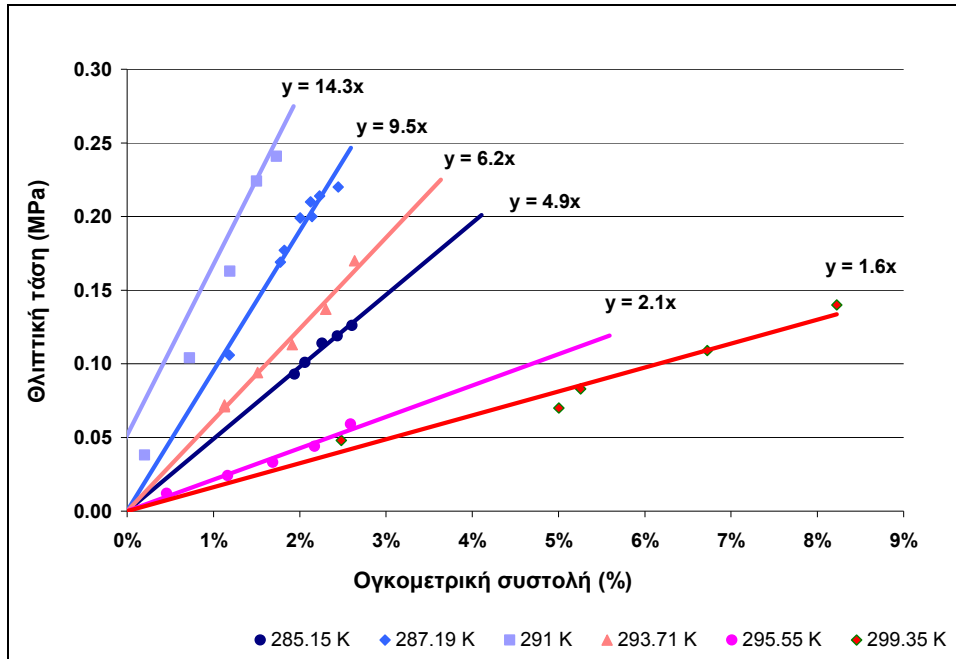
Από το διάγραμμα στην εικόνα 4.22 υπολογίστηκε το μέτρο ελαστικότητας κατά τη φόρτιση του ιζήματος σε 5, 4 και 6 MPa για τον 1^ο, 2^ο και 3^ο κύκλο αντίστοιχα. Δεν έγινε αντίστοιχος υπολογισμός του συντελεστή κατά την αποφόρτιση, καθώς μεγαλύτερο πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η συμπεριφορά του ιζήματος κατά τη φόρτιση (π.χ. για θεμελιώσεις σε υπεράκτιες πλατφόρμες, κλπ).



Εικόνα 4.22: Επαναλαμβανόμενα κύκλα θλιπτικής φόρτισης – αποφόρτισης ιζήματος που περιέχει υδρίτες υπό σταθερή πίεση πόρων 20 MPa και θερμοκρασία 285.15 K.

Στην εικόνα 4.23 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τα κύκλα θλιπτικής φόρτισης – αποφόρτισης, αποκλειστικά για το στάδιο της φόρτισης και για όλες τις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Από την εικόνα 4.23 φαίνεται ότι το ιζήμα που περιέχει υδρίτες γίνεται πιο συμπαγές όσο η θερμοκρασία αυξάνει από τους 285 στους 291 K, εντός δηλαδή της περιοχής θερμοδυναμικής σταθερότητας των περιεχόμενων υδριτών (διφασική περιοχή υδρίτη – νερού στην εικόνα 4.8). Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 4.23 προσδιορίζεται, μέσω της μεθόδου των ελαχίστων τετραγώνων, η αντίστοιχη γραμμή τάσης για κάθε θερμοκρασία, η κλίση της οποίας ισούται με την τιμή του μέτρου ελαστικότητας του σχηματισμού που περιέχει υδρίτες για τη δεδομένη θερμοκρασία. Το μέτρο ελαστικότητας του αργιλικού σχηματισμού με υδρίτες φαίνεται ότι αυξάνει από τα 4.9 στα 9.5 και 14.3 MPa όταν

η θερμοκρασία αυξηθεί από τους 285.15 στους 287.19 και 291 K αντίστοιχα. Αντίθετα, όταν η θερμοκρασία αυξηθεί εντός της περιοχής αποδόμησης των υδριτών (τριφασική περιοχή υδρίτη – αερίου – νερού στην εικόνα 4.8), ο σχηματισμός γίνεται πιο μαλακός και μειώνεται το μέτρο ελαστικότητάς του από τη μέγιστη τιμή του, δηλαδή από τα 14.3 MPa στους 291 K, σε 6.2 και 2.1 MPa στους 293.71 και 295.55 K αντίστοιχα. Ειδικά για τη μέτρηση στους 295.55 K, οι τιμές είναι παραπλήσιες με αυτές που ελήφθησαν στους 299.35 K (1.6 MPa), όπου όλοι οι υδρίτες στο αργιλικό ίζημα έχουν αποδομηθεί πλήρως.

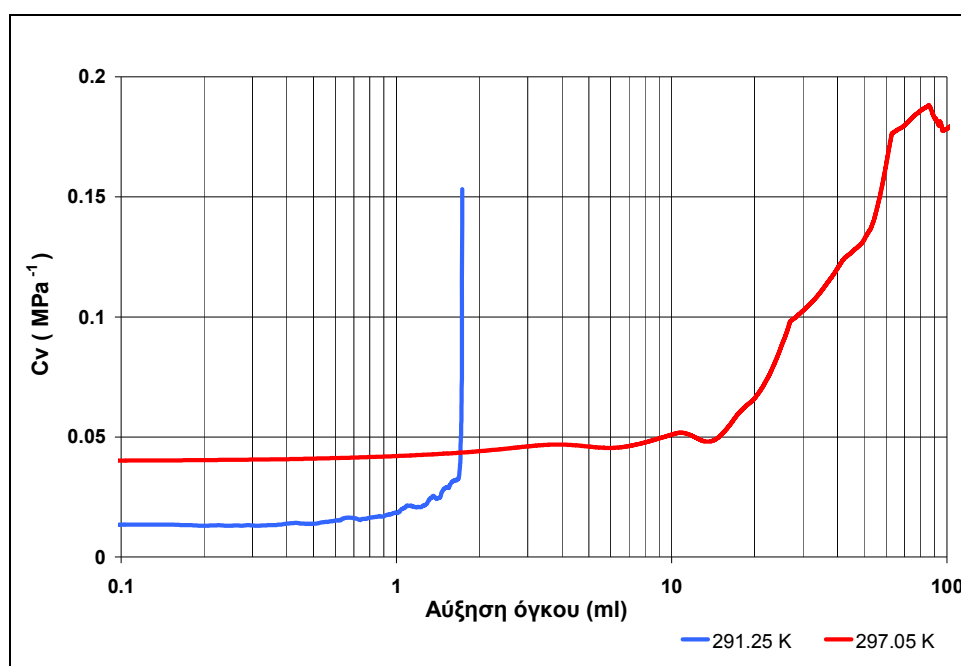


Εικόνα 4.23: Διάγραμμα θλιπτικής τάσης – ογκομετρικής συστολής αργιλικού ιζήματος που περιέχει υδρίτες υπό σταθερή πίεση πόρων 20 MPa και θερμοκρασίες από 285 μέχρι 299 K.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων θα μπορούσαν ενδεχομένως να ερμηνευτούν με βάση τη θερμοδυναμική κατάσταση των περιεχόμενων υδριτών ως εξής: Όσο η θερμοκρασία του συστήματος αυξάνει πλησιάζοντας αυτήν της τριφασικής ισορροπίας, τόσο οι περιεχόμενοι υδρίτες καταλαμβάνουν εκλεκτικά τους μεγαλύτερους πόρους του σχηματισμού σε σχέση με τους μικρότερους. Αυτό έχει ως συνέπεια να γίνει το σύστημα ιζήματος – υδρίτη πιο ασυμπίεστο στα θλιπτικά φορτία. Όταν όμως η θερμοκρασία ξεπεράσει το όριο σταθερότητας των υδριτών, τότε οι υδρίτες αποδομούνται σταδιακά με κάθε επιπλέον αύξηση της θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα οι πόροι του ιζήματος να γεμίζουν με τα παραγόμενα ρευστά, δηλαδή αέριο και νερό. Η αύξηση των ρευστών φάσεων με ταυτόχρονη μείωση της στερεάς φάσης του υδρίτη μέσα στους πόρους του ιζήματος, καθιστούν πλέον το σύστημα ευάλωτο σε παραμορφώσεις, αφού οποιαδήποτε θλιπτική φόρτιση θα έχει ως αποτέλεσμα την μερική απομάστευση του νερού και του αερίου από τους πόρους του ιζήματος και την έντονη παραμόρφωση (συρρίκνωση) του σχηματισμού.

4.6.2.3.ii Ισόθερμη εκτόνωση της πίεσης στους πόρους ιζήματος που περιέχει υδρίτες.

Μελετήθηκε η ογκομετρική συμπεριφορά των ρευστών στους πόρους του ιζήματος που περιέχει υδρίτες. Για το σκοπό αυτό το σύστημα ιζήματος – υδρίτη υποβλήθηκε σε μερική εκτόνωση της πίεσης των πόρων του στους 291.25 και στους 297.05 K και μετρήθηκε, για κάθε θερμοκρασία, η μεταβολή της πίεσης με την αύξηση του διαθέσιμου όγκου για τις ρευστές φάσεις στο σύστημα. Ο όγκος των πόρων του ιζήματος υπολογίστηκε βάσει της εκτίμησης για πορώδες του ιζήματος περίπου 29% και του συνολικού όγκου που καταλαμβάνει το ίζημα στο B κύλινδρο σε θερμοκρασία 291.25 K, πίεση πόρων 20 MPa και θλιπτικό φορτίο 0.2 MPa. Η μέτρηση του συνολικού όγκου του ιζήματος, δηλαδή του αθροίσματος του όγκου των κόκκων και των πόρων του ιζήματος, στις προαναφερθείσες συνθήκες ήταν 194 cm^3 . Με βάση την τιμή αυτή υπολογίστηκε σε κάθε πίεση ο συνολικός όγκος των φάσεων που βρίσκονται στους πόρους του ιζήματος και ακολούθως η τιμή του συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας για το σύνολο των φάσεων στους πόρους. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στην εικόνα 4.24 σε σχέση με την αύξηση του όγκου των φάσεων αυτών στο σύστημα.



Εικόνα 4.24: Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας με την εκτόνωση της πίεσης των πόρων, υπό σταθερή θλιπτική τάση 0.2 MPa. Στον οριζόντιο άξονα είναι η αύξηση του όγκου που καταλαμβάνουν οι φάσεις που βρίσκονται στους πόρους του σχηματισμού, ενώ στον κάθετο είναι ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας για το σύνολο αυτών των φάσεων.

Από το διάγραμμα στην εικόνα 4.24 προκύπτει ότι οι φάσεις που υπάρχουν μέσα στο ίζημα πριν την αποδόμηση των υδριτών (νερό και υδρίτες) είναι γενικά πιο ασυμπίεστες στους 291.25 K, σε σχέση με τους 297.05 K. Η απότομη αλλαγή της κλίσης που παρατηρείται μετά από την αύξηση του αρχικού όγκου κατά 2.2 cm^3 στους 297.05 K, δικαιολογείται από την έναρξη της παραγωγής αερίου λόγω της αποδόμησης των υδριτών. Η πίεση των πόρων στο σημείο όπου ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας αυξήθηκε απότομα για τους

291.25 K ήταν 15.85 MPa. Για τους 297.05 K, οι τιμές του συντελεστή είναι γενικά μεγαλύτερες σε σχέση με τις αντίστοιχες στους 291.25 K. Στους 297.05 K εμφανίστηκαν δύο σημεία, όπου άλλαξε η κλίση του διαγράμματος στην εικόνα 4.24. Το πρώτο σημείο είναι περίπου στα 13 cm^3 αύξησης του όγκου (η πίεση μετρήθηκε στα 15.8 MPa), όταν η κλίση του συντελεστή αυξάνεται, πιθανότατα λόγω παραγωγής αερίου από τους υδρίτες. Το δεύτερο σημείο είναι στα 60 cm^3 , σε πίεση 7 MPa, όπου εκτιμάται ότι ολοκληρώθηκε η αποδόμηση των υδριτών, με αποτέλεσμα να σταματήσει η παραγωγή νέων ποσοτήτων αερίου.

4.7. Συμπεράσματα

Τα συμπεράσματα από τη μελέτη της συμπεριφοράς του υδρίτη μέσα σε πορώδες μέσο μπορούν να συνοψιστούν στα εξής:

- Όπως παρατηρήθηκε στα πειράματα με τα σφαιρίδια υάλου (Κεφάλαιο 4.4.1) και τον ψαμμίτη (Κεφάλαιο 4.4.2), σε σχηματισμούς με μεγάλους πόρους και καλή υδραυλική επικοινωνία η θερμοδυναμική συμπεριφορά του υδρίτη είναι παρόμοια με αυτή σε ελεύθερη κατάσταση, όταν δηλαδή ο υδρίτης δεν περιορίζεται σε πόρους. Αυτό ισχύει τόσο ως προς τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες ο υδρίτης αποδομείται όσο και ως προς την παρατηρούμενη κλασμάτωση των συστατικών του κατά τη φάση της αποδόμησης.
- Η κατανομή του μεγέθους των πόρων ενός σχηματισμού μπορεί να επηρεάσει το προφίλ της παραγωγής αερίου από την αποδόμηση των περιεχόμενων υδριτών με την πίεση παραγωγής, μόνο στην περίπτωση που το μεγαλύτερο ποσοστό του πορώδους είναι μεσο- και μικρο- πορώδες. Διαφορετικά, σε σχηματισμούς δηλαδή όπου οι περισσότεροι πόροι τους έχουν διάμετρο μεγαλύτερη από 500 nm (βλ. Κεφάλαιο 2.2), οι υδρίτες βρίσκονται ως επί το πλείστον στους μεγάλους πόρους και αποδομούνται στις ίδιες συνθήκες με τους υδρίτες σε ελεύθερη κατάσταση, κατά συνέπεια δεν επηρεάζουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των κρυστάλλων.
- Σε μη συμπαγείς σχηματισμούς με μικρούς πόρους και χαμηλή υδραυλική επικοινωνία, η θερμοδυναμική σταθερότητα των υδριτών επηρεάζεται σημαντικά και από την απόφραξη των καναλιών μεταξύ των πόρων από κρυστάλλους υδριτών. Υδρίτες στον ίδιο σχηματισμό ενδέχεται να βρίσκονται σε διαφορετικές πιέσεις ισορροπίας, εφόσον διατηρούνται υπερπίεσεις στους πόρους του σχηματισμού, εξαιτίας απόφραξης των πόρων από υδρίτες. Στις περιπτώσεις των προαναφερθέντων σχηματισμών, το αέριο από την αποδόμηση των υδριτών παράγεται από το σχηματισμό ασυνεχώς.
- Η περιοχή των συνθηκών αποδόμησης των υδριτών που βρίσκονται μέσα σε γεωλογικούς σχηματισμούς είναι διευρυμένη σε σχέση με αυτήν των υδριτών σε ελεύθερη κατάσταση. Η διεύρυνση των συνθηκών αποδόμησης οφείλεται τόσο στην επίδραση του μεγέθους των πόρων στη θερμοδυναμική ισορροπία (βλ. Κεφάλαιο 2.2), όσο και στη δυνατότητα διαφοροποίησης των πιέσεων μέσα στους σχηματισμούς που περιέχουν τους υδρίτες, όπως παρατηρήθηκε π.χ. στις πειραματικές μετρήσεις του Κεφαλαίου 4.4.2.
- Η αποδόμηση των υδριτών μέσα σε αργλικό ίζημα έχει μικρή έως μέτρια επίδραση στη διαπερατότητα. Από τα αποτελέσματα της μελέτης προκύπτει ότι η σχετική διαπερατότητα

του ιζήματος από το νερό διατηρείται σταθερή ακόμα και εντός της τριφασικής περιοχής του φακέλου φάσεων υδρίτη – αερίου – νερού (εικόνα 4.8), ενώ η τιμή της εξαπλασιάζεται όταν αποδομηθούν πλήρως οι περιεχόμενοι στο ίζημα υδρίτες. Η μικρή επίδραση των υδριτών στη σχετική διαπερατότητα του αργιλικού ιζήματος από το νερό, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 4.5.1.2, είναι πιθανό να οφείλεται στους εξής παράγοντες:

- Στο αυξημένο θλιπτικό φορτίο (2 MPa), το οποίο διατηρεί σχετικά κοντά τους κόκκους του ιζήματος και δεν επιτρέπει τη διαστολή των πόρων κατά το σχηματισμό των υδριτών. Είναι πιθανό κάτω από μικρότερο θλιπτικό φορτίο και σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας υδριτών με νερό οι σχηματιζόμενοι υδρίτες να μετατοπίζουν τους κόκκους του ιζήματος αντί να σχηματιστούν στους ήδη διαθέσιμους πόρους μικρής διαμέτρου.
- Στο σχηματισμό της αέριας φάσης κατά την αποδόμηση των υδριτών μέσα στο ίζημα. Όταν αποδομηθούν οι υδρίτες σχηματίζεται μία νέα φάση (αέριο) μέσα στους πόρους, με συνέπεια να περιορίζεται η σχετική διαπερατότητα της υδατικής φάσης.
- Η συμπίεστικότητα αργιλικών ιζημάτων αυξάνεται δραματικά με την αποδόμηση των περιεχόμενων υδριτών. Το μέτρο ελαστικότητας του συστήματος ιζήματος – υδριτών αυξάνει στη περιοχή των συνθηκών διφασικής ισορροπίας του υδρίτη με την υδατική φάση, λαμβάνοντας τη μέγιστη τιμή του κοντά στο σημείο όπου εμφανίζεται στην ισορροπία η αέρια φάση. Εντός της περιοχής των συνθηκών τριφασικής ισορροπίας υδρίτη με αέρια και υδατική φάση, το μέτρο ελαστικότητας του συστήματος μειώνεται με το βαθμό αποδόμησης των περιεχόμενων υδριτών στο ίζημα. Όταν αποδομηθούν πλήρως οι υδρίτες, το ίζημα έχει πολύ χαμηλό συντελεστή ελαστικότητας. Σε αυτές τις συνθήκες ακόμα και μικρά θλιπτικά φορτία μπορούν να προκαλέσουν πλαστική παραμόρφωση. Η δραματική αύξηση της συμπίεστικότητας του ιζήματος μπορεί εν μέρει να δικαιολογηθεί και από τη συμπίεστικότητα της αέριας φάσης που δημιουργείται στους πόρους και μπορεί να οδηγήσει ακόμα και σε μετατοπίσεις των κόκκων, αποσταθεροποιώντας έτσι το πλέγμα των κόκκων στο σχηματισμό.

5. Θερμοδυναμικά μοντέλα φάσεων

Για την προσομοίωση της ισορροπίας των υδριτών με άλλες φάσεις, όπως είναι π.χ. οι αέριες και οι υγρές φάσεις των υγρών υδρογονανθράκων, του νερού, του πάγου κ.α., απαιτούνται μοντέλα θερμοδυναμικής περιγραφής για κάθε φάση. Τα μοντέλα αυτά συνδυάζονται μαζί με ένα μαθηματικό μοντέλο επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων σε ένα υπολογιστικό αλγόριθμο σύγκλισης, προκειμένου οι υπολογισμοί προσομοίωσης της ισορροπίας να καταλήξουν στην επίλυση. Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα μαθηματικά μοντέλα θερμοδυναμικής περιγραφής των φάσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται από το πρόγραμμα προσομοίωσης HYDTUC που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας.

5.1. Επιλογή και ανάπτυξη των θερμοδυναμικών μοντέλων των φάσεων

Η πρωτότυπη εργασία του Ballard (Ballard, 2002) χρησιμοποιήθηκε ως βιβλιογραφική πηγή για την ανάπτυξη των μοντέλων θερμοδυναμικής περιγραφής των φάσεων στο πρόγραμμα HYDTUC. Η επιλογή της συγκεκριμένης βιβλιογραφικής πηγής έγινε με βάση τα εξής κριτήρια:

- Περιγράφει αναλυτικά τόσο τις εξισώσεις υπολογισμού του χημικού δυναμικού των επιμέρους φάσεων, όσο και τη μέθοδο επίλυσης του πολυφασικού ισοζυγίου μάζας, μαζί με τον αλγόριθμο εκτόνωσης (flash) για το πολυφασικό σύστημα.
- Περιλαμβάνει, σύμφωνα με τους Sloan και Koh(2007), τα ίδια μοντέλα φάσεων με αυτά που υλοποιούνται από το πρόγραμμα CSMGem του πανεπιστημίου Colorado School of Mines. Το πρόγραμμα CSMGem είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα διεθνώς προγράμματα πρόβλεψης της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών με ρευστές φάσεις.
- Τα υπόλοιπα εμπορικά προγράμματα πρόβλεψης της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των υδριτών (PVTsim, HWHYD, TOUGH+/HYDRATE, dbrHYDRATE, Multiflash της INFOCHEM, Hydrate Plus της FlowPhase Inc., κ.τ.λ.) στηρίζονται σε μοντέλα, τα οποία είτε δεν αναλύονται επαρκώς στη διεθνή βιβλιογραφία, είτε αποτελούν εμπιστευτικά εταιρικά δεδομένα.

Με βάση την εργασία του Ballard (2002) για την περιγραφή των επιμέρους φάσεων καταστρώθηκε μια αρχική εκδοχή του προγράμματος προσομοίωσης, η οποία για το υπόλοιπο του παρόντος κεφαλαίου χαρακτηρίζεται ως "Μοντέλο Ballard". Παρότι η εργασία του είναι αρκετά αναλυτική, υπάρχουν περιπτώσεις μεταβλητών των οποίων οι τιμές δεν προσδιορίζονται επαρκώς. Οι μεταβλητές αυτές αφορούν τις θερμοδυναμικές εξισώσεις περιγραφής των υδριτών στις περιπτώσεις όπου οι υδρίτες περιέχουν μείγματα εγκλωβισμένων συστατικών. Κατά συνέπεια, δε μπορούν να προσομοιωθούν με το συγκεκριμένο μοντέλο ισορροπίας φάσεων οι οποίες περιλαμβάνουν υδρίτες με περισσότερα του ενός εγκλωβισμένα συστατικά. Ακόμα όμως και σε περιπτώσεις ισορροπίας φάσεων χωρίς υδρίτες ή με απλούς υδρίτες, που περιέχουν δηλαδή μόνο ένα εγκλωβισμένο συστατικό, τα αποτελέσματα των

υπολογισμών με το Μοντέλο Ballard εμφανίζουν σημαντικές αποκλίσεις σε σχέση με αυτά του προγράμματος CSMGem. Οι αποκλίσεις αυτές οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι θερμοδυναμικές εξισώσεις των φάσεων που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα CSMGem δεν αντιστοιχούν πλήρως σε αυτές του Μοντέλου Ballard. Επιδιώχθηκαν επομένως τροποποιήσεις του Μοντέλου Ballard ως προς την περιγραφή των επιμέρους φάσεων με στόχο τη σύγκλιση των αποτελεσμάτων προσομοίωσης μεταξύ τροποποιημένου μοντέλου και του προγράμματος CSMGem. Στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου παρουσιάζονται οι θερμοδυναμικές εξισώσεις περιγραφής των φάσεων του Μοντέλου Ballard και ακολουθεί η περιγραφή και η τεκμηρίωση των αλλαγών που έγιναν στο μοντέλο αυτό με βάση αποτελέσματα ισορροπίας από το πρόγραμμα CSMGem. Οι φάσεις που περιλαμβάνει το Μοντέλο Ballard είναι οι εξής:

- Οι ρευστές φάσεις που περιγράφονται από μία κυβική καταστατική εξίσωση. Οι φάσεις αυτές είναι συνήθως το αέριο και οι υγρές φάσεις των υδρογονανθράκων.
- Η υδατική φάση
- Οι στερεές φάσεις πάγου και αλάτων NaCl, KCl και CaCl₂.
- Οι στερεές φάσεις των υδριτών με δομή I, II και H.

Επιπλέον παρουσιάζονται και οι θερμοδυναμικές εξισώσεις των συστατικών στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου, η οποία χρησιμοποιείται τόσο στον υπολογισμό του χημικού δυναμικού των συστατικών των ρευστών φάσεων που περιγράφονται από μία κυβική καταστατική εξίσωση, όσο και στον υπολογισμό της τάσης διαφυγής των εγκλωβισμένων συστατικών στις στερεές φάσεις των υδριτών.

5.2. Περιγραφή των επιμέρους φάσεων του Μοντέλου Ballard

5.2.1. Ρευστές φάσεις αερίων / υγρών που περιγράφονται από κυβική καταστατική εξίσωση.

Για την προσομοίωση της αέριας φάσης και των υγρών φάσεων των υδρογονανθράκων χρησιμοποιείται η κυβική καταστατική εξίσωση των Redlich - Kwong (Redlich and Kwong, 1949), όπως αυτή έχει τροποποιηθεί από τον Soave (Soave, 1972).

Η κυβική καταστατική εξίσωση είναι γνωστή ως SRK και είναι αναλυτική ως προς την πίεση (P) του συστήματος των ρευστών φάσεων:

$$P = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{v \cdot (v + b)} \quad (5.1)$$

όπου :

P : Η απόλυτη πίεση

T : Η απόλυτη θερμοκρασία

v : Ο γραμμομοριακός όγκος, δηλαδή το πηλίκο του όγκου (V) που καταλαμβάνει το σύστημα, προς το συνολικό αριθμό (n_{total}) moles των συστατικών

R : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ίση με 8.314472 J/mol/K στο σύστημα μονάδων S.I.

a : Ο ελκτική παράμετρος της εξίσωσης

b : Η απωστική παράμετρος του γραμμομοριακού όγκου στην εξίσωση

Η ελκτική παράμετρος (a) είναι αντιπροσωπευτική του συνόλου των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των μορίων στη ρευστή φάση, ενώ η απωστική παράμετρος (b) είναι συνάρτηση του μεγέθους των μορίων των συστατικών. Οι παράμετροι a και b εκφράζονται σε σχέση με τα μοριακά κλάσματα $[x_1, x_2, \dots, x_c]$ των c συστατικών της ρευστής φάσης μέσω κανόνων ανάμιξης. Στη συγκεκριμένη περίπτωση χρησιμοποιούνται οι κλασικοί κανόνες ανάμιξης δύο παραμέτρων (Michelsen και Mollerup, 2004):

$$a = \sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c (x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}) \quad (5.2)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^c \sum_{j=1}^c (x_i \cdot x_j \cdot b_{ij})}{\sum_{k=1}^c (x_k)} \quad (5.3)$$

Στις παραπάνω εξισώσεις οι μεταβλητές a_{ij} και b_{ij} είναι παράμετροι αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών i και j , οι οποίοι εξαρτώνται από τις ιδιότητες των καθαρών συστατικών μέσω των σχέσεων:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{(a_i \cdot a_i) \cdot (a_j \cdot a_j)} \quad (5.4)$$

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \cdot \frac{b_i + b_j}{2} \quad (5.5)$$

Στις εξισώσεις (5.4) και (5.5) τα k_{ij} και l_{ij} ονομάζονται συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών i και j . Οι συντελεστές αυτοί λαμβάνουν συνήθως τιμές που προέρχονται από εμπειρικές ή ημι-εμπειρικές σχέσεις. Για την παρούσα εργασία έγινε η υπόθεση ότι $l_{ij}=0$ για όλα τα συστατικά και επομένως η εξίσωση (5.3) απλοποιείται στην εξίσωση:

$$b = \sum_{i=1}^c (x_i \cdot b_i) \quad (5.6)$$

Οι μεταβλητές a_i και b_i για το κάθε συστατικό i ορίζονται με βάση τις κρίσιμες τιμές πίεσης (Pc_i) και θερμοκρασίας (Tc_i) του συστατικού, καθώς και από τον ακεντρικό του παράγοντα (ω_i) με τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$b_i = 0.08664 \cdot \frac{R \cdot Tc_i}{Pc_i} \quad (5.7)$$

$$a_i = 0.42747 \cdot \frac{(R \cdot Tc_i)^2}{Pc_i} \quad (5.8)$$

Η παράμετρος a_i στην εξίσωση (5.4) ορίζεται με βάση τις σταθερές S_{1i} και S_{2i} των Graboski και Daubert (1978):

$$a_i = \left[1 + S_{1i} \cdot (1 - \sqrt{Tr_i}) + S_{2i} \cdot \frac{(1 - \sqrt{Tr_i})}{\sqrt{Tr_i}} \right]^2 \quad (5.9)$$

όπου Tr_i η ανηγμένη θερμοκρασία, S_{2i} μια σταθερά, η οποία εξαρτάται από το είδος του συστατικού i , και S_{1i} που δίνεται από τη σχέση:

$$S_{1i} = 0.48508 + 1.55171 \cdot \omega_i - 0.15613 \cdot \omega_i^2 \quad (5.10)$$

Όλες οι τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων των συστατικών, μαζί με τους ακεντρικούς παράγοντες, τα μοριακά βάρη, καθώς και τη σταθερά S_{2i} για το κάθε συστατικό i δίνονται στον Πίνακα Π2.1 (πηγή: API (1997)). Η τιμή του S_{1i} υπολογίζεται από την Εξίσωση (5.10) για όλα τα συστατικά του Πίνακα Π2.1, εκτός από το νερό, τη μεθανόλη και την αιθανόλη. Για τα τρία προαναφερθέντα συστατικά οι τιμές S_{1i} δίνονται στον Πίνακα Π2.2. Οι τιμές των συντελεστών αλληλεπίδρασης k_{ij} για ορισμένα από τα συστατικά δίνονται στον Πίνακα Π2.3, ενώ οι συντελεστές k_{ij} για το μεθάνιο, το άζωτο, το υδρόθειο και το διοξείδιο του άνθρακα, εφόσον δεν εμφανίζονται στον Πίνακα Π2.3, υπολογίστηκαν από τις Εξισώσεις (Π2.1) έως (Π2.4) και τον Πίνακα Π2.4. Για όλα τα υπόλοιπα συστατικά οι τιμές των k_{ij} είναι μηδενικές.

Η Εξίσωση (5.1) είναι αναλυτική ως προς την πίεση και συσχετίζει την ογκομετρική συμπεριφορά ενός μείγματος δεδομένης σύστασης, με την πίεση και τη θερμοκρασία. Με βάση την εξίσωση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η τάση διαφυγής f_i για το κάθε συστατικό (i) στη ρευστή φάση, από τη γενική εξίσωση:

$$f_i = x_i \cdot P \cdot \exp \left(\int_0^P \left(\frac{\tilde{v}_i}{R \cdot T} - \frac{1}{P} \right) \cdot dP \right) \quad (5.11)$$

όπου :

x_i : Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στη ρευστή φάση

\tilde{v}_i : Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος, δηλαδή η μερική παράγωγος του όγκου (V) που καταλαμβάνει η φάση στις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του προβλήματος ως προς τα mole του συστατικού i , υπό σταθερά τη θερμοκρασία T , την πίεση P και τα mole των υπολοίπων συστατικών ($\mathbf{n}-n_i$). $\tilde{v}_i = \left. \frac{\partial V}{\partial n_i} \right|_{T, P, (\mathbf{n}-n_i)}$

Στην περίπτωση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων όπως η (5.1) και εφόσον χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις (5.4) και (5.5) για τον προσδιορισμό των παραμέτρων a και b , η εξίσωση (5.11) ισοδυναμεί με την παρακάτω σχέση:

$$f_i = x_i \cdot P \cdot \exp \left(\frac{b_i}{b} \cdot (z-1) - \ln(z-B) - \frac{A}{B} \cdot \left(\frac{2 \cdot \sum_{j=1}^c (x_j \cdot a_{ij})}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \cdot \ln \left(1 + \frac{B}{z} \right) \right) \quad (5.12)$$

όπου :

$$A = \frac{a \cdot P}{R^2 \cdot T^2}, \quad B = \frac{b \cdot P}{R \cdot T} \quad \text{και} \quad z = \frac{P \cdot v}{R \cdot T}$$

5.2.2. Η πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου

Η κατάσταση του ιδανικού αερίου λειτουργεί ως πρότυπο για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού των συστατικών σε μια φάση από τις αντίστοιχες τιμές των τάσεων διαφυγής και το αντίστροφο. Τα πραγματικά αέρια προσεγγίζουν σε κάθε θερμοκρασία την πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου, η οποία είναι μια θεωρητική φάση, όταν η απόλυτη πίεσή τους τείνει στο μηδέν. Στην κατάσταση του ιδανικού αερίου, δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων, ενώ ο όγκος τους είναι μηδενικός. Η γενική εξίσωση υπολογισμού του χημικού δυναμικού για το συστατικό (i) σε μια ρευστή φάση (VL) συναρτήσει του χημικού δυναμικού του στην κατάσταση του ιδανικού αερίου είναι:

$$\mu_i^{VL} = \mu_{i0}^{Idg} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i^{VL}}{P_0} \right) \quad (5.13)$$

όπου :

P_0 : Η πίεση αναφοράς, η οποία είναι ίση με 100 KPa για την παρούσα εργασία

μ_i^{VL} : Το χημικό δυναμικό του συστατικού i σε μια ρευστή φάση VL, σε δεδομένες

συνθήκες πίεσης P , θερμοκρασίας T και σύστασης $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_c]$

f_i^{VL} : Η τάση διαφυγής του συστατικού i στη ρευστή φάση VL και στις δεδομένες

συνθήκες πίεσης P , θερμοκρασίας T και σύστασης \mathbf{x}

μ_{i0}^{Idg} : Το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου στη θερμοκρασία T και σε πίεση αναφοράς P_0 .

Στην περίπτωση των καταστατικών εξισώσεων, η τάση διαφυγής f_i^{VL} προσδιορίζεται από τη γενική σχέση (5.11), η οποία για τη χρησιμοποιούμενη κυβική καταστατική εξίσωση εξειδικεύεται στην εξίσωση (5.12).

Το χημικό δυναμικό μ_{i0}^{Idg} του καθαρού συστατικού i στην κατάσταση του ιδανικού αερίου και σε πίεση αναφοράς P_0 υπολογίζεται συναρτήσει της θερμοκρασίας T μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$\mu_{i0}^{Idg} = h_{i0}^{Idg} - \left(\frac{h_{i0}^{Idg} - g_{i0}^{Idg}}{T_0} \right) \cdot T - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{c_{p_i}^{Idg}}{T} \right) \Big|_{@P_0} \cdot dT \cdot dT \quad (5.14)$$

όπου :

T_0 : Η θερμοκρασία αναφοράς, η οποία για την παρούσα εργασία είναι 298.15K
 $g_{i,0}^{Idg}$, $h_{i,0}^{Idg}$: Το χημικό δυναμικό και η ενθαλπία του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου (Idg) και σε συνθήκες αναφοράς T_0 και P_0 . Οι τιμές τους δίνονται στον Πίνακα Π2.14
 $c_{p_i}^{Idg}$: Η θερμοχωρητικότητα του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου (Idg) και σε πίεση αναφοράς P_0 .

Η θερμοχωρητικότητα $c_{p_i}^{Idg}$ του συστατικού i στην κατάσταση του ιδανικού αερίου και σε πίεση αναφοράς P_0 υπολογίζεται από την παρακάτω κυβική εξίσωση σε σχέση με τη θερμοκρασία T :

$$c_{p_i}^{Idg} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad (5.15)$$

Οι συντελεστές a_0 έως a_3 δίνονται στον Πίνακα Π2.14.

5.2.3. Υδατική φάση

Το μοντέλο της υδατικής φάσης, το οποίο αναφέρει εν περιλήψει ο Ballard (2002), είναι τύπου ανάμειξης ασύμμετρων συστημάτων και περιγράφεται αναλυτικά στις σελίδες 49-61 της διατριβής του Jager (2001). Στην ίδια διατριβή παρουσιάζεται παράλληλα μια γενική ανασκόπηση των διαφόρων μοντέλων ενεργότητας που υπάρχουν για την περιγραφή των διαλυμένων συστατικών στην υδατική φάση, με τα θετικά και τα αρνητικά σημεία της κάθε προσέγγισης. Τελικά, οι εξισώσεις που υιοθετούνται στο μοντέλο για τη θερμοδυναμική περιγραφή των διαλυμένων συστατικών στην υδατική φάση, προέρχονται την εργασία των Zemaitis et al. (1986). Για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού των συστατικών χρησιμοποιούνται ασύμμετροι συντελεστές ενεργότητας, οι οποίοι προσδιορίζονται με βάση δύο διαφορετικές πρότυπες καταστάσεις. Για το νερό ορίζεται ως πρότυπη κατάσταση η καθαρή υδατική φάση, ενώ για τα εν διαλύσει συστατικά ορίζεται ως πρότυπη κατάσταση εκείνη του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος συγκέντρωσης 1 m (mole διαλυμένου συστατικού σε 1 Kg καθαρού νερού), όπως εξηγείται αναλυτικότερα στο Κεφάλαιο 5.2.3.1. Οι μεταβολές του χημικού δυναμικού ενός συστατικού στην κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος υπολογίζονται από σχέσεις παραπλήσιες με αυτές των Shock και Helgeson (1988), ενώ για την ενεργότητα των συστατικών χρησιμοποιείται μια τροποποιημένη εξίσωση ενεργότητας του Bromley (1973), η οποία αναπτύχθηκε από τους Zemaitis et al. (1986). Ο περιορισμός που τίθεται για τη συγκεκριμένη εξίσωση από τους Zemaitis et al. είναι ότι το μοριακό κλάσμα του νερού στην υδατική φάση δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 50%. Στη συνέχεια, αναλύονται σε ξεχωριστά υποκεφάλαια οι εξισώσεις για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού των εν διαλύσει συστατικών, καθώς και του διαλύτη, δηλαδή του νερού, στην υδατική φάση.

5.2.3.1 Χημικό δυναμικό των διαλυμένων συστατικών στην υδατική φάση

Ως εν διαλύσει συστατικά στην υδατική φάση ορίζονται τα αντίστοιχα μόρια για όλες τις χημικές ενώσεις, εκτός των αλάτων για τα οποία θεωρείται πως διασπώνται σε ιόντα. Το χημικό δυναμικό για τα άλατα προκύπτει ως άθροισμα των χημικών δυναμικών των αντίστοιχων ιόντων ανάλογα με τη στοιχειομετρία τους στο αλάτι. Έτσι π.χ. για την περίπτωση του CaCl_2 ισχύει ότι:

$$\mu_{\text{CaCl}_2} = \mu_{\text{Ca}^{2+}} + 2 \cdot \mu_{\text{Cl}^{-}}$$

Ο υπολογισμός του χημικού δυναμικού των εν διαλύσει συστατικών στην υδατική φάση πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Στα δύο πρώτα στάδια υπολογίζεται η μεταβολή του χημικού δυναμικού των εν διαλύσει συστατικών με τη θερμοκρασία και την πίεση, ξεκινώντας από δεδομένες συνθήκες αναφοράς, T_0 και P_0 , στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος συγκέντρωσης 1m (1 mol διαλυμένου συστατικού σε 1 Kg καθαρού νερού) του συστατικού i. Ως πρότυπη κατάσταση "ιδανικού" υδατικού διαλύματος ορίζεται το διάλυμα του συστατικού i στο οποίο τα μόρια του εν διαλύσει συστατικού αλληλεπιδρούν αποκλειστικά με τα μόρια του νερού και όχι μεταξύ τους. Η πρότυπη αυτή κατάσταση προσεγγίζει τα πραγματικά υδατικά διαλύματα, όταν τα εν διαλύσει συστατικά βρίσκονται σε άπειρη αραίωση, κατ' αναλογία δηλαδή με την πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου. Στο τρίτο στάδιο υπολογίζεται η διαφορά στο χημικό δυναμικό των διαλυμένων συστατικών μεταξύ της πραγματικής και της πρότυπης κατάστασης του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος, συναρτήσει της σύστασης υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Η γενική εξίσωση του χημικού δυναμικού για τα εν διαλύσει συστατικά στην υδατική φάση σε σχέση με την πίεση P, τη θερμοκρασία T και τη σύσταση της υδατικής φάσης είναι:

$$\mu_i^{Aq} = \tilde{h}_{i0}^{Aq} - \left(\frac{\tilde{h}_{i0}^{Aq} - \tilde{g}_{i0}^{Aq}}{T_0} \right) \cdot T - \int_{T_0}^T \left(\frac{\tilde{c}_{p_i}^{Aq}}{T} \right) \Big|_{@P_0} \cdot dT \cdot dT + \int_{P_0}^P \left(\tilde{v}_i^{Aq} \right) \Big|_T \cdot dP + R \cdot T \cdot \ln(\alpha_i^{Aq}) \quad (5.16)$$

όπου :

μ_i^{Aq} : Το χημικό δυναμικό συστατικού i στην υδατική φάση

\tilde{g}_{i0}^{Aq} , \tilde{h}_{i0}^{Aq} : Το χημικό δυναμικό και η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία για το συστατικό i, στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος και σε συνθήκες αναφοράς (T_0 , P_0) . Οι τιμές τους δίνονται για κάθε συστατικό στον Πίνακα Π2.5

$\tilde{c}_{p_i}^{Aq}$: Η μερική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα για το συστατικό i, στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος. Η μερική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα $\tilde{c}_{p_i}^{Aq}$ είναι η μικτή μερική παράγωγος δεύτερης τάξης της ενθαλπίας (H) του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος του συστατικού i ως προς τη θερμοκρασία και τα γραμμομόρια του εν διαλύσει συστατικού, υπό σταθερή πίεση P και αριθμό γραμμομορίων του νερού (n_w),

δηλαδή:

$$\widetilde{c}_{p_i}^{\langle Aq \rangle} = \left. \frac{\partial^2 H^{\langle Aq \rangle}}{\partial n_i \partial T} \right|_{P, n_w}$$

Ο υπολογισμός της μερικής γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας γίνεται μέσω της εξίσωσης (5.17), η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια

$\widetilde{v}_i^{\langle Aq \rangle}$: Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος, δηλαδή η μερική παράγωγος του όγκου (V) του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος του συστατικού i, ως προς τα γραμμομόρια του εν διαλύσει συστατικού, υπό σταθερή θερμοκρασία T, πίεση P και αριθμό γραμμομορίων του νερού (n_w):

$$\widetilde{v}_i^{\langle Aq \rangle} = \left. \frac{\partial V^{\langle Aq \rangle}}{\partial n_i} \right|_{T, P, n_w}$$

Ο υπολογισμός του μερικού γραμμομοριακού όγκο γίνεται μέσω της εξίσωσης (5.20), η οποία παρουσιάζεται στη συνέχεια

α_i^{Aq} : Η ενεργότητα του συστατικού i στην υδατική φάση, σε πίεση P, θερμοκρασία T και σύσταση $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_c]$.

Η εξίσωση που συνδέει τη μερική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα $\widetilde{c}_{p_i}^{\langle Aq \rangle}$ στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος με την πίεση και τη θερμοκρασία, όπως αναφέρουν στις εργασίες τους οι Ballard (2002) και Jager (2001), προέρχεται από την εργασία των Shock και Helgeson (1988) και είναι η ακόλουθη:

$$\widetilde{c}_{p_i}^{\langle Aq \rangle} = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} - \frac{2 * T}{(T - \Theta)^3} * \left[c_3 * (P - P_0) + c_4 * \ln \left(\frac{\Psi + P}{\Psi + P_0} \right) \right] + \omega_i * T * X$$

Επειδή η μερική γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα υπολογίζεται πάντα στην πίεση αναφοράς P_0 , η παραπάνω εξίσωση απλοποιείται ως εξής:

$$\widetilde{c}_{p_i}^{\langle Aq \rangle} = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} + \omega_i * T * X \quad (5.17)$$

όπου :

Θ : Σταθερά, ίση με 228 K

Ψ : Σταθερά, ίση με 260 MPa

ω_i : Ο συντελεστής Born, ο οποίος εξαρτάται αποκλειστικά από το είδος του συστατικού i. Οι τιμές του συντελεστή δίνονται στον Πίνακα Π2.5

c_1, c_2 : Σταθερές που εξαρτώνται αποκλειστικά από το είδος του συστατικού i. Οι τιμές των συντελεστών δίνονται στον Πίνακα Π2.6

X : Μεταβλητή η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη διηλεκτρική σταθερά του νερού (ϵ), μέσω της σχέσης (Shock και Helgeson, 1988):

$$X = \frac{1}{\varepsilon} \cdot \left[\frac{\partial^2 \ln(\varepsilon)}{\partial T^2} \Big|_P - \left(\frac{\partial \ln(\varepsilon)}{\partial T} \Big|_P \right)^2 \right] = \frac{\partial^2 \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right)}{\partial T^2} \Big|_P \quad \Leftrightarrow$$

$$X = \frac{1}{\varepsilon^2} \cdot \left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \Big|_P - \frac{2}{\varepsilon} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \Big|_P \right)^2 \right] \quad (5.18)$$

Η διηλεκτρική σταθερά (ε) του νερού υπολογίζεται από την ακόλουθη πολυωνυμική σχέση (Jager, 2001), η οποία προέκυψε από μοντελοποίηση αντίστοιχων πειραματικών δεδομένων που βρίσκονται στους Haar et al. (1984):

$$\varepsilon = \sum_{i=0}^2 \sum_{j=1}^3 (a_{ji} \cdot P^{(j-1)} \cdot T^i) \quad (5.19)$$

όπου a_{ji} συντελεστές, οι τιμές των οποίων δίνονται στον Πίνακα Π2.7

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος $\tilde{v}_i^{\langle Aq \rangle}$ στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος μπορεί να υπολογιστεί από την αντίστοιχη εξίσωση των Shock και Helgeson (1988):

$$\tilde{v}_i^{\langle Aq \rangle} = v_1 + \frac{v_2}{\Psi + P} + \frac{\left[v_3 + \frac{v_4}{\Psi + P} \right]}{T - \Theta} - \frac{\omega_i}{\varepsilon^2} * \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \Big|_T \right) \quad (5.20)$$

όπου :

v_1, v_2, v_3, v_4 : Σταθερές που εξαρτώνται αποκλειστικά από το είδος του συστατικού i . Οι τιμές των συντελεστών δίνονται στον Πίνακα Π2.6

Η ενεργότητα των εν διαλύσει συστατικών στην υδατική φάση α_i^{Aq} υπολογίζεται με βάση το συντελεστή ενεργότητας γ_i^{Aq} από τη σχέση:

$$\alpha_i^{Aq} = \frac{m_i^{Aq}}{m_i^{\langle Aq \rangle}} \cdot \gamma_i^{Aq} \quad (5.21)$$

όπου :

m_i^{Aq} : Η γραμμομοριακή συγκέντρωση (mol/Kg_{νερού}) του συστατικού i στο πραγματικό υδατικό διάλυμα

$m_i^{\langle Aq \rangle}$: Η γραμμομοριακή συγκέντρωση (mol/Kg_{νερού}) του συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος, η οποία επιλέγεται πάντα να είναι μοναδιαία ($m_i^{\langle Aq \rangle} = 1$).

γ_i^{Aq} : Ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού i στο πραγματικό υδατικό διάλυμα.

Ο συντελεστής ενεργότητας έχει έννοια ανάλογη του συντελεστή της τάσης διαφυγής στα πραγματικά αέρια.

Ο συντελεστής ενεργότητας γ_i^{Aq} του συστατικού i υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln(\gamma_i^{Aq}) = z_i^2 \cdot \gamma^{LR} + \sum_{j=1}^{c_{ion}} \left[m_j \cdot \gamma_{ij}^{SR} \cdot \left(\frac{|z_i| + |z_j|}{2} \right)^2 \right] - \frac{z_i^2}{4 \cdot I^2} \cdot \sum_{k=1}^{c_{total}} \sum_{n=1}^{c_{total}} [m_k \cdot m_n \cdot \gamma_{kn}^{P_2}] + 2 \cdot \sum_{q=1}^{c_{molecular}} [m_q \cdot \gamma_{iq}^{P_1}] \quad (5.22)$$

όπου :

- γ_i^{Aq} : Ο συντελεστής ενεργότητας του συστατικού i στο πραγματικό υδατικό διάλυμα
- m_j, m_k, m_n, m_q : Η γραμμομοριακή συγκέντρωση (mol/Kg_{νερού}) των συστατικών j, k, n και q στο πραγματικό υδατικό διάλυμα
- z_i : Είναι το ιοντικό σθένος του συστατικού i . Το ιοντικό σθένος z_i είναι θετικό στην περίπτωση των κατιόντων, αρνητικό στην περίπτωση των ανιόντων και μηδέν στην περίπτωση των εν διαλύσει μορίων
- I : Η ιοντική ισχύς του υδατικού διαλύματος, η οποία δίνεται σε σχέση με το σύνολο των ιόντων c_{ion} , από την εξίσωση:

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^{c_{ion}} [z_i^2 \cdot m_i] \quad (5.23)$$

$\gamma_{ij}^{SR}, \gamma^{LR}, \gamma_{iq}^{P_1}$ και $\gamma_{kn}^{P_2}$: Μεταβλητές που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση των ιόντων σε κοντινές αποστάσεις, την αλληλεπίδραση των ιόντων σε μακρινές αποστάσεις, την επίδραση των μοριακών ειδών στα ιόντα, καθώς και την αλληλεπίδραση των μοριακών ειδών μεταξύ τους. Ο υπολογισμός των προαναφερθέντων μεταβλητών γίνεται μέσω των εξισώσεων (5.24) έως (5.28), οι οποίες παρουσιάζονται αναλυτικά στη συνέχεια.

C_{ion} : Το πλήθος των ιοντικών ειδών που είναι εν διαλύσει στο υδατικό διάλυμα

$C_{molecular}$: Το πλήθος των συστατικών που βρίσκονται ως εν διαλύσει μόρια στο υδατικό διάλυμα

C_{total} : Το πλήθος των εν διαλύσει ειδών, είτε είναι ιόντα, είτε είναι μόρια. Από τον ορισμό προκύπτει ότι $C_{total} = C_{molecular} + C_{ion}$.

Στην Εξίσωση (5.22) οι δείκτες των συστατικών διαφοροποιούνται ως εξής:

- i : Το υπό εξέταση εν διαλύσει συστατικό, το οποίο μπορεί να είναι ένα κατιόν, ένα ανιόν ή ένα μόριο
- j : Τα ιόντα με σθένος αντίθετο από αυτό του συστατικού i . Το j ορίζεται προφανώς μόνο στην περίπτωση όπου το i είναι ιόν
- k, n : Δείκτες που χρησιμοποιούνται για τα εν διαλύσει είδη, ιόντα ή μόρια
- q : Τα συστατικά που βρίσκονται ως εν διαλύσει μόρια στην υδατική φάση.

Όταν το υπό εξέταση συστατικό i είναι μόριο διαλυμένο στην υδατική φάση, τότε όλοι οι όροι του αθροίσματος στο δεύτερο μέλος της εξίσωσης (5.22) μηδενίζονται, εκτός από τον τελευταίο. Στην περίπτωση αυτή δηλαδή η εξίσωση (5.22) απλοποιείται ως εξής:

$$\ln(\gamma_i^{Aq}) = 2 \cdot \sum_{q=1}^{c_{molecular}} [m_q \cdot \gamma_{iq}^{P_1}]$$

Η μεταβλητή αλληλεπίδρασης των ιόντων σε μακρινές αποστάσεις γ^{LR} , σχετίζεται με την ιοντική ισχύ I μέσω μιας μορφής της εξίσωσης των Debye-Hückel:

$$\gamma^{LR} = \frac{-A_{DH} \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (5.24)$$

Η σταθερά των Debye-Hückel (A_{DH}) δίνεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$A_{DH} = \left(\frac{e^2}{\epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot R \cdot T} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{N_A^2}{8 \cdot \pi} \cdot \sqrt{2 \cdot \rho_s} \quad (5.25)$$

όπου :

e : Το ηλεκτρικό φορτίο του ηλεκτρονίου (1.60218×10^{-19} C)

N_A : Ο αριθμός Avogadro (6.022245×10^{23} μόρια/mol)

ϵ_0 : Η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού (8.85419×10^{-12} C/(V*m))

ϵ : Η διηλεκτρική σταθερά του νερού, η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (5.19)

ρ_s : Η πυκνότητα του καθαρού νερού σε Kg/m³, στις δεδομένες συνθήκες πίεσης P και θερμοκρασίας T . Η πυκνότητα του καθαρού νερού είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και υπολογίζεται με βάση το γραμμομοριακό όγκο του νερού από την Εξίσωση (5.31).

Η μεταβλητή αλληλεπίδρασης μεταξύ των κατιόντων και των ανιόντων σε κοντινές αποστάσεις γ_{ij}^{SR} σχετίζεται με την ιοντική ισχύ I μέσω της εξίσωσης:

$$\gamma_{ij}^{SR} = \frac{0.13816 + 0.6 \cdot B_{ij}}{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot |z_i \cdot z_j|} \right)^2} \cdot |z_i \cdot z_j| + B_{ij} + C_{ij} \cdot I + D_{ij} \cdot I^2 \quad (5.26)$$

Η εξίσωση (5.26) ισχύει με την προϋπόθεση ότι τα i και j είναι αντίθετα φορτισμένα ιόντα. Οι δυνάμεις μεταξύ ιόντων ίδιου φορτίου σε κοντινές αποστάσεις θεωρούνται αμελητέες, λόγω της ηλεκτροστατικής άπωσης των ιόντων, η οποία τα εμποδίζει να πλησιάσουν σε μικρές αποστάσεις μεταξύ τους. Οι παράμετροι B_{ij} , C_{ij} και D_{ij} στην εξίσωση (5.26) είναι διωνυμικές συναρτήσεις της θερμοκρασίας, με συντελεστές που δίνονται στον Πίνακα Π2.10.

Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων και των εν διαλύσει μόριων $\gamma_{kn}^{P_2}$, υπολογίζονται από μια συσχέτιση τύπου Pitzer (1973):

$$\gamma_{kn}^{P_2} = \beta_{1kn} \cdot \left[1 - \left(1 + 2 \cdot \sqrt{I} + 2 \cdot I \right) \cdot \exp(-2 \cdot \sqrt{I}) \right] \quad (5.27)$$

Οι αλληλεπιδράσεις των εν διαλύσει μόριων μεταξύ τους, $\gamma_{iq}^{P_1}$, υπολογίζονται επίσης από μια συσχέτιση τύπου Pitzer (1973), με συντελεστές τους ίδιους με την εξίσωση (5.27) :

$$\gamma_{iq}^{P_1} = \beta_{0iq} + \frac{\beta_{1iq}}{2 \cdot I} \cdot \left[1 - \left(1 + 2 \cdot \sqrt{I} \right) \cdot \exp(-2 \cdot \sqrt{I}) \right] \quad (5.28)$$

όπου β_0 και β_1 συντελεστές, οι τιμές των οποίων δίνονται για ορισμένα ζεύγη από τα πιθανά εν διαλύσει συστατικά στον Πίνακα Π2.11. Για τα υπόλοιπα ζεύγη συστατικών, οι τιμές των β_0 και β_1 θεωρούνται μηδενικές.

5.2.3.2 Χημικό δυναμικό του νερού στην υδατική φάση

Το χημικό δυναμικό του νερού προσδιορίζεται μέσω εξίσωσης ανάλογης με την (5.16), με τη διαφορά ότι στην προκειμένη περίπτωση το συστατικό i είναι το νερό και ως πρότυπη κατάσταση ορίζεται η καθαρή υδατική φάση (Aq_0), η οποία είναι μια πραγματική φάση, σε αντίθεση με την πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος ($<Aq>$), η οποία είναι καθαρά θεωρητική. Έτσι, το χημικό δυναμικό του νερού προσδιορίζεται σε σχέση με την πίεση P , τη θερμοκρασία T και τη σύσταση της υδατικής φάσης, ως εξής:

$$\mu_w^{Aq} = h_{w0}^{Aq_0} - \left(\frac{h_{w0}^{Aq_0} - g_{w0}^{Aq_0}}{T_0} \right) \cdot T - \int_{T_0}^T \left(\frac{c_{p_w}^{Aq_0}}{T} \right) \Big|_{@P_0} \cdot dT \cdot dT + \int_{P_0}^P \left(v_w^{Aq_0} \Big|_T \cdot dP \right) + R \cdot T \cdot \ln(\alpha_w^{Aq}) \quad (5.29)$$

όπου :

μ_w^{Aq} : Το χημικό δυναμικό του νερού στην υδατική φάση

$g_{w0}^{Aq_0}$, $h_{w0}^{Aq_0}$: Το χημικό δυναμικό και η ενθαλπία για το νερό σε καθαρή υδατική φάση και σε συνθήκες αναφοράς (T_0 , P_0) . Οι τιμές τους δίνονται στον πίνακα Π2.8

$c_{p_w}^{Aq_0}$: Η θερμοχωρητικότητα για το νερό σε καθαρή υδατική φάση και στην πίεση αναφοράς (P_0)

$v_w^{Aq_0}$: Ο γραμμομοριακός όγκος του νερού σε καθαρή υδατική φάση υπό σταθερή θερμοκρασία T

α_w^{Aq} : Η ενεργότητα του νερού στην υδατική φάση στις δεδομένες συνθήκες πίεσης P , θερμοκρασίας T και σύστασης $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_c]$

Η θερμοχωρητικότητα για το νερό σε καθαρή υδατική φάση και στην πίεση αναφοράς P_0 , δίνεται από μια κυβική σχέση ως προς την απόλυτη θερμοκρασία (T):

$$c_{p_w}^{Aq_0} = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad (5.30)$$

Οι συντελεστές a_0 έως a_3 δίνονται στον πίνακα Π2.8.

Ο γραμμομοριακός όγκος του νερού $v_w^{Aq_0}$ στην καθαρή υδατική φάση υπολογίζεται μέσω μιας πολυωνυμικής σχέσης ανάλογης της (5.19), η οποία προέκυψε από μοντελοποίηση που πραγματοποίησε ο Jager (2001) σε αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα που βρίσκονται στους Haar et al. (1984). Οι συντελεστές α_{ij} δίνονται στον πίνακα Π2.9:

$$v_w^{Aq_0} = \sum_{i=0}^3 \sum_{j=1}^4 \left(a_{ji} \cdot P^{(j-1)} \cdot T^i \right) \quad (5.31)$$

Για τον υπολογισμό της ενεργότητας του νερού στην υδατική φάση α_w^{Aq} , λαμβάνονται υπόψη οι επιδράσεις από όλα τα εν διαλύσει συστατικά (μόρια και ιόντα):

$$\ln(\alpha_w^{Aq}) = \frac{\sum_c^{cation} \sum_a^{anion} [m_c \cdot m_a \cdot z_c^2 \cdot z_a^2 \cdot \gamma^{Ica}]}{\sum_c^{cation} (m_c \cdot z_c^2) \cdot \sum_a^{anion} (m_a \cdot z_a^2)} - M_w \cdot \left[\sum_k^{Ctotal} \sum_n^{Ctotal} \left[m_k \cdot m_n \cdot \left(\gamma_{kn}^{P_1} - \frac{\gamma_{kn}^{P_2}}{2 \cdot I} \right) \right] + \sum_q^{Cmolecular} m_q \right] \quad (5.32)$$

όπου :

α_w^{Aq} : Η ενεργότητα του νερού στο πραγματικό υδατικό διάλυμα

M_w : Το μοριακό βάρος του νερού σε Kg/mol

z_c, z_a : Είναι το ιοντικό σθένος των κατιόντων (c) και των ανιόντων (a) αντίστοιχα

γ^{Ica} : Μεταβλητή που σχετίζεται με την επίδραση που έχουν τα ιόντα στα μόρια του νερού και αναλύεται στη συνέχεια

$\gamma_{kn}^{P_1}$ και $\gamma_{kn}^{P_2}$: Μεταβλητές που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση των διαλυμένων μοριακών ειδών με τα ιόντα, καθώς και των εν διαλύσει μορίων μεταξύ τους. Οι αναλυτικές σχέσεις για τον υπολογισμό των προαναφερθέντων μεταβλητών δίνονται στις εξισώσεις (5.27) και (5.28)

cation, anion : Είναι το πλήθος των ειδών των εν διαλύσει κατιόντων και ανιόντων αντίστοιχα, όπως είναι π.χ. Na^+ , Cl^- , κ.τ.λ.

c : Είναι τα ιόντα με θετικό σθένος (κατιόντα)

a : Είναι τα ιόντα με αρνητικό σθένος (ανιόντα).

Η μεταβλητή γ^{Ica} σχετίζεται με την επίδραση που έχουν τα εν διαλύσει ιόντα στα μόρια του νερού και μπορεί να εκφραστεί ως άθροισμα επιμέρους στοιχείων:

$$\gamma^{Ica} = -M_w \cdot \left(\frac{2 \cdot I}{|z_c \cdot z_a|} + \gamma^{DH} + \gamma^{Bca} \right) \quad (5.33)$$

Η μεταβλητή γ^{DH} στην εξίσωση (5.33) σχετίζεται με την αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων σε μεγάλες αποστάσεις και προσδιορίζεται σε σχέση με τη σταθερά των Debye-Hückel A_{DH} ως εξής:

$$\gamma^{DH} = 2 \cdot A_{DH} \cdot \left(\frac{1 - (1 + \sqrt{I})^2}{(1 + \sqrt{I})} + 2 \cdot \ln(1 + \sqrt{I}) \right) \quad (5.34)$$

Ως γ^{Bca} ορίζεται η μεταβλητή που σχετίζεται με την αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων σε μικρές αποστάσεις και προσδιορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\gamma^{Bca} = \frac{0.13816 + 0.6 \cdot B_{ca}}{1.5} \cdot |z_c \cdot z_a| \cdot I \cdot \left[\frac{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{|z_c \cdot z_a|}\right)}{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot |z_c \cdot z_a|}\right)^2} - \frac{\ln\left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot |z_c \cdot z_a|}\right)}{\frac{3 \cdot I}{2 \cdot |z_c \cdot z_a|}} \right] + \dots$$

$$\frac{2}{|z_c \cdot z_a|} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot B_{ca} \cdot I^2 + \frac{2}{3} \cdot C_{ca} \cdot I^3 + \frac{3}{4} \cdot D_{ca} \cdot I^4 \right)$$
(5.35)

Οι παράμετροι B_{ca} , C_{ca} και D_{ca} στην εξίσωση (5.35) είναι οι ίδιες με την εξίσωση (5.26).

5.2.4. Στερεές φάσεις πάγου και αλάτων

Οι στερεές φάσεις των αλάτων, καθώς και ο πάγος θεωρούνται ως φάσεις καθαρών συστατικών των αντίστοιχων αλάτων και του νερού. Αποτέλεσμα της θεώρησης αυτής είναι οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων συστατικών σε αυτές τις φάσεις να ορίζονται πάντα ως απειροστές, με το αντίστοιχο χημικό δυναμικό τους να λαμβάνει μια σταθερή και αυθαίρετα υψηλή τιμή. Έτσι, η τιμή του χημικού δυναμικού για τα όλα τα υπόλοιπα συστατικά, εκτός από αυτό της καθαρής φάσης, ορίζεται αυθαίρετα ίση με $568 \cdot R \cdot T$ ($R = 8.314472 \text{ J/mol/K}$, T η απόλυτη θερμοκρασία σε K) και είναι ανεξάρτητη από τη σύσταση και την πίεση. Η απόδοση τιμής στο χημικό δυναμικό για τα συστατικά που πρακτικά δεν υπάρχουν στις καθарές αυτές στερεές φάσεις χρησιμεύει στον υπολογισμό προσεγγίσεων για τους συντελεστές ισορροπίας (K_i) των συστατικών αυτών στις καθарές φάσεις, με στόχο την ομαλή διεξαγωγή της διαδικασίας επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων (βλ. Κεφάλαιο 6.5).

Επειδή πρόκειται για φάσεις καθαρών συστατικών, η μοντελοποίησή τους μπορεί να γίνει με μια γενική σχέση, η οποία να είναι κοινή για όλες τις φάσεις. Η γενική αυτή σχέση είναι συνάρτηση αποκλειστικά της πίεσης P και της θερμοκρασίας T :

$$\mu_i^S = h_{i0}^S - \left(\frac{h_{i0}^S - g_{i0}^S}{T_0} \right) \cdot T - \int_{T_0}^T \int_{P_0}^P \left(\frac{c_{p_i}^S}{T} \right)_{@P_0} \cdot dT \cdot dP + \int_{P_0}^P \left(v_i^S \right)_T \cdot dP$$
(5.36)

όπου :

- μ_i^S : Το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i στην αντίστοιχη στερεή φάση S
- g_{i0}^S , h_{i0}^S : Το χημικό δυναμικό και η ενθαλπία του καθαρού συστατικού i στην αντίστοιχη στερεή φάση S και σε συνθήκες αναφοράς . Οι αντίστοιχες τιμές για κάθε συστατικό δίνονται στον Πίνακα Π2.12
- $c_{p_i}^S$: Η θερμοχωρητικότητα του καθαρού συστατικού i στην αντίστοιχη στερεή φάση S και σε πίεση αναφοράς (P_0)
- v_i^S : Ο γραμμομοριακός όγκος του καθαρού συστατικού i στην αντίστοιχη στερεή φάση S και σε θερμοκρασία T.

Η εξίσωση (5.36) είναι ανάλογη της εξίσωσης (5.28) με τη διαφορά ότι απουσιάζει από την εξίσωση (5.36) ο συντελεστής ενεργότητας, καθώς η συγκεκριμένη εξίσωση αναφέρεται σε

φάσεις καθαρών συστατικών. Θα πρέπει επίσης να τονιστεί ότι η φάση S αναφέρεται σε πάγο όταν το συστατικό i είναι το νερό, ενώ όταν το συστατικό i είναι το NaCl τότε η φάση S είναι το κοινό αλάτι (NaCl) κ.τ.λ.

Η θερμοχωρητικότητα $c_{p_i}^S$ του καθαρού συστατικού i στην αντίστοιχη στερεή φάση S και σε πίεση αναφοράς (P_0) υπολογίζεται από μια κυβική σχέση ως προς την απόλυτη θερμοκρασία T , κατ' αναλογία με την εξίσωση (5.30):

$$c_{p_i}^S = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad (5.37)$$

Οι συντελεστές a_0 έως a_3 δίνονται στον πίνακα Π2.12, σε σχέση με την παγκόσμια σταθερά των αερίων (R).

Ο γραμμομοριακός όγκος v_i^S του καθαρού συστατικού i στην αντίστοιχη στερεή φάση S, σε πίεση P και σε θερμοκρασία T υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$v_i^S = v_{i0}^S \cdot \exp\left(a_1 \cdot (T - T_0) + a_2 \cdot (T - T_0)^2 + a_3 \cdot (T - T_0)^3 - \kappa \cdot (P - P_0)\right) \quad (5.38)$$

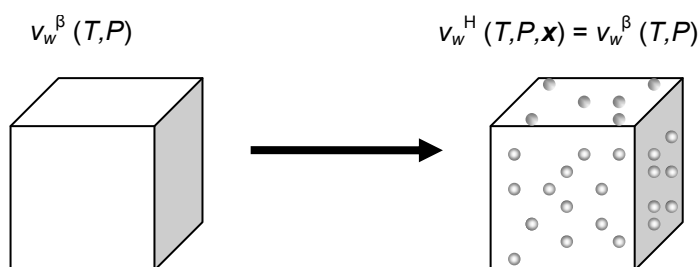
όπου v_{i0}^S ο γραμμομοριακός όγκος του καθαρού συστατικού i στην αντίστοιχη στερεή φάση S στις συνθήκες αναφοράς. Ο γραμμομοριακός όγκος v_{i0}^S , καθώς και συντελεστές a_1 , a_2 , a_3 και κ δίνονται στον Πίνακα Π2.13, χωριστά για την κάθε στερεή φάση.

5.2.5. Φάσεις Υδριτών

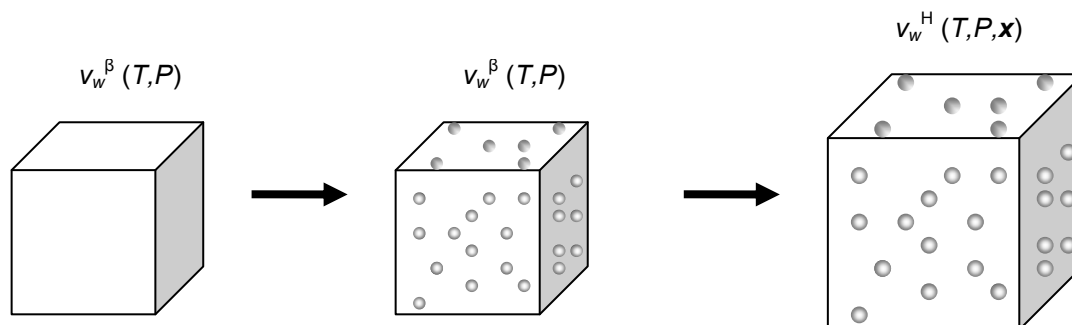
Το στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών, το οποίο βασίζεται στη θεωρία των van der Waals και Platteau (1959) και εφαρμόζεται από την πλειοψηφία των προγραμμάτων προσομοίωσης της ισορροπίας των υδριτών με τις άλλες φάσεις, αναλύεται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 2.1.1. Η κυριότερη βελτίωση που προτείνει ο Ballard (2002) στο μοντέλο του, σε σχέση με αυτό το μοντέλο υδριτών, είναι ότι στις προβλέψεις των συνθηκών θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών υπεισέρχεται και η διόγκωση του κρυσταλλικού πλέγματος του υδρίτη, λόγω κάλυψης των κενών θέσεων του πλέγματος από τα μόρια των εγκλωβισμένων συστατικών, όπως είναι για παράδειγμα μικρά μόρια αερίων ή υγρών. Το κρυσταλλικό πλέγμα διογκώνεται κατά τη διαδικασία εγκλωβισμού των μικρών μορίων στις κενές θέσεις, εξαιτίας στερεοχημικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των εγκλωβισμένων μορίων και των μορίων του νερού στο πλέγμα. Η διόγκωση του κρυσταλλικού πλέγματος συνεπάγεται την αύξηση των διαστάσεων των κενών θέσεων και αλλαγή της ενέργειας προσρόφησης των εγκλωβισμένων μορίων στις ενεργές περιοχές του κρυσταλλικού πλέγματος. Έτσι, το χημικό δυναμικό του νερού στον υδρίτη είναι συνάρτηση των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, του ποσοστού κάλυψης των κενών περιοχών από τα εγκλωβισμένα μόρια και, επιπλέον, του είδους και της σύστασης των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη.

Στην εικόνα 5.1 παρουσιάζεται γραφικά ο όγκος του κρυστάλλου υδρίτη σύμφωνα με το στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών, ενώ ο αντίστοιχος όγκος στο Μοντέλο Ballard (2002) παριστάνεται γραφικά στην εικόνα 5.2. Στις εικόνες 5.1 και 5.2, με v_w^β συμβολίζεται ο γραμμομοριακός όγκος του νερού w στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη β

σε θερμοκρασία T και πίεση P , ενώ με v_w^H συμβολίζεται ο γραμμομοριακός όγκος του νερού στον πραγματικό υδρίτη, ο οποίος είναι συνάρτηση τόσο των συνθηκών T και P όσο και της σύστασης σε εγκλωβισμένα συστατικά x .



Εικόνα 5.1: Το στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών με βάση τη θεωρία των van der Waals και Platteau (1959). Οι διαστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος του υδρίτη δεν επηρεάζονται από τον εγκλωβισμό μορίων των συστατικών



Εικόνα 5.2: Ο όγκος των υδριτών στο Μοντέλο Ballard. Οι διαστάσεις του κρυσταλλικού πλέγματος του υδρίτη επηρεάζονται από το μέγεθος και τη σύσταση των εγκλωβισμένων συστατικών στις κενές θέσεις του πλέγματος.

Η προσέγγιση που ακολουθείται για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού του νερού στον υδρίτη βασίζεται στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη β (βλ. Κεφάλαιο 2.1.1). Στην πρότυπη αυτή κατάσταση, η οποία είναι ανάλογη της κατάστασης της καθαρής υδατικής φάσης (Aq_0), που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 5.2.3.2, ο υδρίτης αποτελείται μόνο από μόρια νερού, έχει δηλαδή ελεύθερες όλες τις κενές θέσεις (κελιά) στο κρυσταλλικό πλέγμα. Η πρότυπη κατάσταση διαφοροποιείται ανάλογα με τον κρυσταλλικό τύπο του πραγματικού υδρίτη, είναι δηλαδή δομής I, II ή H, ενώ προσεγγίζει τους πραγματικούς υδρίτες όταν η συγκέντρωση των εγκλωβισμένων συστατικών στους τελευταίους τείνει στο μηδέν.

Όπως και στο στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών, έτσι και στο αντίστοιχο Μοντέλο Ballard, το χημικό δυναμικό του νερού στη στερεή φάση του υδρίτη υπολογίζεται συναρτήσει της πίεσης, της θερμοκρασίας και των τάσεων διαφυγής των εγκλωβισμένων συστατικών. Απαιτείται επομένως η χρήση πρόσθετων θερμοδυναμικών μοντέλων από τις υπόλοιπες φάσεις, συνήθως ρευστές, που είναι σε ισορροπία με τον υδρίτη, προκειμένου να υπολογιστεί η τάση διαφυγής των εγκλωβισμένων συστατικών στον υδρίτη. Τα στάδια για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού του νερού στον υδρίτη είναι τα κάτωθι:

- 1) Αρχικά υπολογίζεται η μεταβολή του χημικού δυναμικού του νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη για μεταβολή από τις συνθήκες αναφοράς (T_0 , P_0) σε συνθήκες θερμοκρασίας T και πίεσης P .
- 2) Ακολούθως υπολογίζεται η μείωση του χημικού δυναμικού του νερού από την τιμή που είχε στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη στις δεδομένες συνθήκες T και P , συναρτήσει του ποσοστού κατάληψης των κελιών από τα μόρια των εγκλωβισμένων συστατικών. Για τον υπολογισμό του ποσοστού των κατειλημμένων κελιών στον υδρίτη απαιτούνται οι τιμές χημικού δυναμικού των εγκλωβισμένων συστατικών, καθώς και οι διαστάσεις και τα ενεργειακά και γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κελιών στο πλέγμα.
- 3) Με βάση το ποσοστό κατάληψης των διαθέσιμων κελιών στο κρυσταλλικό πλέγμα από τα μόρια του κάθε συστατικού, υπολογίζεται η διόγκωση του πλέγματος και ακολούθως η μεταβολή του χημικού δυναμικού του νερού, λόγω της διόγκωσης του υδρίτη. Οι μεταβολές του γραμμομοριακού όγκου, καθώς και του χημικού δυναμικού του νερού στον υδρίτη, υπολογίζονται ως διαφορές σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν στο 2^ο στάδιο. Επειδή η διόγκωση του υδρίτη αλλάζει τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των κελιών στο κρυσταλλικό πλέγμα, συνεπάγεται μεταβολές στο ποσοστό των κατειλημμένων κελιών και στη σύσταση των εγκλωβισμένων μορίων. Κατά συνέπεια, η διαδικασία υπολογισμού επαναλαμβάνεται μεταξύ του 2^{ου} και 3^{ου} σταδίου, έως ότου η σύσταση του υδρίτη συγκλίνει σε μια σταθερή τιμή μεταξύ των διαδοχικών επαναλήψεων.

Η σύσταση του υδρίτη στα εγκλωβισμένα συστατικά υπολογίζεται συναρτήσει των τιμών των παραμέτρων θ_{ij} για οποιοδήποτε τύπο κελιού j και εγκλωβισμένο συστατικό i , ως εξής:

$$x_i^H = \frac{\sum_{j=1}^{C_g} (u_j \cdot \theta_{ij})}{1 + \sum_{m=1}^c \sum_{j=1}^{C_g} (u_j \cdot \theta_{mj})} \quad (5.39)$$

όπου :

x_i^H : Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στον υδρίτη στις συνθήκες T και P

θ_{ij} : Το κλάσμα του αριθμού των κελιών τύπου j που καταλαμβάνουν τα μόρια του συστατικού i , προς το σύνολο των κελιών τύπου j του υδρίτη

u_j : Ο λόγος του αριθμού (N_j) των κελιών τύπου j , προς το συνολικό αριθμό μορίων νερού N_{wH} στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη, δηλαδή $\left(\frac{N_j}{N_{wH}} \right)$. Ο

συντελεστής u_j εξαρτάται από τη δομή του υδρίτη (I, II ή H). Οι τιμές των N_j και N_{wH} δίνονται στον πίνακα Π2.22

θ_{mj} : Το κλάσμα του αριθμού των κελιών τύπου m που καταλαμβάνουν τα μόρια του συστατικού i , προς το σύνολο των κελιών τύπου m του υδρίτη. Η άθροιση των θ_{mj} στον παρονομαστή της σχέσης (5.39) γίνεται ως προς όλα τα εγκλωβισμένα συστατικά και ως προς όλους τους τύπους κελιών του υδρίτη.

Ο υπολογισμός του χημικού δυναμικού του νερού στον υδρίτη σε σχέση με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας και τη σύσταση γίνεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$\mu_w^H = g_w^\beta + R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^{C_g} \left[u_j \cdot \ln \left(1 - \sum_{i=1}^C \theta_{ij} \right) \right] + R \cdot T \cdot \ln(\gamma_w^H) \quad (5.40)$$

όπου :

μ_w^H : Το χημικό δυναμικό του νερού στον υδρίτη

g_w^β : Το χημικό δυναμικό του νερού, στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη, για τις δεδομένες συνθήκες T και P

γ_w^H : Η ενεργότητα του νερού στον υδρίτη στις δεδομένες συνθήκες πίεσης P , θερμοκρασίας T και χημικού δυναμικού των εγκλωβισμένων συστατικών. Η ενεργότητα γ_w^H οφείλεται αποκλειστικά στη διόγκωση που προκαλεί ο εγκλωβισμός των μορίων στο κρυσταλλικό πλέγμα του υδρίτη.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι σχέσεις για τον υπολογισμό των μεταβλητών g_w^β , θ_{ij} και γ_w^H της εξίσωσης (5.40) .

5.2.5.1 Υπολογισμός του χημικού δυναμικού του νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη (g_w^β)

Επειδή η πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη είναι στερεή φάση καθαρού συστατικού, η μοντελοποίησή της είναι ανάλογη αυτής για τον πάγο (βλ. εξίσωση (5.36)), δηλαδή:

$$g_w^\beta = h_{w0}^\beta - \left(\frac{h_{w0}^\beta - g_{w0}^\beta}{T_0} \right) \cdot T - \int_{T_0}^T \int_{P_0}^P \left(\frac{c_{p_w}^\beta}{T} \right)_{@P_0} \cdot dT \cdot dT + \int_{P_0}^P \left(v_w^\beta \right)_T \cdot dP \quad (5.41)$$

όπου :

g_{w0}^β , h_{w0}^β : Το χημικό δυναμικό και η ενθαλπία καθαρού νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη, στις συνθήκες αναφοράς. Οι τιμές τους δίνονται για την κάθε κρυσταλλική δομή χωριστά στον Πίνακα Π2.15

$c_{p_w}^\beta$: Η θερμοχωρητικότητα του καθαρού νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη, στην πίεση αναφοράς.

v_w^β : Ο γραμμομοριακός όγκος του νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη, σε θερμοκρασία T .

Θα πρέπει να τονιστεί ότι σαν πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη (β) λαμβάνεται σε κάθε περίπτωση η πρότυπη κατάσταση της αντίστοιχης δομής του υδρίτη. Έτσι, για παράδειγμα, όταν ο υδρίτης είναι δομής II, τότε το β αναφέρεται στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη δομής II κ.ο.κ.

Η θερμοχωρητικότητα $c_{p_w}^\beta$ στην πίεση αναφοράς (P_0), υπολογίζεται από μια κυβική σχέση συναρτήσεως της θερμοκρασίας T , κατ' αναλογία με την εξίσωση (5.37), ως εξής:

$$c_{p_w}^\beta = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 + a_3 \cdot T^3 \quad (5.42)$$

Οι συντελεστές a_0 έως a_3 δίνονται στον Πίνακα Π2.15 σε σχέση με την παγκόσμια σταθερά των αερίων (R), για την κάθε κρυσταλλική δομή χωριστά.

Ο γραμμομοριακός όγκος v_w^β του νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη, σε κάθε θερμοκρασία T και πίεση P , υπολογίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$v_w^\beta = v_{w0}^\beta \cdot \exp\left(a_1 \cdot (T - T_0) + a_2 \cdot (T - T_0)^2 + a_3 \cdot (T - T_0)^3 - \kappa^\beta \cdot (P - P_0)\right) \quad (5.43)$$

όπου :

v_{w0}^β : Ο γραμμομοριακός όγκος του νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη, στις συνθήκες αναφοράς

κ^β : ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας, ο οποίος ορίζεται ως

$$\kappa^\beta = -\frac{1}{v^\beta} \cdot \frac{\partial(v^\beta)}{\partial P} \bigg|_{T,x}.$$

Ο γραμμομοριακός όγκος v_{w0}^β του νερού στις συνθήκες αναφοράς, οι θερμοκρασιακοί συντελεστές a_1 , a_2 , a_3 , καθώς και ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας κ^β , δίνονται στον Πίνακα Π2.16 για την κάθε κρυσταλλική δομή χωριστά.

5.2.5.2 Υπολογισμός του κλάσματος του αριθμού των κελιών τύπου j που καταλαμβάνουν τα μόρια του συστατικού i (θ_{ij})

Ο υπολογισμός των θ_{ij} στις σχέσεις (5.40) και (5.39) γίνεται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$\theta_{ij} = \frac{C_{ij} \cdot f_i}{1 + \sum_{m=1}^c (C_{mj} \cdot f_m)} \quad (5.44)$$

όπου :

f_i : Η τάση διαφυγής του συστατικού i . Η τιμή της τάσης διαφυγής υπολογίζεται είτε απευθείας μέσω της γενικής σχέσης (5.11), η οποία για τη συγκεκριμένη κυβική καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία εξειδικεύεται στην εξίσωση (5.12), είτε από τη σχέση (5.13), βάσει της διαφοράς χημικού δυναμικού του συστατικού i μεταξύ κάποιας φάσης που ισορροπεί θερμοδυναμικά με τον υδρίτη και της πρότυπης κατάστασης του ιδανικού αερίου στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας

C_{ij} : Η σταθερά Langmuir για το συγκεκριμένο ζεύγος του συστατικού i και του τύπου του κελιού j στον υδρίτη, στη δεδομένη θερμοκρασία T . Η άθροιση των C_{mj} στον

παρονομαστή της σχέσης (5.44) γίνεται ως προς όλα τα εγκλωβισμένα συστατικά m στον ίδιο τύπο κελιού j του υδρίτη.

Μια επιπλέον καινοτομία που εισήγαγε ο Ballard αφορά την κατανομή των μορίων του νερού σε κάθε τύπο κελιού. Ενώ δηλαδή στο στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών όλα τα μόρια νερού που σχηματίζουν το κελί στον κρύσταλλο θεωρούνται ότι διατάσσονται σε μια σφαίρα σταθερής ακτίνας R , το μέγεθος της οποίας διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του κελιού και τη δομή του υδρίτη, στο Μοντέλο Ballard το κελί προσομοιάζεται με μια σφαιρική επιφάνεια επί της οποίας κατανέμονται τα μόρια του νερού σε στρώσεις με διαφορετικές αποστάσεις από το κέντρο της σφαίρας. Το κάθε στρώμα σχηματίζεται από ορισμένα από τα μόρια νερού στο κελί και έχει μια "μέση τιμή" απόστασης (ακτίνα) από το κέντρο της σφαίρας. Το άθροισμα των μορίων νερού των επιμέρους στρωμάτων είναι το σύνολο των μορίων νερού που σχηματίζουν το κελί. Η ακτίνα του κάθε στρώματος από το κέντρο του κελιού είναι συνάρτηση του τύπου του κελιού, της δομής του κρυστάλλου υδρίτη, των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, καθώς και του είδους και της σύστασης των εγκλωβισμένων συστατικών. Έτσι, η σταθερά Langmuir για κάθε ζεύγος συστατικού i και τύπο κελιού j του υδρίτη δίνεται από τη σχέση:

$$C_{ij} = \frac{4 \cdot \pi}{k \cdot T} \cdot \int_0^{\min(R_j) - a_i} \exp\left(-\sum_{l=1}^{layers} \frac{\omega_{il}(r)}{k \cdot T}\right) \cdot r^2 \cdot dr \quad (5.45)$$

όπου :

k : Η σταθερά Boltzman, δηλαδή ο λόγος της παγκόσμιας σταθεράς των αερίων (R) προς τον αριθμό Avogadro ($6.022245E23 \text{ mol}^{-1}$)

a_i : Η "σκληρή" ακτίνα του μορίου του συστατικού i σύμφωνα με το μοντέλο Kihara (βλ. Κεφάλαιο 2.1.1). Τιμές για το a_i , σε Å ($1 \text{ Angstrom} = 10^{-10} \text{ m}$), δίνονται στον πίνακα Π2.21

R_l : Η μέση τιμή της ακτίνας του στρώματος l για το κελί τύπου j , σε Å ($1 \text{ Angstrom} = 10^{-10} \text{ m}$)

$\omega_{il}(r)$: Η συνάρτηση της δυναμικής ενέργειας του συστατικού i με την απόσταση r του εγκλωβισμένου μορίου από το κέντρο του σφαιρικού στρώματος l στο κελί τύπου j , σε Joule. Η άθροιση στον εκθέτη της εξίσωσης (5.45) γίνεται ως προς όλες τις στρώσεις των μορίων νερού στο κελί τύπου j , ενώ η ολοκλήρωση πραγματοποιείται από μηδενική απόσταση μέχρι απόσταση ίση με τη διαφορά της ελάχιστης ακτίνας των στρώσεων $\min(R_l)$ από την ακτίνα a_i του εγκλωβισμένου μορίου.

Η μεταβλητή $\omega_{il}(r)$ της δυναμικής ενέργειας του συστατικού i με την απόσταση r του εγκλωβισμένου μορίου από το κέντρο του στρώματος l στο κελί τύπου j δίνεται από τη σχέση:

$$\omega_{il}(r) = 2 \cdot z_l \cdot \varepsilon_i \cdot \left[\frac{\sigma_i^{12}}{R_l^{11} \cdot r} \cdot \left(\delta_{10} + \frac{a_i}{R_l} \cdot \delta_{11} \right) - \frac{\sigma_i^6}{R_l^5 \cdot r} \cdot \left(\delta_4 + \frac{a_i}{R_l} \cdot \delta_5 \right) \right] \quad (5.46)$$

όπου :

r : Η απόσταση του μορίου του συστατικού i από το κέντρο του στρώματος l στο κελί τύπου j , σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m).

ε_i : Η ελάχιστη δυναμική ενέργεια, σε απόλυτη τιμή, του μοντέλου Kihara για το σύστημα ενός μορίου του συστατικού i με ένα μόριο νερού στον κρύσταλλο του υδρίτη. Τιμές για το ε_i δίνονται στον πίνακα Π2.21, σε Joule (J)

σ_i : Η απόσταση σύγκρουσης (collision diameter) στο μοντέλο Kihara, για το σύστημα ενός μορίου του συστατικού i με ένα μόριο νερού στον κρύσταλλο του υδρίτη. Τιμές για το σ_i δίνονται στον πίνακα Π2.21, σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m)

z_l : Ο αριθμός συντονισμού, δηλαδή ο αριθμός των μορίων νερού Nw_l που βρίσκονται στο στρώμα l στον τύπο του κελιού j . Οι τιμές του (Nw_l) δίνονται στον πίνακα Π2.22.

δ_N : Μια παραμετρική συνάρτηση της απόστασης r του μορίου του συστατικού i από το κέντρο του στρώματος l , ως προς τον αριθμό N . Η συνάρτηση ορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\delta_N = \frac{1}{N} \cdot \left[\left(1 - \frac{r}{R_l} - \frac{a_i}{R_l} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_l} - \frac{a_i}{R_l} \right)^{-N} \right] \quad (5.47)$$

Στην περίπτωση των υδριτών δομής I και II η ακτίνα των στρώσεων R_l δεν είναι σταθερή για το κάθε στρώμα l , αλλά μεταβάλλεται σε σχέση με το γραμμομοριακό όγκο του νερού στον υδρίτη. Ο γραμμομοριακός όγκος v_w^H του νερού στον υδρίτη δομής I ή II μεταβάλλεται στο Μοντέλο Ballard συναρτήσει τόσο των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας όσο και του είδους και της σύστασης των εγκλωβισμένων μορίων, σε αντίθεση δηλαδή με το στατιστικό θερμοδυναμικό μοντέλο υδριτών, στο οποίο ο γραμμομοριακός όγκος είναι ανεξάρτητος της σύστασης του υδρίτη και ίσος με τον όγκο (v_w^β) του κενού πλέγματος. Ωστόσο, στην περίπτωση του υδρίτη δομής H, το μοντέλο ακολουθεί την προσέγγιση του ασυμπίεστου στερεού. Η κρυσταλλική κυψελίδα των υδριτών με δομή I ή II θεωρείται κύβος με κρυσταλλική παράμετρο (ακμή) α^H . Η ακτίνα R_l του κάθε στρώματος μορίων νερού στα κελιά μεταβάλλεται ανάλογα με την κρυσταλλική παράμετρο α^H , σύμφωνα με τη σχέση:

$$R_l = R_l^\beta \cdot \frac{\alpha^H}{\alpha_{ref}^\beta} \quad (5.48)$$

όπου :

R_l^β : Η μέση τιμή της ακτίνας του στρώματος l στον τύπο του κελιού j στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη. Οι τιμές για το R_l^β δίνονται στον πίνακα Π2.22, σε Å (1 Angstrom = 10^{-10} m)

α^H : Η κρυσταλλική παράμετρος του υδρίτη στις δεδομένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης σε εγκλωβισμένα μόρια

α_{ref}^β : Η κρυσταλλική παράμετρος αναφοράς για τον υδρίτη, η οποία έχει μετρηθεί πειραματικά σε κάποιες προεπιλεγμένες συνθήκες τόσο ως προς την πίεση και τη θερμοκρασία όσο και ως προς τη σύσταση σε εγκλωβισμένα μόρια. Οι τιμές της παραμέτρου α_{ref}^β έχουν οριστεί από τον Ballard (2002, σελ.69) για τους υδρίτες δομής I, με βάση τις αντίστοιχες τιμές για υδρίτες αιθυλενοξειδίου των McMullan

και Jeffrey (1965), και για τους υδρίτες δομής II, με βάση τις αντίστοιχες τιμές για τετραϋδροφουρανίου των Mak και McMullan (1965). Θα πρέπει να τονιστεί ιδιαίτερα το γεγονός ότι η πίεση και η θερμοκρασία στις προεπιλεγμένες συνθήκες μέτρησης του a_{ref}^B δε συμπίπτουν με τις αντίστοιχες των συνθηκών αναφοράς (P_0, T_0). Οι τιμές της παραμέτρου a_{ref}^B για κάθε τύπο υδρίτη χωριστά δίνονται στον πίνακα Π2.18.

Η κρυσταλλική παράμετρος του υδρίτη a^H είναι συνάρτηση της σύστασης, της πίεσης και της θερμοκρασίας και υπολογίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο υπολογίζεται η κρυσταλλική παράμετρος του υδρίτη a_0^H σε συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0) συναρτήσει της σύστασης του υδρίτη, ενώ στο δεύτερο στάδιο υπολογίζεται η κρυσταλλική παράμετρος του υδρίτη a^H στις δεδομένες συνθήκες πίεσης P και θερμοκρασίας T , συναρτήσει της τιμής της κρυσταλλικής παραμέτρου a_0^H στις συνθήκες αναφοράς. Ο υπολογισμός της κρυσταλλικής παραμέτρου του υδρίτη a_0^H σε συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0) γίνεται με την ακόλουθη εξίσωση:

$$a_0^H = a_{ref}^B + \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot \sum_{i=1}^c \left(F(\theta_{ij}) \cdot \Delta r_{ij} \right) \right] \quad (5.49)$$

όπου :

a_0^H : Η κρυσταλλική παράμετρος του υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0), με σύσταση ίδια με αυτήν του τελικού υδρίτη στις δεδομένες συνθήκες (T, P)

N_j : Ο αριθμός των κελιών τύπου j που βρίσκονται στη στοιχειώδη κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη

Δr_{ij} : Παράμετρος, η οποία ονομάζεται "απωστική σταθερά" και εξαρτάται αποκλειστικά από το είδος του εγκλωβισμένου μορίου και τον τύπο του κελιού. Οι τιμές της παραμέτρου για ορισμένα μόνο συστατικά έχουν προσδιοριστεί από τον Ballard και δίνονται στον πίνακα Π2.20, ενώ για τα υπόλοιπα συστατικά η παράμετρος θεωρείται μηδενική

$F(\theta_{ij})$: Συνάρτηση του θ_{ij} , δηλαδή του κλάσματος των κατειλημμένων κελιών τύπου j από τα εγκλωβισμένα συστατικά i ως προς το συνολικό αριθμό των κελιών τύπου j . Η συνάρτηση εξαρτάται από τον τύπο του κελιού και υπολογίζεται από τις κάτωθι εξισώσεις:

$$F(\theta_{ij}) = \frac{(1 + \eta_j) \cdot \theta_{ij}}{1 + \eta_j \cdot \theta_{ij}} \cdot \exp(D_i - \bar{D}) \quad (5.50)$$

για τα μικρά κελιά στους υδρίτες δομής I και II

$$F(\theta_{ij}) = \frac{(1 + \eta_j) \cdot \theta_{ij}}{1 + \eta_j \cdot \theta_{ij}} \quad (5.51)$$

για όλα τα υπόλοιπα κελιά στους υδρίτες. Η παράμετρος η_j είναι ο λόγος του συνολικού αριθμού μορίων νερού στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη προς τον αριθμό των μορίων νερού που βρίσκονται στον τύπο του κελιού j , δηλαδή $\left(\frac{Nw^H}{Nw_j} \right)$. Οι τιμές των Nw_j και Nw^H δίνονται στον πίνακα Β 22. Η μεταβλητή \bar{D}

ορίζεται ως η μέση διάμετρος των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη και υπολογίζεται συναρτήσει των διαμέτρων D_i των μορίων για κάθε εγκλωβισμένο

συστατικό i . Τιμές της διαμέτρου Di έχουν προσδιοριστεί από τον Ballard για ορισμένα συστατικά και δίνονται στον πίνακα Π2.20, ενώ για τα υπόλοιπα συστατικά η παράμετρος .

Θα πρέπει να τονιστεί ότι η κρυσταλλική παράμετρος του υδρίτη a_0^H στις συνθήκες αναφοράς (T_0 , P_0), είναι ένα καθαρά θεωρητικό μέγεθος το οποίο χρησιμοποιείται ως ενδιάμεση μεταβλητή για τον υπολογισμό σε δύο στάδια της κρυσταλλικής παραμέτρου του υδρίτη a^H στις δεδομένες συνθήκες (T , P), με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$a^H = a_0^H \cdot \exp\left(\frac{a_1 \cdot (T - T_0) + a_2 \cdot (T - T_0)^2 + a_3 \cdot (T - T_0)^3 - \kappa^H \cdot (P - P_0)}{3}\right) \quad (5.52)$$

όπου :

a_1 , a_2 , a_3 : Οι συντελεστές θερμικής διαστολής του γραμμομοριακού όγκου του νερού στη φάση του υδρίτη. Οι συντελεστές είναι όμοιοι με αυτούς της εξίσωσης (5.43) και δίνονται στον Πίνακα Π2.15, για την κάθε κρυσταλλική δομή χωριστά.

κ^H : Ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας της κρυσταλλικής παραμέτρου a^H του υδρίτη, ο οποίος δίνεται από τη σχέση

$$\kappa^H = -\frac{1}{a^H} \cdot \frac{\partial(a^H)}{\partial P} \bigg|_{T,x},$$

και εξαρτάται μόνο από το είδος και τη σύσταση των εγκλωβισμένων μορίων στον κρύσταλλο.

Ο Ballard (2002) στη διατριβή του (σελ. 107-118) αναφέρεται με λεπτομέρεια στις δυσκολίες που αντιμετώπισε για τον προσδιορισμό των τιμών του συντελεστή γραμμικής συμπιεστότητας κ^H συναρτήσει της σύστασης, εξαιτίας κυρίως της έλλειψης κατάλληλων πειραματικών δεδομένων. Εν τέλει, προσδιορίστηκαν οι συντελεστές συμπιεστότητας για ορισμένα μόνο είδη εγκλωβισμένων συστατικών σε υδρίτες με δομή I και II, οι οποίοι παρουσιάζονται στον πίνακα Π2.19. Για τα υπόλοιπα είδη, καθώς και για τους υδρίτες δομής H, χρησιμοποιείται μια σταθερή τιμή ίση με $1.0E^{-12}$ (Pa^{-1}).

Στην περίπτωση περισσότερων του ενός εγκλωβισμένων συστατικών, ο συντελεστής κ^H είναι ο μέσος όρος των τιμών συμπιεστότητας των συστατικών, σταθμισμένος ως προς την σύστασή τους στα μεγάλα κελιά του υδρίτη, δηλαδή:

$$\kappa^H = \sum_{i=1}^c (\kappa_i^H \cdot \theta_{iL}) \quad (5.53)$$

όπου κ_i^H είναι ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας της κρυσταλλικής παραμέτρου υδρίτη με εγκλωβισμένα μόρια αποκλειστικά από το συστατικό i . Οι τιμές για ορισμένα από τα συστατικά παρουσιάζονται στον πίνακα Π2.19, ενώ για τα υπόλοιπα είδη, καθώς και για τους υδρίτες δομής H, χρησιμοποιείται μια σταθερή τιμή ίση με $1.0E^{-12}$ (Pa^{-1}).

5.2.5.3 Υπολογισμός της ενεργότητας του νερού στον υδρίτη (γ_w^H)

Η ενεργότητα γ_w^H του νερού στον υδρίτη, έτσι όπως παρουσιάζεται στην εξίσωση (5.40), είναι ουσιαστικά η διαφορά χημικού δυναμικού του νερού στον υδρίτη από το αντίστοιχο στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος. Αυτή η διαφορά στα χημικά δυναμικά του νερού οφείλεται στη διόγκωση του κρυσταλλικού πλέγματος του υδρίτη από τα μόρια των εγκλωβισμένων συστατικών. Η εξίσωση υπολογισμού της ενεργότητας είναι η εξής:

$$R \cdot T \cdot \ln(\gamma_w^H) = \Delta h_{w0}^H - \left(\frac{\Delta h_{w0}^H - \Delta g_{w0}^H}{T_0} \right) \cdot T + \int_{P_0}^P (\Delta v_w^H|_T \cdot dP) \quad (5.54)$$

όπου :

Δg_{w0}^H , Δh_{w0}^H : Η διαφορά στο χημικό δυναμικό και στην ενθαλπία του νερού στις συνθήκες αναφοράς, μεταξύ του υδρίτη με σύσταση ίδια με την πραγματική και της πρότυπης κατάστασης του κενού πλέγματος υδρίτη β

Δv_w^H : Η διαφορά στο γραμμομοριακό όγκο του νερού στη δεδομένη θερμοκρασία T , μεταξύ του υδρίτη με σύσταση ίδια με την πραγματική και της πρότυπης κατάστασης του κενού πλέγματος υδρίτη β και για κάθε πίεση.

Η μεταβλητή Δv_w^H υπολογίζεται σε σχέση με το γραμμομοριακό όγκο του νερού v_w^β στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη, στη δεδομένη θερμοκρασία T και για οποιαδήποτε πίεση P (βλ. εξίσωση (5.43)), από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\Delta v_w^H = v_w^H - v_w^\beta \quad (5.55)$$

όπου v_w^H είναι ο γραμμομοριακός όγκος του νερού w σε υδρίτη με σύσταση ίδια με την πραγματική, στη δεδομένη θερμοκρασία T . Ο γραμμομοριακός όγκος v_w^H υπολογίζεται με βάση την ακόλουθη σχέση:

$$v_w^H = v_{w0}^H \cdot \exp(a_1 \cdot (T - T_0) + a_2 \cdot (T - T_0)^2 + a_3 \cdot (T - T_0)^3 - \kappa^H \cdot (P - P_0)) \quad (5.56)$$

όπου v_{w0}^H είναι ο γραμμομοριακός όγκος του νερού σε υδρίτη με σύσταση ίδια με την πραγματική, στις συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0).

Οι διαφορές στο χημικό δυναμικό Δg_{w0}^H και στην ενθαλπία του νερού Δh_{w0}^H μεταξύ του υδρίτη με σύσταση ίδια με την πραγματική και της πρότυπης κατάστασης του κενού πλέγματος υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς, προσεγγίζονται από γραμμικές συναρτήσεις της αντίστοιχης μεταβολής του γραμμομοριακού όγκου του νερού μεταξύ των δύο προαναφερθέντων καταστάσεων, δηλαδή:

$$\Delta g_{w0}^H = a \cdot \Delta v_{w0}^H \quad (5.57)$$

και

$$\Delta h_{w0}^H = b \cdot \Delta v_{w0}^H \quad (5.58)$$

Στις εξισώσεις (5.57) και (5.58) τα a και b είναι σταθερές, οι τιμές των οποίων δίνονται για κάθε δομή υδρίτη χωριστά στον πίνακα Π2.17. Η μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου Δv_{w0}^H του νερού σε σχέση με το γραμμομοριακό όγκο του νερού v_{w0}^β στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη και σε συνθήκες αναφοράς, υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\Delta v_{w0}^H = v_{w0}^H - v_{w0}^\beta \quad (5.59)$$

Η τιμή του όγκου v_{w0}^H του νερού στον υδρίτη σε συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0) υπολογίζεται (βλ. εξ.6.17, σελ 106, Ballard 2002) μέσω της εξίσωσης (5.49), ως εξής:

$$v_{w0}^H = (a_0^H)^3 \Leftrightarrow v_{w0}^H = \left(a_{ref}^H + \sum_{j=1}^{C_g} \left[N_j \cdot \sum_{i=1}^c (F(\theta_{ij}) \cdot \Delta r_{ij}) \right] \right)^3 \quad (5.60)$$

όπου a_{ref}^H είναι η κρυσταλλική παράμετρος για τον αντίστοιχο τύπο υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0) και για μια προκαθορισμένη συγκέντρωση σε εγκλωβισμένο συστατικό. Οι τιμές της παραμέτρου a_{ref}^H για κάθε τύπο υδρίτη χωριστά δίνονται στον πίνακα Π2.18. Οι μεταβλητές $N_j, \Delta r_{ij}, F(\theta_{ij})$ στην εξίσωση (5.60) είναι ίδιες με της εξίσωσης (5.49).

5.2.5.4 Παρατηρήσεις επί του Μοντέλου Ballard για τους υδρίτες

Το μοντέλο υπολογισμού των υδριτών που προτείνει ο Ballard (2002) καινοτομεί σε σχέση με τα μοντέλα υδριτών που βασίζονται στη θεωρία των van der Waals και Platteauw (1959), στο ότι συνυπολογίζει στο χημικό δυναμικό του νερού στο κρυσταλλικό πλέγμα τόσο τις μεταβολές του όγκου του υδρίτη όσο και τις μεταβολές των συντελεστών προσρόφησης C_{ij} του Langmuir. Οι προαναφερθείσες μεταβολές εκφράζονται ως συναρτήσεις της σύστασης των εγκλωβισμένων μορίων και των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας. Με τον τρόπο αυτό βελτιώνονται οι δυνατότητες πρόβλεψης του μοντέλου αλλά και προσαρμογής του σε πειραματικά δεδομένα, αφού έχει αυξηθεί θεαματικά το πλήθος των ρυθμιζόμενων παραμέτρων. Συγχρόνως όμως μπορούν να διατυπωθούν οι εξής επιφυλάξεις :

- 1) Ο μεγάλος αριθμός των παραμέτρων που πρέπει να ρυθμιστούν, αυξάνει δραματικά την πολυπλοκότητα του μοντέλου, ενώ ταυτόχρονα δυσχεραίνει και τη διαδικασία ρύθμισης, διότι απαιτεί ένα μεγάλο πληθυσμό κατάλληλων πειραματικών δεδομένων για την εύρεση των βέλτιστων τιμών. Αν και με την πάροδο του χρόνου αναμένεται να δημοσιευτούν τέτοιου είδους πειραματικά δεδομένα, ωστόσο μέχρι σήμερα πολλές από τις τιμές αναγκαστικά παραμένουν εμπειρικές ή αυθαίρετες.
- 2) Η μεταβολή των συντελεστών προσρόφησης C_{ij} στις προβλέψεις του μοντέλου πραγματοποιείται σε κατεύθυνση αντίθετη από τη λογικά αναμενόμενη: Ο εγκλωβισμός μορίων στα κελιά του υδρίτη αυξάνει το μέγεθός τους και την ακτίνα των στρωμάτων τους R_l (βλ. εξίσωση (5.48) σε συνδυασμό με τις εξισώσεις (5.49) έως (5.52)), με αποτέλεσμα την αύξηση των συντελεστών προσρόφησης C_{ij} . Φαίνεται

δηλαδή ότι όσο αυξάνει το ποσοστό των κατειλημμένων κελιών στον υδρίτη από εγκλωβισμένα μόρια, τόσο αυξάνει και η ικανότητα του υδρίτη να εγκλωβίσει επιπλέον μόρια.

- 3) Η εξίσωση υπολογισμού των συντελεστών προσρόφησης C_{ij} είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη σε αλλαγές της ακτίνας των κελιών. Έχει παρατηρηθεί ότι υπάρχουν όρια στις τιμές των C_{ij} , πέρα από τα οποία αλλαγές της τάξης του 0.01% στην ακτίνα μπορούν να μεταβάλουν τις συστάσεις των εγκλωβισμένων συστατικών (βλ. εξίσωση (5.39)) σχεδόν κατά 50%! Οι επιπτώσεις από την αλλαγή των C_{ij} είναι σε ορισμένες περιπτώσεις τόσο δραστικές, ώστε υπάρχει ο κίνδυνος οι τελικές προβλέψεις να αποκλίνουν σημαντικά από τις πραγματικές τιμές, ιδιαίτερα σε συνθήκες έντονων παραμορφώσεων του κρυσταλλικού πλέγματος.

4)

5.3. Περιγραφή και τεκμηρίωση των τροποποιήσεων στις θερμοδυναμικές εξισώσεις φάσεων του Μοντέλου Ballard

Οι προσπάθειες που έγιναν προκειμένου να εναρμονιστούν τα αποτελέσματα του Μοντέλου Ballard με αυτά του προγράμματος CSMGem, οδήγησαν στην τροποποίηση των εξισώσεων θερμοδυναμικής περιγραφής των φάσεων του Μοντέλου Ballard, με τρόπο τέτοιο ώστε τα αποτελέσματα των προαναφερθέντων προσομοιώσεων να συμπίπτουν. Για την τεκμηρίωση των αναγκαίων τροποποιήσεων στο Μοντέλο Ballard, χρησιμοποιήθηκαν αποτελέσματα προσομοιώσεων του προγράμματος CSMGem σε εξειδικευμένες περιπτώσεις συνθηκών ισορροπίας και συστάσεων. Τα αποτελέσματα διαμορφώθηκαν κατάλληλα, έτσι ώστε να προκύψουν γραμμικές σχέσεις με τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν για τις προαναφερθείσες προσομοιώσεις. Αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον για τον υπολογισμό τιμών στις μεταβλητές που δεν προσδιορίζονται επαρκώς στην εργασία του Ballard (2002). Οι μεταβλητές του Μοντέλου Ballard που εντοπίστηκαν να μην προσδιορίζονται επαρκώς στη διατριβή του (Ballard, 2002) ήταν οι εξής:

- Η μέση διάμετρος \bar{D} στον εκθετικό όρο της συνάρτησης $F(\theta_{ij})$ για τα μικρά κελιά του υδρίτη δομής I και II (βλ. εξίσωση (5.50)). Στη διατριβή του ο Ballard (2002) δεν αναφέρει πως υπολογίζεται η μεταβλητή \bar{D} , με αποτέλεσμα να είναι απαραίτητη η ανάπτυξη της αντίστοιχης εξίσωσης, με βάση αποτελέσματα προσομοιώσεων από το πρόγραμμα CSMGem.
- Η τιμή του $\alpha_{\text{ref}}^\beta$ που χρησιμοποιείται στην εξίσωση (5.48) για τον υδρίτη δομής II. Για τη συγκεκριμένη παράμετρο ο Ballard χρησιμοποιεί την τιμή 17.1 Å, ενώ στο αρχική εργασία των Mak και McMullan (1965), την οποία χρησιμοποίησε ως αναφορά, η αντίστοιχη τιμή είναι 17.31 Å. Οι Sloan και Koh (2007) αναφέρουν τιμή ίση με 17.3 Å για την ίδια παράμετρο, η οποία προσδιορίστηκε πειραματικά από κρυσταλλογραφικά δεδομένα στο συγκεκριμένο τύπο υδρίτη.

Το μοντέλο που προέκυψε μετά την εφαρμογή των αλλαγών στο Μοντέλο Ballard σχετικά με την περιγραφή των επιμέρους φάσεων χαρακτηρίζεται για το υπόλοιπο του παρόντος κεφαλαίου ως "Τροποποιημένο Μοντέλο". Λόγω του πλήθους των τροποποιήσεων

που έγιναν στο Μοντέλο Ballard, προτιμήθηκε η ομαδοποίησή τους ανάλογα με τη φάση στην οποία αναφέρονται, με σκοπό την ευκολότερη κατανόηση των αλλαγών. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του προγράμματος CSMGem, βάσει των οποίων έγινε η σύγκριση με το Μοντέλο Ballard και η τροποποίηση των εξισώσεων περιγραφής των φάσεων, παρουσιάζονται αναλυτικά στο παράρτημα Π3.

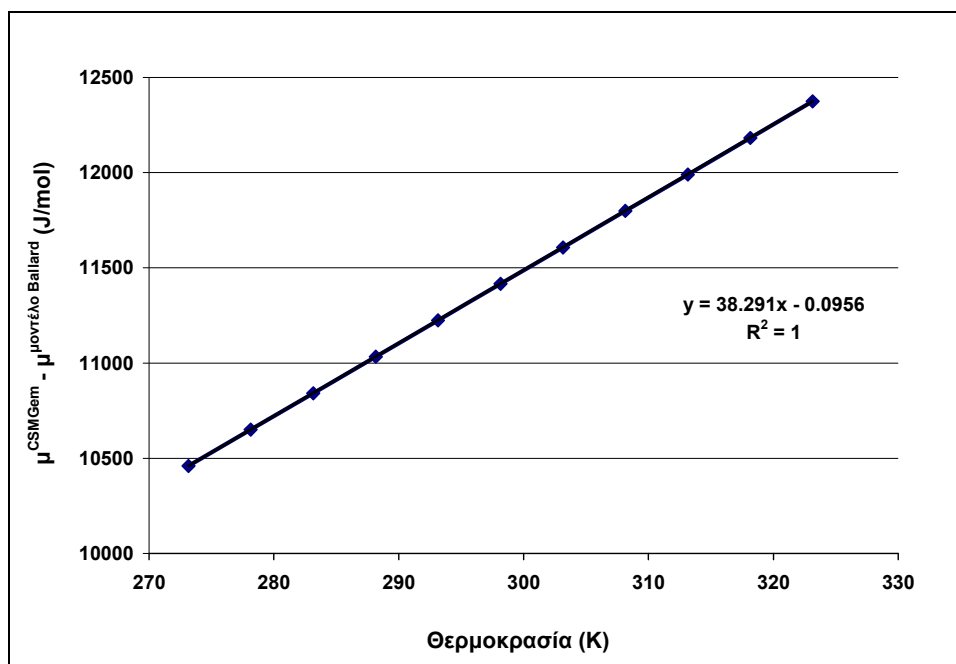
5.3.1. Ρευστές φάσεις αερίων / υγρών που περιγράφονται από κυβική καταστατική εξίσωση.

Στον πίνακα 5.1 και την εικόνα 5.3 παρουσιάζονται με κατάλληλη ομαδοποίηση αποτελέσματα του πίνακα Π3.1 του παραρτήματος Π3, σχετικά με το χημικό δυναμικό καθαρού μεθανίου στην αέρια φάση, έτσι όπως υπολογίστηκαν με το Μοντέλο Ballard και το πρόγραμμα CSMGem. Οι τιμές του χημικού δυναμικού για το CSMGem υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα ενθαλπίας και εντροπίας του προγράμματος, μέσω του αντίστοιχου μετασχηματισμού Legendre $\mu^{\text{CSMGem}} = g = h - T^*s$.

T (K)	Χημικό δυναμικό (J/mol) Μοντέλο Ballard	Χημικό δυναμικό (J/mol) CSMGem
273.15	-52891.66	-52891.5
278.15	-52474.00	-52473.6
283.15	-52059.46	-52059.4
288.15	-51648.01	-51648.3
293.15	-51239.61	-51239.9
298.15	-50834.24	-50834.5
303.15	-50431.88	-50431.9
308.15	-50032.48	-50032.5
313.15	-49636.03	-49636.1
318.15	-49242.51	-49242.3
323.15	-48851.88	-48851.7

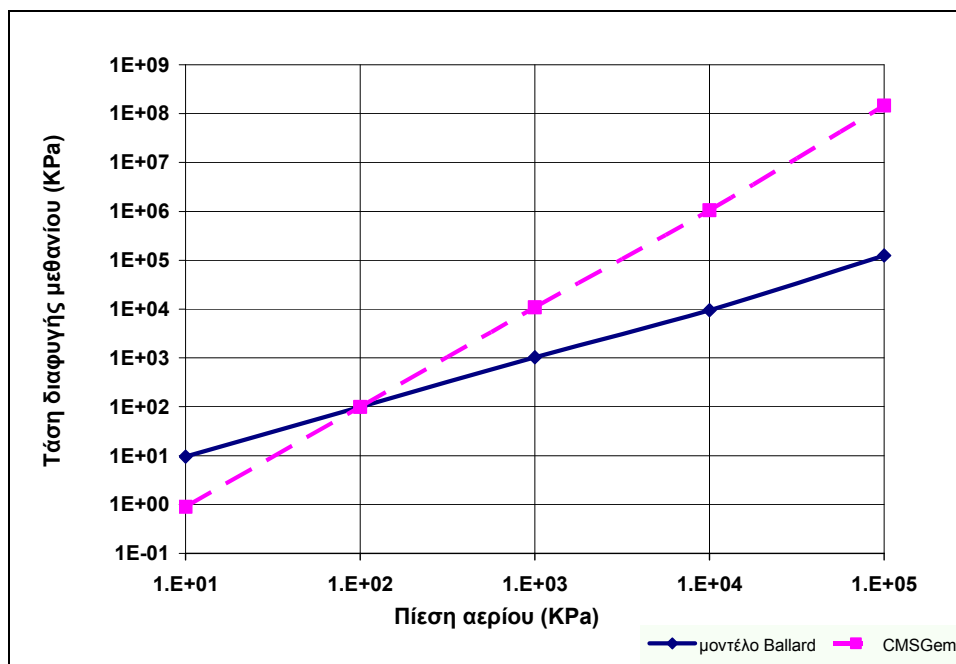
Πίνακας 5.1: Αποτελέσματα πρόβλεψης τιμών για το χημικό δυναμικό του καθαρού μεθανίου μεταξύ του CSMGem και του Μοντέλου Ballard σε σχέση με τη θερμοκρασία, υπό σταθερή πίεση ίση με 100 KPa.

Στον πίνακα 5.1 παρατηρείται συμφωνία στην εκτίμηση του χημικού δυναμικού καθαρού μεθανίου μεταξύ του Μοντέλου Ballard και του προγράμματος CSMGem. Οι τυχαίες διακυμάνσεις οφείλονται σε σφάλματα στρογγυλοποίησης των αποτελεσμάτων του CSMGem κατά την εμφάνισή τους στην οθόνη (<0.5 J/mol).



Εικόνα 5.3: Διάγραμμα των διαφορών στις εκτιμώμενες τιμές χημικού δυναμικού καθαρού μεθανίου μεταξύ του προγράμματος CSMGem και του Μοντέλου Ballard, σε σχέση με τη θερμοκρασία, υπό σταθερή πίεση ίση με 10 MPa.

Στην εικόνα 5.3 παρουσιάζονται αποτελέσματα της διαφοράς στις προβλέψεις του χημικού δυναμικού για καθαρό μεθάνιο σε πίεση 10 MPa, όπως υπολογίστηκαν από το Μοντέλο Ballard και το πρόγραμμα CSMGem. Σύμφωνα με την εικόνα 5.3, η συσχέτιση των διαφορών μεταξύ του Μοντέλου Ballard και του CSMGem είναι γραμμική, με κλίση ίση με το γινόμενο $R \cdot \ln(10,000/100) = 8.314 \cdot \ln(100)$.



Εικόνα 5.4: Συγκριτικό διάγραμμα των εκτιμήσεων του Μοντέλου Ballard και του CSMGem για την τάση διαφυγής καθαρού μεθανίου με την πίεση, υπό σταθερή θερμοκρασία 298.15 K.

Στην εικόνα 5.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προβλέψεων των τάσεων διαφυγής καθαρού μεθανίου μεταξύ του Μοντέλου Ballard και του CSMGem. Οι τάσεις

διαφυγής υπολογίστηκαν από τα αντίστοιχα αποτελέσματα για το χημικό δυναμικό, με βάση την εξίσωση (5.13) και την τιμή του χημικού δυναμικού του μεθανίου στην κατάσταση ιδανικού αερίου στις συνθήκες αναφοράς (298.15K και 100 KPa).

Από τα αποτελέσματα του χημικού δυναμικού (εικόνα 5.3) και των τάσεων διαφυγής του καθαρού μεθανίου (εικόνα 5.4) προκύπτει ότι το πρόγραμμα CSMGem υπερεκτιμά το χημικό δυναμικό των συστατικών στις φάσεις του αερίου και των υγρών υδρογονανθράκων κατά ποσότητα ίση με $R \cdot T \cdot \ln(10 \cdot P)$, όπου P η πίεση μετρημένη σε MPa, χωρίς ωστόσο να επηρεάζονται οι αντίστοιχες εκτιμήσεις των συστάσεων σε κατάσταση ισορροπίας. Έτσι, οι προβλέψεις του CSMGem και του Μοντέλου Ballard για το χημικό δυναμικό (μ) και την τάση διαφυγής (f) του καθαρού μεθανίου στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας δεν ταυτίζονται, αλλά διαφέρουν σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\mu^{CSMGem} - \mu^{Ballard} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f^{CSMGem}}{f^{Ballard}} \right) = R \cdot T \cdot \ln(10 \cdot P)$$

Το πρόβλημα εντοπίζεται στον υπολογισμό της εντροπίας από το πρόγραμμα CSMGem, ο οποίος εικάζεται ότι πραγματοποιείται μετά τους υπολογισμούς για την επίτευξη της ισορροπίας φάσεων.

Ενδεικτική της λανθασμένης εκτίμησης της εντροπίας από το CSMGem είναι η περίπτωση ενός σχεδόν ασυμπίεστου ρευστού, όπως είναι π.χ. το cis-1,2- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο σε θερμοκρασία αναφοράς και πιέσεις μέχρι 500KPa. Η εντροπία σε ένα ασυμπίεστο ρευστό είναι ανεξάρτητη της πίεσης όταν η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή καθώς $Q=W=\Sigma(p \cdot \Delta V)=0$, ενώ αντίθετα η ενθαλπία αυξάνει κατά το γινόμενο $V \cdot \Delta P$. Το αποτέλεσμα προσομοίωσης με το CSMGem της συμπίεσης καθαρού cis-1,2- διμεθυλ-κυκλοεξανίου από τα 100 στα 300 KPa, υπό σταθερή θερμοκρασία 298.15K παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Πίεση (KPa)	Όγκος (cm ³ / mol)	Ενθαλπία (KJ/mol)	Εντροπία (J/mol/K)
100	172.00	-210.883	-813.235
300	172.00	-210.857	-822.399

Πίνακας 5.2: Αποτελέσματα προσομοίωσης με το πρόγραμμα CSMGem του καθαρού cis-1,2- διμεθυλ-κυκλοεξανίου υπό σταθερή θερμοκρασία 298.15K.

Από τις τιμές του πίνακα 5.2 προκύπτει ότι η εντροπία αυξάνει κατά περίπου 9 J/mol/K με αύξηση της πίεσης του υγρού από τα 100 στα 300 KPa, χωρίς αντίστοιχη μεταβολή στον όγκο. Η αύξηση της εντροπίας (S) αντιστοιχεί σε ενέργεια $Q = T \cdot \Delta S = 298.15 \cdot (-813.24 + 822.4) = 2732$ J/mol, όταν η αντίστοιχη αύξηση της ενθαλπίας είναι μόλις 26 J/mol !

Εκτός από την εντροπία, όλες οι υπόλοιπες προβλέψεις του Μοντέλου Ballard σχετικά με τη σύσταση, το γραμμομοριακό όγκο και την ενθαλπία σε κατάσταση ισορροπίας για αέριους και υγρούς υδρογονάνθρακες συμπίπτουν με τις αντίστοιχες τιμές του προγράμματος CSMGem. Συνεπώς, δεν απαιτείται καμία τροποποίηση στο μοντέλο προκειμένου να

συμπίπτουν οι προβλέψεις του με αυτές του προγράμματος CSMGem για τις φάσεις του αερίου και των υγρών υδρογονανθράκων.

Παρόλα αυτά, το Μοντέλο Ballard τροποποιήθηκε ως προς τον υπολογισμό της παραμέτρου a_i σε σχέση με την εξίσωση (5.9). Σύμφωνα με τους Michelsen και Mollerup (2004), η ελκτική παράμετρος (a) στην εξίσωση (5.1) πρέπει να είναι μία φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας με ελάχιστο όριο το μηδέν. Με βάση ωστόσο την εξίσωση (5.9) προκύπτει ότι η ελκτική παράμετρος (a) είναι φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας, μόνο όταν η θερμοκρασία είναι χαμηλότερη ενός ορίου. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες του προαναφερθέντος ορίου, η ελκτική παράμετρος αυξάνει με τη θερμοκρασία επειδή η αριθμητική παράσταση που βρίσκεται μέσα στις αγκύλες στην εξίσωση (5.9) γίνεται φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας με αρνητικές τιμές. Για να είναι επομένως η ελκτική παράμετρος φθίνουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας, απαιτείται η εφαρμογή περιορισμού στην παράμετρο a_i , έτσι ώστε το άθροισμα μεταξύ των αγκυλών της εξίσωσης (5.9) να διατηρείται σε μη αρνητικές τιμές. Ο περιορισμός που προτείνεται για την παράμετρο a_i είναι ο εξής:

$$a_i = \begin{cases} \left[1 + S_{1i} \cdot (1 - \sqrt{Tr_i}) + S_{2i} \cdot \frac{(1 - \sqrt{Tr_i})}{\sqrt{Tr_i}} \right]^2 & \text{όταν} \left[1 + S_{1i} \cdot (1 - \sqrt{Tr_i}) + S_{2i} \cdot \frac{(1 - \sqrt{Tr_i})}{\sqrt{Tr_i}} \right] \geq 0 \\ 0 & \text{όταν} \left[1 + S_{1i} \cdot (1 - \sqrt{Tr_i}) + S_{2i} \cdot \frac{(1 - \sqrt{Tr_i})}{\sqrt{Tr_i}} \right] < 0 \end{cases} \quad (5.9a)$$

5.3.2. Υδατική φάση

Ο Ballard (2002) στην περιγραφή της υδατικής φάσης αναφέρει ότι αυτή βασίστηκε στο μοντέλο του Jager (2001). Ωστόσο, από τη σύγκριση των δύο εργασιών προέκυψαν διαφορές στην αντίστοιχη σχέση της εξίσωσης (5.35) για τον υπολογισμό της παραμέτρου γ^{Bca} . Συγκεκριμένα, στην εργασία του Jager (2001) η σχέση υπολογισμού της παραμέτρου γ^{Bca} διαφοροποιείται από την εξίσωση (5.35) στο συντελεστή του πρώτου όρου του αθροίσματος, ο οποίος είναι 2 αντί για μονάδα. Είναι δηλαδή:

$$\gamma^{Bca} = 2 \cdot \frac{0.13816 + 0.6 \cdot B_{ca}}{1.5} \cdot |z_c \cdot z_a| \cdot I \cdot \left[\frac{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{|z_c \cdot z_a|} \right)}{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot |z_c \cdot z_a|} \right)^2} - \frac{\ln \left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot |z_c \cdot z_a|} \right)}{\frac{3 \cdot I}{2 \cdot |z_c \cdot z_a|}} \right] + \dots \quad (5.35a)$$

$$\frac{2}{|z_c \cdot z_a|} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot B_{ca} \cdot I^2 + \frac{2}{3} \cdot C_{ca} \cdot I^3 + \frac{3}{4} \cdot D_{ca} \cdot I^4 \right)$$

Τόσο ο Ballard όσο και ο Jager στις εργασίες τους αναφέρουν ότι η εξίσωση για τον υπολογισμό της παραμέτρου γ^{Bca} αναπτύχθηκε από τους Zemaitis et al. (1986). Σύμφωνα λοιπόν με την εργασία των Zemaitis et al. (1986) η έκφραση για τον υπολογισμό της

παραμέτρου γ^{Bca} είναι η εξίσωση (5.35a) και όχι η εξίσωση (5.35) του Μοντέλου Ballard. Επομένως, στο Τροποποιημένο Μοντέλο υιοθετείται η εξίσωση (5.35a) αντί της εξίσωσης (5.35).

Από σύγκριση αποτελεσμάτων ισορροπίας αερίου με υδατική φάση μεταξύ του Μοντέλου Ballard και του προγράμματος CSMGem, εντοπίστηκαν σημαντικές διαφορές στο χημικό δυναμικό των εν διαλύσει αερίων συστατικών στην υδατική φάση, οι οποίες αποδόθηκαν στις εξισώσεις υπολογισμού της μερικής γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας $\widetilde{C}_{p_i}^{(Aq)}$ των εν διαλύσει συστατικών και στον υπολογισμό του μερικού γραμμομοριακού όγκου $\widetilde{v}_i^{(Aq)}$. Για τον έλεγχο των αντίστοιχων εξισώσεων που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα CSMGem πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις της ισορροπίας καθαρού μεθανίου με νερό σε θερμοκρασίες από 274 μέχρι 370 K, υπό σταθερή πίεση 100 KPa, καθώς και σε πιέσεις από 0.01 μέχρι 100 MPa, υπό σταθερή θερμοκρασία 298.15 K. Από τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με το CSMGem, επιβεβαιώθηκε ότι οι εξισώσεις που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα για τον υπολογισμό των $\widetilde{C}_{p_i}^{(Aq)}$ και $\widetilde{v}_i^{(Aq)}$ δεν είναι οι εξισώσεις (5.17) και (5.20) αλλά αυτές που αναφέρονται σε μεταγενέστερη δημοσιευμένη εργασία των Jager et al. (2003), καθώς οι τελευταίες, όταν χρησιμοποιηθούν στο Μοντέλο Ballard, δίνουν αποτελέσματα ίδια με αυτά του προγράμματος CSMGem. Οι εξισώσεις επομένως που χρησιμοποιεί το CSMGem για τον υπολογισμό των $\widetilde{C}_{p_i}^{(Aq)}$ και $\widetilde{v}_i^{(Aq)}$ είναι οι εξής:

$$\widetilde{C}_{p_i}^{(Aq)} = c_1 + \frac{c_2}{T^2} + \omega_i \cdot T \cdot X \quad (5.17a)$$

και

$$\widetilde{v}_i^{(Aq)} = v_1 + \frac{v_2}{\Psi + P} + \frac{\left[v_3 + \frac{v_4}{\Psi + P} \right]}{T - \Theta - \tau} - \frac{\omega_i}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_T \quad (5.20a)$$

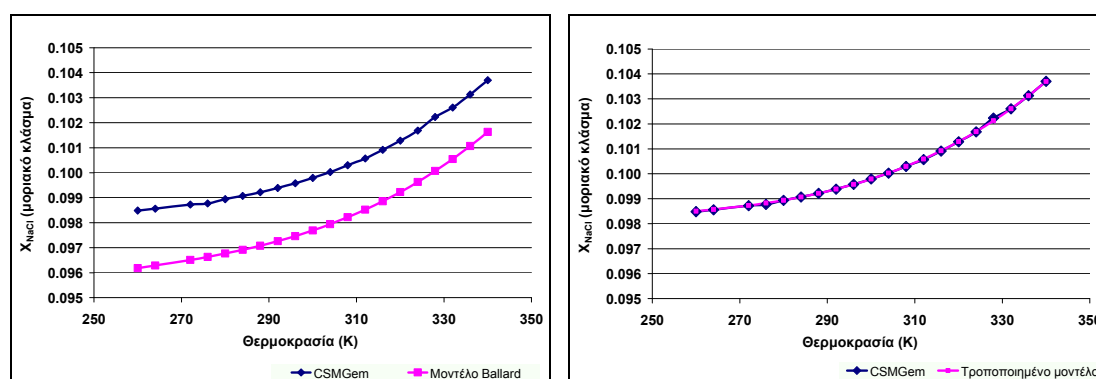
όπου τ μια μεταβλητή, η τιμή της οποίας εξαρτάται από τη θερμοκρασία (T), μέσω της σχέσης:

$$\tau = \frac{\frac{5}{6} \cdot T - \Theta}{1 + \exp\left(\frac{T - 273.15}{5}\right)} \quad (5.61)$$

Ως προς τη διαλυτότητα των αλάτων στην υδατική φάση έγιναν συγκρίσεις των αποτελεσμάτων συγκέντρωσης κορεσμού της φάσης σε αλάτι του Μοντέλου Ballard, με τις αντίστοιχες του προγράμματος CSMGem, καθώς επίσης και με πειραματικές τιμές της διεθνούς βιβλιογραφίας (Pitzer και Pelper 1984, Lu et al. 1996, Lu και Maurer 1993, Hamer και Wu 1972, Zemaitis et al. 1986, Haghtalab και Vera 1988, Staples και Nuttall 1977). Όπως και με την περίπτωση των διαλυμένων αερίων, έτσι και στην περίπτωση των αλάτων βρέθηκαν σημαντικές αποκλίσεις στις συγκεντρώσεις κορεσμού. Συγκεκριμένα διαπιστώθηκε ότι το Μοντέλο Ballard συστηματικά υποεκτιμά τις συγκεντρώσεις κορεσμού περίπου κατά 25%, ενώ αντίθετα οι τιμές του προγράμματος CSMGem συμφωνούν με αυτές της βιβλιογραφίας. Οι αποκλίσεις που εντοπίστηκαν μπορούσαν να αποδοθούν είτε σε διαφοροποίηση της τιμής της

παραμέτρου για το χημικό δυναμικό των αλάτων στις συνθήκες αναφοράς στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος ($\tilde{g}_{i0}^{(Aq)}$) σε σχέση με τις τιμές που βρίσκονται στον Ballard (2002), είτε σε αντίστοιχη διαφοροποίηση για το χημικό δυναμικό στη στερεή φάση του αλάτος (g_{i0}^S).

Μετά από έρευνα στη βιβλιογραφία διαπιστώθηκε ότι για το ιόν του χλωρίου υπάρχουν δύο διαφορετικές τιμές για το χημικό δυναμικό $\tilde{g}_{i0}^{(Aq)}$ στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος στις συνθήκες αναφοράς (βλ. Πίνακα Π2.5). Ο Ballard (2002) αναφέρει τιμή ίση με -131039 J/mol Cl⁻, η οποία συμπίπτει με την τιμή που δίνουν οι Jager et al. (2003), ενώ σε δύο άλλες εργασίες των Jager et al. (2001, 2005) αναφέρεται τιμή ίση με -131290 J/mol Cl⁻. Από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης συγκεντρώσεων κορεσμού της υδατικής φάσης σε αλάτι (NaCl, KCl ή CaCl₂) στην πίεση αναφοράς και για ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CSMGem προκύπτει ότι η τιμή που χρησιμοποιείται για το χημικό δυναμικό $\tilde{g}_{i0}^{(Aq)}$ του ιόντος χλωρίου στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος σε συνθήκες αναφοράς (T₀, P₀) είναι -131290 J/mol Cl⁻, και επομένως η τιμή αυτή υιοθετήθηκε στο Τροποποιημένο Μοντέλο που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.



Εικόνα 5.5: Συγκριτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων συγκεντρώσεων κορεσμού της υδατικής φάσης σε NaCl σε πίεση 100 KPa με τα αποτελέσματα από CSMGem. Στο Μοντέλο Ballard (αριστερά) το χημικό δυναμικό του ιόντος χλωρίου στην πρότυπη κατάσταση ($g_{i0}^{(Aq)}$) είναι -131039 J/mol Cl⁻ ενώ στο Τροποποιημένο Μοντέλο (δεξιά) η αντίστοιχη τιμή είναι -131290 J/mol Cl⁻.

Η απόδειξη δίδεται στην εικόνα 5.5, στην οποία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με το Μοντέλο Ballard και το Τροποποιημένο Μοντέλο της συγκέντρωσης κορεσμού της υδατικής φάσης σε NaCl. Τα αντίστοιχα αριθμητικά δεδομένα παρουσιάζονται στον πίνακα Π3.2.

Έπειτα από προσομοιώσεις ισορροπίας φάσεων τυχαίων μειγμάτων σε ένα μεγάλο εύρος συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης, διαπιστώθηκε ότι με τον τρόπο που ορίζονται οι συντελεστές β_0 και β_1 από τον πίνακα Π2.11, υπάρχει η πιθανότητα οι μεταβλητές $\gamma_{iq}^{P_1}$ και $\gamma_{iq}^{P_2}$ να λάβουν αρνητικές τιμές. Για παράδειγμα, η προσομοίωση με το Μοντέλο Ballard της ισορροπίας ισομοριακού μείγματος υδροθείου με νερό στους 416K και 21.2 MPa καταλήγει σε υδατική φάση με περιεκτικότητα 100% σε υδρόθειο! Για την αποφυγή παρόμοιων καταστάσεων στο Τροποποιημένο Μοντέλο ορίζεται ότι στην περίπτωση όπου το μοριακό

κλάσμα του νερού είναι μικρότερο από 0.3, τότε οποιαδήποτε αρνητική τιμή των μεταβλητών $\gamma_{iq}^{P_1}$ και $\gamma_{iq}^{P_2}$, έτσι όπως υπολογίζεται από τις εξισώσεις (5.27) και (5.28), αντικαθίσταται από μονάδα. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται ότι το χημικό δυναμικό του κάθε συστατικού είναι αύξουσα συνάρτηση της συγκέντρωσής του στην υδατική φάση.

Η τελευταία τροποποίηση που έγινε στις εξισώσεις της υδατικής φάσης στο Μοντέλο Ballard, είχε ως στόχο την εφαρμογή περιορισμού στο μοριακό κλάσμα του νερού. Σύμφωνα με τον Ballard (2002) και τον Jager (2001), το μοριακό κλάσμα του νερού στην υδατική φάση δεν πρέπει να είναι μικρότερο από 50%, διαφορετικά το θερμοδυναμικό μοντέλο της υδατικής φάσης δίνει λάθος προβλέψεις. Επιπλέον κατά τη διάρκεια των υπολογισμών προσομοίωσης διαπιστώθηκε ότι όταν το μοριακό κλάσμα του νερού στην υδατική φάση γίνει μικρότερο από 30% στα ενδιάμεσα στάδια των υπολογισμών, τότε προκαλούνται σοβαρά προβλήματα στη διαδικασία σύγκλισης του μοντέλου στο αποτέλεσμα της ισορροπίας. Για να διασφαλιστεί επομένως η σωστή λειτουργία της διαδικασίας σύγκλισης κρίθηκε απαραίτητος ο περιορισμός της υδατικής φάσης σε μοριακές περιεκτικότητες για το νερό μεγαλύτερες από το 30%. Για το σκοπό αυτό προκρίθηκε η εφαρμογή όρων ποινής (penalty term) στις τιμές χημικού δυναμικού των διαλυμένων συστατικών μ_i^{Aq} και του νερού μ_w^{Aq} στις εξισώσεις (5.16) και (5.29) αντίστοιχα.

Έτσι, όταν δοθεί μια σύσταση για την υδατική φάση με μοριακό κλάσμα νερού x_w^{Aq} μικρότερο από 0.3, τότε εφαρμόζονται στο Τροποποιημένο Μοντέλο τα εξής:

- Η σύσταση των διαλυμένων συστατικών μειώνεται αναλογικά, έτσι ώστε το άθροισμα των μοριακών τους κλασμάτων να γίνει ίσο με 0.7.
- Με βάση τις μειωμένες συγκεντρώσεις των εν διαλύσει συστατικών, οι οποίες έχουν άθροισμα μοριακών κλασμάτων ίσο με 0.7, υπολογίζονται τα χημικά δυναμικά των εν διαλύσει συστατικών μ_i^{Aq} και του νερού μ_w^{Aq} από τις εξισώσεις (5.16) και (5.29).
- Στις τιμές των χημικών δυναμικών μ_i^{Aq} και μ_w^{Aq} , οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση τις μειωμένες συγκεντρώσεις των εν διαλύσει συστατικών, προστίθεται και ένας όρος-ποινή ο οποίος είναι ίσος με:

$$R \cdot T \cdot (0.3 - x_w^{Aq}) \cdot \exp\left(\frac{0.3 - x_w^{Aq}}{x_w^{Aq}}\right)$$

Με τον τρόπο αυτό όλες οι συστάσεις υδατικής φάσης που παραβιάζουν τον περιορισμό αποκτούν στο μοντέλο μεγαλύτερη γραμμομοριακή ενέργεια σε σχέση με αυτές που συμμορφώνονται με τον περιορισμό. Έτσι, εξασφαλίζεται ότι η προσομοίωση ισορροπίας φάσεων θα καταλήγει πάντα σε υδατική φάση με σύσταση εντός του περιορισμού του 30%.

5.3.3. Φάσεις Υδριτών

Στις φάσεις των υδριτών εντοπίζονται οι περισσότερες και οι σημαντικότερες διαφορές μεταξύ του Μοντέλου Ballard και του προγράμματος CSMGem. Για τον καθορισμό των απαραίτητων τροποποιήσεων στο μοντέλο, προκειμένου αυτό να υπολογίζει τιμές ισορροπίας όμοιες με αυτές του CSMGem, χρησιμοποιήθηκαν, σε αρχικό στάδιο, δεδομένα ισορροπίας

αποκλειστικά από το πρόγραμμα CSMGem. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με το πρόγραμμα CSMGem μορφοποιήθηκαν με τρόπο τέτοιο ώστε να προκύπτουν γραμμικές σχέσεις μεταξύ των παραμέτρων των θερμοδυναμικών εξισώσεων του υδρίτη και των συνθηκών προσομοίωσης. Ακολούθως έγιναν συγκριτικές δοκιμές σε προσομοιώσεις μεταξύ του προγράμματος και του Μοντέλου Ballard. Στις προσομοιώσεις που έγιναν με το πρόγραμμα CSMGem αποκλείστηκαν, από το αντίστοιχο μενού (Select / Phases) του προγράμματος, όλες οι φάσεις εκτός από το συγκεκριμένο τύπο υδρίτη που εξετάζεται κάθε φορά, καθώς και των φάσεων αερίου και υγρών υδρογονανθράκων, με σκοπό την απλοποίηση της διαδικασίας σύγκρισης.

5.3.3.1 Συμπιεστικότητα υδριτών

Το πρόγραμμα CSMGem χρησιμοποιεί διαφορετική εξίσωση για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου του νερού v_w^H στον υδρίτη σε σχέση με το Μοντέλο Ballard. Με βάση αποτελέσματα προσομοιώσεων προέκυψε ότι το πρόγραμμα υπολογίζει το v_w^H σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$v_w^H = v_{w0}^H \cdot \exp\left(a_1 \cdot (T - T_0) + a_2 \cdot (T - T_0)^2 + a_3 \cdot (T - T_0)^3 - 3 \cdot \kappa^H \cdot (P - P_0)\right) \quad (5.56a)$$

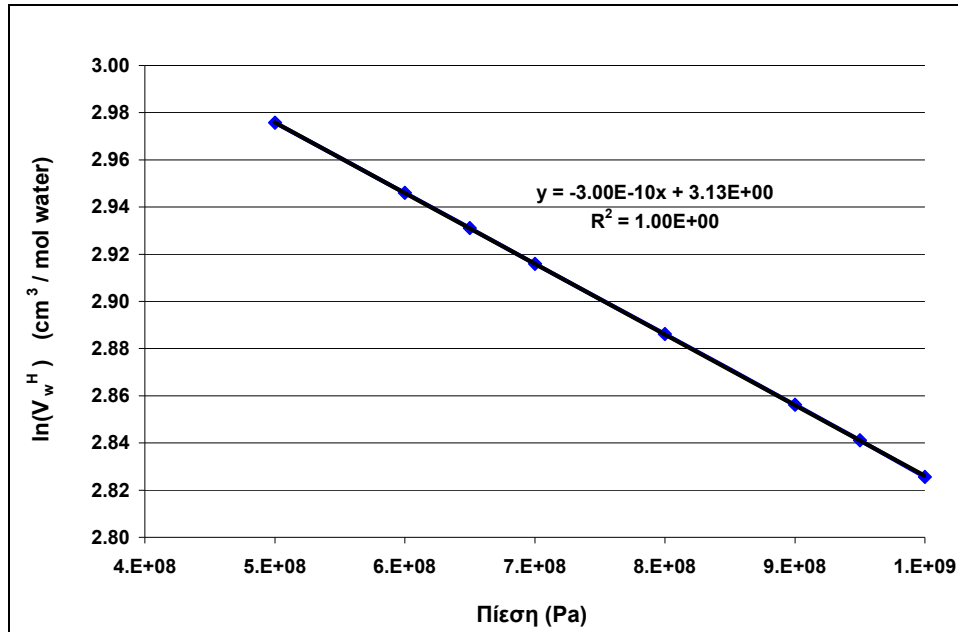
Η παραπάνω σχέση διαφέρει από την αντίστοιχη εξίσωση (5.56) του Μοντέλου Ballard για τον υπολογισμό του v_w^H ως προς το συντελεστή της συμπιεστότητας του υδρίτη. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την εξίσωση (5.56) ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας του υδρίτη είναι κ^H , ενώ σύμφωνα με την εξίσωση (5.56a) ο αντίστοιχος συντελεστής είναι $3 \cdot \kappa^H$. Η τιμή, ωστόσο, της παραμέτρου κ^H για κάθε εγκλωβισμένο συστατικό παραμένει η ίδια μεταξύ του CSMGem και του Μοντέλου Ballard, όπως επιβεβαιώθηκε μετά από εκτεταμένες προσομοιώσεις, του όγκου του υδρίτη με την πίεση, υπό σταθερή σύσταση και θερμοκρασία.

Στην εικόνα (5.6) παρουσιάζονται αποτελέσματα υπολογισμών του CSMGem σχετικά με το γραμμομοριακό όγκο υδρίτη καθαρού μεθανίου (δομής I) σε ισορροπία αποκλειστικά με αέρια φάση για πιέσεις από 400 MPa μέχρι 1,000MPa και υπό σταθερή θερμοκρασία 298.15 K. Στις συνθήκες αυτές όλα τα διαθέσιμα κελιά στον υδρίτη είναι κατειλημμένα από μόρια μεθανίου, όπως φαίνεται και από τα δεδομένα του πίνακα (Π3.3). Επειδή η θερμοκρασία της προσομοίωσης είναι ίση με τη θερμοκρασία αναφοράς, η εξίσωση (5.56a) απλοποιείται στην ακόλουθη σχέση:

$$v_w^H = v_{w0}^H \cdot \exp\left(-3 \cdot \kappa^H \cdot (P - P_0)\right) \Leftrightarrow$$

$$\ln(v_w^H) = -3 \cdot \kappa^H \cdot (P - P_0) + \ln(v_{w0}^H)$$

Σύμφωνα με την παραπάνω εξίσωση προκύπτει ότι ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας του υδρίτη καθαρού μεθανίου δομής I υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα της εικόνας (5.6) ότι είναι $3 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ και επομένως ίσος με το γινόμενο $3 \cdot \kappa^H$ (βλ. πίνακα Π2.19 για την τιμή της μεταβλητής κ^H σε υδρίτη καθαρού μεθανίου).



Εικόνα 5.6: Ο φυσικός λογάριθμος του γραμμομοριακού όγκου του νερού σε υδρίτη καθαρού μεθανίου (δομής I) συναρτήσει της πίεσης, υπό σταθερή θερμοκρασία και ίση με 298.15K.

Η αλλαγή της συμπιεστότητας του υδρίτη σε $3 \cdot \kappa^H$ αντί για κ^H επηρεάζει τον υπολογισμό της κρυσταλλικής παραμέτρου του υδρίτη a^H στις δεδομένες συνθήκες ισορροπίας. Επομένως, η εξίσωση (5.52) για τον υπολογισμό του a^H θα πρέπει να τροποποιηθεί ως εξής:

$$a^H = a_0^H \cdot \exp \left(\frac{a_1 \cdot (T - T_0) + a_2 \cdot (T - T_0)^2 + a_3 \cdot (T - T_0)^3}{3} - \kappa^H \cdot (P - P_0) \right) \quad (5.52a)$$

5.3.3.2 Υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου του νερού στον υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς

Αποτελέσματα προσομοιώσεων που έγιναν με το πρόγραμμα CSMGem έδειξαν ότι ο γραμμομοριακός όγκος v_{w0}^H του νερού στον υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς υπολογίζεται από το πρόγραμμα με διαφορετική εξίσωση από αυτήν του Μοντέλου Ballard (εξίσωση (5.60)). Για παράδειγμα, στην περίπτωση όπου $\sum_{j=1}^{C_g} \left[N_j \cdot \sum_{i=1}^c (F(\theta_{ij}) \cdot \Delta r_{ij}) \right] = 0$, θα πρέπει, βάσει της εξίσωσης (5.60), να ισχύει ότι $v_{w0}^H = (a_{ref}^H)^3$, το οποίο όμως δεν επαληθεύεται από τα αποτελέσματα του CSMGem. Σύμφωνα με τον Ballard (2002), ο γραμμομοριακός όγκος v_{w0}^H του νερού οποιουδήποτε υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0) είναι ανάλογος με την τιμή της κρυσταλλικής του παραμέτρου a_0^H στον κύβο, ισχύει δηλαδή ότι $v_{w0}^H = \lambda \cdot (a_0^H)^3$, όπου λ μια σταθερά αναλογίας. Για τον προσδιορισμό της σταθεράς αναλογίας λ χρησιμοποιήθηκε ο γραμμομοριακός όγκος του νερού ενός υδρίτη ο οποίος έχει κρυσταλλική παράμετρο a_{ref}^H και βρίσκεται στις συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0). Ο όγκος αυτός χαρακτηρίζεται για το υπόλοιπο της

παρούσας διατριβής ως γραμμομοριακός όγκος αναφοράς του υδρίτη και συμβολίζεται με $v_{w_ref}^H$. Σύμφωνα με τα προαναφερθέντα, θα πρέπει να ισχύει $v_{w_ref}^H = \lambda \cdot (a_{ref}^H)^3$ και επομένως:

$$v_{w\ 0}^H = v_{w_ref}^H \cdot \left(\frac{a_0^H}{a_{ref}^H} \right)^3 \quad (5.62)$$

Η τιμή του γραμμομοριακού όγκου αναφοράς $v_{w_ref}^H$ εξαρτάται αποκλειστικά από τη δομή του υδρίτη, ενώ είναι ανεξάρτητη της σύστασής του και των συνθηκών ισορροπίας. Η κρυσταλλική παράμετρος του υδρίτη a_0^H στις συνθήκες αναφοράς (T_0 , P_0) υπολογίζεται από την εξίσωση (5.49). Από τις εξισώσεις (5.49) και (5.62) προκύπτει η εξίσωση υπολογισμού του γραμμομοριακού όγκου $v_{w\ 0}^H$ του νερού σε υδρίτες στις συνθήκες αναφοράς, ως εξής:

$$v_{w\ 0}^H = \frac{v_{w_ref}^H}{(a_{ref}^H)^3} \cdot \left(a_{ref}^H + \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot \sum_{i=1}^c (F(\theta_{ij}) \cdot \Delta r_{ij}) \right] \right)^3 \quad (5.63)$$

Στην εξίσωση (5.63) όλες οι παράμετροι έχουν γνωστές τιμές και ίδιες με αυτές της εξίσωσης (5.49), εκτός από το γραμμομοριακό όγκο αναφοράς $v_{w_ref}^H$. Η τιμή του γραμμομοριακού όγκου αναφοράς $v_{w_ref}^H$ του νερού στον υδρίτη δεν προσδιορίζεται στην εργασία του Ballard.

Για τον προσδιορισμό του $v_{w_ref}^H$, το οποίο σύμφωνα με την εξίσωση (5.63) πρέπει να ταυτίζεται με το $v_{w\ 0}^H$ όταν $\theta_{ij}=0$ (οπότε $\sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot \sum_{i=1}^c (F(\theta_{ij}) \cdot \Delta r_{ij}) \right] = 0$), χρησιμοποιήθηκαν

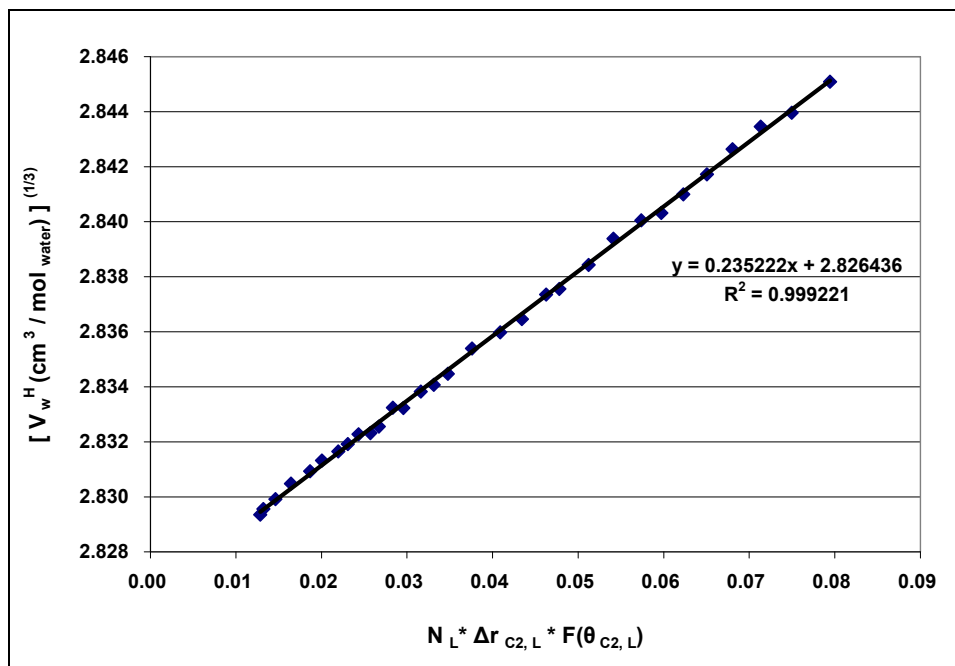
αποτελέσματα προσομοιώσεων του προγράμματος CSMGem από μείγματα νερού με δύο υδρογονάνθρακες, εκ των οποίων μόνο ο πρώτος μπορεί να εγκλωβισθεί στον υδρίτη. Για απλοποίηση των υπολογισμών προτιμήθηκαν υδρογονάνθρακες που εγκλωβίζονται αποκλειστικά στα μεγάλα κελιά του υδρίτη. Ο δεύτερος υδρογονάνθρακας χρησιμεύει, μέσω κατάλληλου χειρισμού του μοριακού του κλάσματος στο μείγμα των δύο υδρογονανθράκων, στη ρύθμιση της τάσης διαφυγής του εγκλωβισμένου συστατικού, υπό σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι οι συνθήκες της προσομοίωσης είναι οι συνθήκες αναφοράς και ότι τα εγκλωβισμένα μόρια ανήκουν όλα στο ίδιο συστατικό και καταλαμβάνουν αποκλειστικά τα μεγάλα κελιά του υδρίτη, από τις εξισώσεις (5.60a) και (5.56a) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \sqrt[3]{v_w^H} &= \sqrt[3]{v_{w\ 0}^H} \Leftrightarrow \\ \sqrt[3]{v_w^H} &= \frac{\sqrt[3]{v_{w_ref}^H}}{a_{ref}^H} \cdot (N_L \cdot F(\theta_{1L}) \cdot \Delta r_{1L}) + \sqrt[3]{v_{w_ref}^H} \end{aligned} \quad (5.64)$$

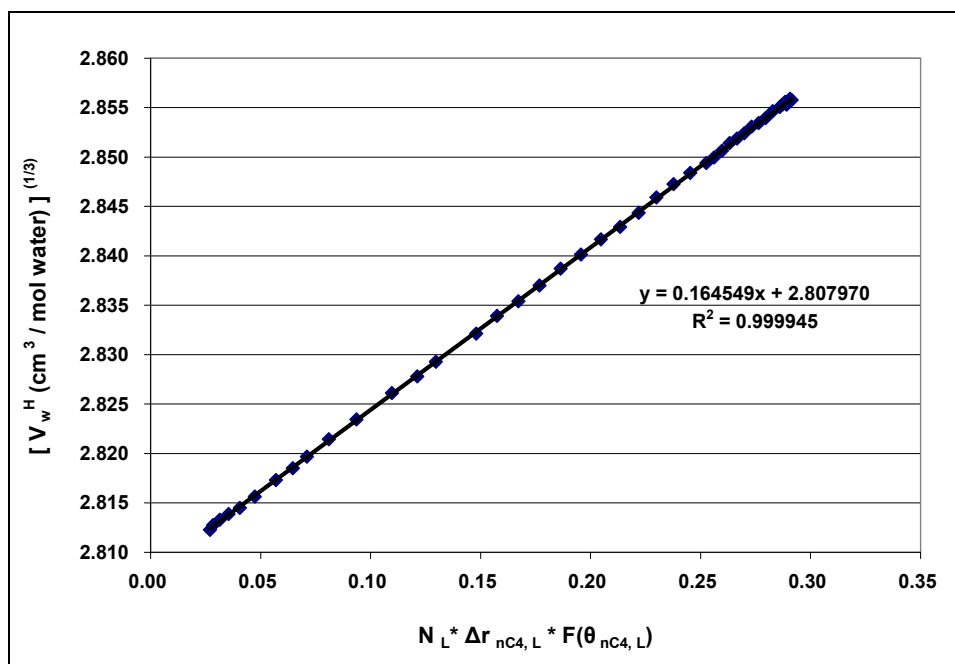
όπου θ_{1L} είναι το ποσοστό των μεγάλων κελιών του υδρίτη, τα οποία είναι κατειλημμένα από τα μόρια του υδρογονάνθρακα.

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών, από τους οποίους έχει αποκλειστεί τεχνηέντως η υδατική φάση από το μενού επιλογής φάσεων του προγράμματος CSMGem, παρουσιάζονται στους πίνακες (Π3.4), (Π3.5) και (Π3.6) για τις δομές I, II και H αντίστοιχα. Στις εικόνες (5.7), (5.8) και (5.9) παρουσιάζονται τα δεδομένα των πινάκων (Π3.4), (Π3.5) και (Π3.6) σε μορφή

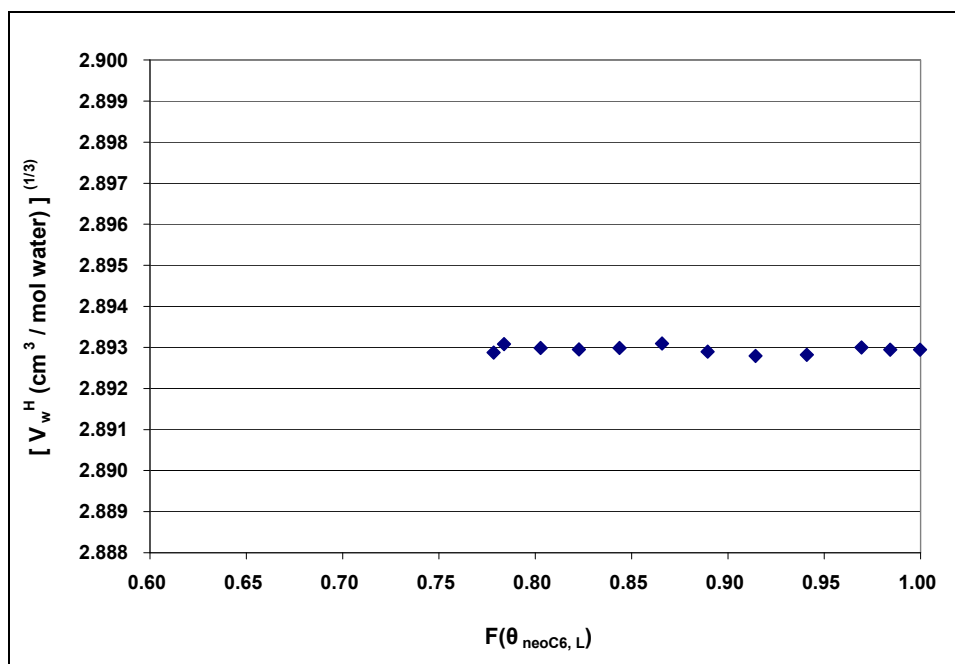
κατάλληλη για τον υπολογισμό της τιμής $v_{w_ref}^H$ και α_{ref}^H , βάσει της εξίσωσης (5.64). Στον οριζόντιο άξονα των εικόνων βρίσκονται οι τιμές του γινομένου $N_L \cdot F(\theta_{1L}) \cdot \Delta r_{1L}$, με βάση τα αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem για το θ_{1L} , ενώ στον κάθετο άξονα απεικονίζεται η κυβική ρίζα των αποτελεσμάτων του γραμμομοριακού όγκου του νερού στον υδρίτη v_w^H . Από τις κλίσεις των ευθειών και τα σημεία τομής τους με τον κάθετο άξονα, στις εικόνες (5.7), (5.8) και (5.9), μπορούν να υπολογιστούν - βάσει της εξίσωσης (5.64) - τα $v_{w_ref}^H$ και α_{ref}^H , οι τιμές των οποίων παρουσιάζονται στον πίνακα Π2.18.



Εικόνα 5.7: Συσχέτιση της κυβικής ρίζας του γραμμομοριακού όγκου του νερού σε υδρίτη δομής I μετρημένου σε $\text{cm}^3/\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}$, με το ποσοστό κατάληψης των μεγάλων κελιών από αιθάνιο σε μείγμα νερού / αιθανίου / n-δεκανίου. Η προσομοίωση έγινε με μεταβαλλόμενη τη σύσταση των υδρογονανθράκων στο μείγμα της τροφοδοσίας, σε συνθήκες αναφοράς (298.15K, 100KPa). Οι μεταβλητές έχουν μετασηματιστεί στους άξονες σύμφωνα με την εξίσωση (5.64), έτσι ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση.



Εικόνα 5.8: Συσχέτιση του γραμμομοριακού όγκου του νερού σε υδρίτη δομής II, μετρημένου σε $\text{cm}^3/\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}$, με το ποσοστό κατάληψης των μεγάλων κελιών από n-βουτάνιο σε μείγμα νερού / n-βουτανίου / n-πεντανίου. Η προσομοίωση έγινε με μεταβαλλόμενη τη σύσταση των υδρογονανθράκων στο μείγμα της τροφοδοσίας, σε συνθήκες αναφοράς (298.15K, 100KPa). Οι μεταβλητές έχουν μετασχηματιστεί στους άξονες σύμφωνα με την εξίσωση (5.64), έτσι ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση.



Εικόνα 5.9: Συσχέτιση του γραμμομοριακού όγκου του νερού σε υδρίτη δομής H, μετρημένο σε $\text{cm}^3/\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}$, με το ποσοστό κατάληψης των μεγάλων κελιών από νεο-εξάνιο σε μείγμα νερού / νεο-εξανίου / n-δεκανίου. Η προσομοίωση έγινε με μεταβαλλόμενη τη σύσταση των υδρογονανθράκων στο μείγμα της τροφοδοσίας, σε συνθήκες αναφοράς (298.15K, 100KPa). Οι μεταβλητές έχουν μετασχηματιστεί στους άξονες σύμφωνα με την εξίσωση (5.64), έτσι ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση.

Ειδικά για την περίπτωση του υδρίτη δομής H στην εικόνα 5.9, διαπιστώθηκε ότι σύμφωνα με τα αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem ο όγκος του υδρίτη είναι ανεξάρτητος της σύστασής του, καθώς οι τιμές του όγκου κατανομονται με πολύ μικρή

διακύμανση, λόγω σφαλμάτων στρογγυλοποίησης, γύρω από ένα μέσο όρο ο οποίος θεωρήθηκε ότι αντιπροσωπεύει τη σταθερά της εξίσωσης (5.64) και από τον οποίο υπολογίστηκε η παράμετρος $V_{w_ref}^H$. Το α_{ref}^H στον υδρίτη δομής H θεωρήθηκε ίσο με το αντίστοιχο του κενού πλέγματος για την ίδια δομή.

Θα πρέπει τέλος να σημειωθεί ότι στον υπολογισμό των τιμών του $F(\theta_{IL})$ στις εικόνες (5.7), (5.8) και (5.9), χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά είδη τιμών για την παράμετρο η_j , καθώς στη βιβλιογραφία υπάρχουν δύο διαφορετικοί ορισμοί για τη συγκεκριμένη παράμετρο. Ο Ballard (2002) και οι Sloan και Koh (2007) αναφέρουν ότι το η_j είναι ίσο με το πηλίκο του αριθμού συντονισμού z_l για το κελί τύπου l (βλ. εξίσωση (5.46)) προς το συνολικό αριθμό μορίων νερού στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη, δηλαδή $\left(\frac{Nw_j}{Nw_H}\right)$. Αντίθετα, στο

συμπληρωματικό υλικό που βρίσκεται στους Strobel et al. (2009) ορίζεται ως η_j το αντίστροφο, δηλαδή $\left(\frac{Nw_H}{Nw_j}\right)$. Από τους δύο ορισμούς του η_j που χρησιμοποιήθηκαν, αποδεικνύεται, βάσει

των αποτελεσμάτων προσομοίωσης με την εξίσωση (5.64) στις εικόνες (5.7) έως (5.9), ότι το CSMGem χρησιμοποιεί τον τελευταίο, ο οποίος και υιοθετείται στο Τροποποιημένο Μοντέλο.

5.3.3.3 Εκθετικός όρος της συνάρτησης $F(\theta_{ij})$ για τα μικρά κελιά του υδρίτη

Στο Μοντέλο Ballard, η εξίσωση (5.50) για τον υπολογισμό της $F(\theta_{ij})$ στα μικρά κελιά του υδρίτη περιέχει τον εκθετικό όρο $\exp(D_i - \bar{D})$. Ως D_i ορίζεται η διάμετρος του εγκλωβισμένου μορίου, η οποία έχει προσδιοριστεί από τον Ballard και δίνεται στον πίνακα Π2.20. Ωστόσο η εξίσωση για τον υπολογισμό της μέσης διαμέτρου \bar{D} των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη απουσιάζει από την εργασία του Ballard (2002), ενώ στους Sloan και Koh (2007) αναφέρεται η εξίσωση $\bar{D} = \sum_j (D_i \cdot \theta_{ij})$, χωρίς όμως να παρέχονται περισσότερες

διευκρινήσεις, όπως για παράδειγμα αν η άθροιση γίνεται και ως προς όλα τα συστατικά i , εάν γίνεται μόνο ως προς τον τύπο των κελιών j , αν χρησιμοποιούνται συντελεστές βαρύτητας κ.τ.λ. Επιπλέον, σύμφωνα με το Μοντέλο Ballard η συνάρτηση $F(\theta_{ij})$, η οποία περιέχει τον εκθετικό όρο $\exp(D_i - \bar{D})$, είναι ίδια για τα μικρά κελιά στους υδρίτες με δομή I και II, ενώ τα αποτελέσματα από τις προσομοιώσεις με το CSMGem υποδεικνύουν το αντίθετο.

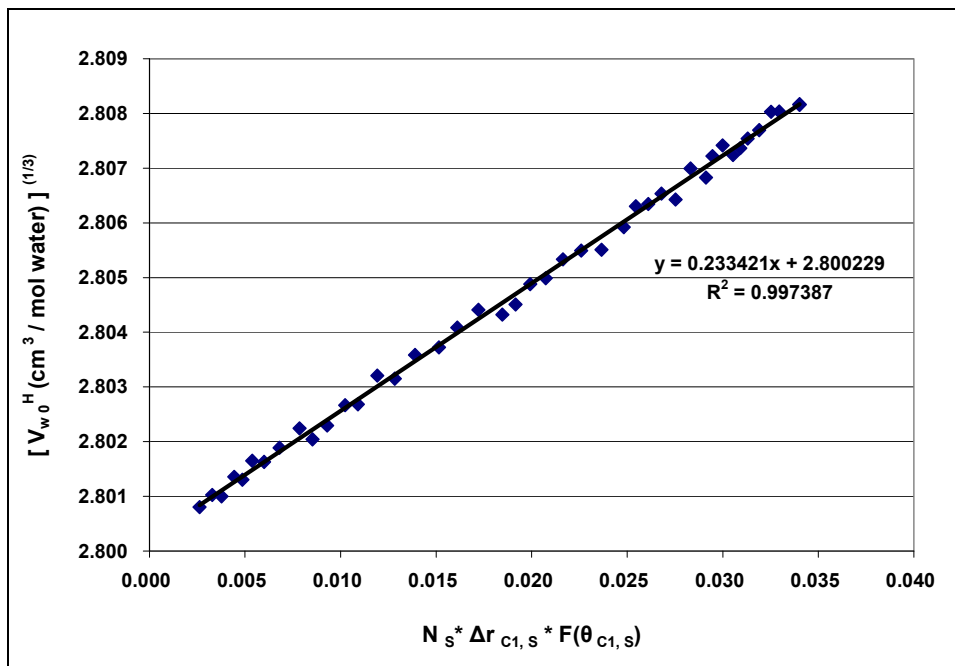
Προσομοιώσεις με το πρόγραμμα CSMGem της ισορροπίας υδρίτη δομής I με αέριο ξένο (Xe) και μεθάνιο, έδειξαν ότι για τη δομή I του υδρίτη το πρόγραμμα δεν εφαρμόζει τον εκθετικό όρο $\exp(D_i - \bar{D})$ στην αντίστοιχη συνάρτηση $F(\theta_{ij})$ για τα μικρά κελιά, ισχύει δηλαδή αντί της εξίσωσης (5.50) η ακόλουθη σχέση.

$$F(\theta_{ij}) = \frac{(1 + \eta_j) \cdot \theta_{ij}}{1 + \eta_j \cdot \theta_{1j}} \quad (5.65)$$

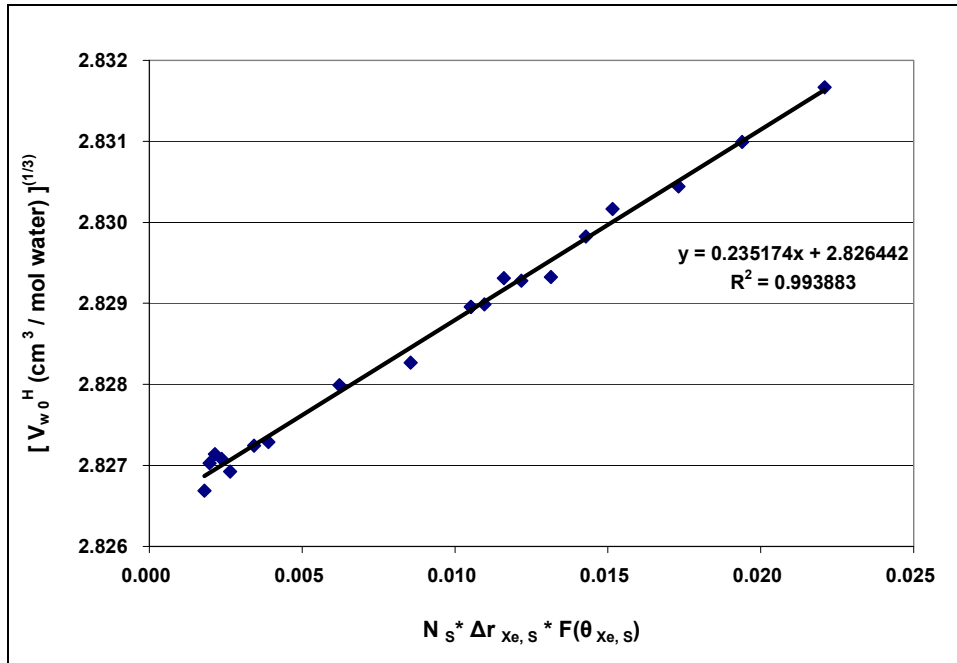
Η απωστική σταθερά για τα προαναφερθέντα αέρια στα μεγάλα κελιά του υδρίτη είναι μηδέν ($\Delta r_{i,L}=0$), οπότε η εξίσωση (5.64) απλοποιείται στην ακόλουθη:

$$\sqrt[3]{v_{w0}^H} = \frac{\sqrt[3]{v_{wref}^H}}{a_{ref}^H} \cdot (N_s \cdot F(\theta_{1s}) \cdot \Delta r_{1s}) + \sqrt[3]{v_{wref}^H} \quad (5.66)$$

Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων για το Xe και το μεθάνιο παρουσιάζονται στους πίνακες (Π3.7) και (Π3.8) καθώς και στις εικόνες (5.10) και (5.11). Στον κάθετο άξονα των διαγραμμάτων στις εικόνες αυτές βρίσκεται η κυβική ρίζα του v_{w0}^H . Ο γραμμομοριακός όγκος v_{w0}^H του νερού στον υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.56a) βάσει των αποτελεσμάτων του προγράμματος CSMGem για το γραμμομοριακό όγκο του νερού στον υδρίτη v_w^H στις εκάστοτε συνθήκες της ισορροπίας. Στον οριζόντιο άξονα στις εικόνες (5.10) και (5.11) βρίσκεται το γινόμενο $N_s \cdot F(\theta_{1s}) \cdot \Delta r_{1s}$, στο οποίο η τιμή της συνάρτησης $F(\theta_{1s})$ υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.65) με βάση τα αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem για το θ_{1s} . Οι μεταβλητές στους άξονες των εικόνων είναι μετασχηματισμοί των δεδομένων των πινάκων (Π3.7) και (Π3.8), έτσι ώστε να προκύπτουν γραμμικές σχέσεις, σύμφωνα με το πρότυπο της εξίσωσης (5.66).



Εικόνα 5.10: Συσχέτιση της κυβικής ρίζας του γραμμομοριακού όγκου του νερού σε υδρίτη δομής I, στις συνθήκες αναφοράς, με το ποσοστό κατάληψης των μικρών κελιών από μεθάνιο σε μείγμα νερού / μεθανίου / n-πεντανίου. Η προσομοίωση έγινε με μεταβαλλόμενη τη σύσταση των υδρογονανθράκων στο μείγμα της τροφοδοσίας, στους 200K και 100KPa. Οι μεταβλητές έχουν μετασχηματιστεί στους άξονες σύμφωνα με την εξίσωση (5.66), έτσι ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση. Ο όρος $F(\theta_{1s})$ για τα μικρά κελιά υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.65).



Εικόνα 5.11: Συσχέτιση του γραμμομοριακού όγκου του νερού σε υδρίτη δομής I, με το ποσοστό κατάληψης των μικρών κελιών από ξένο (Xe) σε μείγμα νερού / ξένου / n-πεντανίου. Η προσομοίωση έγινε με μεταβαλλόμενη τη σύσταση n-πεντανίου στο μείγμα της τροφοδοσίας, σε συνθήκες αναφοράς (298.15K, 100KPa). Οι μεταβλητές έχουν μετασχηματιστεί στους άξονες σύμφωνα με την εξίσωση (5.66), έτσι ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση.

Ο όρος $F(\theta_{i,s})$ για τα μικρά κελιά υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.65).

Αντίστοιχες προσομοιώσεις ισορροπίας υδριτών δομής II χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα CSMGem επιβεβαίωσαν την παρουσία του εκθετικού όρου στην εξίσωση (5.50) με διαφορετικό όμως εκθέτη. Στην περίπτωση ενός μόνο εγκλωβισμένου συστατικού στον υδρίτη, η συνάρτηση $F(\theta_{ij})$ για τα μικρά κελιά του υδρίτη δομής II υπολογίζεται από το CSMGem ως εξής:

$$F(\theta_{1s}) = \frac{(1 + \eta_s) \cdot \theta_{1s}}{1 + \eta_s \cdot \theta_{1s}} \cdot \exp(D_{ref} - \bar{D}) \quad (5.67)$$

όπου το \bar{D} ορίζεται από την εξίσωση:

$$\bar{D} = F(\theta_{1L}) \cdot D_1 \quad (5.68)$$

Στις εξισώσεις (5.67) και (5.68) συμβολίζεται με δείκτη 1 το μοναδικό συστατικό που είναι εγκλωβισμένο στον υδρίτη, ενώ με τους δείκτες S και L συμβολίζονται αντίστοιχα τα μικρά και τα μεγάλα κελιά του υδρίτη. Η εξίσωση (5.67) δεν υπάρχει στην εργασία του Ballard (2002), αναφέρεται όμως σε μεταγενέστερη σχετική εργασία από τους Strobel et al. (2009). Η παράμετρος D_{ref} στην εξίσωση (5.67) αντιστοιχεί στη διάμετρο του συστατικού αναφοράς για τη δομή II, το οποίο σύμφωνα με τους Strobel et al. (2009) είναι το προπάνιο, δηλαδή $D_{ref}=5.745$ σύμφωνα με τον πίνακα Π2.20.

Το παράδειγμα που παρουσιάζεται στην εικόνα (5.12) αφορά την ισορροπία αερίου και υγρού υδρογονάνθρακα με υδρίτη δομής II στους 200K και πίεση 100 KPa. Το μείγμα αποτελείται από νερό / μεθάνιο και n-δεκάνιο, από τα οποία μόνο το μεθάνιο εγκλωβίζεται

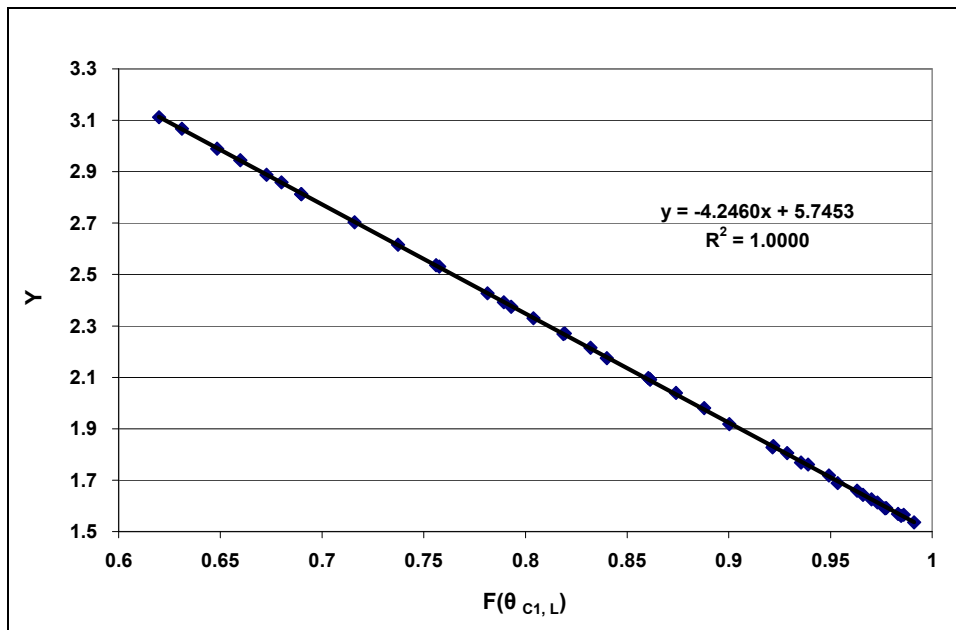
στον υδρίτη. Το εύρος των προσομοιωμένων συστάσεων τροφοδοσίας σε υδρογονάνθρακες είναι τέτοιο ώστε να προκύπτει το μεγαλύτερο δυνατό εύρος αποτελεσμάτων για το ποσοστό κατάληψης των μικρών κελιών από τα μόρια του μεθανίου. Ο γραμμομοριακός όγκος v_w^H του νερού στον υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς υπολογίστηκε από την εξίσωση (5.56a) βάσει των αποτελεσμάτων του προγράμματος CSMGem για το v_w^H , τα οποία παρουσιάζονται στον πίνακα (Π3.9). Στη συνέχεια τα δεδομένα μετασχηματίστηκαν με τέτοιο τρόπο ώστε να προκύψουν γραμμικές σχέσεις. Έτσι στην εικόνα (5.12), η μεταβλητή Y στον κάθετο άξονα υπολογίζεται από τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ως εξής:

$$Y = \ln \left[\frac{\left(\sqrt[3]{\frac{v_w^H}{v_w^{ref}^H}} - 1 \right) \cdot a_{ref}^H - N_L \cdot F(\theta_{c1,L}) \cdot \Delta r_{c1,L}}{N_S \cdot \frac{(1+n_S) \cdot \theta_{c1,S}}{1+n_S \cdot \theta_{c1,S}} \cdot \Delta r_{c1,S}} \right] \quad (5.69)$$

Η εξίσωση (5.69) προκύπτει από τις εξισώσεις (5.63), (5.67) και (5.68) όταν λυθούν ως προς τον εκθετικό όρο της εξίσωσης (5.67). Ισχύει δηλαδή ότι:

$$Y = -D_{c1} \cdot F(\theta_{c1,L}) + D_{ref} \quad (5.70)$$

Η τιμή της $F(\theta_{c1,L})$ υπολογίζεται από την εξίσωση (5.51), βάσει των αποτελεσμάτων του CSMGem για το ποσοστό κατάληψης των μεγάλων κελιών από το μεθάνιο.



Εικόνα 5.12: Συσχέτιση του εκθετικού όρου της συνάρτησης $F(\theta_{i,S})$ στην εξίσωση (5.67), με τη συνάρτηση του ποσοστού κατάληψης των μεγάλων κελιών υδρίτη δομής II από μεθάνιο, $F(\theta_{c1,L})$, σε μείγμα νερού / μεθανίου / n-δεκανίου στις συνθήκες αναφοράς (298.15K, 100KPa). Η τιμές στον κάθετο άξονα έχουν μετασχηματιστεί σύμφωνα με την εξίσωση (5.69), έτσι ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση.

Από τους συντελεστές της γραμμικής σχέσης στην εικόνα (5.12) επιβεβαιώνεται ότι το πρόγραμμα CSMGem χρησιμοποιεί τις εξισώσεις (5.67) και (5.68) για τον υπολογισμό της συνάρτησης $F(\theta_{ij})$ στα μικρά κελιά του υδρίτη δομής II. Παρόμοια αποτελέσματα με αυτά που

παρουσιάζονται για το μεθάνιο σε υδρίτη δομής II στην εικόνα (5.12), έχουν προκύψει και για άλλα αέρια όπως το άζωτο, το υδρόθειο κ.τ.λ.

5.3.3.4 Κανόνες ανάμειξης των εγκλωβισμένων συστατικών στον υδρίτη.

Οι κανόνες ανάμειξης των εγκλωβισμένων συστατικών στο Μοντέλο Ballard (βλ. Ballard, 2002, Sloan και Koh, 2007 και συμπληρωματικό υλικό των Strobel et al., 2009) είναι όπως περιγράφονται από τις εξισώσεις (5.49) και (5.60), στις οποίες αθροίζονται τα γινόμενα των τιμών των συναρτήσεων $F(\theta_{ij})$ με τις αντίστοιχες απωστικές σταθερές Δr_{ij} , για κάθε συστατικό i και τύπο κελιού j . Τα αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem υποδεικνύουν ωστόσο ότι η άθροιση γίνεται σύμφωνα με τις ακόλουθες σχέσεις:

Για την κρυσταλλική παράμετρο του υδρίτη a_0^H σε συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0), αντί της εξίσωσης (5.49) χρησιμοποιείται η ακόλουθη:

$$a_0^H = a_{ref}^H + \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^c (\theta_{ij} \cdot \Delta r_{ij})}{\sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \right] \quad (5.49a)$$

ενώ για το γραμμομοριακό όγκο v_{w0}^H του νερού στον υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς αντί της εξίσωσης (5.60) χρησιμοποιείται η εξής σχέση:

$$v_{w0}^H = \frac{v_{wref}^H}{(a_{ref}^H)^3} \cdot \left(a_{ref}^H + \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^c (\theta_{ij} \cdot \Delta r_{ij})}{\sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \right] \right)^3 \quad (5.60a)$$

όπου :

$F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right)$: Συνάρτηση του $\sum_{i=1}^c \theta_{ij}$, δηλαδή του αθροίσματος των κατειλημμένων

κελιών τύπου j από τα εγκλωβισμένα συστατικά i ως προς το συνολικό αριθμό των κελιών τύπου j . Η συνάρτηση εξαρτάται από τον τύπο του κελιού και υπολογίζεται από τις κάτωθι εξισώσεις:

$$F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) = \frac{(1 + \eta_j) \cdot \sum_{i=1}^c \theta_{ij}}{1 + \eta_j \cdot \sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \cdot \exp(D_{ref} - \bar{D}) \quad (5.50a)$$

για τα μικρά κελιά στον υδρίτη δομής II

$$F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) = \frac{(1 + \eta_j) \cdot \sum_{i=1}^c \theta_{ij}}{1 + \eta_j \cdot \sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \quad (5.51a)$$

για όλα τα υπόλοιπα κελιά στους υδρίτες δομής I και II.

Η παράμετρος D_{ref} στην εξίσωση (5.50) αντιστοιχεί στη διάμετρο του συστατικού αναφοράς, το οποίο είναι προπάνιο, ($D_{\text{ref}}=5.745$), ενώ η μεταβλητή \bar{D} ορίζεται ως η μέση διάμετρος των εγκλωβισμένων μορίων στον υδρίτη και υπολογίζεται συναρτήσει των διαμέτρων D_i των μορίων για κάθε εγκλωβισμένο συστατικό i από την ακόλουθη σχέση:

$$\bar{D} = F_L \left(\sum_{i=1}^c \theta_{iL} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^c (D_i \cdot \theta_{iL})}{\sum_{i=1}^c (\theta_{iL})} \quad (5.71)$$

όπου :

θ_{iL} : Το κλάσμα των μεγάλων κελιών (L) που καταλαμβάνουν τα μόρια του συστατικού i στις δεδομένες συνθήκες ισορροπίας. Η άθροιση των θ_{iL} γίνεται ως προς όλα τα εγκλωβισμένα συστατικά i στον υδρίτη

D_i : Η διάμετρος του μορίου του συστατικού i . Τιμές της διαμέτρου D_i έχουν προσδιοριστεί από τον Ballard για ορισμένα συστατικά και δίνονται στον πίνακα Π2.20, ενώ για τα υπόλοιπα συστατικά η παράμετρος θεωρείται ίση με το μηδέν

$F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{iL} \right)$: Είναι μία συνάρτηση του αθροίσματος των κατειλημμένων μεγάλων κελιών L , από τα εγκλωβισμένα συστατικά i . Η τιμή της συνάρτησης υπολογίζεται από την εξίσωση (5.51a).

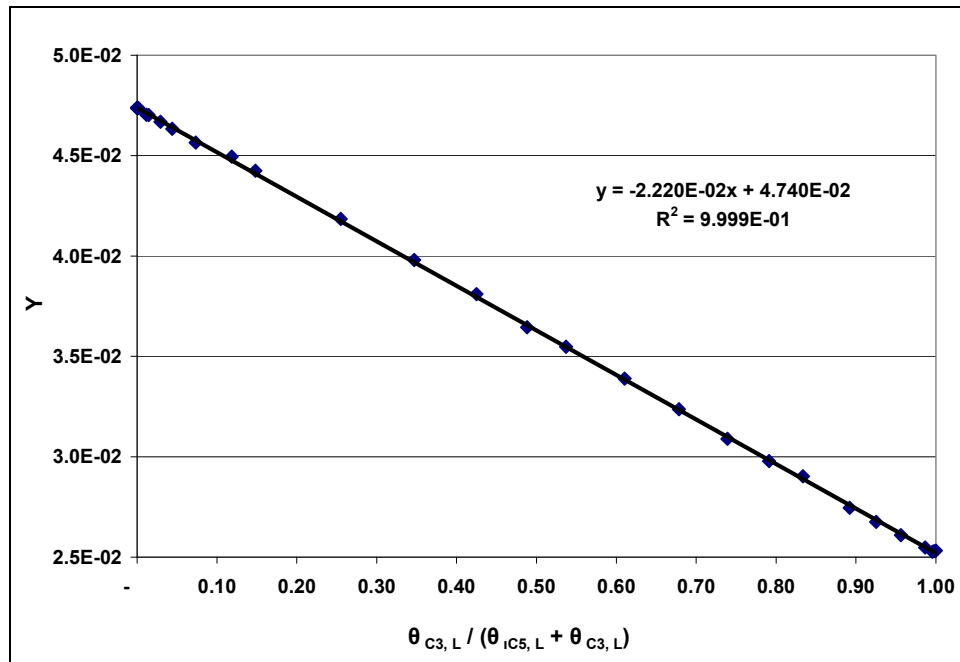
Τα παραπάνω συμπεράσματα σχετικά με τους κανόνες ανάμειξης προέκυψαν από την επεξεργασία ενός σημαντικού αριθμού αποτελεσμάτων ισορροπίας υδριτών με φάσεις αερίου και υγρών υδρογονανθράκων, σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και συστάσεων. Ωστόσο, στα πλαίσια της διατριβής παρουσιάζονται μόνο ορισμένα παραδείγματα από τα προαναφερθέντα αποτελέσματα, τα οποία αντιπροσωπεύουν τις πλέον χαρακτηριστικές περιπτώσεις.

Παράδειγμα 1^ο: Μείγμα νερού, προπανίου και ίσο-πεντανίου στους 298.15K και 10 MPa. Τα αποτελέσματα προσομοίωσης του μείγματος σε ισορροπία φάσεων αερίου, υγρών υδρογονανθράκων και υδρίτη δομής Π με το πρόγραμμα CSMGem παρουσιάζονται στον πίνακα (Π3.10). Από τα αποτελέσματα του γραμμομοριακού όγκου του νερού στη φάση του υδρίτη υπολογίστηκαν, μέσω της εξίσωσης (5.56a), οι αντίστοιχοι όγκοι στις συνθήκες αναφοράς. Στη συνέχεια, τα δεδομένα, όπως στην περίπτωση της εικόνας (5.12), μετασχηματίστηκαν έτσι ώστε να προκύψουν γραμμικές σχέσεις. Έτσι, στην εικόνα (5.13) η μεταβλητή Y στον κάθετο άξονα του διαγράμματος καθορίζεται από την εξής σχέση:

$$Y = \frac{\left(\sqrt[3]{\frac{v_{w0}^H}{v_{wref}^H}} - 1 \right) \cdot a_{ref}^H}{N_L \cdot \frac{(1+n_L) \cdot (\theta_{c3,L} + \theta_{ic5,L})}{1+n_L \cdot (\theta_{c3,L} + \theta_{ic5,L})}} = \frac{\left(\sqrt[3]{\frac{v_{w0}^H}{22.1407}} - 1 \right) \cdot 17.1}{8 \cdot \frac{(1+\frac{136}{28}) \cdot (\theta_{c3,L} + \theta_{ic5,L})}{1+\frac{136}{28} \cdot (\theta_{c3,L} + \theta_{ic5,L})}} \quad (5.72)$$

Η εξίσωση (5.72) προκύπτει από τις εξισώσεις (5.60a), (5.51a) και (5.71), όταν λυθούν ως προς τον όρο $\frac{\sum_{i=1}^c (\theta_{ij} \cdot \Delta r_{ij})}{\sum_{i=1}^c \theta_{ij}}$ της εξίσωσης (5.60a) και με δεδομένο ότι τα δύο συστατικά (προπάνιο και ισο-πεντάνιο) καταλαμβάνουν αποκλειστικά τα μεγάλα κελιά στον υδρίτη. Ισχύει δηλαδή ότι:

$$Y = \left(\Delta r_{C3,L} - \Delta r_{i-C5,L} \right) \cdot \frac{\theta_{C3,L}}{\theta_{C3,L} + \theta_{i-C5,L}} + \Delta r_{i-C5,L} \quad (5.73)$$



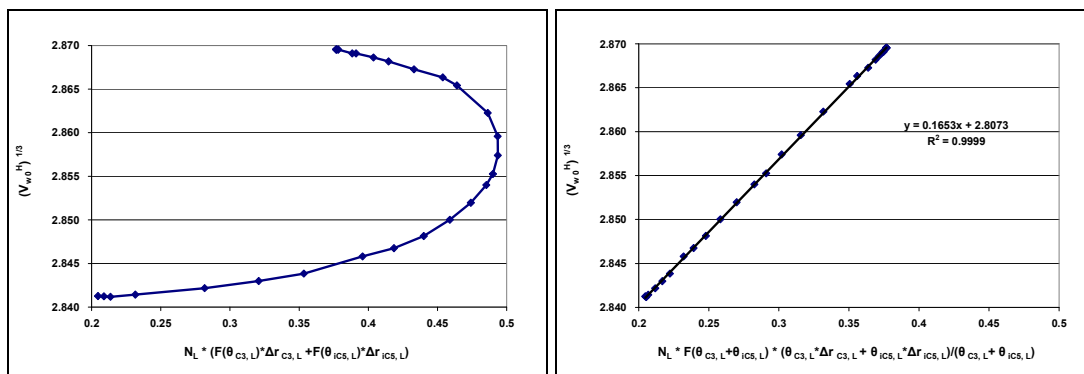
Εικόνα 5.13: Συσχέτιση του γραμμομοριακού όγκου του νερού στον υδρίτη σε συνθήκες αναφοράς σε σχέση με το ποσοστό του προπανίου στο μείγμα που είναι εγκλωβισμένο στα μεγάλα κελιά του υδρίτη δομής II. Οι προσομοιώσεις ισορροπίας υδρίτη με υγρούς υδρογονάνθρακες πραγματοποιήθηκαν σε μείγμα νερού / προπάνιου / ισο-πεντάνιου με μεταβαλλόμενη σύσταση και υπό σταθερές συνθήκες 298.15K και 10 MPa.

Οι μεταβλητές έχουν μετασχηματιστεί στους άξονες σύμφωνα με την εξίσωση (5.72), έτσι ώστε να προκύπτει η γραμμική σχέση της εξίσωσης (5.73).

Από τη γραμμική σχέση που παρουσιάζεται στην εικόνα (5.13) τεκμηριώνεται ότι το πρόγραμμα CSMGem χρησιμοποιεί την εξίσωση (5.51a) για τον υπολογισμό της συνάρτησης $F(\Sigma\theta_{ij})$ στα μεγάλα κελιά του υδρίτη δομής II, αντί της αντίστοιχης εξίσωσης (5.51) του

Μοντέλου Ballard. Επιπλέον επιβεβαιώνεται ότι ο απωστικός όρος στα μεγάλα κελιά του υδρίτη είναι $\frac{\sum_{i=1}^c (\theta_{ij} \cdot \Delta r_{ij})}{\sum_{i=1}^c \theta_{ij}}$, όπως δηλαδή υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (5.60a).

Στα δύο διαγράμματα της εικόνας (5.14) παρουσιάζονται τα δεδομένα του πίνακα Π3.10 των αποτελεσμάτων του προγράμματος CSMGem για το προαναφερθέν μείγμα νερού, προπανίου και ίσο-πεντανίου στους 298.15K και 10 MPa. Στον κάθετο άξονα των διαγραμμάτων είναι η κυβική ρίζα του διορθωμένου γραμμομοριακού όγκου του νερού στον υδρίτη ($v_{w,0}^H$) σε συνθήκες αναφοράς. Στο αριστερό διάγραμμα, στον οριζόντιο άξονα είναι το άθροισμα της εξίσωσης (5.62) του Μοντέλου Ballard, ενώ στο δεξιό διάγραμμα στον οριζόντιο άξονα είναι το αντίστοιχο άθροισμα της εξίσωσης (5.60a) του Τροποποιημένου Μοντέλου. Οι μετασχηματισμοί του οριζόντιου άξονα στα δύο διαγράμματα έγιναν έτσι ώστε τα αποτελέσματα από το CSMGem για την κυβική ρίζα του $v_{w,0}^H$ να διατάσσονται σε ευθεία γραμμή, εφόσον αυτά υπολογίζονταν σύμφωνα με την εξίσωση (5.60) του Μοντέλου Ballard (αριστερά) και σε επίσης ευθεία γραμμή, εφόσον υπολογίζονταν σύμφωνα με την εξίσωση (5.60a) του Τροποποιημένου Μοντέλου (δεξιά).



Εικόνα 5.14: Συγκριτικό διάγραμμα συσχέτισης της κυβικής ρίζας του γραμμομοριακού όγκου του νερού σε υδρίτη δομής II στις συνθήκες αναφοράς ($v_{w,0}^H$), βάσει των αποτελεσμάτων του CSMGem, σε σχέση με το ποσοστό των κατειλημμένων μεγάλων κελιών από μόρια προπανίου και ίσο-πεντανίου. Στον οριζόντιο άξονα είναι για το αριστερό διάγραμμα το γινόμενο $N_L \sum (F(\theta_{ij}) \cdot \Delta r_{ij})$, όμοιο με την εξίσωση (5.60), ενώ για το δεξί διάγραμμα είναι το γινόμενο $N_L \cdot F(\sum \theta_{ij}) \cdot \Delta r_j$, αντίστοιχο της εξίσωσης (5.60a).

Τα αποτελέσματα της εικόνας (5.14) επιβεβαιώνουν ότι το τροποποιημένο μοντέλο ακολουθεί τους κανόνες του προγράμματος CSMGem για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου του νερού στους υδρίτες δομής II σε συνάρτηση με τη σύσταση σε εγκλωβισμένα συστατικά. Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και σε αντίστοιχες προσομοιώσεις για τους υδρίτες δομής I.

Παράδειγμα 2^ο: Μείγμα νερού, μεθανίου και αιθανίου στους 200K και 100 KPa. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της ισορροπίας του μείγματος σε φάσεις αερίου, υγρών υδρογονανθράκων και υδρίτη δομής I, με το πρόγραμμα CSMGem παρουσιάζονται στον πίνακα (Π3.11). Το μεθάνιο καταλαμβάνει και τους δύο τύπους κελιών στον υδρίτη, ενώ το αιθάνιο περιορίζεται κυρίως στα μεγάλα κελιά. Από τα αποτελέσματα του γραμμομοριακού

όγκου του νερού στη φάση του υδρίτη υπολογίστηκαν, μέσω της εξίσωσης (5.56a)), οι αντίστοιχοι όγκοι v_{w0}^H στις συνθήκες αναφοράς. Στη συνέχεια τα δεδομένα μετασχηματίστηκαν όπως στην περίπτωση του 1^{ου} παραδείγματος, έτσι ώστε να προκύψουν γραμμικές σχέσεις. Έτσι, στην εικόνα (5.15) η μεταβλητή Y καθορίζεται από τη σχέση:

$$Y = \left(\sqrt[3]{\frac{v_{w0}^H}{v_{wref}^H}} - 1 \right) = \left(\sqrt[3]{\frac{v_{w0}^H}{22.57968}} - 1 \right) \cdot 11.99245 \quad (5.74)$$

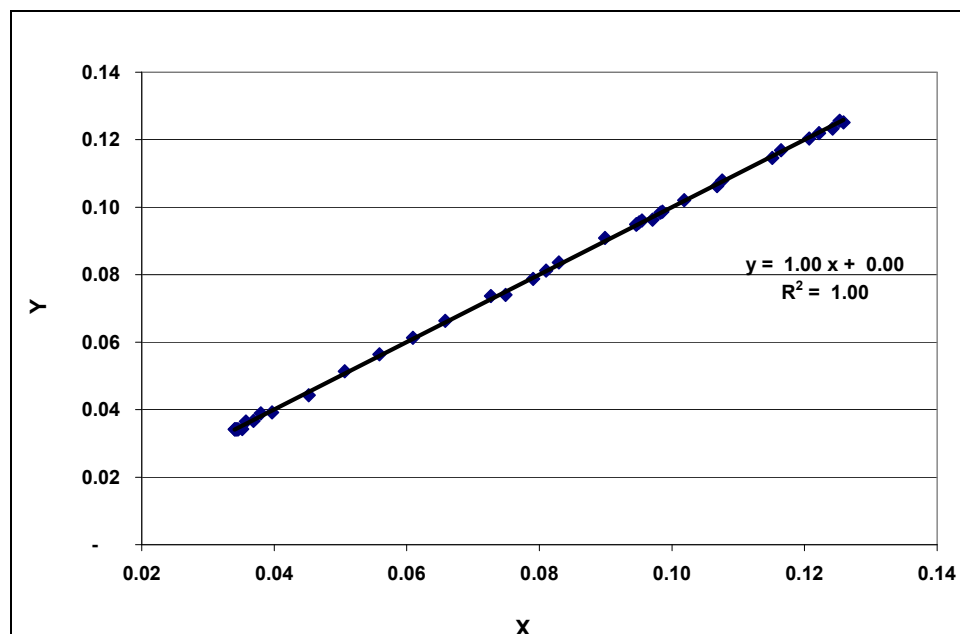
Η εξίσωση (5.74) προκύπτει από την εξίσωση (5.60a), όταν λυθεί ως προς τον όρο

$$\sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot F_j \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^c (\theta_{ij} \cdot \Delta r_{ij})}{\sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \right]$$

Η μεταβλητή X στον οριζόντιο άξονα της εικόνας (5.15) υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$X = \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot F_j \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^c (\theta_{ij} \cdot \Delta r_{ij})}{\sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \right] \quad (5.75)$$

Από τις εξισώσεις (5.74) και (5.75) προκύπτει ότι $Y=X$, όπως παρουσιάζεται και από τα αποτελέσματα του CSMGem στην εικόνα (5.15).



Εικόνα 5.15: Συσχέτιση του γραμμομοριακού όγκου του νερού στον υδρίτη στις συνθήκες αναφοράς, με το ποσοστό κατάληψης των κελιών υδρίτη δομής I από μεθάνιο και αιθάνιο. Τα αποτελέσματα αφορούν προσομοίωση με το CSMGem της ισορροπίας υδρίτη με αέριο και υγρό υδρογονάνθρακα σε μείγμα νερού / μεθανίου / αιθανίου στους 200K, 100 KPa. Οι μεταβλητές έχουν μετασχηματιστεί στους άξονες σύμφωνα με τις εξισώσεις (5.74) και (5.75), έτσι ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση.

Από τα αποτελέσματα στην εικόνα (5.15) προκύπτει ότι το Τροποποιημένο Μοντέλο ακολουθεί τους κανόνες του προγράμματος CSMGem (εξίσωση (5.51a)) για τον υπολογισμό της συνάρτησης $F(\sum \theta_{ij})$ στα μικρά κελιά του υδρίτη δομής I.

Παράδειγμα 3^ο: Μείγμα νερού, μεθανίου και προπανίου στους 200 K και 100 KPa. Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης της ισορροπίας του μείγματος σε φάσεις αερίου, υγρών υδρογονανθράκων και υδρίτη δομής II με το CSMGem παρουσιάζονται στον πίνακα (Π3.12). Το μεθάνιο μπορεί να εγκλωβιστεί και από τους δύο τύπους κελιών στον υδρίτη, ενώ το προπάνιο περιορίζεται αποκλειστικά στα μεγάλα κελιά. Από τα αποτελέσματα του γραμμομοριακού όγκου του νερού στη φάση του υδρίτη υπολογίστηκαν, μέσω της εξίσωσης (5.56a), οι αντίστοιχοι όγκοι (v_{w0}^H) στις συνθήκες αναφοράς (298.15 K, 100 KPa. Στη συνέχεια τα δεδομένα, όπως στην περίπτωση του 2^{ου} παραδείγματος, μετασχηματίστηκαν έτσι ώστε να προκύψουν γραμμικές σχέσεις. Έτσι στην εικόνα (5.16) η μεταβλητή Y στον κάθετο άξονα καθορίζεται από τη σχέση:

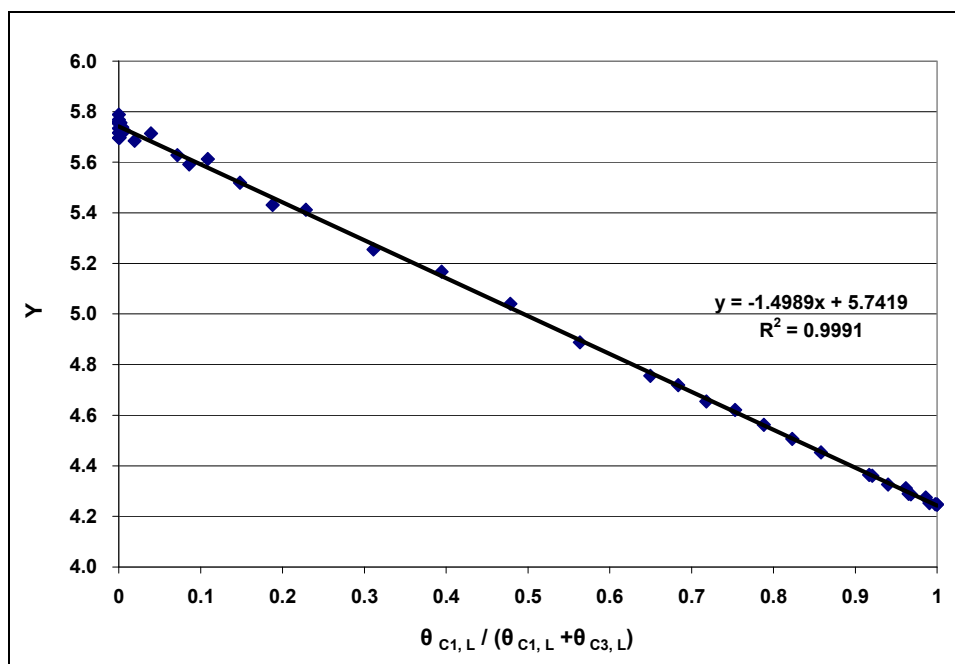
$$Y = \frac{D_{ref} - \ln \left[\frac{\left(\sqrt[3]{\frac{v_{w0}^H}{v_{wref}^H}} - 1 \right) \cdot a_{ref}^H - N_L \cdot \frac{(1+n_L) \cdot (\theta_{c1,L} + \theta_{c3,L})}{1+n_L \cdot (\theta_{c1,L} + \theta_{c3,L})} \cdot \frac{\theta_{c1,L} \cdot \Delta r_{c1,L} + \theta_{c3,L} \cdot \Delta r_{c3,L}}{(\theta_{c1,L} + \theta_{c3,L})}}{N_S \cdot \frac{(1+n_S) \cdot (\theta_{c1,S} + \theta_{c3,S})}{1+n_S \cdot (\theta_{c1,S} + \theta_{c3,S})} \cdot \frac{\theta_{c1,S} \cdot \Delta r_{c1,S} + \theta_{c3,S} \cdot \Delta r_{c3,S}}{(\theta_{c1,S} + \theta_{c3,S})}} \right]}{N_L \cdot \frac{(1+n_L) \cdot (\theta_{c1,L} + \theta_{c3,L})}{1+n_L \cdot (\theta_{c1,L} + \theta_{c3,L})}} \quad (5.76)$$

Η οποία προκύπτει από τις εξισώσεις (5.60a), (5.50a), (5.51a) και (5.71), όταν λυθούν ως προς

τον όρο $\frac{\sum_{i=1}^c (D_i \cdot \theta_{iL})}{\sum_{i=1}^c (\theta_{iL})}$ της εξίσωσης (5.71), οπότε ισχύει ότι:

$$Y = (\Delta r_{C1,L} - \Delta r_{C3,L}) \cdot \frac{\theta_{C1,L}}{\theta_{C1,L} + \theta_{C3,L}} + \Delta r_{C3,L} \quad (5.77)$$

Αποδεικνύεται δηλαδή από την εικόνα (5.16) ότι το Τροποποιημένο Μοντέλο ακολουθεί τους κανόνες του προγράμματος CSMGem (εξισώσεις (5.50a) και (5.71)) για τον υπολογισμό της συνάρτησης $F(\Sigma \theta_{ij})$ στα μικρά κελιά του υδρίτη δομής II. Αντίστοιχα αποτελέσματα με αυτά που παρουσιάζονται στην εικόνα (5.16) για μείγμα με μεθάνιο σε υδρίτη δομής II, έχουν προκύψει και για άλλα αέρια όπως το άζωτο, το υδρόθειο, κ.τ.λ.



Εικόνα 5.16: Συσχέτιση του εκθετικού όρου της εξίσωσης (5.50α) για τα μικρά κελιά υδρίτη δομής II, με τους κανόνες ανάμειξης του Τροποποιημένου Μοντέλου, σε μείγμα νερού / μεθανίου / προπανίου στους 200K, 100 KPa. Οι μεταβλητή Y στον άξονα των τεταγμένων έχει μετασχηματιστεί σύμφωνα με την εξίσωση (5.76), έτσι ώστε να προκύπτει γραμμική σχέση.

Στον πίνακα 5.3 παρουσιάζονται συνοπτικά οι διαφορές μεταξύ του Μοντέλου Ballard και του Τροποποιημένου Μοντέλου.

Φάση \ Μοντέλο	Μοντέλο Ballard	Τροποποιημένο Μοντέλο
Ρευστών φάσεων από κυβική καταστα- τική εξίσωση	$a_i = \left[1 + S_{li} \cdot (1 - \sqrt{Tr_i}) + S_{2i} \cdot \frac{(1 - \sqrt{Tr_i})}{\sqrt{Tr_i}} \right]^2 \quad (5.9)$	$a_i = \begin{cases} \left[1 + S_{li} \cdot (1 - \sqrt{Tr_i}) + S_{2i} \cdot \frac{(1 - \sqrt{Tr_i})}{\sqrt{Tr_i}} \right]^2 \\ \quad \text{όταν} \left[1 + S_{li} \cdot (1 - \sqrt{Tr_i}) + S_{2i} \cdot \frac{(1 - \sqrt{Tr_i})}{\sqrt{Tr_i}} \right] \geq 0 \\ 0 \quad \text{όταν} \left[1 + S_{li} \cdot (1 - \sqrt{Tr_i}) + S_{2i} \cdot \frac{(1 - \sqrt{Tr_i})}{\sqrt{Tr_i}} \right] < 0 \end{cases} \quad (5.9a)$
Υδατική Φάση	$\tilde{c}_{p_i}^{(Aq)} = c_1 + \frac{c_2}{(T - \Theta)^2} + \omega_i \cdot T \cdot X \quad (5.17)$ $\tilde{v}_i^{(Aq)} = v_1 + \frac{v_2}{\Psi + P} + \frac{\left[v_3 + \frac{v_4}{\Psi + P} \right]}{T - \Theta} - \frac{\omega_i}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_T \quad (5.20)$ $\gamma^{Bca} = \frac{0.13816 + 0.6 \cdot B_{ca}}{1.5} \cdot z_c \cdot z_a \cdot I \cdot \left[\frac{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{ z_c \cdot z_a } \right)}{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot z_c \cdot z_a } \right)^2} - \frac{\ln \left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot z_c \cdot z_a } \right)}{\frac{3 \cdot I}{2 \cdot z_c \cdot z_a }} \right] + \dots \quad (5.35)$ $\tilde{g}_{Cl^-}^{<Aq>} = -131039 \text{ J / mol} \quad \tilde{g}_{i0}^{(Aq)}$	$\tilde{c}_{p_i}^{(Aq)} = c_1 + \frac{c_2}{T^2} + \omega_i \cdot T \cdot X \quad (5.17a)$ $\tilde{v}_i^{(Aq)} = v_1 + \frac{v_2}{\Psi + P} + \frac{\left[v_3 + \frac{v_4}{\Psi + P} \right]}{T - \Theta - \tau} - \frac{\omega_i}{\varepsilon^2} \cdot \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_T \quad (5.20a)$ $\mu \varepsilon \tau = \frac{\frac{5}{6} \cdot T - \Theta}{1 + e^{\frac{T - 273.15}{5}}} \quad (5.61)$ $\gamma^{Bca} = 2 \cdot \frac{0.13816 + 0.6 \cdot B_{ca}}{1.5} \cdot z_c \cdot z_a \cdot I \cdot \left[\frac{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{ z_c \cdot z_a } \right)}{\left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot z_c \cdot z_a } \right)^2} - \frac{\ln \left(1 + \frac{3 \cdot I}{2 \cdot z_c \cdot z_a } \right)}{\frac{3 \cdot I}{2 \cdot z_c \cdot z_a }} \right] + \dots \quad (5.35a)$ $\tilde{g}_{Cl^-}^{<Aq>} = -131290 \text{ J / mol}$ $\gamma_{iq}^{P_1} > 0, \gamma_{iq}^{P_2} > 0 \text{ και } x_w^{Aq} \geq 0.3$
Υδρίτες	$v_w^H = v_{w0}^H \cdot \exp(a_1 \cdot (T - T_0) + a_2 \cdot (T - T_0)^2 + a_3 \cdot (T - T_0)^3 - \kappa^H \cdot (P - P_0)) \quad (5.56)$ $a^H = a_0^H \cdot \exp\left(\frac{a_1}{3} \cdot (T - T_0) + \frac{a_2}{3} \cdot (T - T_0)^2 + \frac{a_3}{3} \cdot (T - T_0)^3 - \frac{\kappa^H}{3} \cdot (P - P_0)\right)$	$v_w^H = v_{w0}^H \cdot \exp(a_1 \cdot (T - T_0) + a_2 \cdot (T - T_0)^2 + a_3 \cdot (T - T_0)^3 - 3 \cdot \kappa^H \cdot (P - P_0)) \quad (5.56a)$ $a^H = a_0^H \cdot \exp\left(\frac{a_1}{3} \cdot (T - T_0) + \frac{a_2}{3} \cdot (T - T_0)^2 + \frac{a_3}{3} \cdot (T - T_0)^3 - \kappa^H \cdot (P - P_0)\right)$

	$v_{w0}^H = \left(a_{ref}^H + \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot \sum_{i=1}^c (F(\theta_{ij}) \cdot \Delta r_{ij}) \right] \right)^3 \quad (5.52)$ (5.60) $a_0^H = a_{ref}^H + \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot \sum_{i=1}^c (F(\theta_{ij}) \cdot \Delta r_{ij}) \right] \quad (5.49)$ $F(\theta_{ij}) = \frac{(1+\eta_j) \cdot \theta_{ij}}{1+\eta_j \cdot \theta_{ij}} \cdot \exp(D_i - \bar{D}) \quad (5.50)$ <p>για τα μικρά κελιά στον υδρίτη δομής I , II</p> $F(\theta_{ij}) = \frac{(1+\eta_j) \cdot \theta_{ij}}{1+\eta_j \cdot \theta_{ij}} \quad (5.51)$ <p>για όλα τα υπόλοιπα κελιά στους υδρίτες δομής I , II</p>	$(5.52a)$ $v_{w0}^H = \frac{v_{wref}^H}{(a_{ref}^H)^3} \cdot \left(a_{ref}^H + \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^c (\theta_{ij} \cdot \Delta r_{ij})}{\sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \right] \right)^3 \quad (5.60a)$ $a_0^H = a_{ref}^H + \sum_{j=1}^{Cg} \left[N_j \cdot F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^c (\theta_{ij} \cdot \Delta r_{ij})}{\sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \right] \quad (5.49a)$ $F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) = \frac{(1+\eta_j) \cdot \sum_{i=1}^c \theta_{ij}}{1+\eta_j \cdot \sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \cdot \exp(D_{ref} - \bar{D}) \quad (5.50a)$ <p>για τα μικρά κελιά στον υδρίτη δομής II</p> $F \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right) = \frac{(1+\eta_j) \cdot \sum_{i=1}^c \theta_{ij}}{1+\eta_j \cdot \sum_{i=1}^c \theta_{ij}} \quad (5.51a)$ <p>για όλα τα υπόλοιπα κελιά στους υδρίτες δομής I , II</p> $\bar{D} = F_L \left(\sum_{i=1}^c \theta_{iL} \right) \cdot \frac{\sum_{i=1}^c (D_i \cdot \theta_{iL})}{\sum_{i=1}^c (\theta_{iL})} \quad (5.71)$
--	---	--

Πίνακας 5.3: Διαφορές μεταξύ του Μοντέλου Ballard (2002) και Τροποποιημένου Μοντέλου.

5.4. Αδυναμίες του τροποποιημένου Μοντέλου Ballard

Το Τροποποιημένο Μοντέλο χρησιμοποιεί τις εξισώσεις φάσεων του μοντέλου Ballard, οι οποίες παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5.2, και εφαρμόζει τις αλλαγές που παρουσιάζονται στο Κεφάλαιο 5.3, προκειμένου οι προβλέψεις του στα προβλήματα ισορροπίας φάσεων να συγκλίνουν με τις αντίστοιχες του προγράμματος CSMGem. Οι αδυναμίες του CSMGem διατηρούνται ωστόσο και στο Τροποποιημένο Μοντέλο. Το πρόγραμμα CSMGem παρουσίασε αδυναμία σύγκλισης των υπολογισμών του στο αποτέλεσμα της επίλυσης σε αρκετές περιπτώσεις προβλημάτων ισορροπίας φάσεων με διαφορετικά μείγματα τροφοδοσίας και συνθήκες ισορροπίας. Αδυναμία σύγκλισης παρουσιάστηκε, σε περιορισμένο αριθμό περιπτώσεων, κατά την προσομοίωση με το CSMGem των πειραματικών συνθηκών που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 1. Παρόμοια προβλήματα σύγκλισης εντοπίστηκαν και σε αντίστοιχες προσομοιώσεις με το πρόγραμμα HWHYD του πανεπιστημίου Heriot-Watt.

Επιπλέον, διαπιστώθηκε ότι για ένα περιορισμένο αριθμό περιπτώσεων ισορροπίας φάσεων, το CSMGem δεν καταλήγει στη σωστή θερμοδυναμικά ισορροπία, παρόλο που παρέχει ένδειξη σωστής λειτουργίας. Τέτοιες περιπτώσεις εντοπίστηκαν π.χ. σε ισορροπίες με υγρές φάσεις διοξειδίου του άνθρακα και αλκοολών και αναλύονται διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο.

Θεωρήθηκε επομένως απαραίτητη η ανάπτυξη στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ενός νέου μοντέλου προσομοίωσης, το οποίο θα εμφανίζει παρόμοια αποτελέσματα ισορροπίας φάσεων με τα αντίστοιχα του CSMGem, ενώ θα είναι απαλλαγμένο από τις σημαντικότερες αδυναμίες των υπαρχόντων προγραμμάτων και θα εξασφαλίζει σταθερότητα και ακρίβεια για το σύνολο των εξεταζόμενων περιπτώσεων. Το νέο μοντέλο προσομοίωσης με την ονομασία HYDTUC χρησιμοποιεί τις θερμοδυναμικές εξισώσεις φάσεων του Τροποποιημένου Μοντέλου μαζί με ένα βελτιωμένο αλγόριθμο σύγκλισης σε σχέση με αυτόν του CSMGem, ο οποίος είναι πιο σταθερός και αξιόπιστος. Το HYDTUC ενσωματώνει καινοτόμες διαδικασίες για τον εντοπισμό των πιθανών φάσεων και την κατανομή σε αυτές των συστατικών της τροφοδοσίας, με αποτέλεσμα να μπορεί να προσομοιώνει ένα μεγαλύτερο εύρος συνθηκών ισορροπίας με υδρίτες, σε σχέση με το αντίστοιχο των υφιστάμενων προγραμμάτων. Η περιγραφή των διαδικασιών αυτών, καθώς και του βελτιωμένου αλγόριθμου σύγκλισης, μαζί με το αντίστοιχο θεωρητικό τους υπόβαθρο αναλύονται στο Κεφάλαιο 1.

6. Περιγραφή του προτεινόμενου μοντέλου προσομοίωσης της πολυφασικής ισορροπίας HYDTUC

6.1. Εισαγωγή

Για την εκτίμηση της ισορροπίας φάσεων ενός μείγματος σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν τα θερμοδυναμικά μοντέλα των επιμέρους φάσεων μαζί με ένα μοντέλο διαχωρισμού φάσεων (phase split) σε μια επαναληπτική διαδικασία σύγκλισης. Ωστόσο, το κάθε μοντέλο φάσης έχει αναπτυχθεί στη βάση μιας συγκεκριμένης πρότυπης κατάστασης, όπως είναι π.χ. αυτής του ιδανικού αερίου, του ιδανικού στερεού μείγματος, της καθαρής φάσης κ.λπ., με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά του να διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με εκείνα των μοντέλων που βασίζονται σε διαφορετική πρότυπη κατάσταση. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που έχει το κάθε μοντέλο φάσης δυσχεραίνουν το συνδυασμό του με τα υπόλοιπα μοντέλα του αλγόριθμου προσομοίωσης της ισορροπίας, ενώ αποτελούν συχνά την αιτία για την οποία η διαδικασία της προσομοίωσης αποτυγχάνει να συγκλίνει ή συγκλίνει σε λάθος αποτέλεσμα, δηλαδή σε μία κατάσταση μετασταθούς ισορροπίας.

Το πρόβλημα της ισορροπίας φάσεων αφορά τον υπολογισμό των μοριακών κλασμάτων και των συστάσεων που έχουν οι φάσεις στην κατάσταση της ισορροπίας, χρησιμοποιώντας ως δεδομένα την πίεση p , τη θερμοκρασία T και τη σύσταση z της τροφοδοσίας. Προϋπόθεση της ισορροπίας είναι η εξίσωση των χημικών δυναμικών του κάθε συστατικού σε όλες τις φάσεις στις οποίες αυτό συμμετέχει. Για τη μαθηματική επίλυση του προβλήματος χρησιμοποιείται μια επαναληπτική διαδικασία σύγκλισης, κατά την οποία υπολογίζονται τα χημικά δυναμικά των συστατικών συναρτήσει των συστάσεων στις επιμέρους φάσεις μέσω των αντίστοιχων θερμοδυναμικών μοντέλων και εφόσον δεν ταυτίζονται τα χημικά δυναμικά του κάθε συστατικού σε όλες τις φάσεις, επανυπολογίζεται η σύσταση της κάθε φάσης μέσω του μοντέλου διαχωρισμού φάσεων.

Η έναρξη της επαναληπτικής διαδικασίας σύγκλισης γίνεται με τον υπολογισμό των συστάσεων στις επιμέρους φάσεις, με βάση προκαθορισμένες εκτιμήσεις για τους συντελεστές ισορροπίας $K_i^{<j>}$ των συστατικών οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τη σύσταση της κάθε φάσης. Ο συντελεστής ισορροπίας $K_i^{<j>}$ ορίζεται ως ο λόγος του μοριακού κλάσματος του συστατικού i στη φάση j προς το αντίστοιχο κλάσμα σε μια φάση αναφοράς, δηλαδή $K_i^{<j>} = \frac{x_i^{<j>}}{x_i^{<ref>}}$, υπό

την προϋπόθεση ότι οι δύο φάσεις ισορροπούν μεταξύ τους. Οι προκαθορισμένες εκτιμήσεις, οι οποίες ονομάζονται αρχικές τιμές, για τους συντελεστές ισορροπίας των συστατικών στις επιμέρους φάσεις υπολογίζονται συνήθως μέσω ημι-εμπειρικών συσχετίσεων, όπως είναι π.χ. η συσχέτιση του Wilson (1968). Όταν οι αρχικές τιμές των συντελεστών ισορροπίας διαφέρουν πολύ σε σχέση με τις τιμές της πραγματικής ισορροπίας, τότε ενδέχεται ο προσομοιωτής να μη συγκλίνει ή να συγκλίνει σε αποτέλεσμα που να μην εξασφαλίζει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια του συστήματος.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, κατά την προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών ισορροπίας φάσεων με υδρίτες (Κεφάλαια 3.6.1 και 3.6.2) το Τροποποιημένο Μοντέλο παρουσίασε αδυναμία σύγκλισης στο αποτέλεσμα της επίλυσης για έναν περιορισμένο αριθμό περιπτώσεων. Θεωρήθηκε συνεπώς αναγκαία για την παρούσα μελέτη, η ανάπτυξη ενός νέου μοντέλου προσομοίωσης της πολυφασικής ισορροπίας με την ονομασία HYDTUC. Για τον υπολογισμό των φάσεων σε ισορροπία, το HYDTUC συνδυάζει τις θερμοδυναμικές εξισώσεις φάσεων του τροποποιημένου μοντέλου που παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 5 με ένα νέο μοντέλο επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων σε μία επαναληπτική διαδικασία σύγκλισης δύο σταδίων. Το νέο μοντέλο εφαρμόζει καινοτόμες λύσεις για τη θεραπεία των προαναφερθέντων προβλημάτων προσομοίωσης και την εξάλειψη της ανάγκης χρήσης ημι-εμπειρικών συσχετίσεων για τους υπολογισμούς αρχικών τιμών των συντελεστών ισορροπίας. Οι βασικότερες καινοτομίες που αναπτύχθηκαν αναφέρονται συνοπτικά παρακάτω:

- ***Η χρησιμοποίηση μιας επαναληπτικής διαδικασίας σύγκλισης δύο σταδίων στον αλγόριθμο της προσομοίωσης για τον υπολογισμό της ισορροπίας με υδρίτες***, σε αντίθεση με τους υπόλοιπους αλγόριθμους προσομοίωσης φάσεων στους οποίους εφαρμόζεται μια επαναληπτική διαδικασία σύγκλισης ενός σταδίου μεταξύ των θερμοδυναμικών μοντέλων των φάσεων και του μοντέλου διαχωρισμού φάσεων. Ωστόσο, επειδή τα θερμοδυναμικά μοντέλα των υδριτών διαφοροποιούνται τόσο ως προς τα δεδομένα που χρησιμοποιούν (μεταβλητές εισόδου) όσο και ως προς τις τιμές που υπολογίζουν (μεταβλητές εξόδου) σε σχέση με τα μοντέλα των υπόλοιπων φάσεων, προτείνεται η εφαρμογή του πρώτου σταδίου για τον προσδιορισμό της ισορροπίας όλων των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών, με βάση μια προσεγγιστική τροφοδοσία για αυτές τις φάσεις και εφαρμογή εν συνεχεία του δεύτερου σταδίου για τον προσδιορισμό της ισορροπίας μεταξύ των φάσεων που ισορροπούν από το πρώτο στάδιο και του τύπου του υδρίτη που έχει τη μικρότερη δυνατή τιμή χημικού δυναμικού για το νερό. Ως σύσταση τροφοδοσίας για το δεύτερο στάδιο χρησιμοποιείται η συνολική σύσταση του μείγματος. Αποτέλεσμα του δεύτερου σταδίου είναι ο επανυπολογισμός της σύστασης τροφοδοσίας που απαιτείται για το πρώτο στάδιο, το οποίο επανεκτελείται. Με τον τρόπο αυτό επαναλαμβάνονται συνεχώς οι υπολογισμοί μεταξύ των δύο προαναφερθέντων σταδίων, μέχρις ότου να σταθεροποιηθούν οι τιμές των συστάσεων για όλες τις φάσεις μεταξύ δύο διαδοχικών επαναλήψεων. Με τον τρόπο αυτό η διαδικασία σύγκλισης του προσομοιωτή στις συστάσεις της πολυφασικής ισορροπίας αποδεικνύεται σταθερότερη σε σχέση με την προσομοίωση όλων των φάσεων ταυτόχρονα με μια επαναληπτική διαδικασία σύγκλισης ενός σταδίου.
- ***Ο τρόπος υπολογισμού των αρχικών τιμών των συντελεστών ισορροπίας $K_i^{\mathcal{P}}$ των συστατικών στις φάσεις του αερίου και των υγρών υδρογονανθράκων, όταν οι φάσεις αυτές περιγράφονται θερμοδυναμικά από μια κυβική καταστατική εξίσωση***. Σε αντίθεση με τα θερμοδυναμικά μοντέλα των υπόλοιπων φάσεων (υδατική φάση, πάγος κ.λπ.) που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα και τα οποία αναφέρονται αποκλειστικά σε συγκεκριμένη φάση, μια κυβική καταστατική εξίσωση, όπως είναι αυτή που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.2.1, μπορεί να περιγράψει ταυτόχρονα πολλές ρευστές φάσεις, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως φάσεις αερίου ή υγρών. Σύμφωνα με τον Firoozabadi (1999), ο μέγιστος αριθμός φάσεων που μπορεί να περιγράψει ταυτόχρονα μια κυβική καταστατική εξίσωση είναι όσες

και το πλήθος των συστατικών του μείγματος συν μια επιπλέον φάση. Η δυνατότητα περιγραφής πολλών φάσεων με μια μόνο σχέση είναι ένας βασικός λόγος για τον οποίο οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις είναι τόσο διαδεδομένες στις προσομοιώσεις ισορροπιών. Αν και οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις χρησιμοποιούνται συνήθως για την περιγραφή διφασικής ισορροπίας αέριας με υγρή φάση υδρογονανθράκων, υπάρχουν ήδη πολλές αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία, σύμφωνα με τις οποίες μία καταστατική εξίσωση περιγράφει ταυτόχρονα τουλάχιστον τρεις φάσεις. Ως τέτοια παραδείγματα αναφέρονται η τριφασική ισορροπία αερίων με υγρό μείγμα υδρογονανθράκων και υγρό διοξείδιο του άνθρακα στους Gupta et al. (1991), η τριφασική ισορροπία αερίων με υγρό μείγμα υδρογονανθράκων και υγρό υδρόθειο σε χαμηλές θερμοκρασίες ($<350\text{K}$) και υψηλές πιέσεις στο Michelsen (1982a), Hua et al. (1996) κ.α. Στο μοντέλο προσομοίωσης HYDTUC, τόσο το πλήθος των πιθανών φάσεων της κυβικής καταστατικής εξίσωσης, όσο και οι αρχικές τιμές για τους συντελεστές ισορροπίας των συστατικών στις φάσεις αυτές, υπολογίζονται μέσω της πρωθύστερης επίλυσης του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας (stability) με βάση την ενέργεια Helmholtz. Αν και το μοντέλο HYDTUC χρησιμοποιεί για τον υπολογισμό της ενέργειας Helmholtz μια γενικευμένη μορφή κυβικής καταστατικής εξίσωσης, η προσέγγιση για τον προσδιορισμό της ευστάθειας με βάση την ενέργεια Helmholtz διατυπώνεται στην παρούσα διατριβή με τρόπο που να μπορεί να γενικευτεί εύκολα σε οποιαδήποτε μορφή καταστατικής εξίσωσης, η οποία έχει αναλυτική έκφραση ως προς την πίεση.

- ***Η μαθηματική επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων, η οποία επιτυγχάνεται με ελαχιστοποίηση, υπό περιορισμούς, μιας αντικειμενικής συνάρτησης που αναπτύχθηκε με βάση την ισορροπία φάσεων ιδανικών μειγμάτων.*** Οι περισσότερες από τις προϋπάρχουσες μεθόδους βασίζονται στην επίλυση συστήματος εξισώσεων για την αντιμετώπιση του συγκεκριμένου προβλήματος, ενώ οι υπόλοιπες χρησιμοποιούν για το σκοπό αυτό την ελαχιστοποίηση της συνάρτησης ενέργειας Gibbs που περιγράφει το σύνολο των φάσεων.
- ***Η δυνατότητα προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων υδριτών με στερεές φάσεις, όπως είναι αυτές του πάγου και των αλάτων, απουσία άλλων φάσεων.*** Για τους σκοπούς της συγκεκριμένης προσομοίωσης χρησιμοποιείται μια εικονική ρευστή φάση, τα συστατικά της οποίας μπορούν να ελαττώνουν τα χημικά τους δυναμικά με τη μείωση του μοριακού κλάσματος της φάσης στην ισορροπία με τον υδρίτη. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η ισορροπία μεταξύ της εικονικής φάσης και του υδρίτη, με στόχο τον υπολογισμό των τάσεων διαφυγής των εγκλωβισμένων συστατικών του υδρίτη από τις τιμές χημικού δυναμικού των συστατικών της ρευστής φάσης.

Το μοντέλο HYDTUC χρησιμοποιεί στους υπολογισμούς του τα χημικά δυναμικά των συστατικών αντί των τάσεων διαφυγής, σε αντίθεση με τα συνήθη μοντέλα προσομοίωσης της διφασικής ισορροπίας αερίου με υγρό, καθώς υπάρχουν περιπτώσεις συστατικών (ή φάσεων), όπως είναι π.χ. οι στερεές φάσεις και τα άλατα, όπου η έννοια της τάσης διαφυγής ορίζεται μόνο θεωρητικά.

Προκειμένου να αντιμετωπιστούν προβλήματα σύγκλισης κατά τους υπολογισμούς προσομοίωσης της ισορροπίας εξαιτίας της χρήσης αρχικών τιμών που διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με τις πραγματικές τιμές των συντελεστών ισορροπίας, προτείνεται να προτάσσεται η εφαρμογή ενός αλγόριθμου εντοπισμού των πιθανών φάσεων. Ο αλγόριθμος αυτός θα

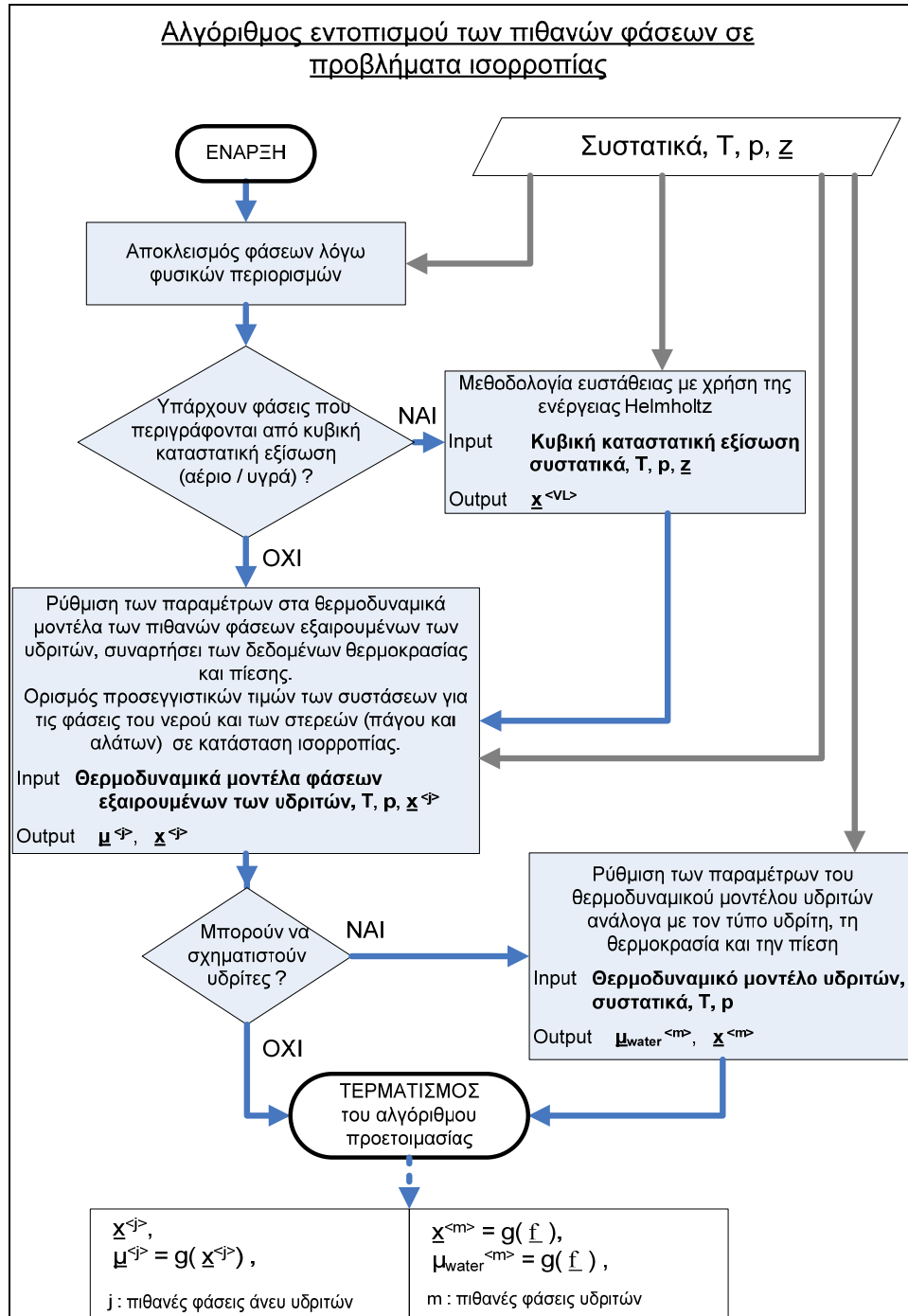
προηγείται του αλγόριθμου σύγκλισης στον προσομοιωτή της ισορροπίας και θα έχει ως στόχο την εκτίμηση του πλήθους και της σύστασης όλων των φάσεων, εξαιρουμένων των υδριτών, οι οποίες μπορούν να δημιουργηθούν για τη δεδομένη τροφοδοσία και στις δεδομένες συνθήκες ισορροπίας, καθώς επίσης και των πιθανών τύπων υδρίτη. Ο προτεινόμενος αλγόριθμος εντοπισμού των πιθανών φάσεων παρουσιάζεται στην εικόνα 6.1 και περιλαμβάνει τα εξής:

- Με βάση τα δεδομένα του προβλήματος ισορροπίας, από το σύνολο των πιθανών φάσεων αποκλείονται ορισμένες φάσεις με εφαρμογή καθαρά θερμοδυναμικών περιορισμών, όπως είναι π.χ. ο αποκλεισμός της ύπαρξης πάγου σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 273.15K ή ο αποκλεισμός ορισμένων τύπων υδριτών, εφόσον απουσιάζουν από την τροφοδοσία τα απαιτούμενα για το σχηματισμό τους συστατικά κ.λπ.
- Οι πιθανές φάσεις που παραμένουν εκτός των υδριτών, οι οποίες θα ονομάζονται στο εξής ως φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών, διακρίνονται στις φάσεις που μπορούν να περιγραφούν από την κυβική καταστατική εξίσωση και σε όλες τις υπόλοιπες φάσεις (υδατική, πάγου και αλάτων). Η αιτία της διάκρισης αυτής έγκειται στο γεγονός ότι τα θερμοδυναμικά μοντέλα της υδατικής φάσης και των στερεών φάσεων πάγου και αλάτων περιγράφουν αποκλειστικά τη φάση στην οποία αναφέρονται, σε αντίθεση με την κυβική καταστατική εξίσωση που μπορεί να περιγράψει πολλές φάσεις ταυτόχρονα, όπως είναι για παράδειγμα το αέριο και τα υγρά των υδρογονανθράκων.
- Για τις φάσεις που περιγράφονται από την κυβική καταστατική εξίσωση επιλύεται το πρόβλημα της θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Helmholtz σύμφωνα με τη μέθοδο που αναλύεται στο Κεφάλαιο 6.3. Από την επίλυση του προβλήματος ευστάθειας καθορίζεται το πλήθος των πιθανών φάσεων που περιγράφονται από την κυβική καταστατική εξίσωση και υπολογίζονται προσεγγιστικές τιμές για τις συστάσεις των φάσεων αυτών σε κατάσταση ισορροπίας. Εάν κάποια από τις φάσεις που προσδιορίστηκαν με αυτόν τον τρόπο είναι πλούσια σε νερό (>50%) και έχει πυκνότητα παρόμοια της υδατικής φάσης, τότε η φάση αυτή υποκαθίσταται από την υδατική φάση, η οποία περιγράφεται από το θερμοδυναμικό μοντέλο του Κεφαλαίου 5.2.3.
Για όσες φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών δεν περιγράφονται από την κυβική καταστατική εξίσωση, χρησιμοποιούνται ως προσεγγίσεις των συστάσεων τους, σε ισορροπία, προκαθορισμένες τιμές που διαφοροποιούνται ανάλογα με την κάθε φάση ως εξής:

- 1) Για την υδατική φάση, διάλυμα με απειροστές συγκεντρώσεις για όλα τα εν διαλύσει συστατικά.
- 2) Για τις στερεές φάσεις του πάγου και των αλάτων, το καθαρό συστατικό της φάσης τους.

- Για όλες τις πιθανές φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών ρυθμίζονται οι παράμετροι που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πίεση στα αντίστοιχα θερμοδυναμικά τους μοντέλα. Ακολουθώντας, εισάγονται τα ρυθμισμένα θερμοδυναμικά μοντέλα στο πρώτο στάδιο του επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης του προσομοιωτή, μαζί με τις προσεγγιστικές τιμές των συστάσεων των αντίστοιχων φάσεων, οι οποίες χρησιμεύουν για την εκκίνηση του επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης για την προσομοίωση της πολυφασικής ισορροπίας.

- Για όλους τους πιθανούς τύπους υδρίτη ρυθμίζονται οι παράμετροι που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και την πίεση στα αντίστοιχα θερμοδυναμικά τους μοντέλα προς εισαγωγή στο δεύτερο στάδιο του επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης του προσομοιωτή. Εξαιτίας της διαμόρφωσης του σε δύο στάδια, ο επαναληπτικός αλγόριθμος σύγκλισης δε χρειάζεται προσεγγιστικές τιμές για τις συστάσεις των πιθανών τύπων υδρίτη.



Εικόνα 6.1: Διάγραμμα ροής του αλγόριθμου εντοπισμού των πιθανών φάσεων για την προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων. Τα αποτελέσματα του αλγόριθμου, τα οποία παρουσιάζονται χαμηλά στην εικόνα 6.1, τροφοδοτούν τον επαναληπτικό αλγόριθμο σύγκλισης του προσομοιωτή της πολυφασικής ισορροπίας (βλ. εικόνα 6.3). Όλες οι φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών έχουν εκθέτη "<j>", ενώ όλες οι φάσεις υδριτών έχουν εκθέτη "<m>".

6.2. Χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz για μείγμα με βάση τη γενικευμένη κυβική καταστατική εξίσωση

Στο παράρτημα Π4 γίνεται μία σύντομη ανασκόπηση της θερμοδυναμικής σχετικά με τις χαρακτηριστικές συναρτήσεις ενέργειας και των ιδιοτήτων τους και ακολούθως αναλύεται η μέθοδος ανάπτυξης της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz για τις περιπτώσεις καθαρού συστατικού στην κατάσταση του ιδανικού αερίου και μείγματος που περιγράφεται θερμοδυναμικά με βάση τη γενικευμένη μορφή της κυβικής καταστατικής εξίσωσης (Π4.27).

Η ενέργεια Helmholtz (A) ενός μονοφασικού μείγματος που περιγράφεται από τη γενικευμένη κυβική καταστατική εξίσωση υπολογίζεται από την εξίσωση (Π4.35):

$$A = -R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \ln \left(\frac{p_0 \cdot (V - N \cdot b)}{n_i \cdot R \cdot T} \right) \right] - \frac{N \cdot a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} * \ln \left(\frac{V + N \cdot \delta_1 \cdot b}{V + N \cdot \delta_2 \cdot b} \right) + \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\left(g_{i0}^{(idg)} - h_{i0}^{(idg)} \right) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{(idg)}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{(idg)} \right) \right] - N \cdot R \cdot T \quad (6.1)$$

όπου :

A : H (συνολική) ενέργεια Helmholtz

V : Ο συνολικός όγκος

n_i : Τα γραμμομόρια του συστατικού i

N : Το γραμμομοριακό άθροισμα των c -συστατικών $N = \sum_{i=1}^c n_i$

a : Ο ελκτική παράμετρος της αντίστοιχης κυβικής καταστατικής εξίσωσης

b : Η απωστική παράμετρος του γραμμομοριακού όγκου της αντίστοιχης κυβικής καταστατικής εξίσωσης. Για το μοντέλο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.2.1 οι παράμετροι a και b υπολογίζονται από τις εξισώσεις (5.2) έως (5.5)

δ_1, δ_2 : Σταθερές, οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από το συγκεκριμένο είδος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης. Για την SRK είναι π.χ. $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 0$

T_0, p_0 : Οι συνθήκες αναφοράς, οι οποίες είναι 298.15K και 100 KPa αντίστοιχα

$g_{i0}^{(idg)}, h_{i0}^{(idg)}$: Το χημικό δυναμικό και η ενθαλπία του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου ($\langle Idg \rangle$) στις συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0). Οι τιμές τους δίνονται στον Πίνακα Π2.14

$Cp_i^{(idg)}$: Η θερμοχωρητικότητα του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου ($\langle Idg \rangle$) σε πίεση αναφοράς (p_0). Η τιμή της θερμοχωρητικότητας στην κατάσταση του ιδανικού αερίου υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (5.15).

Στο Παράρτημα Π5 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι μερικές παράγωγοι πρώτης και δεύτερης τάξης της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz, όπως αυτή υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (6.1). Οι μερικές παράγωγοι δεύτερης τάξης της ενέργειας Helmholtz εφαρμόζονται στην παρούσα διατριβή σε αλγόριθμους σύγκλισης 2^{ης} τάξης, όπως

είναι π.χ. αυτή των Newton-Raphson, για την επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Helmholtz.

Το χημικό δυναμικό του συστατικού i υπολογίζεται από την εξίσωση (Π4.36) :

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T, V, (\mathbf{n}-n_i)} \Leftrightarrow \\ \mu_i &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n_i}{V - N \cdot b} \right) - \frac{\ln \left(\frac{V + N \cdot \delta_1 \cdot b}{V + N \cdot \delta_2 \cdot b} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot N \cdot b} \cdot \left. \frac{\partial (N^2 \cdot a)}{\partial n_i} \right|_{T, \mathbf{n}-n_i} + \\ &\left[\frac{N \cdot R \cdot T}{V - N \cdot b} + \frac{a \cdot \ln \left(\frac{V + N \cdot \delta_1 \cdot b}{V + N \cdot \delta_2 \cdot b} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b^2} - \frac{N \cdot V \cdot a}{(V + N \cdot \delta_1 \cdot b) \cdot (V + N \cdot \delta_2 \cdot b) \cdot b} \right] \cdot \left. \frac{\partial (N \cdot b)}{\partial n_i} \right|_{\mathbf{n}-n_i} + \\ &\left(g_{i0}^{\langle idg \rangle} - h_{i0}^{\langle idg \rangle} \right) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{\langle idg \rangle}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{\langle idg \rangle} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{R \cdot T}{p_0} \right) \end{aligned} \quad (6.2)$$

Οι μερικές παράγωγοι των παραμέτρων a και b στην εξίσωση (6.2) υπολογίζονται από τις εξισώσεις (Π5.11) και (Π5.16) με βάση τους κανόνες ανάμειξης που ορίζονται από τις εξισώσεις (5.2) έως και (5.5) για το συστατικό i . Από τις εξισώσεις (Π5.11), (Π5.16) και (Π4.36) προκύπτει το χημικό δυναμικό του συστατικού i συναρτήσει αποκλειστικά εντατικών μεταβλητών:

$$\begin{aligned} \mu_i &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{x_i}{v - b} \right) - \frac{\ln \left(\frac{v + \delta_1 \cdot b}{v + \delta_2 \cdot b} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot 2 \cdot \sqrt{a_i \cdot a_i} \cdot \sum_{j=1}^c \left[x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{a_j \cdot a_j} \right] + \\ &\left[\frac{R \cdot T}{(v - b)} + \frac{a \cdot \ln \left(\frac{v + \delta_1 \cdot b}{v + \delta_2 \cdot b} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b^2} - \frac{v \cdot a}{(v + \delta_1 \cdot b) \cdot (v + \delta_2 \cdot b) \cdot b} \right] \cdot \left(\sum_{j=1}^c \left[x_j \cdot (1 - l_{ij}) \cdot (b_i + b_j) \right] - b \right) + \\ &\left\{ \left(g_{i0}^{\langle idg \rangle} - h_{i0}^{\langle idg \rangle} \right) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{\langle idg \rangle}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{\langle idg \rangle} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{R \cdot T}{p_0} \right) \right\} \end{aligned} \quad (6.3)$$

Στο παράρτημα Π5 παρουσιάζονται οι εξισώσεις (Π5.19), (Π5.21) και (Π5.22) για τον υπολογισμό των μερικών παραγώγων του χημικού δυναμικού με τη θερμοκρασία, την πίεση και τα γραμμομόρια των συστατικών.

Παρόμοια σχέση με την εξίσωση (6.3) υπάρχει στην εργασία των Heidenmann και Khalil (1980), από την οποία υπολογίζεται η τάση διαφυγής των συστατικών σε ρευστά που προσδιορίζονται από κυβική καταστατική εξίσωση. Ωστόσο, η αντίστοιχη εξίσωση στους Heidenmann και Khalil (1980) δεν περιλαμβάνει όρους αντίστοιχους με αυτούς που βρίσκονται ανάμεσα στα άγκιστρα της εξίσωσης (6.3) επειδή η συγκεκριμένη εργασία αναφέρεται σε ισορροπία φάσεων που περιγράφονται από την ίδια εξίσωση. Στην περίπτωση αυτή όλοι οι όροι που βρίσκονται ανάμεσα στα άγκιστρα της εξίσωσης (6.3) λαμβάνουν σταθερές τιμές για το κάθε συστατικό, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τη φάση, και επομένως δεν επηρεάζουν τους υπολογισμούς της ισορροπίας.

Το πλεονέκτημα του ορισμού του χημικού δυναμικού με βάση τη χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz, όπως φαίνεται και από την εξίσωση (6.3), είναι ότι η συνάρτηση του χημικού δυναμικού είναι συνεχής και παραγωγίσιμη σε όλο το εύρος των τιμών θερμοκρασίας, σύστασης και γραμμομοριακού όγκου. Μειονέκτημα της εξίσωσης (6.3) θα μπορούσε να θεωρηθεί το γεγονός ότι αν χρησιμοποιηθεί στους υπολογισμούς για την ισορροπία των φάσεων απαιτείται η χρήση της πίεσης ως επιπλέον μεταβλητής, καθώς εξισώνονται οι θερμοκρασίες και οι πιέσεις μεταξύ των φάσεων, ενώ διαφοροποιούνται οι γραμμομοριακοί τους όγκοι ανάλογα με την εκάστοτε πίεση ισορροπίας.

Η μέθοδος που ακολουθείται από το πρόγραμμα HYDTUC για την επίλυση του προβλήματος της ισορροπίας φάσεων που περιγράφονται από μια κυβική καταστατική εξίσωση είναι η ακόλουθη: Η κυβική καταστατική εξίσωση (5.1) επιλύεται ως προς το γραμμομοριακό όγκο για δεδομένη πίεση και σύσταση μείγματος. Από τις θετικές λύσεις της εξίσωσης (5.1) για το γραμμομοριακό όγκο υπολογίζεται το χημικό δυναμικό των συστατικών μέσω της εξίσωσης (6.3). Από τα χημικά δυναμικά που υπολογίστηκαν και τις συστάσεις των φάσεων, εκτιμώνται προσεγγιστικές τιμές των συντελεστών ισορροπίας $K_i^{<J>}$ για αυτές τις φάσεις. Οι συντελεστές ισορροπίας χρησιμεύουν για την επίλυση του μοντέλου διαχωρισμού των φάσεων και την ανανέωση των συστάσεων των φάσεων στον επαναληπτικό αλγόριθμο σύγκλισης, τον οποίο εφαρμόζει το πρόγραμμα HYDTUC για τους υπολογισμούς της πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες. Στο Κεφάλαιο 6.4, παρουσιάζεται αναλυτικά ο επαναληπτικός αλγόριθμος σύγκλισης του προγράμματος HYDTUC.

6.3. Προτεινόμενη μέθοδος επίλυσης του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Helmholtz

Στο παράρτημα Π4 γίνεται μία σύντομη ανασκόπηση της θεωρίας της θερμοδυναμικής ευστάθειας και παρουσιάζεται το πρόβλημα της θερμοδυναμικής ευστάθειας φάσεων οι οποίες που περιγράφονται από το ίδια κυβική καταστατική εξίσωση. Η επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε με χρήση της ενέργειας Gibbs, είτε με χρήση της ενέργειας Helmholtz. Στο παράρτημα Π4 αναλύονται τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την επίλυση του προβλήματος με βάση την ενέργεια Gibbs καθώς και τα πλεονεκτήματα της επίλυσης με βάση την ενέργεια Helmholtz.

Η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz, με βάση την εξίσωση (Π4.38), μπορεί να διατυπωθεί συναρτήσει του συνολικού όγκου της φάσης ελέγχου (V) και της φάσης αναφοράς (V_0), ως εξής:

$$\begin{aligned}
 t_V(v, \mathbf{x}) &= \sum_{i=1}^c [x_i \cdot (\mu_i(T_0, V, \mathbf{n}) - \mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0))] - v \cdot (p(T_0, V, \mathbf{n}) - p(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)) \Leftrightarrow \\
 t_V(v, \mathbf{x}) &= \left\{ \sum_{i=1}^c [x_i \cdot \mu_i(T_0, V, \mathbf{n})] - v \cdot p(T_0, V, \mathbf{n}) \right\} - \left\{ \sum_{i=1}^c [x_i \cdot \mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)] - v \cdot p(T_0, V_0, \mathbf{n}_0) \right\} \Leftrightarrow \\
 t_V(V, \mathbf{n}) &= \frac{A(T_0, V, \mathbf{n}) - \left\{ \sum_{i=1}^c [n_i \cdot \mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)] - V \cdot p(T_0, V_0, \mathbf{n}_0) \right\}}{\sum_{i=1}^c [n_i]} \Leftrightarrow \quad (6.4)
 \end{aligned}$$

$$t_V(V, \mathbf{n}) = \frac{A(T_0, V, \mathbf{n}) - \left\{ \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left. \frac{\partial A(T_0, V_0, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right|_{\{\mathbf{n}=\mathbf{n}_0\}} \right] + V \cdot \left. \frac{\partial A(T_0, V, \mathbf{n}_0)}{\partial V} \right|_{\{V=V_0\}} \right\}}{\sum_{i=1}^c [n_i]} \quad (6.5)$$

όπου :

t_V : Η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz, υπό σταθερή θερμοκρασία T_0

n_i : Τα γραμμομόρια του συστατικού i στη φάση ελέγχου

\mathbf{n} : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των c συστατικών: $\mathbf{n} = [n_1, n_2, \dots, n_c]$ στη φάση ελέγχου

$A(T_0, V, \mathbf{n})$: Η ενέργεια Helmholtz της φάσης ελέγχου, υπό σταθερή θερμοκρασία T_0 . Η μεταβλητή $A(T_0, V, \mathbf{n})$ είναι συνάρτηση του όγκου V και των γραμμομορίων \mathbf{n} της φάσης ελέγχου

\mathbf{n}_0 : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των c συστατικών, $\mathbf{n}_0 = [n_{10}, n_{20}, \dots, n_{c0}]$, της φάσης αναφοράς. Τα διάνυσμα των γραμμομορίων της φάσης αναφοράς προσδιορίζεται με βάση τη σύσταση \mathbf{x}_0 της φάσης αναφοράς και τον όγκο V_0 σύμφωνα με την εξίσωση: $\mathbf{n}_0 = V_0 \cdot \mathbf{x}_0$

$\mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση αναφοράς, δηλαδή $\mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0) = \mu_i(T_0, v_0, \mathbf{x}_0)$

$p(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)$: Η πίεση της φάσης αναφοράς, δηλαδή $p(T_0, V_0, \mathbf{n}_0) = p(T_0, v_0, \mathbf{x}_0) = p_0$.

Οι μερικές παράγωγοι που εμφανίζονται στην εξίσωση (6.5) αφορούν τη συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz της φάσης ελέγχου $A(T_0, V, \mathbf{n})$. Δεδομένου ότι η φάση ελέγχου περιγράφεται από το ίδιο θερμοδυναμικό μοντέλο με τη φάση αναφοράς, οι τιμές των μερικών παραγώγων της συνάρτησης ενέργειας Helmholtz για τη φάση ελέγχου θα είναι ίσες με τις αντίστοιχες της φάσης αναφοράς, για ίσο όγκο και γραμμομόρια. Δηλαδή ισχύει ότι:

$$\left. \frac{\partial A(T_0, V_0, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right|_{\{\mathbf{n}=\mathbf{n}_0\}} = \mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0) \quad \text{και} \quad \left. \frac{\partial A(T_0, V, \mathbf{n}_0)}{\partial V} \right|_{\{V=V_0\}} = -p(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)$$

όπου ως $\left. \frac{\partial A(T_0, V_0, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right|_{\{\mathbf{n}=\mathbf{n}_0\}}$ συμβολίζεται η μερική παράγωγος $\left. \frac{\partial A(T, V, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right|_{T, V, (\mathbf{n}-n_i)}$ της ενέργειας

Helmholtz ως προς τα γραμμομόρια του συστατικού i , για θερμοκρασία, όγκο και αριθμό γραμμομορίων των συστατικών ίδια με αυτά της φάσης αναφοράς, δηλαδή για $T=T_0$, $V=V_0$ και $\mathbf{n}=\mathbf{n}_0$. Αντίστοιχα, ως $\left. \frac{\partial A(T_0, V, \mathbf{n}_0)}{\partial V} \right|_{\{V=V_0\}}$ συμβολίζεται η μερική παράγωγος $\left. \frac{\partial A(T, V, \mathbf{n})}{\partial V} \right|_{T, \mathbf{n}}$ της

ενέργειας Helmholtz ως προς τον όγκο της φάσης ελέγχου, για $T=T_0$, $V=V_0$ και $\mathbf{n}=\mathbf{n}_0$.

Σύμφωνα με τα όσα αναφέρονται στο παράρτημα Π4 σχετικά με τις γραμμομοριακές συναρτήσεις ενέργειας, προκύπτει ότι η συνάρτηση ευστάθειας $t_V(V, \mathbf{n})$, η οποία ορίζεται από την εξίσωση (6.5), είναι μηδενικού βαθμού ως προς τις εκτατικές μεταβλητές της (V, \mathbf{n}) . Επομένως, οι ανεξάρτητες μεταβλητές της συνάρτησης $t_V(V, \mathbf{n})$ στην εξίσωση (6.5) είναι c , όπως είναι δηλαδή και στη συνάρτηση $t_V(v, \mathbf{x})$, όπως εκφράζεται με βάση την εξίσωση (Π4.38). Κατά συνέπεια, οι $c+1$ μεταβλητές (V, \mathbf{n}) της εξίσωσης (6.5) μπορούν να συσχετιστούν μεταξύ τους μέσω ενός περιορισμού χωρίς απώλεια πληροφορίας σχετικά με τη συνάρτηση ευστάθειας.

Η προσέγγιση που υιοθετείται στην παρούσα διατριβή είναι να εκφραστεί ο όγκος (V) στην εξίσωση (6.5) συναρτήσει των ποσοτήτων των συστατικών του συστήματος ως εξής:

$$V = 1 + N \cdot b \quad \Leftrightarrow \quad V = 1 + B'' \quad \Leftrightarrow$$

$$v = \frac{1}{N} + b \quad (6.6)$$

όπου :

V, v : Ο συνολικός και ο γραμμομοριακός όγκος της φάσης ελέγχου

N : Το άθροισμα των γραμμομορίων των c -συστατικών $N = \sum_{i=1}^c n_i$ στη φάση ελέγχου,

όπου n_i τα γραμμομόρια του συστατικού i

B'' : Το γινόμενο του συνόλου των γραμμομορίων της φάσης με την απωστική παράμετρο του γραμμομοριακού όγκου, δηλαδή $B''=N \cdot b$.

Συνέπεια της υιοθέτησης της εξίσωσης (6.6), σχετικά με τον όγκο της φάσης ελέγχου είναι η απλοποίηση της εξίσωσης (Π4.35), από την οποία υπολογίζεται η ενέργεια Helmholtz. Η εξίσωση (Π4.35) της ενέργειας Helmholtz μπορεί να απλοποιηθεί ακόμα περισσότερο με απαλοιφή των όρων που είναι γραμμικοί συνδυασμοί των ποσοτήτων των συστατικών (n_i) , δεδομένου ότι η εξίσωση (6.5) αναφέρεται σε φάσεις ελέγχου (v, \mathbf{x}) που είναι ισοθερμοκρασιακές με τη φάση αναφοράς. Με τις προαναφερθείσες απλοποιήσεις η μετασχηματισμένη ενέργεια Helmholtz, που χρησιμοποιείται στην εξίσωση (6.5) για την επίλυση του προβλήματος της ευστάθειας, είναι η εξής:

$$A_T = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c [n_i \cdot \ln(n_i)] - \frac{N \cdot a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{1 + N \cdot (\delta_1 + 1) \cdot b}{1 + N \cdot (\delta_2 + 1) \cdot b} \right) \quad (6.7)$$

όπου A_T είναι η τροποποιημένη μορφή της ενέργειας Helmholtz, κατάλληλη για τη συνάρτηση ευστάθειας σύμφωνα με την εξίσωση (6.5).

Στο παράρτημα Π5 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι μερικές παράγωγοι πρώτης και δεύτερης τάξης της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (A_T) με βάση την εξίσωση (6.7).

Η πίεση p στην περίπτωση της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (A_T) για ένα μείγμα c συστατικών σε θερμοκρασία T υπολογίζεται από την κυβική καταστατική εξίσωση (Π4.27), σε συνδυασμό με την εξίσωση (6.6), ως εξής:

$$p = N \cdot R \cdot T - \frac{N^2 \cdot a}{(1 + N \cdot (\delta_1 + 1) \cdot b) \cdot (1 + N \cdot (\delta_2 + 1) \cdot b)} \quad (6.8)$$

όπου N το άθροισμα των γραμμομορίων των c συστατικών του μείγματος, $N = \sum_{i=1}^c n_i$. Η πίεση p συσχετίζεται με την τροποποιημένη ενέργεια Helmholtz (A_T) με την ακόλουθη εξίσωση:

$$p = \sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot \frac{\partial A_T(\mathbf{n})}{\partial n_i} \Big|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} \right) - A_T(\mathbf{n}) \quad (6.9)$$

Το χημικό δυναμικό μ_{Ti} το οποίο υπολογίζεται με βάση την τροποποιημένη ενέργεια Helmholtz (A_T), διαφέρει από το χημικό δυναμικό μ_i που υπολογίζεται από εξίσωση (Π4.36). Το χημικό δυναμικό μ_{Ti} της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (A_T) είναι, με βάση την εξίσωση (6.8) και τις εξισώσεις (Π5.45), (Π5.46) και (Π5.47), το εξής:

$$\frac{\partial A_T}{\partial n_i} \Big|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} = \frac{\partial A_T(T, V, \mathbf{n})}{\partial n_i} \Big|_{T, V, (\mathbf{n}-n_i)} + \frac{\partial A_T(T, V, \mathbf{n})}{\partial V} \Big|_{T, \mathbf{n}} \cdot \frac{\partial V}{\partial n_i} \Big|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} \Leftrightarrow$$

$$\frac{\partial A_T}{\partial n_i} \Big|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} = \mu_{Ti} - p \cdot \frac{\partial (N \cdot b)}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \Leftrightarrow$$

$$\mu_{Ti} = \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \Big|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} + p \cdot \frac{\partial (N \cdot b)}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \Leftrightarrow$$

$$\mu_{Ti} = \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \Big|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} + p \cdot \frac{\partial B''}{\partial n_i} \Big|_{T, V, (\mathbf{n}-n_i)}$$

$$\mu_{Ti} = R \cdot T \cdot [\ln(n_i) + 1] - \frac{\ln\left(\frac{1 + N \cdot (\delta_1 + 1) \cdot b}{1 + N \cdot (\delta_2 + 1) \cdot b}\right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot N \cdot b} \cdot \frac{\partial(N^2 \cdot a)}{\partial n_i} \Big|_{T, \mathbf{n}-n_i} +$$

$$\left[N \cdot R \cdot T + \frac{a \cdot \ln\left(\frac{1 + N \cdot (\delta_1 + 1) \cdot b}{1 + N \cdot (\delta_2 + 1) \cdot b}\right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b^2} - \frac{N \cdot (N + 1) \cdot a}{(1 + N \cdot (\delta_1 + 1) \cdot b) \cdot (1 + N \cdot (\delta_2 + 1) \cdot b) \cdot b} \right] \cdot \frac{\partial(N \cdot b)}{\partial n_i} \Big|_{\mathbf{n}-n_i}$$

(6.10)

Θα πρέπει να τονιστεί η διαφορά που υπάρχει στις τιμές του χημικού δυναμικού που υπολογίζονται από την εξίσωση (6.10) σε σχέση με αυτές που υπολογίζονται από την εξίσωση (Π4.36) και η οποία οφείλεται στους όρους που έχουν απλοποιηθεί. Η διαφορά μεταξύ των εξισώσεων (6.10) και (Π4.36) δεν επηρεάζει την επίλυση του προβλήματος ευστάθειας με βάση την ενέργεια Helmholtz, καθώς οι φάσεις ελέγχου και αναφοράς, οι οποίες χρησιμοποιούνται κατά την επίλυση του προβλήματος, περιγράφονται από την ίδια συνάρτηση ενέργειας. Αντίθετα, η χρήση της εξίσωσης (6.10) αντί της (Π4.36) οδηγεί την προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων σε διαφορετικά αποτελέσματα, όταν υπάρχουν φάσεις, όπως είναι η υδατική φάση, οι υδρίτες κ.λπ., οι οποίες περιγράφονται από διαφορετικές συναρτήσεις ενέργειας. Στην περίπτωση επομένως της προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων πρέπει να εφαρμόζεται η εξίσωση (Π4.36) για τον υπολογισμό των χημικών δυναμικών των συστατικών στις φάσεις της κυβικής καταστατικής εξίσωσης, ενώ η εξίσωση (6.10) περιορίζεται αποκλειστικά στην επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με βάση την ενέργεια Helmholtz.

Η συνάρτηση ευστάθειας $t'_v(\mathbf{n})$ της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (A_T) με βάση την εξίσωση (6.5) είναι η εξής:

$$t'_v(\mathbf{n}) = \frac{A_T(T_0, \mathbf{n}) - \sum_{i=1}^c [n_i \cdot \mu_{Ti0}] + \left[1 + \sum_{i=1}^c (n_i \cdot b_i) \right] \cdot p_0}{\sum_{i=1}^c [n_i]} \quad (6.11)$$

Από τις εξισώσεις (6.11) και (6.7) προκύπτει η τελική μορφή της συνάρτησης ευστάθειας $t'_v(\mathbf{n})$ της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (A_T), με βάση τη γενικευμένη μορφή της κυβικής καταστατικής εξίσωσης, ως εξής:

$$t'_v(\mathbf{n}) = \frac{A_T(T_0, \mathbf{n}) - \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\frac{\partial A_T(T_0, \mathbf{n}_0)}{\partial n_{i0}} \Big|_{T_0, (\mathbf{n}_0 - n_{i0})} + p_0 \cdot b_{i0} \right) \right] + \left[1 + \sum_{i=1}^c (n_i \cdot b_i) \right] \cdot p_0}{\sum_{i=1}^c [n_i]} \quad (6.12)$$

$$t'_v(\mathbf{n}) = \frac{R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\ln(n_i) - \frac{\partial A_T(T_0, \mathbf{n}_0)}{\partial n_{i0}} \Big|_{T_0, (\mathbf{n}_0 - n_i)} \right) \right]}{N} - \frac{N \cdot a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{1 + N \cdot (\delta_1 + 1) \cdot b}{1 + N \cdot (\delta_2 + 1) \cdot b} \right) +$$

$$\frac{p_0}{N} + \frac{\sum_{i=1}^c [n_i \cdot (b_i - b_{i0})]}{N} \cdot p_0 \quad (6.13)$$

όπου :

p_0 : Η πίεση της φάσης αναφοράς

$A_T(T_0, \mathbf{n})$: Η τροποποιημένη ενέργεια Helmholtz της φάσης ελέγχου

$A_T(T_0, \mathbf{n}_0)$: Η τροποποιημένη ενέργεια Helmholtz της φάσης αναφοράς

μ_{T_i} : Το χημικό δυναμικό, όπως αυτό υπολογίζεται από την τροποποιημένη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz (A_T)

\mathbf{n} : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των c συστατικών στη φάση ελέγχου, $\mathbf{n} = [n_1, n_2, \dots, n_C]$

\mathbf{n}_0 : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των c συστατικών στη φάση αναφοράς, $\mathbf{n}_0 = [n_{10}, n_{20}, \dots, n_{C0}]$

b_i : Η μερική παράγωγος της απωστικής παραμέτρου του όγκου στη φάση ελέγχου,

$$\frac{\partial B''}{\partial n_i} \Big|_{T, V, (\mathbf{n} - n_i)} = \frac{\partial (N \cdot b)}{\partial n_i} \Big|_{T, V, (\mathbf{n} - n_i)}, \text{ η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (Π5.16)}$$

στο Παράρτημα Π5

b_{i0} : Η μερική παράγωγος της απωστικής παραμέτρου του όγκου στη φάση αναφοράς,

$$\frac{\partial B''(T_0, \mathbf{n}_0)}{\partial n_{i0}} \Big|_{T_0, (\mathbf{n}_0 - n_{i0})}, \text{ η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (Π5.16) στο}$$

παράρτημα Π5 για τα γραμμομόρια της φάσης αναφοράς.

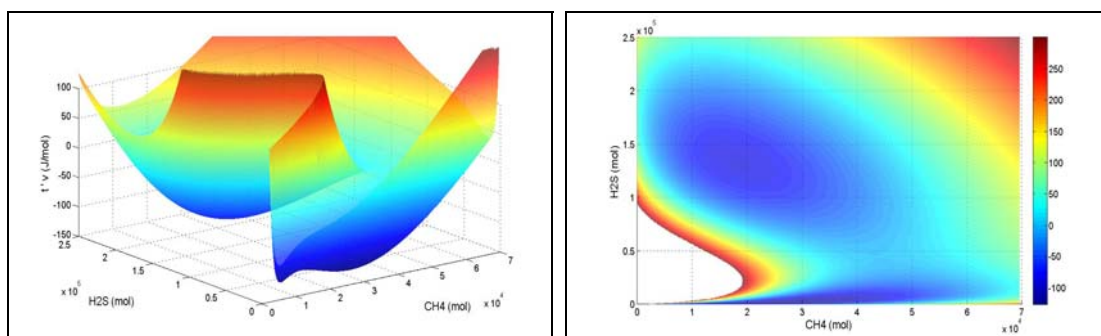
Στα συνήθη προβλήματα ισορροπίας φάσεων είναι γνωστές η σύσταση του μείγματος τροφοδοσίας και οι συνθήκες ισορροπίας, ενώ αναζητούνται οι συστάσεις και τα μοριακά κλάσματα των επιμέρους φάσεων σε ισορροπία. Ωστόσο, για την επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με βάση τη συνάρτηση $t'_v(\mathbf{n})$ της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (A_T), θα πρέπει να προηγηθεί ο μετασχηματισμός των προαναφερθέντων δεδομένων του προβλήματος ισορροπίας στις παραμέτρους της συνάρτησης $t'_v(\mathbf{n})$. Εάν λοιπόν εξισωθούν η πίεση (p_0), η θερμοκρασία (T_0) και η σύσταση (\mathbf{x}_0) της τροφοδοσίας με τις αντίστοιχες παραμέτρους της φάσης αναφοράς, τότε ακολουθεί η εξής διαδικασία για την εύρεση των γραμμομορίων (\mathbf{n}_0) των συστατικών στη φάση αναφοράς:

- Από την κυβική καταστατική εξίσωση (Π4.27) επιλέγεται μια από τις λύσεις του γραμμομοριακού όγκου (v_0) για τη δεδομένη πίεση (p_0), θερμοκρασία (T_0) και σύσταση (\mathbf{x}_0) της φάσης αναφοράς.
- Υπολογίζουμε την απωστική σταθερά (b_0) της φάσης αναφοράς από την εξίσωση (Π5.16) για σύσταση (\mathbf{x}_0).

- Από τις τιμές του γραμμομοριακού όγκου (v_0) και της απωστικής σταθεράς (b_0) της φάσης αναφοράς υπολογίζεται ο συνολικός αριθμός των γραμμομορίων της φάσης αναφοράς (N_0) μέσω της εξίσωσης (6.6). Τα γραμμομόρια των επιμέρους συστατικών της φάσης αναφοράς υπολογίζονται από το γινόμενο της σύστασης με το συνολικό αριθμό γραμμομορίων της φάσης, δηλαδή $n_0 = N_0 \cdot x_0$.

Η συνάρτηση ευστάθειας $t'_V(\mathbf{n})$, η οποία ορίζεται με την εξίσωση (6.13), διατηρεί τα ίδια τοπικά ελάχιστα με την αρχική συνάρτηση ευστάθειας $t_V(V, \mathbf{n})$ της εξίσωσης (6.5). Επιπλέον, η συνάρτηση $t'_V(\mathbf{n})$ είναι παραγωγίσιμη με συνεχείς μερικές παραγώγους σε όλες τις τάξεις για το σύνολο του πεδίου ορισμού της. Η διαφορά της συνάρτησης $t'_V(\mathbf{n})$ σε σχέση με την αρχική συνάρτηση ευστάθειας $t_V(V, \mathbf{n})$ είναι ότι για τη συνάρτηση $t'_V(\mathbf{n})$ δεν απαιτείται ο περιορισμός ως προς τον όγκο $V > \sum_{i=1}^c (n_i \cdot b_i)$, καθώς αυτός ισχύει για οποιαδήποτε τιμή των μεταβλητών n_i .

Στην εικόνα 6.2 παρουσιάζονται οι τιμές της συνάρτησης ευστάθειας $t'_V(\mathbf{n})$ της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz, η οποία ορίζεται με την εξίσωση (6.13), σε σχέση με τα γραμμομόρια των επιμέρους συστατικών για το σύστημα της Εικόνας Π4.20. Ως φάση αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα μείγμα 43.88 Kmol υδροθείου και 43.88 Kmol μεθανίου σε θερμοκρασία 190K. Η πίεση αναφοράς (p_0) που αντιστοιχεί στις συνθήκες και τα γραμμομόρια της φάσης αναφοράς είναι 4.052MPa. Οι ρευστές φάσεις προσδιορίζονται από την κυβική καταστατική εξίσωση SRK με συντελεστές αλληλεπίδρασης $k_{ij}=0.08$ και $l_{ij}=0$. Τα ελάχιστα της συνάρτησης $t'_V(\mathbf{n})$ στην εικόνα 6.2 βρίσκονται στα σημεία με συντεταγμένες τα γραμμομόρια των συστατικών υδροθείου και μεθανίου αντίστοιχα (106.3, 5522.6), (2226.1, 26881.7) και (133769.3, 1813.4). Το μοριακό κλάσμα του υδροθείου στα σημεία αυτά υπολογίζεται σε 1.9%, 7.9% και 88.1% αντίστοιχα και είναι ίδιο με αυτό που υπολογίζεται από την εικόνα Π4.20 με βάση την ενέργεια Gibbs.



Εικόνα 6.2: Η συνάρτηση ευστάθειας $t'_V(\mathbf{n})$ της τροποποιημένης γραμμομοριακής ενέργειας Helmholtz σε σχέση με τα γραμμομόρια των συστατικών του μείγματος. Ως φάση αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ένα ισομοριακό μείγμα υδροθείου (H_2S) με μεθάνιο (CH_4) σε θερμοκρασία 190K και πίεση 4.052MPa.

Σύμφωνα με την εικόνα 6.2 προκύπτει ότι η μέθοδος επίλυσης του προβλήματος της ευστάθειας με βάση την τροποποιημένη ενέργεια Helmholtz αντιμετωπίζει όλες τις πιθανές φάσεις με ενιαίο τρόπο, ώστε να μην απαιτείται ο χαρακτηρισμός της κάθε φάσης ως "αέριο" ή "υγρό". Εάν ωστόσο απαιτηθεί ο χαρακτηρισμός μιας φάσης σε "αέριο" ή "υγρό", αυτός

προκύπτει άμεσα από τη σύγκριση του γραμμομοριακού όγκου της συνάρτησης ευστάθειας σε σχέση με τις λύσεις της αντίστοιχης καταστατικής εξίσωσης.

Στα ακρότατα της συνάρτησης $t'_V(\mathbf{n})$, όπου δηλαδή ισχύει $\left. \frac{\partial t'_V(\mathbf{n})}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} = 0$ για κάθε

συστατικό i , η πίεση p της φάσης ελέγχου γίνεται ίση με την πίεση της φάσης αναφοράς p_0 , καθώς με βάση τις εξισώσεις (6.9) και (6.11) προκύπτει ότι:

$$\sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left. \frac{\partial t'_V(\mathbf{n})}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} \right] = 0 \Leftrightarrow \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \frac{\left. \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \right|_{(T_0, \mathbf{n}-n_i)} - \mu_{T_i 0} + p_0 \cdot b_i - t'_V(\mathbf{n})}{\sum_{m=1}^c (n_m)} \right] = 0 \Leftrightarrow$$

$$\sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \frac{\left. \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \right|_{(T_0, \mathbf{n}-n_i)} - \mu_{T_i 0} + p_0 \cdot b_i}{\sum_{m=1}^c (n_m)} \right] - t'_V(\mathbf{n}) = 0 \Leftrightarrow$$

$$\frac{\sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\left. \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \right|_{(T_0, \mathbf{n}-n_i)} - \mu_{T_i 0} + p_0 \cdot b_i \right) \right]}{\sum_{m=1}^c (n_m)} - t'_V(\mathbf{n}) = 0 \Leftrightarrow$$

$$\frac{\sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot \left. \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \right|_{(T_0, \mathbf{n}-n_i)} \right) - \sum_{i=1}^c [n_i \cdot (\mu_{T_i 0} - p_0 \cdot b_i)]}{\sum_{m=1}^c (n_m)} - t'_V(\mathbf{n}) = 0 \Leftrightarrow$$

$$\frac{A_T + p - \sum_{i=1}^c [n_i \cdot (\mu_{T_i 0} - p_0 \cdot b_i)]}{\sum_{m=1}^c (n_m)} - t'_V(\mathbf{n}) = 0 \Leftrightarrow$$

$$(p - p_0) + \frac{A_T - \sum_{i=1}^c [n_i \cdot \mu_{T_i 0}] + \left[1 + \sum_{i=1}^c (n_i \cdot b_i) \right] \cdot p_0}{\sum_{m=1}^c (n_m)} - t'_V(\mathbf{n}) = 0 \Leftrightarrow$$

$$(p - p_0) + t'_V(\mathbf{n}) - t'_V(\mathbf{n}) = 0 \Leftrightarrow p - p_0 = 0$$

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό της συνάρτησης $t'_V(\mathbf{n})$ είναι ότι είναι κυρτή και γνησίως αύξουσα κοντά στους περιορισμούς, ως προς την κάθετη σε αυτούς κατεύθυνση. Συγκεκριμένα ισχύουν τα εξής:

για κάθε συνστατικό i του μείγματος και με βάση τις εξισώσεις (6.10) και (6.11)

$$\begin{aligned} \lim_{n_i \rightarrow 0^+} \left(- \frac{\partial t'_V(\mathbf{n})}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \right) &= \lim_{n_i \rightarrow 0^+} \left(\frac{\mu_{T_i \ 0} + t'_V(\mathbf{n}) - \mu_{T_i}}{N} - b_i \cdot (p - p_0) \right) = \\ &= - \lim_{n_i \rightarrow 0^+} (\mu_{T_i}) = - \lim_{n_i \rightarrow 0^+} (\ln(n_i)) = +\infty \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$\begin{aligned} \lim_{n_i \rightarrow 0^+} \left(\frac{\partial^2 t'_V(\mathbf{n})}{\partial n_i^2} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \right) &= \frac{1}{\sum_{j=1}^c n_j} \cdot \lim_{n_i \rightarrow 0^+} \left(\frac{\partial \mu_{T_i}}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} - b_i \cdot \frac{\partial p}{\partial n_i} \Big|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i)} - b_i^2 \cdot \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T,\mathbf{n}} - 2 \cdot \frac{\partial t'_V(\mathbf{n})}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \right) = \\ &= \lim_{n_i \rightarrow 0^+} \left(\frac{\partial \mu_{T_i}}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \right) + \lim_{n_i \rightarrow 0^+} \left(- \frac{\partial t'_V(\mathbf{n})}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \right) - b_i \cdot \lim_{n_i \rightarrow 0^+} \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \Big|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i)} + b_i \cdot \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T,\mathbf{n}} \right) = \\ &= \lim_{n_i \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \right) + (+\infty) - b_i \cdot \text{const} = +\infty \end{aligned} \quad (6.15)$$

για οποιαδήποτε σύσταση \mathbf{x} του μείγματος και με βάση τις εξισώσεις (6.9) και (6.11)

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{\partial t'_V(\mathbf{n})}{\partial N} \Big|_{\mathbf{x}} \right) &= \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{\sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\frac{\partial A_T}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} - \mu_{T_i \ 0} + b_i \cdot p_0 \right) \right]}{N^2} - \frac{t'_V(\mathbf{n})}{N} \right) = \\ &= \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{A_T + p - \sum_{i=1}^c [n_i \cdot (\mu_{T_i \ 0} - b_i \cdot p_0)]}{N^2} - \frac{t'_V(\mathbf{n})}{N} \right) = \\ &= \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(p - p_0 + \frac{A_T - \sum_{i=1}^c (n_i \cdot \mu_{T_i \ 0}) + \left[1 + \sum_{i=1}^c (n_i \cdot b_i) \right] \cdot p_0}{N^2} - \frac{t'_V(\mathbf{n})}{N} \right) = \\ &= \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(p - p_0 + \frac{t'_V(\mathbf{n})}{N} - \frac{t'_V(\mathbf{n})}{N} \right) = \lim_{V \rightarrow N \cdot b} (p - p_0) = +\infty \end{aligned} \quad (6.16)$$

$$\begin{aligned} \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{\partial^2 t'_V(\mathbf{n})}{\partial N^2} \Big|_{\mathbf{x}} \right) &= \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{\partial (p - p_0)}{\partial N} \Big|_{T,\mathbf{x}} \right) = \lim_{N \rightarrow +\infty} \left(\frac{\partial p}{\partial N} \Big|_{T,\mathbf{x}} \right) = \\ &= \lim_{N \rightarrow \frac{V}{b}} \left(\frac{\partial p}{\partial N} \Big|_{T,V,\mathbf{x}} + \sum_{i=1}^c (x_i \cdot b_i) \cdot \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T,\mathbf{n}} \right) = \end{aligned}$$

$$= \lim_{N \rightarrow \frac{V}{b}} \left(\frac{\partial p}{\partial N} \Big|_{T, V, \mathbf{x}} \right) + \sum_{i=1}^c (x_i \cdot b_i) \cdot \lim_{V \rightarrow N \cdot b} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{T, \mathbf{n}} \right) = (+\infty) + (+\infty) = +\infty \quad (6.17)$$

Απαραίτητη προϋπόθεση για να ισχύει η εξίσωση (6.17) είναι η πίεση στην κυβική καταστατική εξίσωση (Π4.27) να προσεγγίζεται από τη σχέση

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} \quad \Leftrightarrow \quad p = \frac{N \cdot R \cdot T}{V - N \cdot b} \quad (6.18)$$

όταν ο όγκος τείνει στο σύνολο, δηλαδή όταν $V \rightarrow N \cdot b$. Για να ισχύει η προαναφερθείσα προσέγγιση θα πρέπει οι σταθερές δ_1, δ_2 της κυβικής καταστατικής εξίσωσης (Π4.27) να είναι μεγαλύτερες από το -1, δηλαδή $\delta_1 > -1$ και $\delta_2 > -1$. Η θερμοδυναμική ερμηνεία των παραπάνω ορίων είναι η εξής: Τα δύο πρώτα όρια (εξισώσεις (6.14) και (6.15)) υποδηλώνουν ότι η διάλυση μιας απειροστής ποσότητας ενός συστατικού σε ένα καθαρό διαλύτη είναι αυθόρμητη διεργασία. Τα επόμενα δύο όρια στις εξισώσεις (6.16) και (6.17) υποδηλώνουν ότι σε ένα κλειστό σύστημα η εκτόνωση από μία υψηλή πίεση σε μία μικρότερη είναι μια επίσης αυθόρμητη διεργασία.

Επιγραμματικά, τα βασικά χαρακτηριστικά της προτεινόμενης συνάρτησης ευστάθειας $t'_V(\mathbf{n})$ συνοψίζονται στα εξής:

- Είναι συνεχής και παραγωγίσιμη σε όλο το πεδίο ορισμού της ($n_i \geq 0$).
- Ορίζονται όλες οι μερικές της παράγωγοι σε όλες τις τάξεις.
- Οι περιορισμοί της συνάρτησης στην περίπτωση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων είναι απόλυτοι (hard constraints). Αυτό σημαίνει ότι η συνάρτηση δεν ορίζεται έξω από τους περιορισμούς της.
- Είναι γνησίως αύξουσα και κυρτή κοντά στους περιορισμούς ως προς την κάθετη στους περιορισμούς κατεύθυνση. Επομένως και η κατευθυνόμενη παράγωγος της συνάρτησης ευστάθειας, η οποία έχει κάθετη διεύθυνση και φορά προς τους περιορισμούς, θα είναι γνησίως αύξουσα συνάρτηση κοντά στους αντίστοιχους περιορισμούς.

Ο μοναδικός περιορισμός της συνάρτησης $t'_V(\mathbf{n})$ είναι αυτός που αφορά τα γραμμομόρια των συστατικών, δηλαδή ότι $n_i \geq 0$ για κάθε συστατικό i . Ο περιορισμός $n_i \geq 0$ μπορεί να αρθεί με εκθετικό μετασχηματισμό των μεταβλητών των γραμμομορίων n_i , δηλαδή $n_i = \exp(y_i) \Leftrightarrow y_i = \ln(n_i)$, οπότε η επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας με βάση την ενέργεια Helmholtz επιτυγχάνεται με την εύρεση όλων των τοπικών ελαχίστων της συνάρτησης $t'^{\text{mod}}_V(\mathbf{y}) = t'_V(\mathbf{n} = \exp(\mathbf{y}))$ χρησιμοποιώντας οποιαδήποτε ρουτίνα ελαχιστοποίησης χωρίς περιορισμούς.

Επειδή η συνάρτηση $t'^{\text{mod}}_V(\mathbf{y})$ είναι παραγωγίσιμη σε όλες τις τάξεις, ενδείκνυται ο εντοπισμός των τοπικών ελαχίστων της με εφαρμογή μεθοδολογιών σύγκλισης $2^{\text{ης}}$ τάξης ξεκινώντας από κάποιες προσεγγίσεις (αρχικές τιμές) των μεταβλητών \mathbf{y} . Με τον τρόπο αυτό, η ταχύτητα σύγκλισης στα τοπικά ελάχιστα της συνάρτησης $t'^{\text{mod}}_V(\mathbf{y})$ είναι αυξημένη σε σχέση με την αντίστοιχη σύγκλιση στα ελάχιστα της συνάρτησης ευστάθειας $t_p(\mathbf{x})$ της ενέργειας Gibbs. Όσο αυξάνει η ταχύτητα σύγκλισης στα τοπικά ελάχιστα της συνάρτησης $t'^{\text{mod}}_V(\mathbf{y})$, τόσο

περισσότερες αρχικές τιμές των μεταβλητών y μπορούν να δοκιμαστούν, σε δεδομένο χρόνο, με στόχο την αύξηση της πιθανότητας εντοπισμού όλων των τοπικών ελαχίστων της συνάρτησης ευστάθειας $t^{mod}_V(y)$.

Στην παρούσα εργασία προτείνεται η χρήση 2-ς αρχικών τιμών για την εύρεση των τοπικών ελαχίστων, εκ των οποίων οι μισές να αφορούν τις πυκνότερες φάσεις εμπλουτισμένες στο κάθε συστατικό i , ενώ οι υπόλοιπες τις αραιότερες φάσεις εμπλουτισμένες επίσης στο ίδιο συστατικό. Οι προτεινόμενες αρχικές τιμές είναι αναλυτικά οι εξής:

- Για τα γραμμομόρια της αραιότερης φάσης (αέριο): $n_i = 10 \cdot \exp(-7)/b_i$ και $n_j = n_i/10$ για κάθε $j \neq i$.
- Για τα γραμμομόρια των πυκνότερων φάσεων (υγρά): $n_i = \exp(2)/b_i$ και $n_j = \exp(-7) \cdot n_i$ για κάθε $j \neq i$.

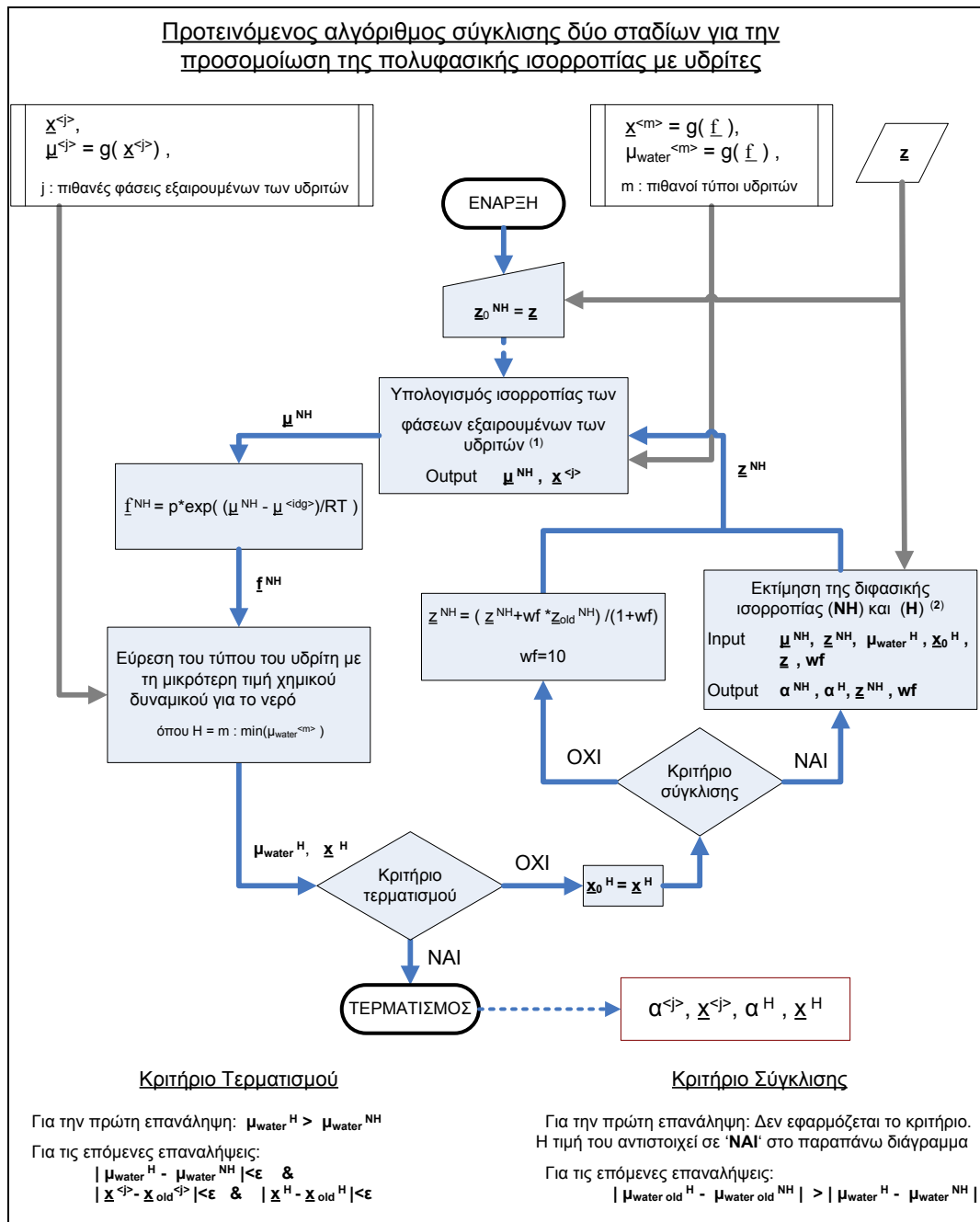
Ο προσομοιωτής HYDTUC που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής χρησιμοποιεί για την ελαχιστοποίηση της συνάρτησης $t^{mod}_V(y)$ τη μέθοδο των διαστημάτων εμπιστοσύνης, η οποία περιγράφεται από τον Coleman (1994 και 1996), όπως αυτή υλοποιείται στο πρόγραμμα της Matlab 7.0 από τη ρουτίνα 'fminunc'.

Στο Παράρτημα Π5 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι μερικές παράγωγοι πρώτης και δεύτερης τάξης της τροποποιημένης συνάρτησης ευστάθειας $t^{mod}_V(y)$ της ενέργειας Helmholtz (A_T), οι οποίες είναι απαραίτητες για την υλοποίηση της μεθόδου των διαστημάτων εμπιστοσύνης στη ρουτίνα 'fminunc', με βάση την εξίσωση (6.12) και τον προαναφερθέντα μετασχηματισμό $n_i = e^{y_i} \Leftrightarrow y_i = \ln(n_i)$.

6.4. Περιγραφή του επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης δύο σταδίων για την επίλυση προβλημάτων πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως στην παρουσίαση του αλγόριθμου εντοπισμού των πιθανών φάσεων σε προβλήματα πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες, οι πιθανές φάσεις του συστήματος διαχωρίζονται στις φάσεις των υδριτών και σε όλες τις υπόλοιπες φάσεις (φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών). Η διάκριση των φάσεων στις δύο προαναφερθείσες κατηγορίες γίνεται επειδή στα θερμοδυναμικά μοντέλα όλων των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών υπολογίζονται τα χημικά δυναμικά των συστατικών τους συναρτήσει των συστάσεων των αντιστοίχων φάσεων, ενώ στα μοντέλα των υδριτών υπολογίζονται αναλυτικά η σύσταση και το χημικό δυναμικό του περιεχόμενου νερού συναρτήσει των χημικών δυναμικών των εγκλωβισμένων στους υδρίτες συστατικών, για δεδομένη πίεση και θερμοκρασία. Οι τιμές του χημικού δυναμικού για τα εγκλωβισμένα στους υδρίτες συστατικά υπολογίζονται κατ' ανάγκη από τα θερμοδυναμικά μοντέλα των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών, οι οποίες βρίσκονται σε ισορροπία με τους υδρίτες. Εξαιτίας της διαφοράς στα θερμοδυναμικά μοντέλα των υδριτών σε σχέση με αυτά των υπόλοιπων φάσεων, προτείνεται η εφαρμογή ενός επαναληπτικού

αλγόριθμου σύγκλισης δύο σταδίων για την προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων, όπως παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 6.3.



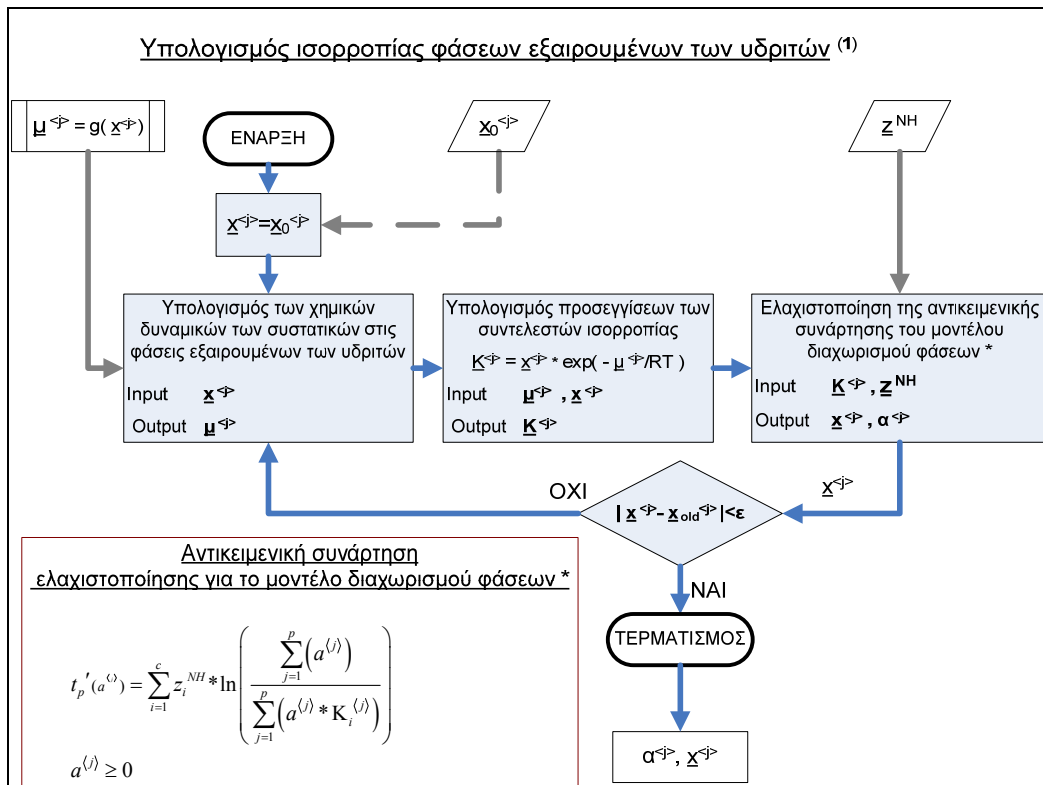
Εικόνα 6.3: Διάγραμμα ροής του προτεινόμενου επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης δύο σταδίων για την προσομοίωση της πολυφασικής ισορροπίας παρουσία υδριτών. Η ιδεατή ομογενής φάση εξαιρουμένης αυτής του υδρίτη συμβολίζεται με τον εκθέτη "NH", ενώ η υπό εξέταση φάση του υδρίτη συμβολίζεται με "H". Όλες οι φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών έχουν εκθέτη "<sup>j>", ενώ όλες οι φάσεις υδριτών έχουν εκθέτη "<sup>m>".

Ο προτεινόμενος αλγόριθμος σύγκλισης χρησιμοποιεί τα αποτελέσματα του αλγόριθμου εντοπισμού των πιθανών φάσεων, ο οποίος περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.1, για να υπολογίσει την ισορροπία όλων των θερμοδυναμικά δυνατών φάσεων, σε δύο επιμέρους στάδια. Στο πρώτο στάδιο, από τα δεδομένα της σύστασης των πιθανών φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών και τα θερμοδυναμικά τους μοντέλα υπολογίζει την ισορροπία που θα είχαν οι φάσεις αυτές μεταξύ τους, χωρίς την παρουσία των υδριτών. Στο δεύτερο στάδιο χρησιμοποιεί

τα αποτελέσματα ισορροπίας του πρώτου σταδίου, μαζί με τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά μοντέλα των πιθανών τύπων υδριτών για να υπολογίσει την ισορροπία των προηγούμενων φάσεων με τυχόν υδρίτες παρόντες.

Εάν ο αλγόριθμος εντοπισμού των πιθανών φάσεων (βλ. εικόνα 6.1) έχει καταλήξει στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχουν υδρίτες μεταξύ των πιθανών φάσεων για τη συγκεκριμένη ισορροπία που προσομοιώνεται, τότε εφαρμόζεται μόνο το πρώτο στάδιο του αλγόριθμου σύγκλισης. Στην περίπτωση αυτή, η τροφοδοσία του πρώτου σταδίου συμπίπτει με τη συνολική τροφοδοσία, οι οποία είναι δεδομένη από το πρόβλημα της ισορροπίας φάσεων. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή είναι πιθανή η παρουσία υδριτών στην τελική κατάσταση ισορροπίας, τότε εφαρμόζονται και τα δύο στάδια του αλγόριθμου σύγκλισης και ως σύσταση τροφοδοσίας για τον προσδιορισμό της ισορροπίας του πρώτου σταδίου χρησιμοποιείται μια προσέγγιση της μέσης τιμής των συστάσεων που θα έχουν οι φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών στην τελική ισορροπία.

Στις Εικόνες 6.4 και 6.5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα ροής για το πρώτο και το δεύτερο στάδιο του επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης της εικόνας 6.3.



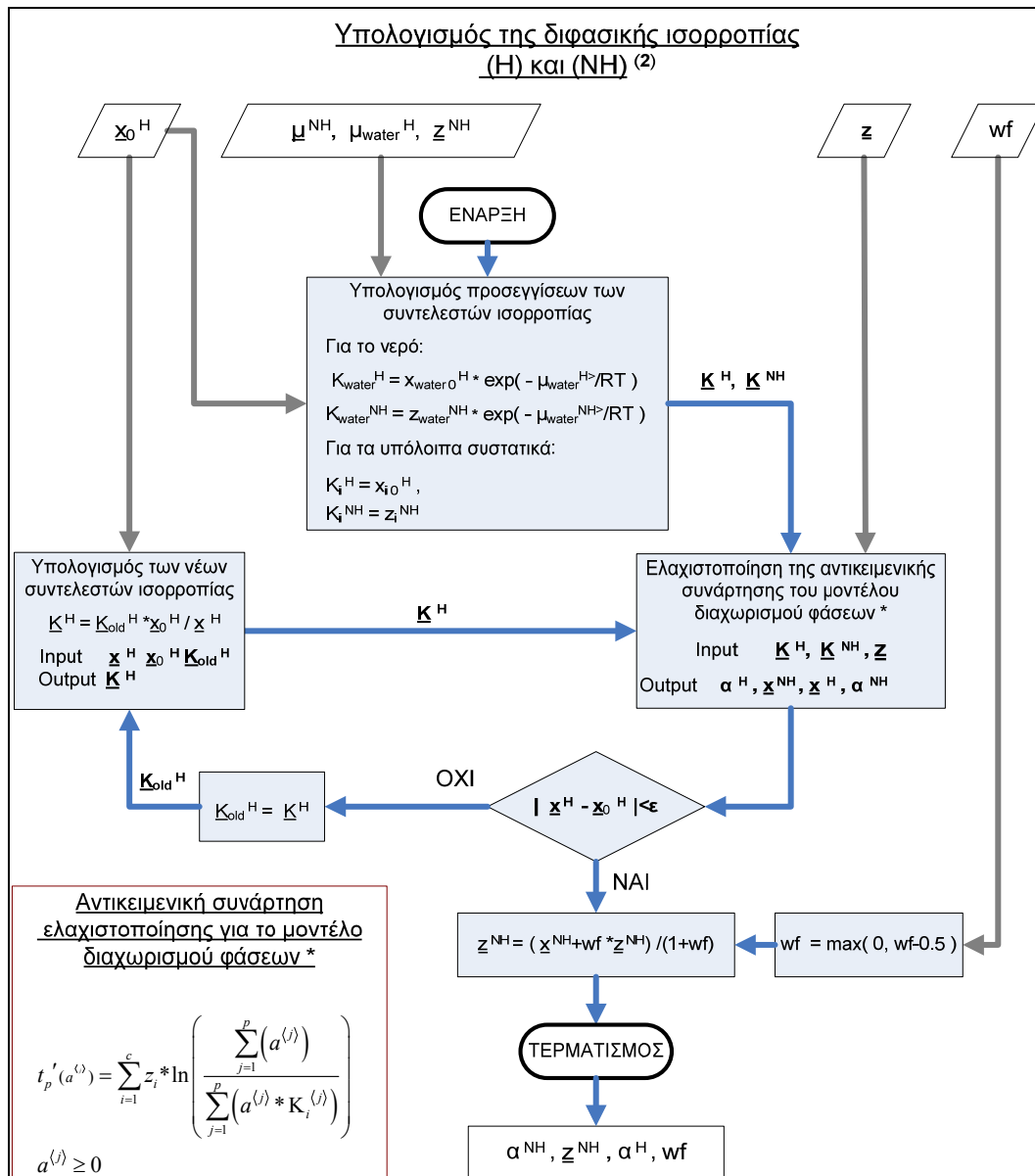
Εικόνα 6.4: Διάγραμμα ροής του πρώτου σταδίου για τον υπολογισμό της ισορροπίας όλων των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών, το οποίο εφαρμόζεται στον επαναληπτικό αλγόριθμο σύγκλισης της πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες στην εικόνα 6.3.

Το πρώτο στάδιο του επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης, στο οποίο γίνεται ο υπολογισμός της ισορροπίας όλων των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών, παρουσιάζεται στην εικόνα 6.4. Η διαδικασία που ακολουθείται στο πρώτο στάδιο και που περιγράφηκε παραπάνω συνοψίζεται ως εξής:

- Από τα θερμοδυναμικά μοντέλα όλων των πιθανών φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών και με δεδομένες τις αρχικές τιμές σύστασης της κάθε φάσης από τον αλγόριθμο προετοιμασίας, προσδιορίζονται τα χημικά δυναμικά των συστατικών στις φάσεις αυτές.
- Από τη σύσταση και τα χημικά δυναμικά των συστατικών στην κάθε φάση υπολογίζεται ο συντελεστής ισορροπίας των συστατικών της φάσης.
- Από τους συντελεστές ισορροπίας των επιμέρους φάσεων και με βάση το προτεινόμενο μοντέλο επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων, το οποίο παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 6.5, υπολογίζονται τα μοριακά κλάσματα των φάσεων και ανανεώνονται οι συστάσεις τους, οι οποίες ανατροφοδοτούν τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά μοντέλα στο πρώτο βήμα της διαδικασίας.
- Εφόσον για κάθε φάση το άθροισμα των απόλυτων διαφορών των μοριακών κλασμάτων των συστατικών μεταξύ δύο διαδοχικών επαναλήψεων μεταβάλλεται λιγότερο από 10^{-6} , διακόπτεται η επαναληπτική διαδικασία και παρουσιάζονται οι συστάσεις των επιμέρους φάσεων.

Κατά το δεύτερο στάδιο του αλγόριθμου σύγκλισης υπολογίζονται οι συστάσεις και οι τιμές χημικού δυναμικού του νερού ($\mu_{\text{water}}^{\text{H}}$) για όλους τους πιθανούς τύπους υδρίτη, χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα χημικού δυναμικού των συστατικών του πρώτου σταδίου. Στη συνέχεια, συγκρίνονται οι τιμές χημικού δυναμικού του νερού στους πιθανούς τύπους υδρίτη ($\mu_{\text{water}}^{\text{H}}$) με την αντίστοιχη τιμή ($\mu_{\text{water}}^{\text{NH}}$) του νερού από το πρώτο στάδιο. Στην περίπτωση που το χημικό δυναμικό του νερού στις φάσεις των υδριτών προκύπτει μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του πρώτου σταδίου, τότε θεωρείται ότι επιτεύχθηκε η τελική κατάσταση ισορροπίας και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης. Σε αντίθετη περίπτωση, όταν δηλαδή $\mu_{\text{water}}^{\text{H}} < \mu_{\text{water}}^{\text{NH}}$, ο αλγόριθμος σύγκλισης υπολογίζει την ισορροπία με τους υδρίτες μέσω του δεύτερου σταδίου.

Στο δεύτερο στάδιο του αλγόριθμου, όλες οι φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών από την ισορροπία του πρώτου σταδίου θεωρούνται ως μια ενιαία φάση τροφοδοσίας, η οποία ονομάζεται φάση άνευ υδρίτη. Τα συστατικά της φάσης άνευ υδρίτη θεωρούνται ότι έχουν μοριακά κλάσματα ίδια με αυτά της τροφοδοσίας του πρώτου σταδίου, καθώς και τιμές χημικού δυναμικού οι οποίες προσδιορίζονται βάσει των αποτελεσμάτων ισορροπίας του σταδίου αυτού. Υπό την προϋπόθεση ότι εξισώνονται τα χημικά δυναμικά των εγκλωβισμένων συστατικών στους υδρίτες με τα αντίστοιχα στη φάση άνευ υδρίτη, μπορούν να υπολογιστούν τιμές για το χημικό δυναμικό του νερού σε όλες τις πιθανές φάσεις υδριτών, μέσω του αντίστοιχου θερμοδυναμικού μοντέλου, από τις τιμές χημικού δυναμικού των συστατικών στη φάση άνευ υδρίτη. Από τις πιθανές φάσεις των υδριτών επιλέγεται τελικά εκείνη με τη μικρότερη τιμή χημικού δυναμικού για το νερό που περιέχει, προκειμένου να χρησιμοποιηθεί στο δεύτερο στάδιο του αλγόριθμου. Στο δεύτερο στάδιο υπολογίζεται η ισορροπία μεταξύ της φάσης άνευ υδρίτη και του τύπου υδρίτη που επιλέχθηκε, χρησιμοποιώντας ως σύσταση τροφοδοσίας τη δεδομένη συνολική σύσταση του μείγματος. Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών ανανεώνεται η προσέγγιση της σύστασης τροφοδοσίας του πρώτου σταδίου και επαναλαμβάνονται οι υπολογισμοί και για τα δύο στάδια του αλγόριθμου σύγκλισης.



Εικόνα 6.5: Διάγραμμα ροής του δεύτερου σταδίου για τον υπολογισμό της διφασικής ισορροπίας μεταξύ της ενιαίας φάσης άνευ υδρίτη (NH) και του υδρίτη (H), το οποίο εφαρμόζεται στον επαναληπτικό αλγόριθμο σύγκλισης της πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες στην εικόνα 6.3.

Η διαδικασία του δεύτερου σταδίου για τον υπολογισμό της ισορροπίας μεταξύ της ενιαίας φάσης άνευ υδρίτη (NH) και της φάσης του υδρίτη (H) με τη μικρότερη τιμή χημικού δυναμικού για το νερό, συνοψίζεται ως εξής:

- Από τα δεδομένα των συστάσεων στη φάση άνευ υδρίτη (x^{NH}) και στον υδρίτη (x_0^H) υπολογίζονται οι προσεγγίσεις για τους αντίστοιχους συντελεστές ισορροπίας (K^{NH}, K^H) για όλα τα συστατικά εκτός του νερού στις δύο φάσεις. Οι συντελεστές ισορροπίας για το νερό στις φάσεις αυτές υπολογίζονται με βάση το μοριακό κλάσμα και το χημικό δυναμικό του νερού σε κάθε φάση (H και NH)..
- Από τους συντελεστές ισορροπίας των συστατικών στις δύο φάσεις και με βάση το προτεινόμενο μοντέλο επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων, το οποίο παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 6.5, υπολογίζονται τα μοριακά κλάσματα των φάσεων H και

NH και ανανεώνονται οι συστάσεις τους. Ως τροφοδοσία για το μοντέλο διαχωρισμού φάσεων στο δεύτερο στάδιο χρησιμοποιείται η αρχική τροφοδοσία του συνολικού μείγματος.

- Από τα αποτελέσματα του μοντέλου διαχωρισμού φάσεων ανανεώνονται οι προσεγγίσεις των συντελεστών ισορροπίας των συστατικών στον υδρίτη (βλ. εικόνα 6.5) και επαναλαμβάνονται οι υπολογισμοί του μοντέλου διαχωρισμού φάσεων με στόχο η σύσταση (\underline{x}^H) που υπολογίζεται από το μοντέλο διαχωρισμού φάσεων να ταυτίζεται με αυτήν που υπολογίζεται από το θερμοδυναμικό μοντέλο του υδρίτη (\underline{x}_0^H). Όταν οι συστάσεις των δύο προαναφερθέντων μοντέλων, διαφέρουν λιγότερο από 10^{-8} ως προς το άθροισμα των απόλυτων τιμών των διαφορών στα μοριακά κλάσματα των αντίστοιχων συστατικών μεταξύ των δύο φάσεων, τότε η διαδικασία του δεύτερου σταδίου θεωρείται ολοκληρωμένη.
- Βάσει των αποτελεσμάτων του δεύτερου σταδίου ως προς τη σύσταση της φάσης άνευ υδρίτη (\underline{x}^{NH}) ανανεώνεται η σύσταση (\underline{z}^{NH}) της τροφοδοσίας του πρώτου σταδίου. Για την ανανέωση της τροφοδοσίας του πρώτου σταδίου χρησιμοποιείται ένας συντελεστής βαρύτητας (wf) με σκοπό τη ρύθμιση του βήματος αλλαγής (step size control) της σύστασης τροφοδοσίας του πρώτου σταδίου μεταξύ των διαδοχικών επαναλήψεων του αλγόριθμου σύγκλισης.

Σε κάθε επανάληψη των υπολογισμών για τα δύο στάδια του αλγόριθμου σύγκλισης ελέγχονται οι τιμές χημικού δυναμικού του νερού στη φάση άνευ υδρίτη και στον υδρίτη, με σκοπό η διαφορά μεταξύ των προαναφερθεισών τιμών να μειώνεται, κατ' απόλυτη τιμή, μεταξύ των διαδοχικών επαναλήψεων στον αλγόριθμο σύγκλισης. Στην περίπτωση που το μέτρο της διαφοράς αυξάνει μεταξύ των διαδοχικών επαναλήψεων, τότε μειώνεται το "βήμα" ανανέωσης (step size control) της σύστασης τροφοδοσίας των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών για το πρώτο στάδιο, χρησιμοποιώντας μια ενδιάμεση τιμή μεταξύ της προηγούμενης εκτίμησης για τη σύσταση τροφοδοσίας και της νέας τιμής που υπολογίζεται με βάση την ισορροπία του δεύτερου σταδίου. Για τον υπολογισμό της ενδιάμεσης τιμής για τη σύσταση τροφοδοσίας του πρώτου σταδίου χρησιμοποιείται ένας συντελεστής βαρύτητας "wf" μεταξύ της προηγούμενης εκτίμησης και της νέας τιμής.

Η επαναληπτική διαδικασία ολοκληρώνεται όταν, για κάθε φάση, το άθροισμα των απόλυτων διαφορών των μοριακών κλασμάτων των συστατικών της μεταξύ δύο διαδοχικών επαναλήψεων γίνει μικρότερο από 10^{-6} και ταυτόχρονα εξισωθούν οι τιμές χημικού δυναμικού του νερού στον υδρίτη και στις φάσεις εξαιρουμένων των υδριτών. Αφού επιτευχθεί η σύγκλιση, υπολογίζονται τα χημικά δυναμικά του νερού σε όλους τους πιθανούς τύπους υδριτών, με σκοπό τη διερεύνηση του ενδεχόμενου να υπάρχουν δύο τύποι υδριτών στην κατάσταση της ισορροπίας. Εάν υπάρχει υδρίτης που περιέχει νερό με μικρότερο χημικό δυναμικό σε σχέση με αυτό που υπολογίζεται βάσει των αποτελεσμάτων της σύγκλισης, τότε επαναλαμβάνεται ο αλγόριθμος, χρησιμοποιώντας στο δεύτερο στάδιο δύο τύπους υδριτών για την ισορροπία με τη φάση άνευ υδρίτη. Σε αντίθετη περίπτωση, θεωρείται ότι ο αλγόριθμος συνέκλινε στην κατάσταση ισορροπίας του φυσικού συστήματος, οπότε και παρουσιάζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα της προσομοίωσης, δηλαδή τα μοριακά κλάσματα όλων των φάσεων μαζί με τις αντίστοιχες συστάσεις. Στα αποτελέσματα, τα μοριακά κλάσματα των φάσεων

εξαιρουμένων των υδριτών $\alpha^{<j>}$ έχουν κανονικοποιηθεί, έτσι ώστε το άθροισμά τους να ισούται με το μοριακό κλάσμα της ενιαίας φάσης άνευ υδρίτη α^{NH} (βλ. εικόνα 6.3).

6.5. Επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων

6.5.1. Περιγραφή του μαθηματικού προβλήματος διαχωρισμού φάσεων σε ισορροπία

Το πρόβλημα του διαχωρισμού φάσεων (phase split) στις προσομοιώσεις της ισορροπίας φάσεων θα μπορούσε να οριστεί ως εξής: Με δεδομένα τη σύσταση του μείγματος τροφοδοσίας, τη θερμοκρασία και τις τιμές χημικού δυναμικού των συστατικών σε όλες τις πιθανές φάσεις να υπολογιστούν οι συστάσεις και τα μοριακά κλάσματα των επιμέρους φάσεων. Για την επίλυση χρησιμοποιούνται ως βοηθητικές μεταβλητές οι συντελεστές ισορροπίας των συστατικών. Ως συντελεστής ισορροπίας $K_i^{<j>}$ ορίζεται ο λόγος του μοριακού κλάσματος του συστατικού i στη φάση j προς το αντίστοιχο κλάσμα σε μια φάση αναφοράς (ref), η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με τη φάση j , δηλαδή $K_i^{<j>} = \frac{x_i^{<j>}}{x_i^{<ref>}}$. Τα $K_i^{<j>}$ κατά τη

διαδικασία της επίλυσης λαμβάνουν σε κάθε επανάληψη του αλγόριθμου σύγκλισης τιμές που προσεγγίζουν ολοένα και περισσότερο αυτές της πλήρους ισορροπίας, καθώς υπολογίζονται από τα εκάστοτε προκύπτοντα μοριακά κλάσματα και χημικά δυναμικά των συστατικών στις φάσεις της προσομοίωσης.

Για την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων έχουν αναπτυχθεί δύο είδη μαθηματικών μοντέλων (βλ. Ohanomah και Thompson, 1984a). Το πρώτο είδος χρησιμοποιεί για τον προσδιορισμό της λύσης ένα σύστημα εξισώσεων (root finding), ενώ το δεύτερο είδος χρησιμοποιεί μια βαθμωτή συνάρτηση, η οποία ελαχιστοποιείται (minimization). Χαρακτηριστικό παράδειγμα του πρώτου είδους αποτελούν τα μοντέλα που στηρίζονται στην εξίσωση των Rachford-Rice και στις εργασίες των Michelsen (1982b και 1989), Ohanomah και Thompson (1984b), Whitson και Michelsen (1989) κ.α., ενώ παραδείγματα για το δεύτερο είδος υπάρχουν στις εργασίες των Gupta et al. (1991), Mehra et al. (1983), Michelsen (1994), Phoenix και Heidenmann (1998) κ.α., στις οποίες η επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων επιτυγχάνεται με ελαχιστοποίηση μιας συνάρτησης της γραμμομοριακής ενέργειας Gibbs, σε σχέση με τις τα γραμμομόρια των συστατικών στις επιμέρους φάσεις, υπό τον περιορισμό του ισοζυγίου μάζας.

Η επίλυση όμως του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων παρουσιάζει συχνά προβλήματα, ανεξαρτήτως της προσέγγισης που ακολουθείται, και τα οποία μπορούν να οδηγήσουν τον επαναληπτικό αλγόριθμο προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων σε αποτυχία σύγκλισης. Τα σημαντικότερα προβλήματα που έχουν αναφερθεί και σχετίζονται με την επίλυση των μαθηματικών μοντέλων για το διαχωρισμό φάσεων περιγράφονται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.5.2.

6.5.2. Προβλήματα που προκύπτουν κατά την επίλυση του διαχωρισμού φάσεων

Στην κατάσταση ισορροπίας, εξ ορισμού εξισώνονται οι τιμές του χημικού δυναμικού ($\mu_i^{<J>}$) κάθε συστατικού i σε όλες τις φάσεις, ενώ το άθροισμα των γραμμομορίων κάθε συστατικού στις επιμέρους φάσεις είναι ίσο με τα γραμμομόρια του ίδιου συστατικού στο μείγμα της τροφοδοσίας. Επομένως, για κάθε συστατικό i στην κατάσταση ισορροπίας ισχύουν οι εξής σχέσεις:

$$\sum_{j=1}^{p-1} \left[\left(\mu_i^{<j>} - \mu_i^{<p>} \right)^2 \right] = 0 \quad (6.19)$$

$$z_i = \frac{\sum_{j=1}^p \left[\alpha^{<j>} \cdot x_i^{<j>} \right]}{\sum_{j=1}^p \left(\alpha^{<j>} \right)} \quad (6.20)$$

Η παράμετρος $\alpha^{<J>}$ στην εξίσωση του ισοζυγίου μάζας, (6.20), είναι τα γραμμομόρια της φάσης j και είναι ίση με το γραμμομοριακό άθροισμα των συστατικών στη φάση j . Στην ίδια εξίσωση, το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στην τροφοδοσία συμβολίζεται με z_i .

Κατά τη μαθηματική επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων ενδέχεται να χρησιμοποιηθεί ως πιθανή φάση της ισορροπίας, μια φάση που δεν ισορροπεί με τις υπόλοιπες φάσεις στο φυσικό σύστημα που προσομοιώνεται. Για παράδειγμα, μπορεί κατά τη μαθηματική επίλυση του διαχωρισμού φάσεων να χρησιμοποιηθούν ως πιθανές φάσεις της ισορροπίας, φάσεις αερίου ή υγρού υδρογονανθράκων σε συνθήκες εκτός του φακέλου φάσεων του μείγματος τροφοδοσίας. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν είναι εκ των προτέρων γνωστές οι φάσεις που ισορροπούν στο φυσικό σύστημα, παρά μόνο μετά την ολοκλήρωση της αντίστοιχης προσομοίωσης. Στην περίπτωση αυτή, διαπιστώνεται ότι κατά τη μαθηματική επίλυση του προβλήματος τα γραμμομόρια της φάσης που δεν ισορροπεί μηδενίζονται, οπότε οποιαδήποτε τιμή για τη σύσταση της φάσης επαληθεύει την εξίσωση (6.20), ενώ δεν υπάρχει σύσταση για την εν λόγω φάση που να επαληθεύει την εξίσωση (6.19) καθώς η συγκεκριμένη φάση δε μπορεί να ισορροπήσει με τις υπόλοιπες. Είναι φανερό ότι η χρησιμότητα καθορισμού συστάσεων για φάσεις που είναι γνωστό ότι απουσιάζουν από τη φυσική ισορροπία είναι μικρή. Ωστόσο, κατά τη μαθηματική επίλυση του προβλήματος προσομοίωσης της φυσικής ισορροπίας, όπου χρησιμοποιούνται υποχρεωτικά προσεγγίσεις των συντελεστών ισορροπίας των συστατικών στα ενδιάμεσα στάδια των υπολογισμών της προσομοίωσης, κρίνεται απαραίτητη η εκτίμηση των συστάσεων για όλες τις πιθανές φάσεις, ακόμα και για εκείνες που εμφανίζονται - σύμφωνα με τα αποτελέσματα του διαχωρισμού φάσεων - να μην ισορροπούν με τις υπόλοιπες, καθώς ενδέχεται οι φάσεις αυτές να βρεθούν σε κατάσταση ισορροπίας στα τελικά στάδια της επίλυσης.

Ο υπολογισμός της σύστασης μιας φάσης που εμφανίζεται να μην ισορροπεί με τις υπόλοιπες κατά τη διάρκεια της επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων, αντιμετωπίστηκε αρχικά από τους Whitson και Michelsen (1989) με τη μέθοδο της αρνητικής εκτόνωσης (negative flash) για τη διφασική ισορροπία αερίου με υγρό, ενώ στη συνέχεια οι Leibovici και Nichita (2008) επέκτειναν τη μέθοδο της αρνητικής εκτόνωσης όταν ισορροπούν

περισσότερες από δύο φάσεις. Οι Gupta et al. (1991) παρουσίασαν μια ολοκληρωμένη αντιμετώπιση του προβλήματος των φάσεων που δεν ισορροπούν σε ένα σύστημα με την πρωτότυπη εργασία του, στην οποία το πρόβλημα του διαχωρισμού φάσεων επιλύεται με μέθοδο ελαχιστοποίησης της ενέργειας Gibbs. Με βάση αυτή τη μέθοδο, ο χειρισμός μιας φάσης j που δεν είναι σε ισορροπία με τις υπόλοιπες επιτυγχάνεται με την εισαγωγή μιας βοηθητικής μεταβλητής ευστάθειας ($\theta^{(j)} > 0$), τέτοιας ώστε $\sum_{i=1}^c (x_i^{(j)}) \cdot e^{\theta^{(j)}} = 1$. Μετέπειτα, ο

Michelsen (1994) παρουσίασε μια διαφορετική μέθοδο επίλυσης του προβλήματος του διαχωρισμού φάσεων με ελαχιστοποίηση μιας αντικειμενικής συνάρτησης ως προς τα γραμμομόρια των φάσεων, χωρίς ωστόσο να δώσει περισσότερες λεπτομέρειες για την προέλευση της συνάρτησης ελαχιστοποίησης. Στην εργασία του ο Michelsen (1994) σχολιάζει τη σκοπιμότητα χρήσης γραμμομορίων έναντι των αντίστοιχων μοριακών κλασμάτων των φάσεων, τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως στην επίλυση του προβλήματος του διαχωρισμού φάσεων.

Άλλες δυσκολίες που ενδέχεται να παρουσιαστούν κατά την προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων και σχετίζονται με την επίλυση του προβλήματος του διαχωρισμού φάσεων, αφορούν τις εξής περιπτώσεις:

- Όταν ορισμένες από τις φάσεις της πραγματικής ισορροπίας απουσιάζουν από το σύνολο των ελεγχόμενων φάσεων του προσομοιωτή, τότε η επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων καταλήγει σε μετασταθή ισορροπία με λιγότερες - συνήθως - φάσεις από αυτές της πραγματικής ισορροπίας. Τέτοιου είδους προβλήματα μπορούν να εμφανιστούν για παράδειγμα σε προσομοιώσεις, όταν πολλαπλές φάσεις της ισορροπίας περιγράφονται θερμοδυναμικά από μια κυβική καταστατική εξίσωση και δε χρησιμοποιείται αλγόριθμος εντοπισμού των πιθανών φάσεων με κριτήριο ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz ή της ενέργειας Gibbs. Στις περιπτώσεις αυτές δεν είναι γνωστό εκ των προτέρων το πλήθος και το είδος των φάσεων εν δυνάμει σε ισορροπία, οι οποίες περιγράφονται από την ίδια καταστατική εξίσωση.
- Όταν το θερμοδυναμικό μοντέλο μιας φάσης έχει περιορισμένο εύρος ορισμού των συστάσεων του, τότε ενδέχεται από την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων σε κάποια από τις επαναλήψεις της προσομοίωσης να προκύψει σύσταση εκτός του πεδίου ορισμού του αντίστοιχου θερμοδυναμικού μοντέλου. Η αντιμετώπιση αυτών των περιπτώσεων είναι γενικά δύσκολη, καθώς συχνά δε μπορεί να γίνει διάκριση μεταξύ αυτής της περίπτωσης και της περίπτωσης όπου η συγκεκριμένη φάση δεν ισορροπεί, στο φυσικό σύστημα, με τις υπόλοιπες.

Το πρόβλημα εντοπισμού των πιθανών φάσεων αντιμετωπίζεται από τον αντίστοιχο αλγόριθμο της παρούσας διατριβής (βλ. Κεφάλαιο 6.3) με επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz για τις φάσεις που ορίζονται από την κυβική καταστατική εξίσωση. Οι υπόλοιπες φάσεις της παρούσας διατριβής δε χρήζουν ανάγκης παρόμοιου εντοπισμού, καθώς τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά τους μοντέλα αναφέρονται αποκλειστικά στη φάση αυτή.

Προβλήματα περιορισμένου εύρους συστάσεων αντιμετωπίζουν τα θερμοδυναμικά μοντέλα των υδριτών, της υδατικής φάσης και των καθαρών στερεών φάσεων πάγου και

αλάτων. Στην περίπτωση των υδριτών η αντιμετώπιση του προβλήματος γίνεται με τον προτεινόμενο επαναληπτικό αλγόριθμο σύγκλισης δύο σταδίων για την επίλυση προβλημάτων πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες, ο οποίος παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 6.4, σύμφωνα με τον οποίο η χρήση των θερμοδυναμικών μοντέλων των υδριτών περιορίζεται σε ενδιάμεσο στάδιο της προσομοίωσης, όπου δεν απαιτείται η εκτίμηση της σύστασής τους από επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων. Στην περίπτωση των καθαρών στερεών φάσεων πάγου και αλάτων, το προαναφερθέν πρόβλημα αντιμετωπίζεται με εφαρμογή σταθερών και ιδιαίτερα μεγάλων τιμών χημικού δυναμικού για όλα τα συστατικά εκτός από αυτό της καθαρής φάσης. Με τον τρόπο αυτό, η επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων καταλήγει σε απειροστές συστάσεις για όλα τα συστατικά εκτός από αυτό της καθαρής φάσης. Στην περίπτωση της υδατικής φάσης, το αντίστοιχο πρόβλημα αντιμετωπίζεται με τροποποίηση του θερμοδυναμικού μοντέλου της υδατικής φάσης, όπως περιγράφεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.3.2.

6.5.3. Προτεινόμενη μέθοδος επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων

Η μέθοδος επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων που εφαρμόζεται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής βασίζεται στην εργασία του Michelsen (1994). Ο Michelsen επιλύει το πρόβλημα διαχωρισμού φάσεων με ελαχιστοποίηση υπό περιορισμούς μιας αντικειμενικής συνάρτησης των γραμμομορίων των φάσεων. Η αντικειμενική συνάρτηση που χρησιμοποιεί ο Michelsen αποδεικνύεται ότι είναι κυρτή στο πεδίο ορισμού της, με παραμέτρους τους συντελεστές των τάσεων διαφυγής των συστατικών στις επιμέρους φάσεις. Η ελαχιστοποίηση της συνάρτησης πραγματοποιείται υπό τις προϋποθέσεις ότι τα γραμμομόρια της κάθε φάσης λαμβάνουν τιμές μεγαλύτερες ή ίσες του μηδενός και ότι το άθροισμα των γραμμομορίων κάθε συστατικού στις επιμέρους φάσεις ισούται με τα γραμμομόρια του ίδιου συστατικού στην τροφοδοσία.

Ο διαχωρισμός των φάσεων στην παρούσα διατριβή επιτυγχάνεται με ελαχιστοποίηση στην τιμή μιας αντικειμενικής συνάρτησης, η οποία αναπτύχθηκε με βάση το κριτήριο ευστάθειας της ενέργειας Gibbs. Για την εξαγωγή της προαναφερθείσας αντικειμενικής συνάρτησης χρησιμοποιείται ένα μοντέλο ισορροπίας φάσεων ιδανικών μειγμάτων, το οποίο παρουσιάζεται στη συνέχεια.

6.5.3.1 Ανάπτυξη της αντικειμενικής συνάρτησης ελαχιστοποίησης ($t_p^{\#}(\alpha)$) για την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων

Για την ανάπτυξη της αντικειμενικής συνάρτησης ελαχιστοποίησης που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή για την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων, απαιτούνται οι ακόλουθες παραδοχές:

1. Όλες οι φάσεις που περιγράφονται από την αντικειμενική συνάρτηση αφορούν ιδανικά μείγματα των αντίστοιχων πιθανών φάσεων της ισορροπίας. Εάν για παράδειγμα κατά την προσομοίωση μιας ισορροπίας υπάρχει μεταξύ των πιθανών φάσεων μια φάση $\langle j \rangle$, με θερμοδυναμικό μοντέλο ανάλογο αυτών που

παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 5, τότε ως $idm\langle j \rangle$ θα συμβολίζεται το αντίστοιχο ιδανικό μείγμα της φάσης $\langle j \rangle$, το οποίο θα χρησιμοποιείται για την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων.

2. Όλα τα ιδανικά μείγματα των φάσεων βρίσκονται σε ισορροπία με το ιδανικό μείγμα μιας φάσης αναφοράς ref και κατ' επέκταση και μεταξύ τους.
3. Όλοι οι συντελεστές ισορροπίας $K_i^{\langle j \rangle}$ των συστατικών στις πιθανές φάσεις της ισορροπίας αναφέρονται στα ιδανικά μείγματα των αντίστοιχων φάσεων, δηλαδή:

$$K_i^{\langle j \rangle} = \frac{x_i^{Idm\langle j \rangle}}{x_i^{Idm\langle ref \rangle}} \quad (6.21)$$

4. Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο ιδανικό μείγμα της φάσης j ισούται με το αντίστοιχο χημικό δυναμικό στη φάση j όταν η σύσταση του ιδανικού μείγματος στη φάση j γίνει ίση με αυτήν της φάσης j . Διευκρινίζεται ότι οι συστάσεις $x^{\langle j \rangle}$ των φάσεων, καθώς επίσης και τα χημικά δυναμικά $\mu_i^{\langle j \rangle}$ των συστατικών στις φάσεις αυτές, θεωρούνται δεδομένα του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων. Η παραδοχή αυτή είναι αναγκαία προκειμένου να συσχετιστούν, μέσω των συντελεστών ισορροπίας, τα αποτελέσματα των θερμοδυναμικών μοντέλων των πιθανών φάσεων με το μοντέλο επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων στο Κεφάλαιο 6.5.3.3, κατά τη διαδικασία προσομοίωσης της ισορροπίας.

Το θερμοδυναμικό μοντέλο που περιγράφει το ιδανικό μείγμα $idm\langle j \rangle$ των c συστατικών της φάσης j προκύπτει από την καταστατική εξίσωση του ιδανικού μείγματος (βλ. εξίσωση (Π4.20)) :

$$\mu_i^{Idm\langle j \rangle} = \left. \frac{\partial G^{Idm\langle j \rangle}}{\partial n_i^{Idm\langle j \rangle}} \right|_{T, p, (n - n_i)} = R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm\langle j \rangle}) + \mu_{i0}^{Idm\langle j \rangle} \quad (6.22)$$

όπου :

- $\mu_i^{Idm\langle j \rangle}$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο ιδανικό μείγμα της φάσης j
- $G^{Idm\langle j \rangle}$: Η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs του ιδανικού μείγματος της φάσης j
- $x_i^{Idm\langle j \rangle}$: Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο ιδανικό μείγμα της φάσης j
- $\mu_{i0}^{Idm\langle j \rangle}$: Το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i ($x_{i0}^{\langle j \rangle} = 1$) στο ιδανικό μείγμα της φάσης j .

Δεδομένης της ισορροπίας μεταξύ των ιδανικών μειγμάτων κάθε φάσης και του αντίστοιχου της φάσης αναφοράς ref προκύπτει, με βάση την εξίσωση (6.22), ότι ισχύει :

$$\begin{aligned} \mu_i^{Idm\langle j \rangle} = \mu_{i0}^{Idm\langle ref \rangle} &\Leftrightarrow R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm\langle j \rangle}) + \mu_{i0}^{Idm\langle j \rangle} = R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm\langle ref \rangle}) + \mu_{i0}^{Idm\langle ref \rangle} \Leftrightarrow \\ \mu_{i0}^{Idm\langle j \rangle} - \mu_{i0}^{Idm\langle ref \rangle} &= R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_i^{Idm\langle ref \rangle}}{x_i^{Idm\langle j \rangle}}\right) \Leftrightarrow \mu_{i0}^{Idm\langle j \rangle} - \mu_{i0}^{Idm\langle ref \rangle} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{1}{K_i^{\langle j \rangle}}\right) \end{aligned} \quad (6.23)$$

όπου $K_i^{<j>}$ ο συντελεστής ισορροπίας του συστατικού i στη φάση j , σύμφωνα με την εξίσωση (6.21).

Αντικαθιστώντας τα μοριακά κλάσματα των συστατικών στην εξίσωση (6.20) με τους αντίστοιχους συντελεστές ισορροπίας από την εξίσωση (6.21), το ισοζύγιο μάζας τροποποιείται ως εξής:

$$z_i = \frac{\sum_{j=1}^p [\alpha^{<j>} \cdot x_i^{Idm <j>}]}{\sum_{m=1}^p (\alpha^{<m>})} = x_i^{Idm <ref>} \cdot \frac{\sum_{j=1}^p [\alpha^{<j>} \cdot K_i^{<j>}]}{\sum_{m=1}^p (\alpha^{<m>})} \quad (6.24)$$

Από την υπόθεση της ισότητας των χημικών δυναμικών των συστατικών στο ιδανικό μείγμα της κάθε φάσης j με τα αντίστοιχα στο ιδανικό μείγμα της φάσης αναφοράς προκύπτει ότι:

$$\mu_i^{Idm <j>} = R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm <ref>}) + \mu_{i0}^{Idm <ref>} \quad (6.25)$$

Επιπλέον, με αντικατάσταση στην παραπάνω εξίσωση της μεταβλητής $x_i^{Idm <ref>}$ από την εξίσωση (6.24) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \mu_i^{Idm <j>} &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{z_i \cdot \sum_{j=1}^p (\alpha^{<j>})}{\sum_{m=1}^p (\alpha^{<m>} \cdot K_i^{<m>})} \right) + \mu_{i0}^{Idm <ref>} \quad \Leftrightarrow \\ \mu_i^{Idm <j>} &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^p (\alpha^{<j>})}{\sum_{m=1}^p (\alpha^{<m>} \cdot K_i^{<m>})} \right) + [\mu_{i0}^{Idm <ref>} + R \cdot T \cdot \ln(z_i)] \quad \Leftrightarrow \\ \mu_i^{Idm <j>} &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^p (\alpha^{<j>})}{\sum_{m=1}^p (\alpha^{<m>} \cdot K_i^{<m>})} \right) + \mu_i^{Idm <ref>}(\mathbf{z}) \quad (6.26) \end{aligned}$$

Στην εξίσωση (6.26), η μεταβλητή $\mu_i^{Idm <ref>}(\mathbf{z})$ εκφράζει το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο ιδανικό μείγμα της φάσης αναφοράς, όταν η τελευταία έχει σύσταση ίδια με αυτήν της τροφοδοσίας $\mathbf{z}=[z_1, z_2, \dots, z_c]$, και επομένως έχει σταθερή τιμή για τα δεδομένα κάθε προβλήματος διαχωρισμού φάσεων.

Η ενέργεια Gibbs για το σύνολο των σε ισορροπία φάσεων υπολογίζεται ως εξής:

$$\begin{aligned}
 G &= \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^c \left[n_i^{(j)} \cdot \mu_i^{Idm (j)} \right] \Leftrightarrow G = \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^c \left[n_i^{(j)} \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\sum_{m=1}^p (\alpha^{(m)})}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)} \cdot K_i^{(m)})} \right) + \mu_i^{Idm (ref)}(z) \right) \right] \Leftrightarrow \\
 G &= \sum_{j=1}^p \left\{ a^{(j)} \cdot \sum_{i=1}^c \left[x_i^{Idm (j)} \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\sum_{m=1}^p (\alpha^{(m)})}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)} \cdot K_i^{(m)})} \right) + \mu_i^{Idm (ref)}(z) \right) \right] \right\} \Leftrightarrow \\
 G &= R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^p \left\{ a^{(j)} \cdot \sum_{i=1}^c \left[x_i^{Idm (j)} \cdot \ln \left(\frac{\sum_{m=1}^p (\alpha^{(m)})}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)} \cdot K_i^{(m)})} \right) \right] \right\} + \sum_{j=1}^p (\alpha^{(j)}) \cdot \sum_{i=1}^c (z_i \cdot \mu_i^{Idm (ref)}(z)) \Leftrightarrow \\
 G &= R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^p \left\{ a^{(j)} \cdot \sum_{i=1}^c \left[\frac{K_i^{(j)} \cdot \sum_{m=1}^p (\alpha^{(m)})}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)} \cdot K_i^{(m)})} \cdot z_i \cdot \ln \left(\frac{\sum_{m=1}^p (\alpha^{(m)})}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)} \cdot K_i^{(m)})} \right) \right] \right\} + G^{Idm (ref)}(a, z) \quad (6.27)
 \end{aligned}$$

όπου :

$\alpha^{<j>}$: Τα γραμμομόρια της φάσης j

\mathbf{a} : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των p φάσεων, δηλαδή $\mathbf{a} = [a^{(1)}, ..., a^{(j)}, ..., a^{(p)}]$

$K_i^{<j>}$: Ο συντελεστής ισορροπίας του συστατικού i

$x_i^{Idm <j>}$: Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο ιδανικό μείγμα της φάσης j

z_i : Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο μείγμα της τροφοδοσίας

$G^{Idm <ref>}(a, z)$: Η ενέργεια Gibbs που έχει η τροφοδοσία, όταν αυτή βρεθεί στην κατάσταση του ιδανικού μείγματος της φάσης αναφοράς. Η μεταβλητή $G^{Idm <ref>}(a, z)$, είναι συνάρτηση της σύστασης $\mathbf{z} = [z_1, z_2, ..., z_c]$ και των γραμμομορίων της τροφοδοσίας $\sum_{j=1}^p (a^{<j>})$.

Στη συνάρτηση $G^{Idm <ref>}(a, z)$, η σύσταση της τροφοδοσίας \mathbf{z} είναι δεδομένη από το πρόβλημα του διαχωρισμού φάσεων με συνέπεια να λαμβάνει σταθερή τιμή και να μην αποτελεί μεταβλητή για την επίλυση του προαναφερθέντος προβλήματος. Επομένως για την περίπτωση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων ισχύει ότι $G^{Idm (ref)}(a) = G^{Idm (ref)}(a, z)$.

Επομένως:

$$\begin{aligned}
 G^{Idm (ref)}(a) &= \sum_{j=1}^p (a^{(j)}) \cdot \sum_{i=1}^c (z_i \cdot \mu_i^{Idm (ref)}(z)) \Leftrightarrow \\
 G^{Idm (ref)}(a) &= \sum_{j=1}^p (a^{(j)}) \cdot \sum_{i=1}^c \left[z_i \cdot (R \cdot T \cdot \ln(z_i) + \mu_{i0}^{Idm (ref)}) \right] \quad (6.28)
 \end{aligned}$$

Η συνάρτηση ευστάθειας $t_p^\#$ της ενέργειας Gibbs ως προς τα γραμμομόρια των φάσεων α ορίζεται από τις παραπάνω εξισώσεις ως εξής:

$$t_p^\#(\alpha) = \frac{G - G^{Idm \langle ref \rangle}(\alpha)}{\sum_{j=1}^p (\alpha^{(j)})} \Leftrightarrow$$

$$t_p^\#(\alpha) = \frac{G - \sum_{j=1}^p \left[\alpha^{(j)} \cdot \sum_{i=1}^c \left(R \cdot T \cdot \ln(z_i) + \mu_{i0}^{Idm \langle ref \rangle} \right) \right]}{\sum_{j=1}^p (\alpha^{(j)})} \Leftrightarrow \quad (6.29)$$

$$t_p^\#(\alpha) = R \cdot T \cdot \sum_{j=1}^p \left\{ a^{(j)} \cdot \sum_{i=1}^c \left[\frac{K_i^{(j)} \cdot z_i}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)} \cdot K_i^{(m)})} \cdot \ln \left(\frac{\sum_{m=1}^p (\alpha^{(m)})}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)} \cdot K_i^{(m)})} \right) \right] \right\} \Leftrightarrow$$

$$t_p^\#(\alpha) = \frac{t_p}{R \cdot T} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{z_i \cdot \sum_{j=1}^p (a^{(j)} \cdot K_i^{(j)})}{\sum_{j=1}^p (a^{(j)} \cdot K_i^{(j)})} \right) \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^p (a^{(j)}) \right) - \sum_{i=1}^c \left[z_i \cdot \ln \left(\sum_{j=1}^p (a^{(j)} \cdot K_i^{(j)}) \right) \right] \Leftrightarrow$$

$$t_p^\#(\alpha) = \sum_{i=1}^c z_i \cdot \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^p (a^{(j)})}{\sum_{j=1}^p (a^{(j)} \cdot K_i^{(j)})} \right) \quad (6.30)$$

Η επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων προτείνεται στα πλαίσια της παρούσας διατριβής να πραγματοποιηθεί με ελαχιστοποίηση της συνάρτησης ευστάθειας $t_p^\#$, όπως ορίζεται από την εξίσωση (6.30), υπό τον περιορισμό τα γραμμομόρια των φάσεων να μη λαμβάνουν αρνητικές τιμές, δηλαδή:

$$\min(t_p^\#(\alpha)), \text{ υπό τον περιορισμό ότι } \alpha^{(j)} \geq 0 \text{ για κάθε φάση } j.$$

Οι μερικές παράγωγοι πρώτης και δεύτερης τάξης της συνάρτησης $t_p^\#$, που ορίζεται από την εξίσωση (6.30), υπολογίζονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\frac{\partial t_p^\#}{\partial a^{(m)}} = \frac{\sum_{i=1}^c z_i}{\sum_{j=1}^p (a^{(j)})} - \sum_{i=1}^c \left(\frac{K_i^{(m)} \cdot z_i}{\sum_{j=1}^p (a^{(j)} \cdot K_i^{(j)})} \right) \quad (6.31)$$

$$\frac{\partial^2 t_p^\#}{\partial a^{(m)} \partial a^{(n)}} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{K_i^{(m)} \cdot K_i^{(n)} \cdot z_i}{\left[\sum_{j=1}^p (a^{(j)} \cdot K_i^{(j)}) \right]^2} \right) - \frac{\sum_{i=1}^c z_i}{\left[\sum_{j=1}^p (a^{(j)}) \right]^2} \quad (6.32)$$

6.5.3.2 Ιδιότητες της αντικειμενικής συνάρτησης ελαχιστοποίησης $t_p^\#(\alpha)$

Από τη μορφή της εξίσωσης (6.30) είναι προφανές ότι η αντικειμενική συνάρτηση ελαχιστοποίησης $t_p^\#(\alpha)$, η οποία προτείνεται να χρησιμοποιηθεί για την επίλυση του διαχωρισμού φάσεων, δεν ορίζεται όταν $\sum_{j=1}^p (a^{(j)}) \leq 0$ ή $\sum_{j=1}^p (a^{(j)} \cdot K_i^{(j)}) \leq 0$. Εντούτοις, ο περιορισμός των μη αρνητικών τιμών για τα γραμμομόρια των φάσεων είναι σχετικός (soft constraint) και όχι απόλυτος, επειδή κάποιες από τις μεταβλητές $a^{(j)}$ μπορούν να λάβουν αρνητικές τιμές σε ενδιάμεσα στάδια των υπολογισμών ελαχιστοποίησης της συνάρτησης $t_p^\#(\alpha)$, χωρίς να δημιουργηθούν προβλήματα στη διαδικασία της ελαχιστοποίησης, εφόσον παραμένουν θετικά τα αθροίσματα στον αριθμητή και στον παρονομαστή της εξίσωσης (6.30).

Η αντικειμενική συνάρτηση $t_p^\#(\alpha)$, η οποία εκφράζεται με την εξίσωση (6.30), είναι ομογενής συνάρτηση μηδενικού βαθμού ως προς τις p εκτατικές της μεταβλητές (α) και επομένως οι μεταβλητές της (α) μπορούν να συσχετιστούν μεταξύ τους μέσω ενός περιορισμού, χωρίς απώλεια πληροφορίας για τη συνάρτηση $t_p^\#(\alpha)$ (βλ. Παράρτημα Π4). Ένας συνήθης περιορισμός είναι το άθροισμα των γραμμομορίων των επιμέρους φάσεων να είναι μοναδιαίο, οπότε τα γραμμομόρια της κάθε φάσης εξισώνονται με το αντίστοιχο μοριακό της κλάσμα. Στην περίπτωση αυτή, η εξίσωση (6.30) μετασχηματίζεται στην ακόλουθη, η οποία έχει ως ανεξάρτητες μεταβλητές τα $p-1$ μοριακά κλάσματα των φάσεων:

$$t_p^*(\beta) = - \sum_{i=1}^c z_i \cdot \ln \left(K_i^{(p)} + \sum_{j=1}^{p-1} \left[\beta^{(j)} \cdot (K_i^{(j)} - K_i^{(p)}) \right] \right) \quad (6.33)$$

Με β στην εξίσωση (6.33) συμβολίζεται το διάνυσμα των μοριακών κλασμάτων των $p-1$ φάσεων, δηλαδή $\beta = [\beta^{(1)}, \dots, \beta^{(j)}, \dots, \beta^{(p-1)}]$, όπου $\beta^{(j)} = \frac{a^{(j)}}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)})}$.

Η γνωστή εξίσωση των Rachford - Rice είναι η πρώτη παράγωγος της συνάρτησης (6.33) για την περίπτωση της απλής ισορροπίας αερίου με υγρό και υπό την προϋπόθεση του ορισμού του υγρού ως φάσης αναφοράς. Έτσι, η εξίσωση των Rachford - Rice προκύπτει από την εξίσωση (6.31) με αντικατάσταση των γραμμομορίων των φάσεων από τα αντίστοιχα γραμμομοριακά κλάσματα $\beta^{(r)} = \frac{a^{(r)}}{a^{(r)} + a^{(L)}}$ και με τη φάση του υγρού ως φάση αναφοράς, οπότε $K_i^{(L)} = 1$ για όλα τα συστατικά i :

$$\frac{\partial t_p^*}{\partial \beta^{(r)}} = \frac{\partial t_p^\#}{\partial a^{(r)}} - \frac{\partial t_p^\#}{\partial a^{(L)}} = \sum_{i=1}^c \left(\frac{(K_i^{(r)} - 1) \cdot z_i}{1 + \beta^{(r)} \cdot (K_i^{(r)} - 1)} \right) \quad (6.34)$$

Τα βασικά χαρακτηριστικά της αντικειμενικής συνάρτησης ελαχιστοποίησης $t_p^\#$ συνοψίζονται στα εξής:

- Η συνάρτηση $t_p^\#$ είναι κυρτή στο πεδίο ορισμού των γραμμομορίων των φάσεων $\alpha^{<j>}$, καθώς αναφέρεται σε ισορροπία ιδανικών μειγμάτων (βλ. Michelsen, 1989). Απόδειξη της κυρτότητας της συνάρτησης $t_p^\#$ δίνεται στο παράρτημα Π5. Αποτέλεσμα της κυρτότητας είναι η συνάρτηση $t_p^\#$ να έχει αποκλειστικά ένα ελάχιστο στο πεδίο ορισμού της.
- Οι ανισωτικοί περιορισμοί που εφαρμόζονται κατά την ελαχιστοποίηση της αντικειμενικής συνάρτησης $t_p^\#$ για την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων, είναι σχετικοί (soft constraint) και όχι απόλυτοι. Ορίζεται δηλαδή η αντικειμενική συνάρτηση $t_p^\#$ ακόμα και στην περίπτωση όπου κάποιο από τα $\alpha^{<j>}$ λάβει μια μικρή αρνητική τιμή σε ένα ενδιάμεσο στάδιο υπολογισμών της διαδικασίας ελαχιστοποίησης της συνάρτησης.

Η ελαχιστοποίηση της συνάρτησης $t_p^\#$ ως προς τα γραμμομόρια των φάσεων $\alpha^{<j>}$ πραγματοποιείται στο μοντέλο της παρούσας διατριβής με τη μέθοδο των διαστημάτων εμπιστοσύνης και με παράλληλη εφαρμογή των συνθηκών Karush–Kuhn–Tucker (trust region reflective Newton). Η διαδικασία της ελαχιστοποίησης υλοποιείται στο πρόγραμμα της Matlab 7.0 από τη ρουτίνα 'fmincon' με αρχική εκτίμηση $\alpha^{<j>}=1$ για κάθε φάση j . Λόγω της ομογένειας μηδενικού βαθμού της συνάρτησης $t_p^\#$, οι λύσεις ελαχιστοποίησης της συνάρτησης ανήκουν σε μια ευθεία γραμμή, της οποίας τα σημεία διαφέρουν μόνο ως προς το συνολικό αριθμό γραμμομορίων του συστήματος, ενώ το μοριακό κλάσμα της κάθε φάσης διατηρείται σταθερό και ίσο με:

$$a^{<j>} = q \cdot \frac{a_0^{<j>}}{\sum_{m=1}^p (a_0^{<m>})},$$

όπου q ένας τυχαίος θετικός αριθμός και $a_0^{<j>}$ μια από τις λύσεις της ελαχιστοποίησης.

6.5.3.3 Υπολογισμός προσεγγιστικών τιμών για τους συντελεστές ισορροπίας $K_i^{<j>}$

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, για την εκτίμηση προσεγγιστικών τιμών των συντελεστών ισορροπίας $K_i^{<j>}$ στα ενδιάμεσα στάδια των υπολογισμών απαιτούνται εκτός από τα μοριακά κλάσματα των συστατικών στις φάσεις και τα αντίστοιχα χημικά τους δυναμικά. Ο υπολογισμός των προσεγγιστικών τιμών βασίζεται στην 4^η παραδοχή του Κεφαλαίου 6.5.3.1, σύμφωνα με την οποία το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο ιδανικό μείγμα της φάσης j είναι ίσο με το αντίστοιχο χημικό δυναμικό στη φάση j , όταν η σύσταση του ιδανικού μείγματος της φάσης j γίνει ίση με αυτήν της αντίστοιχης φάσης. Ισχύει δηλαδή ότι:

$$\mu_i^{ldm\ <j>} = \mu_i^{<j>} \quad \text{όταν} \quad x_i^{ldm\ <j>} = x_i^{<j>} \quad \Leftrightarrow \quad (6.35)$$

$$R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm \langle j \rangle}) + \mu_{i0}^{Idm \langle j \rangle} = \mu_i^{\langle j \rangle} \Leftrightarrow$$

$$R \cdot T \cdot \ln(x_i^{\langle j \rangle}) + \mu_{i0}^{Idm \langle j \rangle} = \mu_i^{\langle j \rangle} \Leftrightarrow$$

$$\mu_{i0}^{Idm \langle j \rangle} = \mu_i^{\langle j \rangle} - R \cdot T \cdot \ln(x_i^{\langle j \rangle}) \quad (6.36)$$

όπου $\mu_i^{\langle j \rangle}$ είναι το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση j , όπως δηλαδή υπολογίζεται από το θερμοδυναμικό μοντέλο περιγραφής της φάσης j για τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του προβλήματος ισορροπίας και για σύσταση $\mathbf{x}^{\langle j \rangle} = [x_1^{\langle j \rangle}, x_2^{\langle j \rangle}, \dots, x_c^{\langle j \rangle}]$.

Από τις εξισώσεις (6.23) και (6.36) προκύπτει η εξίσωση υπολογισμού του συντελεστή ισορροπίας $K_i^{\langle j \rangle}$, συναρτήσε των χημικών δυναμικών του συστατικού i στη φάση j ($\mu_i^{\langle j \rangle}$) και στη φάση αναφοράς ($\mu_i^{\langle ref \rangle}$), ως εξής:

$$\ln(K_i^{\langle j \rangle}) = \frac{\mu_{i0}^{Idm \langle ref \rangle} - \mu_{i0}^{Idm \langle j \rangle}}{R \cdot T} = \frac{\mu_i^{\langle ref \rangle} - \mu_i^{\langle j \rangle}}{R \cdot T} + \ln\left(\frac{x_i^{\langle j \rangle}}{x_i^{\langle ref \rangle}}\right) \quad (6.37)$$

όπου :

$\mu_{i0}^{Idm \langle j \rangle}$: Το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i στο ιδανικό μείγμα της φάση

j

$x_i^{\langle j \rangle}$: Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στη φάση j

$\mu_i^{\langle j \rangle}$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση j , όπως δηλαδή υπολογίζεται από το θερμοδυναμικό μοντέλο περιγραφής της φάσης j για σύσταση $\mathbf{x}^{\langle j \rangle} = [x_1^{\langle j \rangle}, x_2^{\langle j \rangle}, \dots, x_c^{\langle j \rangle}]$ στις δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του προβλήματος της ισορροπίας φάσεων.

Η εξίσωση (6.37), μέσω της οποίας υπολογίζεται ο συντελεστής ισορροπίας $K_i^{\langle j \rangle}$, απλοποιείται στις περιπτώσεις ισορροπιών όπου όλα τα θερμοδυναμικά μοντέλα των επιμέρους φάσεων βασίζονται στην ίδια πρότυπη κατάσταση. Στις περιπτώσεις αυτές η εξίσωση (6.37) απλοποιείται ανάλογα με την πρότυπη κατάσταση των θερμοδυναμικών μοντέλων ως εξής:

$$K_i^{\langle j \rangle} = \frac{\gamma_i^{\langle ref \rangle}}{\gamma_i^{\langle j \rangle}} \quad \text{ή} \quad K_i^{\langle j \rangle} = \frac{\varphi_i^{\langle ref \rangle}}{\varphi_i^{\langle j \rangle}} \quad (6.38)$$

Ο συντελεστής ενεργότητας, $\gamma_i^{\langle j \rangle} = \frac{\exp\left(\frac{\mu_i^{\langle j \rangle} - \mu_{i0}^{\langle j \rangle}}{R \cdot T}\right)}{x_i^{\langle j \rangle}}$ του συστατικού i στη φάση j

εφαρμόζεται σε προβλήματα ισορροπίας στα οποία ως πρότυπη κατάσταση για τα θερμοδυναμικά μοντέλα όλων των φάσεων χρησιμοποιείται το ιδανικό μείγμα (βλ. Κεφάλαιο

5.2.3 και εξίσωση (5.16)), ενώ ο συντελεστής της τάσης διαφυγής $\varphi_i^{\langle j \rangle} = \frac{f_i^{\langle j \rangle}}{x_i^{\langle j \rangle}}$ εφαρμόζεται σε

προβλήματα στα οποία τα θερμοδυναμικά μοντέλα όλων των φάσεων έχουν αναπτυχθεί βάσει

της εξίσωσης (5.13), δηλαδή $\mu_i^{<j>} = \mu_{i0}^{Idg} + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{f_i^{<j>}}{P_0}\right)$, με πρότυπη κατάσταση αυτήν του ιδανικού αερίου (*Idg*).

Ως φάση αναφοράς $<ref>$ στον υπολογισμό των συντελεστών ισορροπίας $K_i^{<j>}$ μπορεί να οριστεί τόσο κάποια από τις φάσεις της πραγματικής ισορροπίας του φυσικού συστήματος, όσο και μια φάση που δε συμμετέχει στην πραγματική ισορροπία. Η δυνατότητα επιλογής ως φάσης αναφοράς μιας φάσης εκτός των φάσεων ισορροπίας έγκειται στην προαναφερθείσα παραδοχή για την εξίσωση (6.36), ότι δηλαδή τα χημικά δυναμικά των συστατικών στα ιδανικά μείγματα των φάσεων εξισώνονται με τα αντίστοιχα χημικά δυναμικά των θερμοδυναμικών μοντέλων των φάσεων, όταν η σύσταση των ιδανικών μειγμάτων εξισωθεί με αυτήν των θερμοδυναμικών μοντέλων. Τα ιδανικά μείγματα δύο φάσεων μπορούν να ισορροπούν ακόμα και όταν οι φάσεις τους, αυτές δηλαδή που περιγράφονται από τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά μοντέλα, δε μπορούν να ισορροπήσουν μεταξύ τους.

Στην περίπτωση για παράδειγμα της γνωστής ισορροπίας αερίου - υγρού, η φάση του υγρού ορίζεται συνήθως ως φάση αναφοράς, οπότε βάσει της εξίσωσης (6.38) ορίζονται από τα c συστατικά του μείγματος ισάριθμοι συντελεστές ισορροπίας $K_i^{<V>} = \frac{\varphi_i^{<L>}}{\varphi_i^{<V>}}$, καθώς όλοι οι συντελεστές ισορροπίας για την υγρή φάση είναι μοναδιαίοι, $K_i^{<L>} = \frac{\varphi_i^{<L>}}{\varphi_i^{<L>}} = 1$. Εάν ωστόσο για

την ίδια ισορροπία αερίου - υγρού θεωρηθεί ως φάση αναφοράς ένα ιδανικό μείγμα με $\mu_{i0}^{Idm <ref>} = 0$ για όλα τα συστατικά του μείγματος, τότε με βάση την εξίσωση (6.38) ορίζονται $2 \cdot c$ συντελεστές κατανομής, $K_i^{<V>} = \frac{1}{\varphi_i^{<V>}}$ και $K_i^{<L>} = \frac{1}{\varphi_i^{<L>}}$. Στο μοντέλο της παρούσας

διατριβής χρησιμοποιείται ως φάση αναφοράς $<ref>$ για τον υπολογισμό των προσεγγιστικών

τιμών των συντελεστών ισορροπίας $K_i^{<j>}$ ένα ιδανικό μείγμα με $\mu_{i0}^{Idm <ref>} = \frac{\sum_{j=1}^p \mu_{i0}^{Idm <j>}}{p}$,

όπου τα $\mu_{i0}^{Idm <j>}$ προσδιορίζονται από την εξίσωση (6.36) βάσει των τιμών των μοριακών κλασμάτων $x_i^{<j>}$ και των χημικών δυναμικών $\mu_i^{<j>}$ των συστατικών, όπως αυτές υπολογίζονται από τα αντίστοιχα θερμοδυναμικά μοντέλα. Με τον τρόπο αυτό αντιμετωπίζονται προβλήματα ακραίων τιμών για τις προσεγγίσεις των συντελεστών ισορροπίας, οι οποίες θα προέκυπταν με βάση εξίσωση (6.36) για συστατικά τα οποία βρίσκονται σε φάσεις με μεγάλες διαφορές χημικού δυναμικού ως προς το αντίστοιχα της φάσης αναφοράς.

6.5.3.4 Άρση του περιορισμού μοναδιαίου αθροίσματος για τα μοριακά κλάσματα των συστατικών στα ιδανικά μείγματα των φάσεων

Η επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων στην παρούσα διατριβή επιτυγχάνεται, όπως αναφέρθηκε, μέσω ελαχιστοποίησης της συνάρτησης $t_p^\#$, η οποία ορίζεται από την εξίσωση (6.30), με περιορισμό των γραμμομορίων των φάσεων σε μη αρνητικές τιμές. Από τα αποτελέσματα για τις τιμές των γραμμομορίων $\alpha^{<j>}$ όλων των φάσεων υπολογίζεται το μοριακό κλάσμα $x_i^{Idm <j>}$ του συστατικού i στο ιδανικό μείγμα της φάσης j , μέσω των εξισώσεων (6.23) και (6.24), ως εξής:

$$x_i^{Idm <j>} = K_i^{<j>} \cdot x_i^{Idm <ref>} = K_i^{<j>} \cdot \frac{z_i \cdot \sum_{m=1}^p (\alpha^{<m>})}{\sum_{m=1}^p [\alpha^{<m>} \cdot K_i^{<m>}]} \quad (6.39)$$

Η συνάρτηση $t_p^\#$ είναι κυρτή με αποτέλεσμα να έχει ένα μόνο ελάχιστο στο πεδίο ορισμού της. Το πεδίο ορισμού της συνάρτησης είναι μεγαλύτερο από αυτό που προσδιορίζουν οι περιορισμοί των θετικών γραμμομοριακών ποσοτήτων $\alpha^{<j>} \geq 0$, υπό τους οποίους πραγματοποιείται η ελαχιστοποίηση. Στην περίπτωση που το ελάχιστο της συνάρτησης $t_p^\#$ βρίσκεται εντός των περιορισμών $\alpha^{<j>} \geq 0$, τότε αυτό αποτελεί ταυτόχρονα και το αποτέλεσμα της επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων. Στην αντίθετη όμως περίπτωση, δηλαδή όταν το ελάχιστο της συνάρτησης βρίσκεται σε σημείο εκτός των περιορισμών, τότε η επίλυση του διαχωρισμού φάσεων καταλήγει σε διαφορετικό αποτέλεσμα σε σχέση με το πραγματικό ελάχιστο της συνάρτησης $t_p^\#$, το οποίο όμως αποτελεί το ελάχιστο δυνατό σημείο της συνάρτησης δοθέντων των περιορισμών. Κάθε φάση j που λαμβάνει αρνητική τιμή για το γραμμομοριακό της κλάσμα στο ελάχιστο της συνάρτησης $t_p^\#$, εμφανίζει μηδενική τιμή γραμμομορίων ($\alpha^{<j>} = 0$) στο αποτέλεσμα $\mathbf{a}_0 = [\alpha_0^{<1>}, \alpha_0^{<2>}, \dots, \alpha_0^{<p>}]$ της επίλυσης του διαχωρισμού φάσεων και επιπλέον ισχύει ότι:

$$\left. \frac{\partial t_p^\#}{\partial \alpha^{<j>}} \right|_{\{\mathbf{a}=\mathbf{a}_0\}} > 0 \quad (6.40)$$

Από τη θεωρία της θερμοδυναμικής ευστάθειας με βάση την ενέργεια Gibbs που παρουσιάζεται στο παράρτημα Π4, προκύπτει ότι η σχέση (6.40) ερμηνεύεται με το γεγονός ότι η φάση j δε μπορεί να ισορροπήσει με τις υπόλοιπες φάσεις του συστήματος.

Η ανίσωση (6.40) είναι ισοδύναμη, με βάση τις εξισώσεις (6.31) και (6.39), με την ακόλουθη σχέση:

$$\left. \frac{\partial t_p^\#}{\partial \alpha^{<j>}} \right|_{\{\mathbf{a}=\mathbf{a}_0\}} > 0 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\sum_{i=1}^c z_i}{\sum_{m=1}^p (\alpha^{<m>})} - \sum_{i=1}^c \left(\frac{K_i^{<j>} \cdot z_i}{\sum_{m=1}^p (\alpha^{<m>} \cdot K_i^{<m>})} \right) > 0 \quad \Leftrightarrow$$

$$\frac{\sum_{i=1}^c z_i}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)})} - \frac{\sum_{i=1}^c (K_i^{(j)} \cdot x_i^{Idm(j)})}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)})} > 0 \Leftrightarrow \frac{\sum_{i=1}^c z_i}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)})} - \frac{\sum_{i=1}^c (x_i^{Idm(j)})}{\sum_{m=1}^p (a^{(m)})} > 0 \Leftrightarrow$$

$$\sum_{i=1}^c (z_i) > \sum_{i=1}^c (x_i^{Idm(j)}) \quad (6.41)$$

Δεδομένου ότι το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων των συστατικών στην τροφοδοσία είναι ίσο με τη μονάδα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι μια φάση j δεν ισορροπεί με τις υπόλοιπες, όταν ισχύουν τα εξής:

$$\sum_{m=1}^c (x_m^{Idm(j)}) < 1 \quad \text{και} \quad a^{Idm(j)} = 0 \quad (6.42)$$

Η αιτία για την οποία το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων των συστατικών είναι μικρότερο της μονάδας στα ιδανικά μείγματα των φάσεων που δεν ισορροπούν, έγκειται στο ότι κατά την ανάπτυξη της συνάρτησης ευστάθειας $t_p^\#$ χρησιμοποιήθηκε η δεύτερη παραδοχή του Κεφαλαίου 6.5.3.1, δηλαδή της υποχρεωτικής ισορροπίας μεταξύ του ιδανικού μείγματος κάθε φάσης και του αντίστοιχου της φάσης αναφοράς. Η παραδοχή αυτή οδηγεί, σύμφωνα με την ανάλυση που κάνει ο Michelsen (1982a) για την ευστάθεια των φάσεων με βάση την αντίστοιχη συνάρτηση της ενέργειας Gibbs (βλ. εξίσωση (Π4.37)), στη σχέση (6.42), για τις φάσεις εκείνες που δε μπορούν να βρεθούν στην κατάσταση της ισορροπίας.

Το γεγονός ότι ισχύει $\sum_{i=1}^c (x_i^{Idm(j)}) < 1$ για κάθε φάση j εκτός ισορροπίας δεν αντιτίθεται στην εξίσωση του ισοζυγίου μάζας για το ιδανικό μείγμα της φάσης αυτής, καθώς - σύμφωνα με την (6.42) - τα γραμμομόρια $a^{(j)}$ της αντίστοιχης φάσης μηδενίζονται, οπότε ισχύει ότι:

$$a^{(j)} = a^{(j)} \cdot \sum_{i=1}^c (x_i^{Idm(j)}) \Leftrightarrow$$

$$a^{(j)} \cdot \left[\sum_{i=1}^c (x_i^{Idm(j)}) - 1 \right] = 0 \Leftrightarrow$$

$$a^{(j)} = 0 \quad \text{ή} \quad \sum_{i=1}^c (x_i^{Idm(j)}) = 1$$

Επιπλέον, η άρση του περιορισμού $\sum_{i=1}^c (x_i^{Idm(j)}) = 1$ για τα ιδανικά μείγματα όλων των πιθανών φάσεων j στο μοντέλο HYDTUC διευκολύνει την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων στις περιπτώσεις των ακόρεστων συστημάτων, όπου δηλαδή μια τουλάχιστον φάση δε μπορεί να ισορροπήσει με τις υπόλοιπες φάσεις του συστήματος. Στις περιπτώσεις αυτές αποδεικνύεται ότι οι φάσεις που δεν ισορροπούν, έχουν άθροισμα μοριακών κλασμάτων των συστατικών τους στα αντίστοιχα ιδανικά τους μείγματα, το οποίο είναι μικρότερο της μονάδας (Michelsen, 1982a και 1994, Gupta et al., 1991).

Θα πρέπει ωστόσο να τονιστεί ότι η άρση του περιορισμού ως προς το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων των συστατικών αφορά αποκλειστικά τις συστάσεις των ιδανικών μειγμάτων ($Idm < j >$) στο μοντέλο επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων και δεν επεκτείνεται στις συστάσεις των φάσεων ($< j >$) που χρησιμοποιούνται από τα θερμοδυναμικά μοντέλα για τον υπολογισμό των χημικών δυναμικών ($\mu_i^{< j >}$) κατά την επίλυση του προβλήματος ισορροπίας. Κατά συνέπεια, οι συστάσεις που προκύπτουν από την επίλυση του διαχωρισμού φάσεων θα πρέπει να κανονικοποιούνται ως προς το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων των συστατικών τους, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν από τα θερμοδυναμικά μοντέλα για την εκτίμηση των χημικών δυναμικών των συστατικών σε κάθε επανάληψη της διαδικασίας σύγκλισης για την επίλυση του προβλήματος της ισορροπίας. Εάν για παράδειγμα $\mathbf{x}^{Idm < j >} = [x_1^{Idm < j >}, x_2^{Idm < j >}, \dots, x_c^{Idm < j >}]$ είναι η σύσταση του ιδανικού μείγματος της φάσης j σύμφωνα με τα αποτελέσματα της επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων μέσω της συνάρτησης $t_p^\#$, τότε η σύσταση $\mathbf{x}^{< j >} = [x_1^{< j >}, x_2^{< j >}, \dots, x_c^{< j >}]$, που θα χρησιμοποιηθεί από το θερμοδυναμικό μοντέλο της φάσης j στην επόμενη επανάληψη του αλγορίθμου σύγκλισης του προσομοιωτή, υπολογίζεται από τη σχέση :

$$x_i^{< j >} = \frac{x_i^{Idm < j >}}{\sum_{m=1}^c (x_m^{Idm < j >})} \quad (6.43)$$

Δεδομένου ότι κατά την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων εξισώνονται οι τιμές του χημικού δυναμικού για κάθε συστατικό i στα ιδανικά μείγματα όλων των πιθανών φάσεων της ισορροπίας, μπορεί να χρησιμοποιηθεί το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων $x_i^{Idm < j >}$ των συστατικών στο ιδανικό μείγμα της φάσης j ως μέτρο της διαφοράς του χημικού δυναμικού του συστατικού i στη φάση j από την αντίστοιχη τιμή του συστατικού στις φάσεις της ισορροπίας. Εάν για παράδειγμα k είναι μια φάση της ισορροπίας, για την οποία ισχύει δηλαδή $\sum_{i=1}^c (x_i^{Idm < k >}) = 1$, τότε προκύπτει με βάση τις εξισώσεις (6.36) και (6.43)

ότι για οποιαδήποτε φάση j ισχύει :

$$\mu_i^{Idm < j >} = \mu_i^{Idm < k >} \Leftrightarrow$$

$$R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm < j >}) + \mu_{i0}^{Idm < j >} = R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm < k >}) + \mu_{i0}^{Idm < k >} \Leftrightarrow$$

$$R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm < j >}) + \mu_i^{< j >} - R \cdot T \cdot \ln(x_i^{< j >}) = R \cdot T \cdot \ln(x_i^{Idm < k >}) + \mu_i^{< k >} - R \cdot T \cdot \ln(x_i^{< k >}) \Leftrightarrow$$

$$\mu_i^{< j >} - \mu_i^{< k >} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_i^{Idm < k >}}{x_i^{Idm < j >}}\right) + R \cdot T \cdot \ln(x_i^{< j >}) - R \cdot T \cdot \ln(x_i^{< k >}) \Leftrightarrow$$

$$\mu_i^{< j >} - \mu_i^{< k >} = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_i^{Idm < k >}}{x_i^{Idm < j >}}\right) + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_i^{Idm < j >}}{\sum_{m=1}^c (x_m^{Idm < j >})}\right) - R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{x_i^{Idm < k >}}{\sum_{m=1}^c (x_m^{Idm < k >})}\right) \Leftrightarrow$$

$$\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(k)} = R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{\sum_{m=1}^c (x_m^{Idm (k)})}{\sum_{m=1}^c (x_m^{Idm (j)})} \right) \Leftrightarrow$$

$$\mu_i^{(j)} - \mu_i^{(k)} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\sum_{m=1}^c (x_m^{Idm (j)}) \right) = -R \cdot T \cdot \theta^{(j)} \quad (6.44)$$

όπου $\theta^{<j>}$ είναι η μεταβλητή ευστάθειας, η οποία ορίζεται στην εργασία του Gupta (1991) και η οποία έχει πάντα θετικές τιμές, δηλαδή $\theta^{<j>} \geq 0$.

Σύμφωνα με την εξίσωση (6.44), για να είναι η φάση j σε ισορροπία με τις υπόλοιπες φάσεις, θα πρέπει η επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων να καταλήξει σε σύσταση για το ιδανικό μείγμα της φάσης j , η οποία να αθροίζεται στη μονάδα, δηλαδή:

$$\sum_{m=1}^c [x_m^{Idm (j)}] = 1 \quad \Leftrightarrow \quad \mu_i^{(j)}(x^{(j)}) = \mu_i^{(k)}(x^{(k)}) \quad \Leftrightarrow \quad \theta^{(j)} = 0$$

$$\text{Αντίθετα, όταν } \sum_{m=1}^c [x_m^{Idm (j)}] < 1 \quad \Leftrightarrow \quad \theta^{(j)} > 0, \text{ τότε τα χημικά δυναμικά των}$$

συστατικών, όπως αυτά υπολογίζονται από το θερμοδυναμικό μοντέλο της φάσης j , είναι υψηλότερα από εκείνα που απαιτούνται για την ισορροπία της φάσης, δηλαδή $\mu_i^{(j)}(x^{(j)}) > \mu_i^{(k)}(x^{(k)})$.

Η προτεινόμενη μέθοδος επίλυσης προβλήματος διαχωρισμού φάσεων διαφοροποιείται σε σχέση με αυτές των Whitson και Michelsen (1989) και Gupta et al. (1991) ως προς την άρση του περιορισμού $\sum_{i=1}^c (x_i^{Idm (j)}) = 1$ για τα μοριακά κλάσματα των συστατικών στα ιδανικά

μείγματα των φάσεων. Οι Whitson και Michelsen περιορίζουν τις φάσεις του προβλήματος σε συστάσεις που αθροίζονται στη μονάδα, διευρύνοντας για το σκοπό αυτό το πεδίο ορισμού των μοριακών κλασμάτων των φάσεων, προκειμένου αυτό να περιλαμβάνει και τις τιμές που είναι μικρότερες του μηδενός και μεγαλύτερες της μονάδας. Αντίθετα, οι Gupta et al. επιτρέπουν στις συστάσεις των φάσεων που προκύπτουν από την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων να αθροίζονται σε τιμές μικρότερες της μονάδας, με την εισαγωγή μιας βοηθητικής μεταβλητής ευστάθειας ($\theta^{<j>} > 0$), τέτοιας ώστε $\sum_{i=1}^c x_i^{(j)} \cdot e^{\theta^{(j)}} = 1$. Εντούτοις, οι Gupta et al.

χρησιμοποιούν ως φάση αναφοράς μια από τις φάσεις της τελικής ισορροπίας, έτσι ώστε η σύστασή της να αθροίζεται υποχρεωτικά στη μονάδα. Στην περίπτωση που τα αποτελέσματα από την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων υποδείξουν ότι η φάση αναφοράς δεν υπάρχει στην τελική ισορροπία, οι αντίστοιχοι υπολογισμοί για την επίλυση του προβλήματος επαναλαμβάνονται, χρησιμοποιώντας ως φάση αναφοράς μια από τις υπόλοιπες φάσεις της ισορροπίας. Η μέθοδος επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων που υιοθετήθηκε στο μοντέλο HYDTUC είναι πλήρως απαλλαγμένη από οποιοδήποτε περιορισμό ως προς τις συστάσεις για τα ιδανικά μείγματα των φάσεων, τόσο για αυτά των πιθανών φάσεων της ισορροπίας, όσο και για αυτό της φάσης αναφοράς. Με τον τρόπο αυτό, ο αλγόριθμος επίλυσης

του προβλήματος ισορροπίας μεταχειρίζεται ισοδύναμα όλες τις πιθανές φάσεις χωρίς καμία προϋπόθεση ως προς τις συστάσεις τους.

6.6. Προσομοίωση της ισορροπίας υδριτών απουσία ρευστών φάσεων

Σύμφωνα με το θερμοδυναμικό μοντέλο του υδρίτη που παρουσιάστηκε στο Κεφάλαιο 5.2.5, το χημικό δυναμικό του νερού στο πλέγμα υπολογίζεται συναρτήσει των τάσεων διαφυγής των εγκλωβισμένων στον υδρίτη συστατικών. Οι τάσεις διαφυγής εισάγονται στο θερμοδυναμικό μοντέλο του υδρίτη από τα αποτελέσματα του θερμοδυναμικού μοντέλου μιας - κατά κανόνα ρευστής - φάσης της ισορροπίας, όπως είναι για παράδειγμα το αέριο, οι υγροί υδρ/κες και η υδατική φάση. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις, όπου δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός του χημικού δυναμικού των εγκλωβισμένων συστατικών στον υδρίτη από μια τέτοια φάση. Μία τέτοια περίπτωση είναι παραδείγματος χάριν η ισορροπία μείγματος νερού και μεθανίου με μοριακή αναλογία 9/1, σε συνθήκες πίεσης 20 MPa και θερμοκρασίας 270 K. Οι φάσεις που ισορροπούν στις συνθήκες του παραδείγματος είναι ο υδρίτης δομής I και ο πάγος. Επομένως, δεν είναι δυνατόν να προσδιοριστεί το χημικό δυναμικό του μεθανίου από άλλη φάση εξαιρουμένου του υδρίτη, καθώς η συνολική ποσότητα μεθανίου της τροφοδοσίας βρίσκεται στον υδρίτη. Ανάλογες περιπτώσεις μπορούν να προκύψουν για όλα τα συστατικά που σχηματίζουν υδρίτες, σε συνθήκες όπου οι υδρίτες ισορροπούν αποκλειστικά με τον πάγο. Σε περιπτώσεις σαν τις προαναφερθείσες, τα προγράμματα προσομοίωσης της ισορροπίας υδριτών CSMGem και HWHYD δεν καταλήγουν σε αποτέλεσμα για την ισορροπία του συστήματος.

Το πρόβλημα στην προσομοίωση περιπτώσεων ανάλογων με την παραπάνω για τον προτεινόμενο αλγόριθμο, ο οποίος παρουσιάζεται σχηματικά στην εικόνα 6.3 του Κεφαλαίου 6.4, εντοπίζεται στην εξαφάνιση όλων των πιθανών ρευστών φάσεων (αερίου και υγρών) σε ένα ενδιάμεσο στάδιο της επαναληπτικής διαδικασίας σύγκλισης, με επακόλουθο την αδυναμία υπολογισμού των χημικών δυναμικών των εγκλωβισμένων συστατικών στη φάση του υδρίτη και την κατάρρευση της διαδικασίας προσομοίωσης. Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι τα μοριακά κλάσματα των συστατικών που εγκλωβίζονται στον υδρίτη μειώνονται με κάθε επανάληψη του αλγόριθμου σύγκλισης της προσομοίωσης (βλ Εικόνα 6.3) από την τροφοδοσία των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών. Όταν το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων των εγκλωβισμένων στον υδρίτη συστατικών μειωθεί κάτω από το προκαθορισμένο όριο του 10^{-8} στην τροφοδοσία της ισορροπίας των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών (βλ Εικόνα 6.3), τότε ο προσομοιωτής μηδενίζει τα αντίστοιχα μοριακά κλάσματα της τροφοδοσίας των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών, βασιζόμενος στην παραδοχή ότι δεν επηρεάζουν πρακτικά την τελική κατάσταση ισορροπίας. Αν και η παραδοχή αυτή είναι σωστή στις περισσότερες περιπτώσεις προσομοίωσης ισορροπίας φάσεων, εντούτοις δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στη διαδικασία των υπολογισμών όταν υπάρχουν υδρίτες. Εάν αντιθέτως, διατηρηθούν οι συστάσεις των εν λόγω συστατικών στην τροφοδοσία της ισορροπίας των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών, τότε ο προσομοιωτής δε μπορεί να καταλήξει σε ισορροπία, καθώς

οι τιμές του χημικού δυναμικού των συστατικών που εγκλωβίζονται στον υδρίτη, όπως αυτές υπολογίζονται από τα θερμοδυναμικά μοντέλα των ρευστών φάσεων, είναι τέτοιες ώστε το νερό στον υδρίτη να έχει μικρότερη τιμή χημικού δυναμικού από ό,τι στις υπόλοιπες φάσεις.

Ο προτεινόμενος τρόπος αντιμετώπισης του προβλήματος για την περίπτωση του επαναληπτικού αλγορίθμου σύγκλισης δύο σταδίων, που παρουσιάστηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 6.4, είναι να συσχετιστούν τα χημικά δυναμικά σε κάποια από τις πιθανές ρευστές φάσεις της προσομοίωσης με το μοριακό κλάσμα της αντίστοιχης φάσης, με μια σχέση παρόμοια με αυτήν της εξίσωσης (6.44). Συγκεκριμένα, προτείνεται η μείωση των χημικών δυναμικών των συστατικών στη ρευστή φάση (FL) της προσομοίωσης, όταν το μοριακό κλάσμα της φάσης αυτής μειωθεί κάτω του ορίου του 10^{-8} , σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$\mu_i^{\text{mod } \langle FL \rangle} = \mu_i^{\langle FL \rangle} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a^{\langle FL \rangle} \cdot 10^8}{\sum_{m=1}^p [a^{\langle m \rangle}]} \right) \quad (6.45)$$

όπου :

$\mu_i^{\text{mod } \langle FL \rangle}$: Το τροποποιημένο χημικό δυναμικό του συστατικού i στη ρευστή φάση FL , με σύσταση $\mathbf{x}^{\langle J \rangle} = [x_1^{\langle J \rangle}, x_2^{\langle J \rangle}, \dots, x_c^{\langle J \rangle}]$

$\mu_i^{\langle FL \rangle}$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη ρευστή φάση FL , υπολογισμένο με βάση το θερμοδυναμικό μοντέλο περιγραφής της φάσης FL για σύσταση $\mathbf{x}^{\langle J \rangle} = [x_1^{\langle J \rangle}, x_2^{\langle J \rangle}, \dots, x_c^{\langle J \rangle}]$

$\alpha^{\langle m \rangle}$: Τα γραμμομόρια της φάσης m στο μείγμα των p πιθανών φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών, τα οποία υπολογίζονται για την ισορροπία όλων των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών του Κεφαλαίου 6.4, με βάση τη μέθοδο επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων του Κεφαλαίου 6.5

$\alpha^{\langle FL \rangle}$: Τα γραμμομόρια της ρευστής φάσης FL , τα οποία υπολογίζονται με βάση το μοντέλο επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων του Κεφαλαίου 6.5.

Η εξίσωση (6.45) εφαρμόζεται μόνο στην περίπτωση που τα μοριακά κλάσματα όλων των ρευστών φάσεων τείνουν να μηδενιστούν και μόνο για εκείνη τη ρευστή φάση, της οποίας η ενέργεια Gibbs βρίσκεται πιο κοντά στην αντίστοιχη του υδρίτη για τις δεδομένες συνθήκες του προβλήματος, με βάση τα αποτελέσματα επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων. Η εφαρμογή της εξίσωσης (6.45) έχει ως συνέπεια, η ρευστή φάση FL , να μετέχει υποχρεωτικά στους ενδιάμεσους υπολογισμούς επίλυσης του προβλήματος ισορροπίας φάσεων με υδρίτες, ενώ ταυτόχρονα τα χημικά δυναμικά των συστατικών της φάσης FL τροποποιούνται σε σχέση με αυτά που υπολογίζονται βάσει του αντίστοιχου θερμοδυναμικού της μοντέλου, προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία με τη φάση του υδρίτη. Ωστόσο, το τελικό αποτέλεσμα της προσομοίωσης δεν επηρεάζεται από τη φάση FL , καθώς λόγω του πολύ μικρού μοριακού της κλάσματος δε μεταβάλλει ουσιαστικά το ισοζύγιο μάζας μεταξύ των φάσεων της ισορροπίας. Επιπλέον, η φάση FL παραλείπεται κατά την εμφάνιση των τελικών αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, καθώς ισχύει ένα ελάχιστο όριο, ίσο με 10^{-8} , για τα μοριακά κλάσματα των φάσεων, προκειμένου οι φάσεις αυτές να θεωρούνται ως μετέχουσες στην τελική ισορροπία του συστήματος.

Τα πλεονεκτήματα από την εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου για την προσομοίωση της ισορροπίας των υδρίτων απουσία των ρευστών φάσεων, συνοψίζονται στα εξής:

- Η ρευστή φάση *FL*, βάσει της οποίας υπολογίζεται το χημικό δυναμικό των εγκλωβισμένων συστατικών στον υδρίτη, δεν είναι απαραίτητο να υπάρχει στην τελική ισορροπία.
- Δεν επηρεάζεται η προσομοίωση της ισορροπίας, καθώς η χρήση της εξίσωσης (6.45) περιορίζεται αποκλειστικά στον υπολογισμό των χημικών δυναμικών των εγκλωβισμένων συστατικών στον υδρίτη, ενώ η φάση *FL* δε συμμετέχει ουσιαστικά στον καθορισμό της ισορροπίας των υπόλοιπων φάσεων, λόγω του πολύ μικρού μοριακού της κλάσματος.
- Το χημικό δυναμικό των εγκλωβισμένων στον υδρίτη συστατικών μπορεί να μειωθεί ανεξάρτητα από το θερμοδυναμικό μοντέλο της ρευστής φάσης *FL*. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η εξισορρόπηση των χημικών δυναμικών όλων των συστατικών του υδρίτη σε όλες τις φάσεις της τελικής ισορροπίας.

7. Αποτελέσματα προσομοιώσεων πολυφασικής ισορροπίας με το μοντέλο HYDTUC

7.1. Σύγκριση αποτελεσμάτων HYDTUC και CSMGem

Το μοντέλο HYDTUC αναπτύχθηκε, όπως περιεγράφη ανωτέρω, για την επίλυση προβλημάτων πολυφασικής ισορροπίας και υλοποιείται από ομώνυμο πρόγραμμα σε περιβάλλον MATLAB. Το μοντέλο χρησιμοποιεί τις εξισώσεις του Κεφαλαίου 5 για τη θερμοδυναμική περιγραφή των φάσεων και εφαρμόζει τις προτεινόμενες βελτιώσεις του Κεφαλαίου 1. Για την αξιολόγηση της απόδοσής του έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων του προγράμματος HYDTUC με αντίστοιχα του προγράμματος CSMGem, το οποίο - στην έκδοση 1.1 και ημερομηνία 1/1/2007 - αποτελεί συνοδευτικό πρόγραμμα του βιβλίου των Sloan και Koh (2007). Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις σε εκατό τυχαία μείγματα δύο έως οκτώ συστατικών, ένα από τα οποία ορίστηκε να είναι το νερό, με ισάριθμες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, οι οποίες επιλέχθηκαν τυχαία μέσα από ένα εύρος 0 έως 40 MPa και 250 έως 450 K. Τόσο η συμμετοχή του νερού σε όλα τα μείγματα όσο και το επιλεγέν εύρος των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας είχαν σαν στόχο να προκύψει ένας σημαντικός αριθμός τυχαίων συνδυασμών σύστασης-συνθηκών, για τους οποίους εμφανίζονται υδρίτες μεταξύ των φάσεων σε ισορροπία. Τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων του HYDTUC, μαζί με τα αντίστοιχα του CSMGem, παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα Π6.1 του παραρτήματος Π6.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο προγραμμάτων προκύπτουν τα ακόλουθα γενικά συμπεράσματα:

- Για το μεν HYDTUC ολοκληρώθηκε με επιτυχία 100% η διαδικασία της προσομοίωσης για το σύνολο των εκατό τυχαίων συνδυασμών, ενώ αντίθετα για το CSMGem το αντίστοιχο ποσοστό επιτυχίας ήταν μόλις 77%.
- Για το πρόγραμμα CSMGem χρειάστηκε να τροποποιηθούν οι προκαθορισμένες τιμές παραμέτρων του, οι οποίες σχετίζονται με τις αρχικές εκτιμήσεις των συστάσεων των πιθανών φάσεων και με τον επιθυμητό βαθμό σύγκλισης, σε 10 από τις 77 επιτυχημένες περιπτώσεις προσομοίωσης, προκειμένου το πρόγραμμα να ολοκληρώσει τη διαδικασία προσομοίωσης. Οι περιπτώσεις όπου απαιτήθηκαν νέες ρυθμίσεις για το CSMGem είναι οι No 3, 4, 14, 16, 28, 33, 50, 64, 72 και 86, όπως αυτές παρουσιάζονται στο παράρτημα Π6. Αντίθετα, το πρόγραμμα HYDTUC δεν απαιτεί επιπλέον ρυθμίσεις παραμέτρων και εκτιμήσεις για τις φάσεις σε ισορροπία και ως εκ τούτου η χρήση του μπορεί να θεωρηθεί σχετικά απλή και ανεξάρτητη του εκάστοτε χειριστή του προγράμματος (operator independent).
- Σε τρεις περιπτώσεις, τις No 14, 63 και 66 του παραρτήματος Π6, τα αποτελέσματα του HYDTUC διαφέρουν από τα αντίστοιχα του CSMGem. Συγκεκριμένα, στις περιπτώσεις No 14 και 63 τα δύο προγράμματα καταλήγουν σε διαφορετικές φάσεις, ενώ στην περίπτωση No 66 διαφοροποιούνται σημαντικά οι συστάσεις μεταξύ των αντίστοιχων φάσεων. Με περαιτέρω έλεγχο των μοριακών κλασμάτων και των χημικών δυναμικών των συστατικών στις επιμέρους φάσεις, διαπιστώθηκε ότι το

πρόγραμμα CSMGem κατέληξε στις περιπτώσεις αυτές σε αποτέλεσμα με μεγαλύτερη συνολική ενέργεια Gibbs σε σχέση με το αντίστοιχο αποτέλεσμα του HYDTUC. Παρόλα αυτά το CSMGem παρείχε ένδειξη επιτυχημένης προσομοίωσης και στις τρεις προαναφερθείσες περιπτώσεις. Ειδικότερα, στην περίπτωση No 14 ενός μείγματος αιθυλενίου 12.5%, 2,2,3-τριμεθυλ-βουτανίου 23.5%, n-δεκανίου 13%, νερού 22.5% και αιθυλενογλυκόλης 28.5% στους 259.8 K και 21.9 MPA, το πρόγραμμα CSMGem καταλήγει σε δύο φάσεις υδρογονανθράκων, η μία εκ των οποίων έχει μοριακή περιεκτικότητα 44% σε νερό και 55% σε αιθυλενογλυκόλη. Για την ίδια περίπτωση, το HYDTUC προβλέπει ότι η προαναφερθείσα φάση θα διαχωριστεί σε μια φάση υδρίτη δομής I και σε άλλη φάση με 95% αιθυλενογλυκόλη. Επιπρόσθετες προσομοιώσεις που έγιναν με το HYDTUC στο συγκεκριμένο μείγμα τροφοδοσίας σε διαφορετικές θερμοκρασίες, διατηρώντας σταθερή την πίεση ισορροπίας, έδειξαν ότι ο υδρίτης δομής I είναι σε ισορροπία με τις υπόλοιπες φάσεις του συστήματος για θερμοκρασίες μικρότερες από 274 K, ενώ η υδατική φάση εμφανίζεται όταν η θερμοκρασία της ισορροπίας αυξηθεί πάνω από τους 271.5 K. Η διαφορά των αποτελεσμάτων των δύο προγραμμάτων για την προαναφερθείσα περίπτωση φαίνεται να προκύπτει από τη μέθοδο ευστάθειας που χρησιμοποιεί το πρόγραμμα HYDTUC, η οποία του δίνει τη δυνατότητα καλύτερων αρχικών εκτιμήσεων για τη σύσταση της φάσης που είναι πλούσια σε αιθυλενογλυκόλη. Εξαιτίας της καλύτερης αρχικής εκτίμησης, το HYDTUC επιτυγχάνει να καταλήξει σε ισορροπία με χαμηλότερη συνολική ενέργεια Gibbs, σε σχέση με το πρόγραμμα CSMGem, και επομένως θερμοδυναμικά σωστή. Αντίστοιχες παρατηρήσεις μπορούν να γίνουν για τις περιπτώσεις No 63 και 66.

Συγκρίνοντας αναλυτικότερα τα αποτελέσματα των δύο προγραμμάτων μεταξύ τους, διαπιστώθηκε ότι οι αντίστοιχες προβλέψεις τους ταυτίζονται όταν η τροφοδοσία αποτελείται μόνο από νερό και υδρογονάνθρακες. Μικρές διαφοροποιήσεις παρατηρήθηκαν στις συστάσεις των φάσεων μεταξύ των αντίστοιχων αποτελεσμάτων των δύο προγραμμάτων, όταν στο μείγμα τροφοδοσίας υπήρχαν και άλλα ανόργανα συστατικά, όπως είναι τα άλατα και τα αέρια άζωτο, ξένο και διοξείδιο του άνθρακα. Οι διαφοροποιήσεις που παρατηρήθηκαν ήταν της τάξης του 10^{-4} σε μοριακά κλάσματα των επιμέρους συστατικών των φάσεων και αποδίδονται στους εξής λόγους:

- Στο πρόγραμμα CSMGem οι τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης k_{ij} των συστατικών στην κυβική καταστατική εξίσωση, η οποία περιγράφει τις φάσεις του αερίου και των υγρών υδρογονανθράκων (βλ. εξίσωση (5.4)), αποτελούν στρογγυλοποιήσεις των αντίστοιχων τιμών που χρησιμοποιεί το HYDTUC και οι οποίες αναφέρονται στον Ballard (2002).
- Στο HYDTUC η παράμετρος a_i της εξίσωσης (5.9) λαμβάνει υποχρεωτικά θετικές τιμές, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.3.1. Το πρόγραμμα CSMGem δεν εφαρμόζει ανάλογο περιορισμό ως προς την ελκτική παράμετρο a_i .
- Το πρόγραμμα CSMGem υπολογίζει τιμές για το χημικό δυναμικό των αλάτων στις φάσεις του αερίου και των υγρών υδρογονανθράκων, στοχεύοντας - ενδεχομένως - στην ομαλή λειτουργία του αλγόριθμου διαχωρισμού των φάσεων. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιεί αυθαίρετες τιμές για τις παραμέτρους των αλάτων στην κυβική καταστατική εξίσωση, τέτοιες ώστε σε κατάσταση ισορροπίας να προκύπτουν απειροστές συγκεντρώσεις αλάτων στις προαναφερθείσες φάσεις. Για παράδειγμα, το

CSMGem υπολογίζει το χημικό δυναμικό για το κοινό αλάτι (NaCl) στη φάση του αερίου με τιμές για την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) τους 1000 K, για την κρίσιμη πίεση (P_c) το 1 MPa, μηδενικό κρίσιμο γραμμομοριακό όγκο, μηδενικό ακεντρικό παράγοντα και μηδενικούς συντελεστές αλληλεπίδρασης με όλα τα συστατικά εκτός του νερού, για το οποίο ο συντελεστής αλληλεπίδρασης έχει τιμή 0.47. Προκειμένου να εξισορροπήσει τα χημικά δυναμικά των αλάτων στις ρευστές φάσεις με αυτό στην καθαρή στερεή φάση, το CSMGem μεταβάλλει τις συστάσεις τους σε όλες τις ρευστές φάσεις, συμπεριλαμβανομένων και των φάσεων του αερίου και των υγρών υδρογονανθράκων. Αντίθετα, στο πρόγραμμα HYDTUC δεν απαιτούνται παρόμοιοι υπολογισμοί για τα άλατα, καθώς οι συγκεντρώσεις τους στην αέρια φάση και στις φάσεις των υγρών υδρογονανθράκων είναι εξ αρχής μηδενικές.

Όταν στην τροφοδοσία περιλαμβάνονται αλκοόλες παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες διαφοροποιήσεις μεταξύ των αποτελεσμάτων των δύο προγραμμάτων σε σχέση με τα αποτελέσματα στα οποία συμμετείχαν ανόργανα συστατικά. Σε αυτές τις περιπτώσεις τα αποτελέσματα του HYDTUC μπορούν να εμφανίσουν απόκλιση μέχρι και 2% ως προς τα μοριακά κλάσματα των αλκοολών σε σχέση με τα αποτελέσματα από το CSMGem. Οι αιτίες των παρατηρούμενων αποκλίσεων στην περίπτωση των αλκοολών αποδίδονται - εκτός των προαναφερθέντων - επιπλέον στα εξής:

- Οι παράμετροι αλληλεπίδρασης k_{ij} (βλ. εξίσωση (5.4)) των αλκοολών στις φάσεις των υδρογονανθράκων του προγράμματος CSMGem, διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τις τιμές που υπάρχουν στο HYDTUC και τις οποίες αναφέρει ο Ballard (2002). Για παράδειγμα ο συντελεστής αλληλεπίδρασης στην κυβική καταστατική εξίσωση μεταξύ της μεθανόλης και του μεθανίου είναι 0.41 για το CSMGem, ενώ για το HYDTUC υπολογίζεται σε 0 από την εξίσωση (Π2.1) και τις τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας δι, στον πίνακα Π2.4.
- Όταν το αποτέλεσμα της προσομοίωσης περιέχει υδατική φάση η οποία είναι πλούσια σε αλκοόλη, το μοριακό κλάσμα του νερού στην υδατική φάση περιορίζεται για το πρόγραμμα HYDTUC σε τιμές μεγαλύτερες από 0.3, όπως παρουσιάζεται αναλυτικά στο Κεφάλαιο 5.3.2. Αντίστοιχος περιορισμός δεν εφαρμόζεται από το πρόγραμμα CSMGem.

Το πρόγραμμα CSMGem δεν κατέληξε σε αποτέλεσμα για 23 περιπτώσεις του τυχαίου δείγματος συστάσεων και συνθηκών που επελέγησαν. και οι οποίες είναι οι No 1, 9, 13, 15, 17, 27, 29, 35, 39, 40, 42, 45, 47, 48, 53, 55, 56, 58, 73, 83, 85, 91 και 95 του παραρτήματος Π6. Οι περιπτώσεις αυτές δεν εμφανίζουν κάποιο κοινό χαρακτηριστικό ως προς το είδος της τελικής ισορροπίας, αφού κατανέμονται σε όλο το σύνολο των πιθανών συνδυασμών ισορροπίας φάσεων, δηλαδή από τη μονοφασική μέχρι την τετραφασική ισορροπία, την ισορροπία φάσεων με ή χωρίς υδρίτες, καθώς και την ισορροπία με ή χωρίς την παρουσία στερεού αλάτος και αλκοόλης.

Από το σύνολο των περιπτώσεων που εξετάστηκαν, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι περιπτώσεις No 15, 53, 55, 56, 58, 63, 66 και 73. Στην περίπτωση No 15, σύμφωνα με το πρόγραμμα HYDTUC, γίνεται επιλεκτική καταβύθιση ενός εκ των δύο ειδών αλάτων, τα οποία είναι διαλυμένα στην υδατική φάση. Η προσομοίωση ισορροπίας τέτοιου είδους είναι δύσκολη, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις των αλάτων στην υδατική φάση αλληλο-εξαρτώνται, ενώ τα

χημικά δυναμικά των αλάτων στις στερεές φάσεις έχουν σταθερές τιμές, με αποτέλεσμα ο αλγόριθμος σύγκλισης για την επίλυση του προβλήματος ισορροπίας να ταλαντώνεται μεταξύ των δυο πιθανών στερεών φάσεων άλατος και της υδατικής φάσης. Αντίστοιχα προβλήματα παρατηρήθηκαν στις περιπτώσεις No 55, 56 και 73, με τη διαφορά ότι στην No 55 καταβυθίζονται και τα δύο είδη αλάτων. Το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε επιτυχώς στο πρόγραμμα HYDTUC με περιορισμό του μέγιστου επιτρεπτού βήματος αλλαγής (step size control) των συστάσεων της υδατικής φάσης μεταξύ των διαδοχικών επαναλήψεων. Για τις περιπτώσεις αυτές όμως το πρόγραμμα CSMGem δεν ολοκληρώνει επιτυχώς την προσομοίωση της ισορροπίας.

Στις περιπτώσεις No 53 και 58, η καταβύθιση του διαλυμένου άλατος προκύπτει ως αποτέλεσμα της μετατροπής του νερού της υδατικής φάσης σε υδρίτη. Στις περιπτώσεις αυτές η διαδικασία προσομοίωσης συναντά δυσκολίες στα ενδιάμεσα στάδια των υπολογισμών, οι οποίες αντιμετωπίζονται εφόσον η υδατική φάση δεν επιτραπεί να λάβει τιμές μικρότερες από 30% για το νερό, όπως αναλύεται στο Κεφάλαιο 5.3.2.

7.2. Εφαρμογή του μοντέλου HYDTUC σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων της βιβλιογραφίας

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πληθώρα πειραματικών μετρήσεων σε ισορροπίες φάσεων, έναντι των οποίων θα μπορούσαν να δοκιμαστούν οι προβλέψεις του μοντέλου HYDTUC. Στα πλαίσια ωστόσο της παρούσας διατριβής αποφασίστηκε η σύγκριση να περιοριστεί σε πειραματικές μετρήσεις σύστασης της υδατικής φάσης σε ισορροπία με υδρίτες. Ο περιορισμός της σύγκρισης στα συγκεκριμένα βιβλιογραφικά δεδομένα έγινε για τους εξής λόγους:

- Ο στόχος της διατριβής είναι η σύγκριση των προβλέψεων του HYDTUC με τα αποτελέσματα από τα πειράματα ισορροπίας φάσεων του Κεφαλαίου 5. Το ενδιαφέρον συνεπώς εστιάζεται κατά κύριο λόγο στην απόδοση του προγράμματος σε ανάλογες συνθήκες.
- Τα θερμοδυναμικά μοντέλα περιγραφής των φάσεων στο HYDTUC είναι ίδια με αυτά του προγράμματος CSMGem. Επειδή το CSMGem είναι ένα από τα πλέον διαδεδομένα προγράμματα πρόβλεψης της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών με ρευστές φάσεις, είναι γνωστή η ακρίβεια των προβλέψεων του προγράμματος σε σχέση με αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις για ισορροπίες υδριτών με αέρια φάση, όπως επίσης και με υγρές φάσεις υδρογονανθράκων και διοξειδίου του άνθρακα, καθώς υπάρχουν ήδη πολλές σχετικές βιβλιογραφικές αναφορές (Ballard και Sloan, 2004, Belandria et al., 2011a και 2011b, Hughe, 2008, Garapati και Anderson, 2009, Jager et al., 2003 και 2005 κ.α.).
- Οι παράμετροι των θερμοδυναμικών μοντέλων στο πρόγραμμα HYDTUC έχουν ρυθμιστεί με βάση ένα μεγάλο αριθμό πειραματικών δεδομένων, σύμφωνα με την εργασία του Ballard (2002), η συντριπτική πλειοψηφία των οποίων αφορά τις συνθήκες εμφάνισης της φάσης του υδρίτη σε μείγματα νερού και αερίου με δεδομένη

σύσταση. Επομένως, οι προβλέψεις του HYDTUC σε αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα αναμένεται να βρίσκονται πολύ κοντά στις πειραματικές μετρήσεις.

Για τη συλλογή των κατάλληλων πειραματικών αναφορών στη βιβλιογραφία χρησιμοποιήθηκε η βάση δεδομένων ισορροπίας υδριτών του National Institute of Standards and Technology (<http://gashydrates.nist.gov/HydrateViewer/#>), η οποία περιλαμβάνει πειραματικά αποτελέσματα ισορροπίας υδριτών από περίπου 6000 βιβλιογραφικές αναφορές (Kroenlein et al., 2010). Από το σύνολο των αναφορών της βάσης δεδομένων εντοπίστηκαν μόλις πέντε εργασίες, οι οποίες είχαν μετρήσεις σύστασης της υδατικής φάσης σε ισορροπία με υδρίτες και με συστατικά τα οποία να είναι κατάλληλα για σύγκριση με τις προβλέψεις του HYDTUC. Επτά επιπλέον πειραματικές αναφορές, κατάλληλες για σύγκριση, εντοπίστηκαν από την ανασκόπηση των πιο πρόσφατων άρθρων της βιβλιογραφίας. Από το σύνολο των 12 σχετικών αναφορών προέκυψαν 15 σειρές δεδομένων για σύγκριση, καθώς ορισμένες αναφορές περιελάμβαναν πειραματικές μετρήσεις σε υδρίτες με διαφορετικά εγκλωβισμένα συστατικά. Οι σειρές δεδομένων που σχηματίστηκαν με βάση τη βιβλιογραφία παρουσιάζονται στον πίνακα 7.1

A/A	Βιβλιογραφική αναφορά	Συστατικά υδρίτη	Θερμοκρασιακό εύρος (Κ)	Εύρος πιέσεων (MPa)
1	Davie et al. (2004)	CH ₄	273 - 300	10 -30
2	Kim et al. (2003)	CH ₄	276 - 281	5 -14
3	Zhang et al. (2003)	CO ₂	274 - 279	6.6 -50
4	Servio και Englezos (2001)	CO ₂	274 - 283	2 -6
5	Yang et al. (2000)	CO ₂	277 - 281	5 -14
6	Eslamimanesh (2011)	CH ₄	298	44.4
7	Yang et al. (2001)	CH ₄	273 - 278	5 -20
8	Servio και Englezos (2002)	CH ₄	274 - 282	3.5 -6.5
9	Kim et al. (2003)	C ₂ H ₆	277 - 279	10 -20
10	Zhang et al. (2008)	CO ₂	274 - 281	2.5 -24
11	Kim et al. (2008)	C ₂ H ₆	277 - 281	10 -15
12	Kim et al. (2008)	CO ₂	279 - 282	10 -20
13	Kim et al. (2008)	CH ₄	278 - 284	10 -15
14	Belandria et al. (2011a)	CO ₂ + N ₂	273 - 282	2 - 17.6
15	Belandria et al. (2011b)	CO ₂ + CH ₄	273 - 284	1.5 - 7

Πίνακας 7.1: Πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, με τις οποίες συγκρίθηκαν οι αντίστοιχες προβλέψεις του προγράμματος HYDTUC.

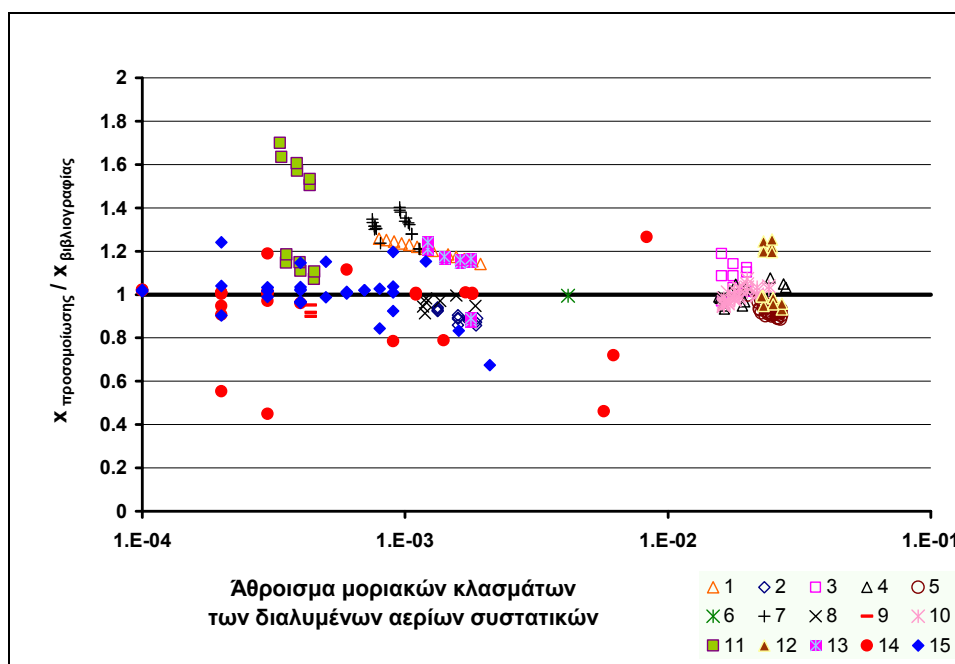
Η βιβλιογραφία που παρουσιάζεται στον πίνακα 7.1 περιλαμβάνει πειραματικά δεδομένα τα οποία εμφανίζουν μεγάλη διασπορά τόσο ως προς τα συστατικά και τις συστάσεις της υδατικής φάσης όσο και ως προς τις συνθήκες ισορροπίας. Υπάρχουν, για παράδειγμα, βιβλιογραφικές τιμές που αναφέρονται στη διαλυτότητα καθαρού αερίου σε καθαρή υδατική φάση, τιμές που αναφέρονται στη διαλυτότητα αερίων μειγμάτων σε καθαρή υδατική φάση, καθώς και τιμές που αναφέρονται στη διαλυτότητα αερίων σε υδατικό διάλυμα άλατος. Επιπλέον, οι πειραματικές συνθήκες των βιβλιογραφικών τιμών ποικίλουν από 273 μέχρι 300 K και από 1.5 μέχρι 50 MPa. Η πειραματική τιμή της διαλυτότητας ενός αερίου συστατικού εξαρτάται τόσο από τη σύσταση της υδατικής φάσης, όσο και από τις συνθήκες της ισορροπίας. Εξαιτίας της μεγάλης διασποράς των πειραματικών δεδομένων της βιβλιογραφίας κρίθηκε ότι η απευθείας σύγκριση των βιβλιογραφικών τιμών με τις προβλέψεις του HYDTUC δε θα ήταν ιδιαίτερα κατατοπιστική ως προς την επίδοση του τελευταίου. Προτιμήθηκε, επομένως, η σύγκριση των βιβλιογραφικών δεδομένων με προβλέψεις της συνολικής συγκέντρωσης των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση σε κατάσταση κορεσμού με υδρίτη σε συνθήκες ίδιες με αυτές των πειραματικών αναφορών. Η προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών με το HYDTUC έγινε ως εξής:

- Διατηρήθηκαν κατά την προσομοίωση οι ίδιες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και αλατότητας της υδατικής φάσης με αυτές των πειραματικών μετρήσεων της βιβλιογραφίας.
- Στις προσομοιώσεις που έγιναν αποκλείστηκαν, από τους υπολογισμούς του προγράμματος, όλες οι φάσεις εκτός από τις φάσεις του υδρίτη και της υδατικής φάσης, με σκοπό την απλοποίηση της διαδικασίας σύγκρισης.
- Για τις περιπτώσεις ισορροπίας απλού υδρίτη με την υδατική φάση υπολογίστηκε η συγκέντρωση του διαλυμένου αερίου στην υδατική φάση, στην οποία σχηματίζεται ο πρώτος κρύσταλλος υδρίτη.
- Για τις περιπτώσεις ισορροπίας υδρίτη μείγματος αερίων συστατικών με υδατική φάση υπολογίστηκε η συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση, στην οποία σχηματίζεται ο πρώτος κρύσταλλος υδρίτη. Στις περιπτώσεις αυτές, κατά τον υπολογισμό της συνολικής συγκέντρωσης των διαλυμένων αερίων συστατικών στην υδατική φάση, διατηρούνταν σταθερές οι αναλογίες μεταξύ των διαλυμένων αερίων συστατικών και ίσες με τις αντίστοιχες τιμές στη βιβλιογραφία.

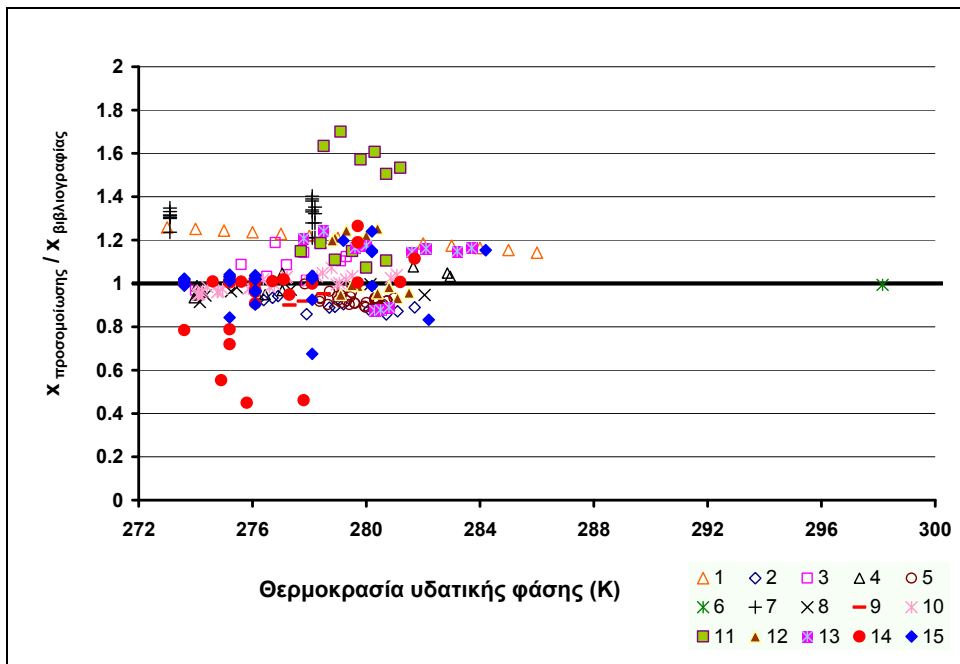
Ακολούθως, υπολογίστηκε ο λόγος των προβλέψεων του προγράμματος για τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων αερίων συστατικών στην υδατική φάση, ως προς την αντίστοιχη συγκέντρωση των πειραματικών αναφορών. Επειδή οι πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας αναφέρονται σε καταστάσεις ισορροπίας της υδατικής φάσης με υδρίτες θα πρέπει οι προβλέψεις του HYDTUC να συμπίπτουν με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας και επομένως ο προαναφερθείς λόγος να είναι ίσος με τη μονάδα. Στην περίπτωση όμως που η προσομοίωση αποκλίνει των πειραματικών μετρήσεων της βιβλιογραφίας, ο αντίστοιχος λόγος των δύο συγκεντρώσεων θα είναι διαφορετικός της μονάδας.

Στον πίνακα Π6.2 του παραρτήματος Π6 παρουσιάζονται αναλυτικά οι πειραματικές τιμές της βιβλιογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύγκριση, καθώς και ο λόγος του αθροίσματος των μοριακών κλασμάτων των διαλυμένων αερίων με βάση τα αποτελέσματα της προσομοίωσης προς το αντίστοιχο άθροισμα των πειραματικών αναφορών. Στις εικόνες 7.1

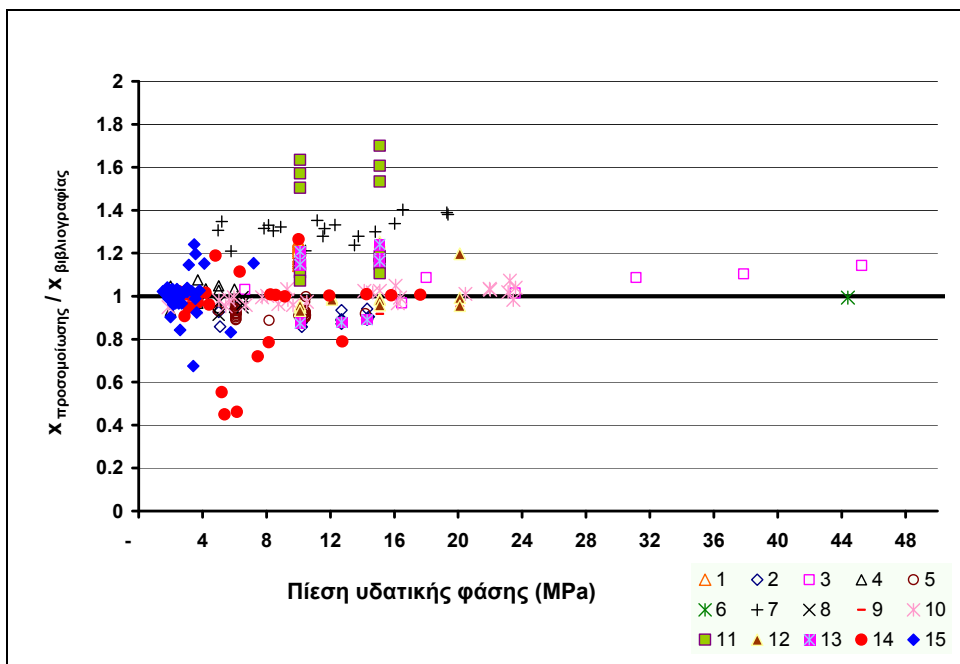
έως 7.3 παρουσιάζονται γραφικά τα δεδομένα του πίνακα Π6.2. Στον κατακόρυφο άξονα απεικονίζονται οι τιμές για το λόγο του αθροίσματος των μοριακών κλασμάτων των διαλυμένων αερίων συστατικών στις προσομοιώσεις κορεσμού της υδατικής φάσης σε υδρίτη προς το αντίστοιχο άθροισμα των πειραματικών αναφορών. Στον οριζόντιο άξονα της εικόνας 7.1 παρουσιάζεται το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων των διαλυμένων αερίων συστατικών στην υδατική φάση, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα του πίνακα Π6.2. Στον ίδιο άξονα, στην εικόνα 7.2, παρουσιάζεται η θερμοκρασία των πειραματικών αναφορών και στην εικόνα 7.3 στον αντίστοιχο άξονα βρίσκεται η πίεση. Η αρίθμηση των δεδομένων στις εικόνες 7.1 έως 7.3 αντιστοιχεί σε αυτήν του πίνακα 7.1.



Εικόνα 7.1: Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με βιβλιογραφικές τιμές, συναρτήσει της συνολικής συγκέντρωσης σε διαλυμένα αέρια στην υδατική φάση. Στον κατακόρυφο άξονα παρουσιάζεται η αναλογία των συγκεντρώσεων κορεσμού της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια των προσομοιώσεων ισορροπίας με υδρίτες ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές των αναφορών του πίνακα 7.1. Στον οριζόντιο άξονα παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των διαλυμένων αερίων συστατικών σύμφωνα με τις πειραματικές αναφορές του πίνακα 7.1.



Εικόνα 7.2: Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με βιβλιογραφικές τιμές, συναρτήσει της θερμοκρασίας. Στον κατακόρυφο άξονα παρουσιάζεται η αναλογία των συγκεντρώσεων κορεσμού της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια των προσομοιώσεων ισορροπίας με υδρίτες ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές αναφορές του πίνακα 7.1. Στον οριζόντιο άξονα παρουσιάζονται οι θερμοκρασίες της υδατικής φάσης σύμφωνα με τις πειραματικές αναφορές του πίνακα 7.1.



Εικόνα 7.3: Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης με βιβλιογραφικές τιμές, συναρτήσει της πίεσης. Στον κατακόρυφο άξονα παρουσιάζεται η αναλογία των συγκεντρώσεων κορεσμού της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια των προσομοιώσεων ισορροπίας με υδρίτες ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές αναφορές του πίνακα 7.1. Στον οριζόντιο άξονα παρουσιάζονται οι τιμές της πίεσης της υδατικής φάσης σύμφωνα με τις πειραματικές αναφορές του πίνακα 7.1.

Από τις εικόνες 7.1 έως 7.3 προκύπτουν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Οι τιμές του λόγου των προσομοιωμένων συστάσεων κορεσμού ως προς τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές κατανέμονται συμμετρικά ως προς τη μονάδα. Η μέση

τιμή της σχετικής απόκλισης των λόγων από τη μονάδα υπολογίστηκε από τα αριθμητικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα Π6.2 του παραρτήματος Π6 ότι είναι μόλις 4%. Θα μπορούσε επομένως να θεωρηθεί ότι οι προβλέψεις του προγράμματος HYDTUC είναι, κατά μέσο όρο, παρόμοιες με τις αντίστοιχες πειραματικές αναφορές του πίνακα 7.1.

- Σε αντίθεση με τη μέση τιμή, το εύρος των διαφορών των προβλέψεων από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές είναι σημαντικό. Για τις περιπτώσεις με ένα μόνο συστατικό εν διαλύσει στην υδατική φάση, δηλαδή για τις Νο 1 έως 10 στις εικόνες 7.1 έως 7.3, το εύρος των διαφορών των προβλέψεων από τις αντίστοιχες μετρήσεις είναι σε απόλυτες τιμές περίπου 40% σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις. Για τις περιπτώσεις Νο 11 έως 15, στις οποίες υπάρχουν δύο εν διαλύσει συστατικά στην υδατική φάση, το εύρος των διαφορών φτάνει περίπου στο 70% σε απόλυτα μεγέθη σε σχέση με τις πειραματικές τιμές.
- Η τυπική απόκλιση των τιμών του λόγου είναι περίπου 17% για το σύνολο των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης, ενώ ειδικά για τις περιπτώσεις Νο 11 έως 15, στις οποίες υπάρχουν δύο εν διαλύσει συστατικά στην υδατική φάση, η τυπική απόκλιση των τιμών του λόγου φτάνει σχεδόν το 20%.

Οι αποκλίσεις που παρατηρούνται μεταξύ των αποτελεσμάτων των συγκεντρώσεων κορεσμού της υδατικής φάσης σε αέρια συστατικά, όπως υπολογίστηκαν με το πρόγραμμα HYDTUC, σε σχέση με τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές της βιβλιογραφίας, εκτιμάται ότι οφείλονται, κατά κύριο λόγο, στις τιμές των παραμέτρων των θερμοδυναμικών εξισώσεων που περιγράφουν τη φάση των υδριτών και οι οποίες είναι ίδιες με τις τιμές των αντίστοιχων παραμέτρων στο Μοντέλο Ballard και στο πρόγραμμα CSMGem. Στην ίδια εκτίμηση φαίνεται να καταλήγουν και οι Belandria et al. (2011a και b), μετά από σύγκριση των πειραματικών τους μετρήσεων με αντίστοιχες προβλέψεις του προγράμματος CSMGem για τη φάση των υδριτών.

Η ρύθμιση των παραμέτρων στις προαναφερθείσες εξισώσεις έγινε από τον Ballard (2002) με βάση ένα μεγάλο αριθμό πειραματικών δεδομένων ισορροπίας με υδρίτες, τα οποία όμως στη συντριπτική τους πλειοψηφία αφορούν μετρήσεις των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας στην κατάσταση τριφασικής ισορροπίας των υδριτών με υδατική φάση και αέριο ή με υδατική φάση και υγρούς υδρογονάνθρακες. Δεδομένα σύστασης της υδατικής φάσης σε ισορροπία με υδρίτες υπάρχουν σε ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές, οι περισσότερες εκ των οποίων δημοσιεύτηκαν μεταγενέστερα της εργασίας του Ballard (2002), όπως φαίνεται και από τον πίνακα 7.1. Αναμένεται επομένως το μοντέλο των υδριτών στον πρόγραμμα HYDTUC να προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις συνθήκες τριφασικής ισορροπίας των υδριτών με υδατική φάση και αέριο, σε σχέση με τις συνθήκες διφασικής ισορροπίας των υδριτών. Επιπλέον, αναμένεται το μοντέλο των υδριτών να προσομοιώνει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στις οποίες εμφανίζονται οι υδρίτες για δεδομένη σύσταση τροφοδοσίας, σε σχέση με τις προσομοιώσεις των συστάσεων των επιμέρους ρευστών φάσεων που είναι σε ισορροπία με τους υδρίτες.

Παρόμοιες αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα της βιβλιογραφίας παρουσίασαν και αντίστοιχα αποτελέσματα προσομοιώσεων με το πρόγραμμα HWHYD. Για παράδειγμα, το

HWHYD εκτιμά ότι ένα μείγμα 0.048 mol διοξειδίου του άνθρακα, 0.165 mol μεθανίου και 8.185 mol νερού σχηματίζει υδρίτες στους 284.2 K και 7.57 MPa. Σε αυτές τις συνθήκες, τα μοριακά κλάσματα των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση υπολογίζονται σε $1.58 \cdot 10^{-3}$ για το μεθάνιο και $3.96 \cdot 10^{-3}$ για το διοξείδιο του άνθρακα, σύμφωνα με το HWHYD. Πειραματικές μετρήσεις του ίδιου μείγματος (Belandria et al., 2011 b) στην ίδια θερμοκρασία και σε πίεση 7.19 MPa επιβεβαίωσαν την παρουσία υδριτών σε υδατικό διάλυμα με μοριακή σύσταση $1.2 \cdot 10^{-3}$ σε μεθάνιο και $6.7 \cdot 10^{-3}$ σε διοξείδιο του άνθρακα.

7.3. Εφαρμογή του μοντέλου HYDTUC στα πειραματικά δεδομένα της διδακτορικής διατριβής

Οι προσομοιώσεις του προγράμματος HYDTUC έγιναν με δεδομένα τις συνθήκες ισορροπίας και τη σύσταση της τροφοδοσίας των πειραμάτων που περιγράφονται στο Κεφάλαιο 3.6 και ακολούθησε η σύγκριση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων με τις πειραματικές μετρήσεις του Κεφαλαίου 3.6.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές προσομοιώσεων σε αντιστοιχία με τα πειράματα της μελέτης της θερμοδυναμικής ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση:

- Προσομοιώσεις ισορροπίας υδριτών με υδατική φάση απουσία αλάτων, υπό σταθερή πίεση 20 MPa, για θερμοκρασίες από 273 μέχρι 308 K.
- Προσομοιώσεις ισοθερμοκρασιακής ισορροπίας υδριτών με υδατική φάση απουσία αλάτων, για πιέσεις από 2 μέχρι 20 MPa. Μελετήθηκε η επίδραση της πίεσης σε τέσσερις διαφορετικές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα στους 278, 285, 287 και 289 K.
- Προσομοιώσεις ισορροπίας υδριτών με υδατικό διάλυμα άλατος, υπό σταθερή θερμοκρασία 287 K και πίεση 20 MPa, για περιεκτικότητες από 0 έως 26.6% κ.β. σε NaCl.

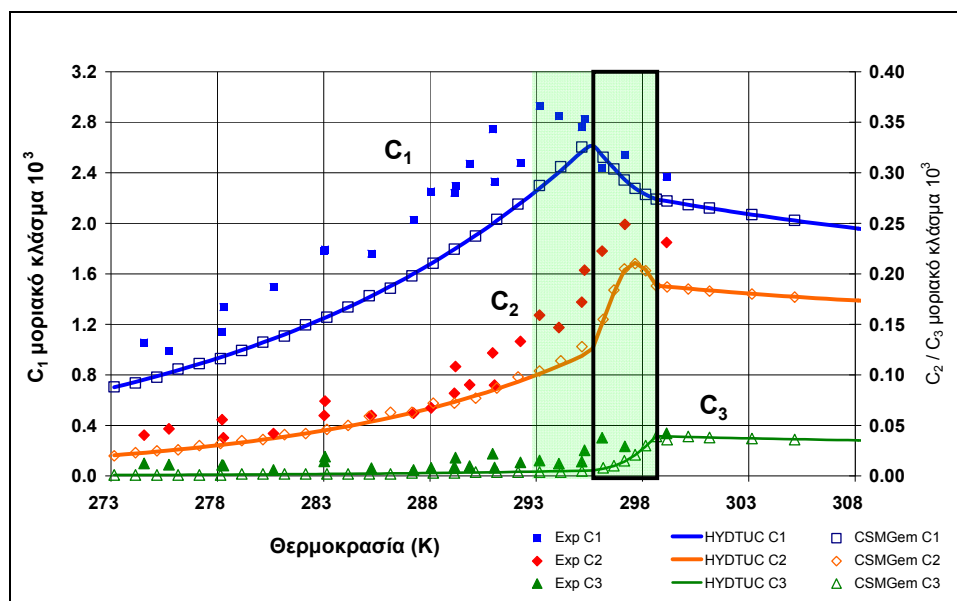
Για τις δύο πρώτες σειρές προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε μείγμα μοριακής αναλογίας 3.49% C₁, 0.705% C₂, 0.351% C₃ και 95.454% H₂O. Για την τρίτη σειρά προσομοιώσεων χρησιμοποιήθηκε ως τροφοδοσία μείγμα μοριακής αναλογίας 0.75% C₁, 0.161% C₂, 0.085% C₃ και 99.004% H₂O, μαζί με την ανάλογη ποσότητα NaCl, προκειμένου να σχηματιστεί η προκαθορισμένη περιεκτικότητα σε αλάτι για το υδατικό διάλυμα.

7.3.1. Προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών ισορροπίας των υδριτών με υδατική φάση απουσία αλάτων και υπό σταθερή πίεση 20 MPa

Στον πίνακα Π6.3 του παραρτήματος Π6 εμφανίζονται τα αριθμητικά αποτελέσματα της προσομοίωσης με το πρόγραμμα HYDTUC της ισορροπίας των υδριτών στις συνθήκες πειραμάτων του Κεφαλαίου 3.6.1.

Στη εικόνα 7.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσομοίωσης με το πρόγραμμα HYDTUC της σύστασης της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια σε ισορροπία με υδρίτη. Στην ίδια εικόνα παρουσιάζονται για λόγους σύγκρισης τα πειραματικά δεδομένα από την

εικόνα 3.13 του Κεφαλαίου 5, καθώς και τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με το πρόγραμμα CSMGem. Στον οριζόντιο άξονα της εικόνας 7.4 βρίσκονται οι τιμές της θερμοκρασίας ισορροπίας. Με πράσινο χρώμα απεικονίζεται το θερμοκρασιακό εύρος της τριφασικής ισορροπίας αερίου, υδατικής φάσης και υδρίτη, σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα, ενώ το σκούρο πλαίσιο εντός της περιοχής με το πράσινο χρώμα σκιαγραφεί το θερμοκρασιακό εύρος της τριφασικής ισορροπίας σύμφωνα με τα αποτελέσματα του προγράμματος HYDTUC.



Εικόνα 7.4: Συγκεντρώσεις των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση, απουσία άλατος και υπό σταθερή πίεση 20 MPa.. Στην εικόνα παρουσιάζονται οι μετρήσεις της εικόνας 3.13 από τα πειράματα ισορροπίας με υδρίτες και με αέριο (τα σημεία με το πρόθεμα "Exp"), καθώς και τα αποτελέσματα των προγραμμάτων CSMGem και HYDTUC.

Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εικόνα 7.4 συμπεραίνεται ότι, σε γενικές γραμμές, τα αποτελέσματα της προσομοίωσης ακολουθούν τις τάσεις των πειραματικών μετρήσεων ως προς τις θερμοκρασιακές μεταβολές. Ως προς τη θερμοκρασία εμφάνισης της φάσης των υδριτών διαπιστώνεται επίσης συμφωνία μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων και των προσομοιώσεων σε τιμή περίπου 298.15 K σε πίεση 20 MPa.

Απεναντίας, οι προσομοιώσεις της ισορροπίας διαφοροποιούνται σημαντικά σε σχέση με τα αποτελέσματα των μετρήσεων ως προς τις συγκεντρώσεις της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια. Από την εικόνα 7.4 προκύπτει ότι ο προσομοιωτής HYDTUC υποεκτιμά συστηματικά τις συγκεντρώσεις της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις. Η μέγιστη τιμή του σχετικού σφάλματος των αποτελεσμάτων του HYDTUC ως προς τις πειραματικές μετρήσεις υπολογίζεται σε 30% για το μεθάνιο, 46% για το αιθάνιο και 92% για το προπάνιο, ενώ η μέση τιμή των σχετικών σφαλμάτων είναι 19%, 24% και 71% αντίστοιχα για τα τρία αέρια συστατικά που βρίσκονται εν διαλύσει στην υδατική φάση. Τα σχετικά σφάλματα της προσομοίωσης ως προς τις πειραματικές μετρήσεις για το διαλυμένο στην υδατική φάση μεθάνιο και αιθάνιο βρίσκονται εντός του αναμενόμενου εύρους τιμών, με βάση την απόδοση του ίδιου προσομοιωτή σε παρόμοια δεδομένα της

βιβλιογραφίας, όπως αναλύεται λεπτομερώς στο Κεφάλαιο 7.2. Οι πειραματικές μετρήσεις του διαλυμένου προπανίου είναι εξαιρετικά μικρές, ώστε να επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από το θόρυβο των πειραματικών μετρήσεων, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μεγάλες αποκλίσεις ως προς τις τιμές των αποτελεσμάτων του προσομοιωτή.

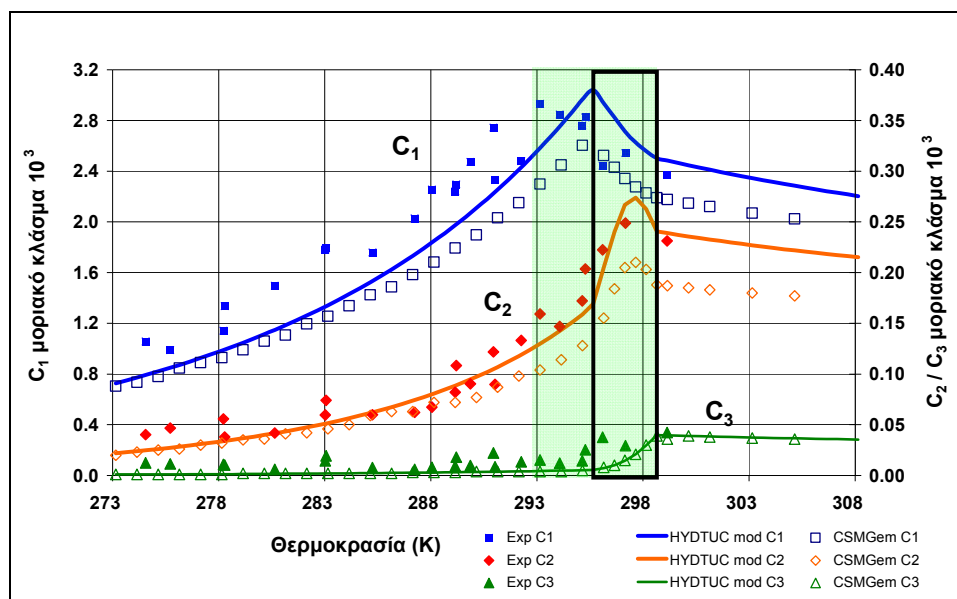
Η υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση που εμφανίζουν οι προσομοιώσεις με το πρόγραμμα HYDTUC σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις, αποδίδεται στις ακόλουθες αιτίες:

- Το θερμοδυναμικό μοντέλο των υδριτών έχει ρυθμιστεί σχεδόν αποκλειστικά με βάση πειραματικές μετρήσεις της βιβλιογραφίας, σχετικές με τις συνθήκες σχηματισμού υδριτών από ρευστές φάσεις. Απουσίαζαν δηλαδή από το πειραματικό σύνολο, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για τη ρύθμιση, μετρήσεις σύστασης των επιμέρους φάσεων.
- Το μοντέλο της υδατικής φάσης, το οποίο αναπτύχθηκε από τους Zemaitis et al. (1986) και βελτιώθηκε από τον Jager (2001), έχει ρυθμιστεί με βάση πειραματικά δεδομένα συγκεντρώσεων κορεσμού της υδατικής φάσης σε κατάσταση διφασικής ισορροπίας με αέριο ή με στερεό αλάτι. Απουσίαζαν δηλαδή από τη ρύθμιση του μοντέλου πειραματικά δεδομένα σύστασης της υδατικής φάσης σε ισορροπία με υδρίτες.

Αναμένεται, επομένως, τα σφάλματα των προσομοιώσεων της σύστασης της υδατικής φάσης σε σχέση με τις πειραματικές τιμές να είναι μεγαλύτερα για τις συνθήκες όπου απουσιάζει από την ισορροπία η αέρια φάση και να μειώνονται για συνθήκες διφασικής ισορροπίας με αέριο. Μείωση των σφαλμάτων μπορεί να γίνει με αύξηση των συγκεντρώσεων των διαλυμένων αερίων, όπως αυτές υπολογίζονται από τον προσομοιωτή, π.χ. μειώνοντας το χημικό δυναμικό των εν διαλύσει αερίων συστατικών ή ρυθμίζοντας κατάλληλα τους συντελεστές αλληλεπίδρασης των συστατικών στο μοντέλο της υδατικής φάσης έτσι ώστε να αυξηθούν οι προβλέψεις του μοντέλου για τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων αερίων σε σχέση αυτές της εικόνας 7.4.

Στις εικόνες 7.5 και 7.6 παρουσιάζονται δύο παραδείγματα ρύθμισης των παραμέτρων του μοντέλου της υδατικής φάσης, έτσι ώστε τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με το πρόγραμμα HYDTUC να συγκλίνουν περισσότερο στις πειραματικές μετρήσεις του Κεφαλαίου 3.6.1 σε σχέση με τα αντίστοιχα του προγράμματος CSMGem. Στις εικόνες αυτές παρουσιάζονται και οι αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις (Exp C1 έως C3) μαζί με τα αποτελέσματα του ρυθμισμένου μοντέλου στο πρόγραμμα HYDTUC (HYDTUC mod C1 έως C3), καθώς και τα αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem (CSMGem C1 έως C3).

Στην εικόνα 7.5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τις ρυθμισμένες παραμέτρους του μοντέλου της υδατικής φάσης στο πρόγραμμα HYDTUC, όπου ο συντελεστής β_0 , βάσει του οποίου υπολογίζεται η παράμετρος αλληλεπίδρασης των εν διαλύσει μόριων γ_{iq}^R από την εξίσωση (5.28), έχει ρυθμιστεί σε μη μηδενικές τιμές για τα διαλυμένα αέρια. Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, ο συντελεστής β_0 έχει τιμή -0.4050 για την αλληλεπίδραση των μορίων του μεθανίου μεταξύ τους και τιμή -0.8042 για την αλληλεπίδραση των μορίων διαλυμένου αιθανίου τόσο μεταξύ τους όσο και με το διαλυμένο μεθάνιο.



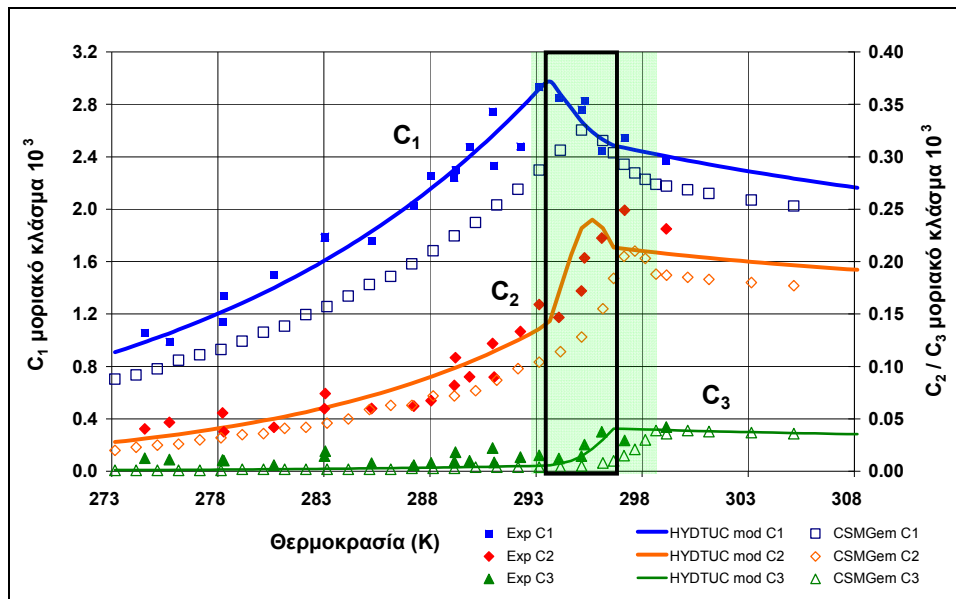
Εικόνα 7.5: Προσομοιώσεις της σύστασης της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια συστατικά με βάση μια τροποποιημένη έκδοση του θερμοδυναμικού μοντέλου περιγραφής της υδατικής φάσης. Μαζί με τα αποτελέσματα του τροποποιημένου μοντέλου HYDTUC παρουσιάζονται οι αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις (τα σημεία με το πρόθεμα "Exp"), καθώς και τα αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem.

Από τα αποτελέσματα της εικόνας 7.5 προκύπτει ότι οι συστάσεις που υπολογίζονται από το ρυθμισμένο μοντέλο της υδατικής φάσης είναι πιο κοντά στις πειραματικές μετρήσεις σε σχέση με τις τιμές του CSMGem, ιδιαίτερα για την περιοχή της τριφασικής ισορροπίας (με πράσινο χρώμα στην εικόνα 7.5). Ωστόσο, το θερμοκρασιακό εύρος της τριφασικής περιοχής που υπολογίζεται με βάση το ρυθμισμένο μοντέλο παραμένει ίδιο με αυτό του προγράμματος CSMGem (με σκούρο πλαίσιο στην εικόνα 7.5) και υπολείπεται από το αντίστοιχο των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Στην εικόνα 7.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με το πρόγραμμα HYDTUC χρησιμοποιώντας διαφορετικές τιμές για τις παραμέτρους των εξισώσεων (5.16) και (5.29) σε σχέση με αυτές που εμφανίζονται στον Πίνακα Π2.8. Συγκεκριμένα, τροποποιήθηκαν τα χημικά δυναμικά $\tilde{g}_{i0}^{(Aq)}$ των εν διαλύσει συστατικών στην πρότυπη κατάσταση του "ιδανικού" υδατικού διαλύματος και το χημικό δυναμικό του νερού στην πρότυπη κατάσταση της καθαρής υδατικής φάσης στις συνθήκες αναφοράς (T_0 , P_0). Στο ρυθμισμένο μοντέλο, οι τιμές των προαναφερθεισών παραμέτρων είναι οι εξής:

- Για το διαλυμένο μεθάνιο -34700 J/mol αντί του αρχικού -34451 J/mol
- Για το διαλυμένο αιθάνιο -17250 J/mol αντί του αρχικού -17000 J/mol
- Για το νερό -237194 J/mol αντί του αρχικού -237129 J/mol.

Οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων αερίων, οι οποίες υπολογίζονται με βάση το ρυθμισμένο μοντέλο, είναι παραπλήσιες των πειραματικών μετρήσεων σύμφωνα με την εικόνα 7.6. Επιπλέον, η θερμοκρασιακή περιοχή της τριφασικής ισορροπίας, όπως αυτή υπολογίζεται από το ρυθμισμένο μοντέλο, έχει μετατοπιστεί προς τα αριστερά κατά σχεδόν 2 K σε σχέση με αυτήν του προγράμματος CSMGem. Το θερμοκρασιακό εύρος της τριφασικής περιοχής του ρυθμισμένου μοντέλου εξακολουθεί να υπολείπεται αυτού των πειραματικών μετρήσεων.



Εικόνα 7.6: Προσομοιώσεις της σύστασης της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια συστατικά με βάση μια τροποποιημένη εκδοχή του θερμοδυναμικού μοντέλου περιγραφής της υδατικής φάσης. Μαζί με τα αποτελέσματα του τροποποιημένου μοντέλου HYDTUC παρουσιάζονται οι αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις (τα σημεία με το πρόθεμα "Exp"), καθώς και τα αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem.

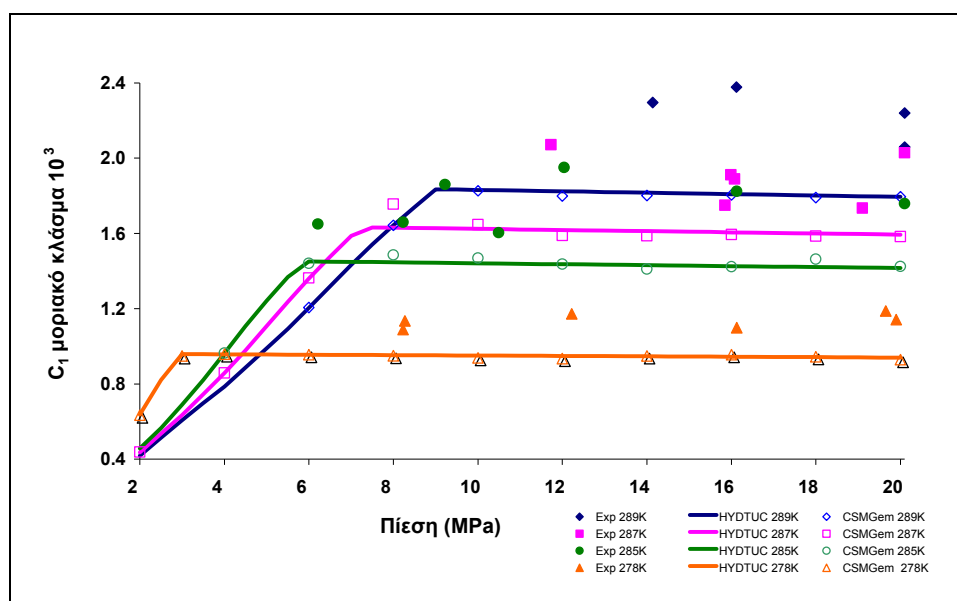
Από τα παραδείγματα των εικόνων 7.5 και 7.6 γίνεται φανερό ότι με κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων στο μοντέλο της υδατικής φάσης μπορούν τα αποτελέσματα του HYDTUC να προσεγγίσουν καλύτερα τις τιμές των πειραματικών μετρήσεων. Επιπλέον, με κατάλληλη τροποποίηση της συνάρτησης $F_j \left(\sum_{i=1}^c \theta_{ij} \right)$ στις εξισώσεις (5.49) και (5.51) του μοντέλου των υδριτών, η οποία συσχετίζει το μέγεθος του κρυσταλλικού πλέγματος με το ποσοστό των κατειλημμένων κελιών στον υδρίτη, εκτιμάται ότι μπορεί να διευρυνθεί η θερμοκρασιακή περιοχή της τριφασικής ισορροπίας, όπως υπολογίζεται από τον προσομοιωτή, έτσι ώστε να συμπίπτει με την αντίστοιχη περιοχή των πειραματικών μετρήσεων της εικόνας 7.4.

Τα παραπάνω παραδείγματα ρύθμισης των παραμέτρων στα μοντέλα των επιμέρους φάσεων του προγράμματος είναι ενδεικτικά ως προς τα αποτελέσματα που μπορεί να έχουν στις εκτιμήσεις της προσομοίωσης. Ωστόσο στο HYDTUC διατηρούνται οι παράμετροι στις τιμές που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5 και στο παράρτημα Π2, όπως καθορίστηκαν από τον Ballard (2002). Η βελτιστοποίηση των ρυθμιζόμενων παραμέτρων σε νέες τιμές θα απαιτούσε την ενδελεχή ανασκόπηση όλων των διαθέσιμων μετρήσεων ισορροπίας φάσεων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, την αξιολόγηση και διαλογή των πλέον κατάλληλων πειραματικών αναφορών, καθώς και τη στάθμιση των επιπτώσεων που θα έχουν στις τελικές τιμές των παραμέτρων. Η εργασία της βελτιστοποίησης των ρυθμιζόμενων παραμέτρων θεωρήθηκε ότι είναι πέρα από τους στόχους της παρούσας διατριβής.

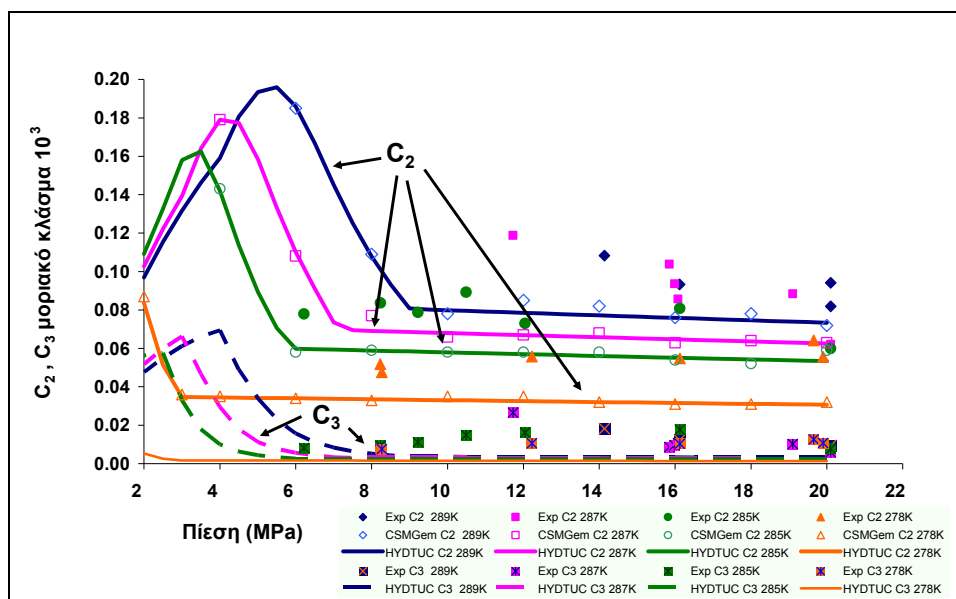
7.3.2. Προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών ισορροπίας των υδριτών σε υδατικό διάλυμα απουσία αλάτων, υπό σταθερή θερμοκρασία και μεταβαλλόμενη πίεση

Στις εικόνες 7.7 και 7.8 παρουσιάζονται γραφικά τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με το πρόγραμμα HYDTUC της ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση απουσία άλατος υπό σταθερή θερμοκρασία και μεταβαλλόμενη πίεση, με τα αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα του Κεφαλαίου 3.6.2. Τα αριθμητικά αποτελέσματα της προσομοίωσης παρατίθενται στον πίνακα Π6.4 του παραρτήματος Π6. Προσομοιώθηκαν οι συστάσεις της υδατικής φάσης σε τέσσερις θερμοκρασίες, 278.15, 285.15, 287.15 και 289.15 K για ένα εύρος πιέσεων από 2 έως 20 MPa. Η σύσταση της τροφοδοσίας για τις προσομοιώσεις ήταν ίδια με αυτήν του Κεφαλαίου 7.3.1.

Στον κάθετο άξονα των εικόνων 7.7 και 7.8 εμφανίζεται το μοριακό κλάσμα των διαλυμένων αερίων συστατικών στην υδατική φάση, ενώ στον οριζόντιο η αντίστοιχη πίεση ισορροπίας. Εξαιτίας της μεγάλης διαφοράς στις συγκεντρώσεις του διαλυμένου μεθανίου με το αιθάνιο και το προπάνιο, προτιμήθηκε η παρουσίαση των αποτελεσμάτων σε δύο εικόνες (7.7 και 7.8). Μαζί με τα αποτελέσματα της προσομοίωσης, στις εικόνες 7.7 και 7.8, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα του προγράμματος CSMGem.



Εικόνα 7.7: Η σύσταση της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια συστατικά σε σχέση με την πίεση. Στην εικόνα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα ως προς τη διαλυτότητα του μεθανίου της εικόνας 3.14 (τα σημεία με το πρόθεμα "Exp"), καθώς και τα αποτελέσματα των προγραμμάτων CSMGem και HYDTUC.



Εικόνα 7.8: Η σύσταση της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια συστατικά. Στην εικόνα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα ως προς τη διαλυτότητα του αιθανίου και προπανίου της εικόνας 3.15 (τα σημεία με το πρόθεμα "Exp"), καθώς και τα αποτελέσματα των προγραμμάτων CSMGem και HYDTUC.

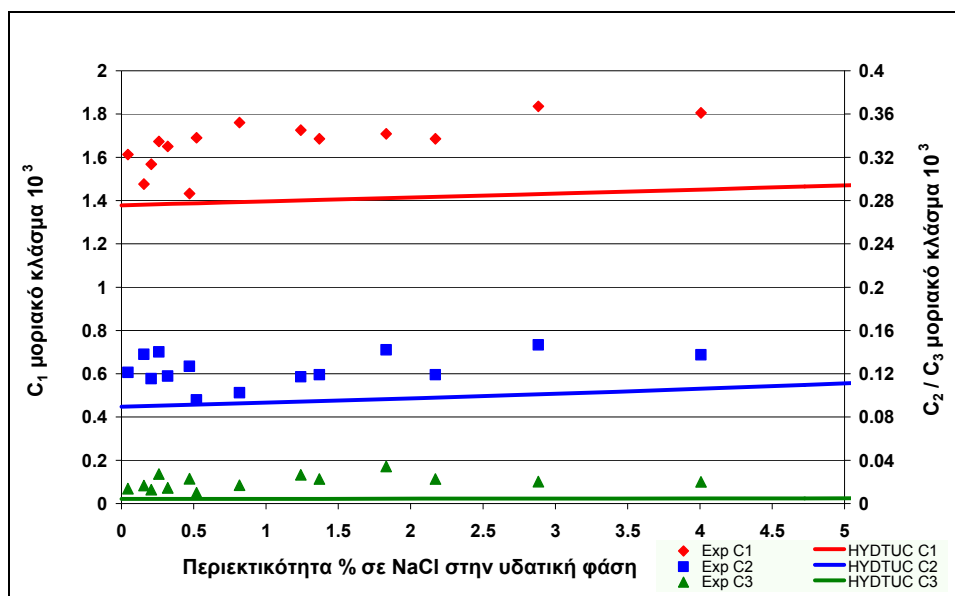
Σύμφωνα με τις εικόνες 7.7 και 7.8, τα αποτελέσματα του HYDTUC συστηματικά υποεκτιμούν τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση, σε σχέση με τις πειραματικές μετρήσεις. Οι προσομοιώσεις επιβεβαιώνουν το συμπέρασμα που προέκυψε με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις στο Κεφάλαιο 5, ότι δηλαδή η πίεση δεν έχει σημαντική επίδραση στην ισορροπία του υδρίτη με την υδατική φάση, όταν απουσιάζει η αέρια φάση από την ισορροπία. Το συμπέρασμα αυτό δικαιολογείται και από το γεγονός ότι ο μερικός μοριακός όγκος των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση είναι πολύ μικρότερος από τον όγκο τους στην αέρια φάση και παραμένει πρακτικά ανεπηρέαστος από μεταβολές της πίεσης.

7.3.3. Προσομοίωση των πειραματικών συνθηκών ισορροπίας των υδριτών με υδατικό διάλυμα άλατος υπό σταθερή θερμοκρασία και πίεση

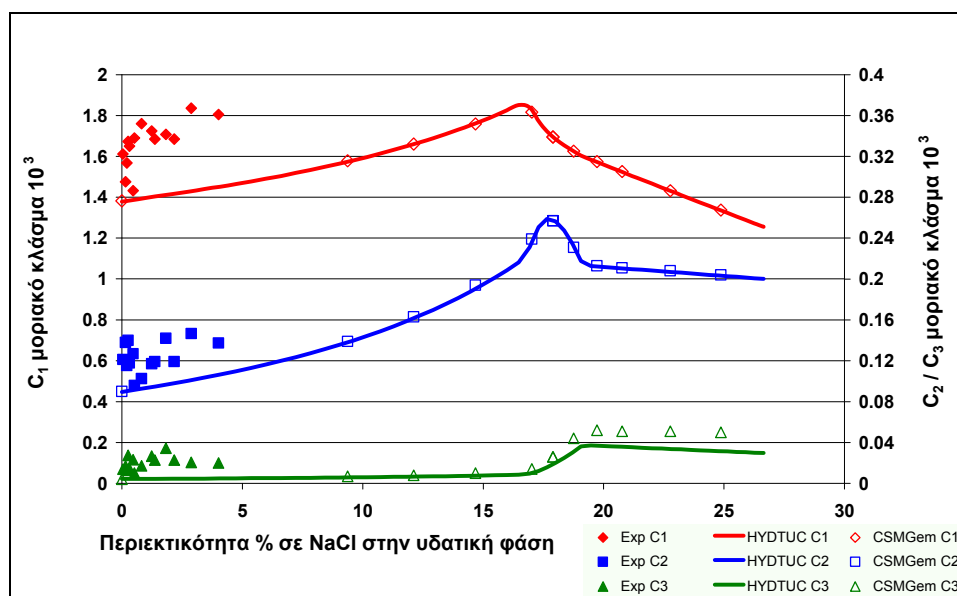
Στις εικόνες 7.9 και 7.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με το πρόγραμμα HYDTUC της ισορροπίας των υδριτών με υδατικό διάλυμα άλατος, υπό σταθερή θερμοκρασία 287.15 K και πίεση 20 MPa, συναρτήσει της % κατά βάρος περιεκτικότητας της υδατικής φάσης σε NaCl. Τα αναλυτικά αποτελέσματα της προσομοίωσης παρουσιάζονται στον πίνακα Π6.5 του παραρτήματος Π6.

Επειδή οι πειραματικές μετρήσεις αφορούν ένα μικρό εύρος συγκεντρώσεων NaCl, σε σχέση με το εύρος που μπορεί να λάβει στις προσομοιώσεις, προτιμήθηκε η παρουσίαση των προσομοιώσεων σε δύο εικόνες. Στην εικόνα 7.9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις της εικόνας 3.16 του Κεφαλαίου 3.6.2, ενώ στην εικόνα 7.10 παρουσιάζονται οι προβλέψεις του προγράμματος HYDTUC σε σύγκριση με αυτές του CSMGem. Στον κάθετο άξονα και των δύο εικόνων παρουσιάζεται το μοριακό κλάσμα του διαλυμένου αερίου στην υδατική φάση, ενώ στον

οριζόντιο είναι η % κατά βάρος περιεκτικότητα της υδατικής φάσης σε NaCl. Ως σύσταση της τροφοδοσίας για τις προσομοιώσεις χρησιμοποιήθηκε μείγμα με μοριακή αναλογία 0.75% C₁, 0.161% C₂, 0.085% C₃ και 99.004% H₂O σε συνδυασμό με ανάλογη ποσότητα άλατος, έτσι ώστε να προκύψουν οι προκαθορισμένες περιεκτικότητες στην προσομοίωση.



Εικόνα 7.9: Η σύσταση της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια συστατικά στους 287 K και 20 MPa. Στην εικόνα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της εικόνας 3.16 (τα σημεία με το πρόθεμα "Exp"), καθώς και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με το μοντέλο HYDTUC.



Εικόνα 7.10: Η σύσταση της υδατικής φάσης σε διαλυμένα αέρια συστατικά στους 287 K και 20 MPa. Στην εικόνα παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της εικόνας 3.16 (τα σημεία με το πρόθεμα "Exp"), καθώς και τα αποτελέσματα των προγραμμάτων CSMGem και HYDTUC.

Όπως παρατηρήθηκε και στις προσομοιώσεις που αναφέρθηκαν στα Κεφάλαια 7.3.1 και 7.3.2, έτσι και στην περίπτωση προσομοίωσης της ισορροπίας υδριτών με υδατική φάση συναρτήσει της περιεκτικότητας σε NaCl, παρατηρείται συστηματική υποεκτίμηση της

συγκέντρωσης των διαλυμένων στην υδατική φάση αερίων σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα που παρουσιάζονται στην εικόνα 3.16.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το πρόγραμμα CSMGem απέτυχε να προσομοιώσει τις ισορροπίες φάσεων, όταν το μοριακό κλάσμα του NaCl στην τροφοδοσία ήταν μικρότερο από 2.9% (8% κατά βάρος) ή μεγαλύτερο από 10% (25% κατά βάρος). Αντίθετα, το πρόγραμμα HYDTUC δεν παρουσίασε καμία δυσκολία στον υπολογισμό της ισορροπίας σε όλο το εύρος των συστάσεων τροφοδοσίας, δηλαδή για μοριακές συγκεντρώσεις άλατος από 0 μέχρι 11% (28.6% κ.β.) στην τροφοδοσία. Η συγκέντρωση κορεσμού της υδατικής φάσης σε NaCl στους 287.15 K και 20 MPa, όπως προσδιορίστηκε μέσω των αποτελεσμάτων του HYDTUC, είναι ίση με 10% σε μοριακή αναλογία (26.6% κ.β.).

8. Συμπεράσματα - Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Ο στόχος της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη των συνθηκών σχηματισμού και αποδόμησης των υδριτών στο θαλάσσιο περιβάλλον και ειδικότερα στη βαθυπελαγική ζώνη. Κύρια χαρακτηριστικά της θαλάσσιας αυτής ζώνης είναι μεταξύ άλλων η υψηλή υδροστατική πίεση (10-40 MPa) και το φτωχό σε οξυγόνο περιβάλλον, τα οποία επιτρέπουν τη διατήρηση των οργανικών συστατικών και το σχηματισμό υδριτών από μικρά μόρια υδρογονανθράκων σε ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος, το οποίο περιλαμβάνει σχεδόν το σύνολο των συνθηκών που επικρατούν στο θαλάσσιο πυθμένα. Λόγω του τεράστιου πλήθους των δυνατών συνδυασμών συστάσεων αερίου και συνθηκών στις οποίες μπορούν να σχηματιστούν οι υδρίτες στη βαθυπελαγική ζώνη, χρησιμοποιήθηκε ως βάση αναφοράς το ηφαίστειο ιλύος *Amsterdam* του υποθαλάσσιου όρους *Αναξίμανδρος* στο οποίο έχουν ήδη εντοπιστεί υδρίτες. Η έρευνα που ακολούθησε περιελάμβανε τόσο πειραματικές μετρήσεις των υδριτών, όσο και μοντελοποίηση της θερμοδυναμικής τους συμπεριφοράς στις συνθήκες της βαθυπελαγικής ζώνης.

Στα πλαίσια της πειραματικής μελέτης σχηματίστηκαν υδρίτες από ένα συνθετικό μείγμα μεθανίου, αιθανίου και προπανίου, το οποίο προσομοιώνει το πολυσυστατικό φυσικό αέριο της περιοχής αναφοράς και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους, τόσο σε υδατική φάση, όσο και μέσα σε πόρους ιζήματος που προήλθε από δειγματοληψίες των ηφαιστειών ιλύος του υποθαλάσσιου όρους *Αναξίμανδρος*. Αρχικά μελετήθηκε η θερμοδυναμική ισορροπία των υδριτών με την υδατική φάση, μέσω μετρήσεων της διαλυτότητας στην υδατική φάση αερίων συστατικών τα οποία βρίσκονται εγκλωβισμένα στους υδρίτες. Μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων αερίων σε πιέσεις από 5 έως 20 MPa και θερμοκρασίες από 278 έως 298 K, δηλαδή σε συνθήκες που αφορούν ένα μεγάλο εύρος περιπτώσεων του βαθυπελαγικού περιβάλλοντος. Ακολούθησε η πειραματική μελέτη των υδριτών μέσα στα ιζήματα, η οποία είχε ως κύριο στόχο την αποτίμηση των συνεπειών που θα έχει η αποδόμηση των στερεών κρυστάλλων στις ιδιότητες αντίστοιχων κοιτασμάτων της βαθυπελαγικής ζώνης και δευτερευόντως την αξιολόγηση των χαρακτηριστικών παραγωγής αερίου από τους πορώδεις σχηματισμούς κατά την αποδόμηση των περιεχόμενων υδριτών. Αντίστοιχα πειράματα αποδόμησης πραγματοποιήθηκαν σε υδρίτες που βρίσκονταν μεταξύ σφαιριδίων ύαλου καθώς και μέσα σε πόρους ψαμμιτικού πετρώματος και τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν ως βάση αναφοράς για τα αντίστοιχα αποτελέσματα με το ίζημα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν ότι οι διαλυτότητες στην υδατική φάση των αερίων συστατικών που εγκλωβίζονται στο πλέγμα του υδρίτη αυξάνουν με τη θερμοκρασία. Επομένως, είναι εφικτός ο σχηματισμός υδριτών στο υποθαλάσσιο περιβάλλον ακόμα και απουσία της αέριας φάσης, όταν τα διαλυμένα στην υδατική φάση αέρια συστατικά που βρίσκονται στους γεωλογικούς σχηματισμούς ψύχονται κατά την άνοδό τους από τα θερμότερα στρώματα, τα οποία βρίσκονται βαθύτερα στο σχηματισμό, προς τα ψυχρότερα στρώματα που είναι πλησίον του θαλάσσιου πυθμένα. Η μείωση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό υδριτών από τα εν διαλύσει αέρια συστατικά, με ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσής τους στην υδατική φάση σε τιμές που αντιστοιχούν στην ισορροπία με τον υδρίτη για τις δεδομένες συνθήκες του υποθαλάσσιου γεωλογικού στρώματος. Ένα σημαντικό

ποσοστό των υδριτών που βρίσκονται στη βαθυπελαγική ζώνη ενδέχεται να έχει δημιουργηθεί με την προαναφερθείσα διαδικασία.

Οι υδρίτες που σχηματίζονται από τα εν διαλύσει αέρια αναμένεται να έχουν σύσταση σε εγκλωβισμένα μόρια η οποία είναι ανάλογη της μεταβολής της διαλυτότητας του κάθε αερίου συστατικού με τη θερμοκρασία. Για παράδειγμα, από τις κλίσεις των καμπυλών διαλυτότητας των αερίων συστατικών της εικόνας 3.13 για θερμοκρασία ίση με 288 K, υπολογίζεται ότι οι υδρίτες που σχηματίζονται από τα εν διαλύσει αέρια στις συνθήκες του ηφαιστείου ιλός *Amsterdam* και πλησίον του θαλάσσιου πυθμένα (288 K, 20 MPa) έχουν σύσταση σε εγκλωβισμένους υδρογονάνθρακες κατά προσέγγιση ίση με 95% μεθάνιο, 4.9% αιθάνιο και 0.1% προπάνιο. Η εξερεύνηση που έγινε στην περιοχή αυτή στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού Προγράμματος *Αναξίμανδρος* εντόπισε δείγμα υδριτών με ανάλογη σύσταση. Συγκεκριμένα, το δείγμα με κωδικό *AN05GC3* περιείχε υδρίτες με σύσταση αερίων 96.9% σε μεθάνιο, 3.0% σε αιθάνιο και 0.1% σε προπάνιο (*Anaximander* project EVK3-CT-2002-00068 Deliverable 4.8 και Pape et al., 2010), όταν όλα τα υπόλοιπα δείγματα υδριτών της ίδιας περιοχής είχαν πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις μεθανίου (81.5 έως 85.3%).

Η κλασμάτωση των επιμέρους συστατικών μεταξύ της στερεάς φάσης του υδρίτη και των ρευστών φάσεων οδηγεί ενδεχομένως σε διαφοροποίηση της σύστασης των υδριτών μέσα στους ιζηματογενείς σχηματισμούς ανάλογα με τη θερμοκρασία. Έτσι, με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων και των προσομοιώσεων που παρουσιάζονται στις εικόνες 3.13 και 7.4, αναμένεται οι υδρίτες που σχηματίζονται πιο κοντά στον πυθμένα να είναι εμπλουτισμένοι σε μεθάνιο, λόγω των σχετικά χαμηλών θερμοκρασιών, ενώ αντίθετα, οι υδρίτες που βρίσκονται βαθύτερα μέσα στους ιζηματογενείς σχηματισμούς θα πρέπει να είναι εμπλουτισμένοι σε βαρύτερα συστατικά, αιθάνιο και προπάνιο, εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας με το βάθος.

Οι πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ακόμα ότι αύξηση της πίεσης διευκολύνει τον εγκλωβισμό αερίων συστατικών στη φάση του υδρίτη, καθώς αυξάνει την ενεργότητα των εν διαλύσει αερίων συστατικών, με αποτέλεσμα αν μειώνονται οι συγκεντρώσεις τους στην υδατική φάση με την οποία βρίσκεται σε ισορροπία ο υδρίτης. Ωστόσο, για την περίπτωση του σχηματισμού υδριτών από εν διαλύσει αέριο, η επίδραση της πίεσης είναι πολύ ασθενής και εξασθενεί περαιτέρω όσο μειώνεται η θερμοκρασία σχηματισμού.

Σε αντίθεση με την πίεση, η αλατότητα έχει αρνητική επίδραση στην ισορροπία των υδριτών, καθώς αυξημένη συγκέντρωση άλατος οδήγησε στην αύξηση των μετρούμενων τιμών συγκέντρωσης των εγκλωβισμένων αερίων συστατικών του υδρίτη στην υδατική φάση. Στην περίπτωση ωστόσο των συνθηκών που επικρατούν στη βαθυπελαγική ζώνη εκτιμάται, με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις εικόνες 7.4 και 7.10, ότι η επίδραση που ασκεί η παρουσία του άλατος στη σταθερότητα των υδριτών είναι πολύ μικρότερη από αυτήν της θερμοκρασίας, δεδομένου ότι οι συγκεντρώσεις άλατος στο θαλάσσιο περιβάλλον κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 3 και 5% κ.β., ενώ οι θερμοκρασίες είναι στις περισσότερες περιπτώσεις μεγαλύτερες από 278 K.

Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν σε υδρίτες μέσα σε πορώδεις σχηματισμούς οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι αποδόμησή τους μέσα στο ίζημα έχει μικρή έως μέτρια

επίδραση στη διαπερατότητά του ως προς την υδατική φάση. Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις εικόνες 4.16 και 4.17, προκύπτει ότι ενώ η αποδόμηση φαίνεται να αρχίζει μετά τους 292 K, εντούτοις η διαπερατότητα του αργιλικού ιζήματος με υδρίτες δεν παρουσιάζει αξιόλογη μεταβολή μέχρις ότου οι υδρίτες αποδομηθούν πλήρως, λόγω των υψηλών θερμοκρασιών (300 K στην εικόνα 4.17), οπότε η διαπερατότητα αυξάνεται από τα 0.2 μDarcy που ήταν αρχικά στα 0.65 μDarcy . Η μικρή επίδραση των υδριτών στη διαπερατότητα του ιζήματος είναι πιθανό να οφείλεται στους εξής παράγοντες:

- Στο θλιπτικό φορτίο που εφαρμόστηκε στο ίζημα κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών μετρήσεων και το οποίο στο φυσικό περιβάλλον προέρχεται αποκλειστικά από τα υπερκείμενα γεωλογικά στρώματα. Το φορτίο αυτό διατηρεί σχετικά κοντά τους κόκκους του ιζήματος και δεν επιτρέπει τη διαστολή των πόρων κατά το σχηματισμό των υδριτών. Στην περίπτωση αυτή, οι υδρίτες σχηματίζονται επιλεκτικά στους μεγαλύτερους πόρους του σχηματισμού, ενώ για την ανάπτυξή τους και σε μικρότερους πόρους απαιτείται επιπλέον δυναμικό, δηλαδή χαμηλότερες θερμοκρασίες ή / και υψηλότερες πιέσεις. Ωστόσο, η συνεισφορά των μεγάλων πόρων στη διαπερατότητα του σχηματισμού είναι περιορισμένη, καθώς η ροή διαμέσου του σχηματισμού επηρεάζεται κυρίως από τα στενότερα σημεία της διαδρομής του ρευστού μέσα στο σχηματισμό. Επομένως, η πλήρωση των μεγαλύτερων πόρων του σχηματισμού από υδρίτες δεν αναμένεται να μεταβάλλει σημαντικά τη σχετική διαπερατότητα του σχηματισμού από την υδατική φάση. Είναι πιθανό κάτω από μικρότερο θλιπτικό φορτίο και σε συνθήκες διφασικής ισορροπίας υδριτών με νερό, οι σχηματιζόμενοι υδρίτες να μετατοπίζουν τους κόκκους του ιζήματος αντί να σχηματιστούν στους ήδη διαθέσιμους πόρους μεγάλης διαμέτρου, οπότε να μεταβάλλεται σημαντικά η διαπερατότητα του σχηματισμού.
- Στο σχηματισμό αέριας φάσης κατά την αποδόμηση των υδριτών μέσα στο ίζημα με συνέπεια να μειώνεται η σχετική διαπερατότητα της υδατικής φάσης. Οι φυσαλίδες αερίου που σχηματίζονται στους πόρους, εγκλωβίζονται στα στενότερα σημεία της διαδρομής των ρευστών διαμέσου του σχηματισμού, εμποδίζοντας τη ροή της υδατικής φάσης.

Αντίθετα με τη διαπερατότητα, η συμπιεστότητα ιζημάτων αυξάνεται δραματικά με την αποδόμηση των περιεχόμενων υδριτών. Από το διάγραμμα στην εικόνα 4.23 φαίνεται ότι το ίζημα που περιέχει υδρίτες γίνεται πιο συμπαγές όσο η θερμοκρασία αυξάνει από τους 285 στους 291 K, εντός δηλαδή της περιοχής θερμοδυναμικής σταθερότητας των περιεχόμενων υδριτών για το συγκεκριμένο μείγμα υδρογονανθράκων που χρησιμοποιήθηκε. Το μέτρο ελαστικότητας του ιζήματος αυξάνει από τα 4.9 στα 9.5 και 14.3 MPa όταν η θερμοκρασία αυξηθεί από τους 285.15 στους 287.19 και 291 K αντίστοιχα, ενώ όταν η θερμοκρασία αυξηθεί εντός της περιοχής αποδόμησης των υδριτών, ο σχηματισμός γίνεται πιο μαλακός και μειώνεται το μέτρο ελαστικότητάς του από τα 14.3 MPa στους 291 K σε 2.1 MPa στους 293.71 και 295.55 K αντίστοιχα. Στους 299.35 K, όλοι οι υδρίτες στο αργιλικό ίζημα είχαν αποδομηθεί πλήρως, ενώ ο πολύ χαμηλός συντελεστής ελαστικότητας (1.6 MPa) είχε ως αποτέλεσμα ακόμα και μικρά θλιπτικά φορτία να προκαλούν πλαστική παραμόρφωση στο σχηματισμό.

Η παραγωγή αερίου κατά την αποδόμηση των υδριτών σε πορώδεις σχηματισμούς επηρεάζεται άμεσα από τη φύση του γεωλογικού σχηματισμού και συγκεκριμένα από τη δομή και το μέγεθος των πόρων. Σε συμπαγείς σχηματισμούς με μεγάλους πόρους που έχουν καλή

υδραυλική επικοινωνία μεταξύ τους, οι υδρίτες συμπεριφέρονται θερμοδυναμικά με παρόμοιο τρόπο όπως αν ευρίσκοντο αποκλειστικά σε υδατική φάση. Στην περίπτωση αυτή, το αέριο παράγεται συνεχώς και σε συνθήκες ίδιες με αυτές της αποδόμησης των υδριτών που βρίσκονται ελεύθεροι σε υδατική φάση (βλ. εικόνα 4.11). Αντίθετα, σε μη συμπαγείς σχηματισμούς ιζημάτων, με μικρούς πόρους και χαμηλή υδραυλική επικοινωνία μεταξύ τους, το αέριο παράγεται από το σχηματισμό κατά στάδια και όχι συνεχώς. (βλ. εικόνα 4.12), ενώ η θερμοδυναμική σταθερότητα των υδριτών επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των πόρων και την τυχόν ανάπτυξη υπερπίεσεων στα ρευστά των πόρων εξαιτίας των φυσαλίδων αερίου που παράγονται από την αποδόμηση των υδριτών. Αποτέλεσμα των προαναφερθέντων ήταν η παραγωγή του αερίου από το ίζημα να πραγματοποιηθεί σε πιέσεις μικρότερες κατά 1 MPa σε σχέση με τις αντίστοιχες πιέσεις παραγωγής από τον ψαμμίτη. Επομένως, η περιοχή των συνθηκών αποδόμησης των υδριτών που βρίσκονται μέσα σε γεωλογικούς σχηματισμούς είναι διευρυμένη σε σχέση με αυτήν των υδριτών σε συνεχή υδατική φάση.

Για τη δημιουργία ενός θεωρητικού εργαλείου με το οποίο προσομοιώνεται η θερμοδυναμική συμπεριφορά των υδριτών παρουσία διαφόρων άλλων φάσεων ώστε να μπορεί να προβλέπεται η συμπεριφορά αυτή οποτεδήποτε είναι απαραίτητο, αναπτύχθηκε το μοντέλο HYDTUC που υλοποιήθηκε σε περιβάλλον MATLAB. Το μοντέλο HYDTUC αναπτύχθηκε με γενικότερο σκοπό την επίλυση προβλημάτων πολυφασικής ισορροπίας, χωρίς δηλαδή να περιορίζεται αποκλειστικά στις περιπτώσεις που αντιμετωπίστηκαν κατά την πειραματική μελέτη. Οι φάσεις που μπορούν να προσομοιωθούν με το μοντέλο αυτό, είναι η υδατική φάση, οι στερεές φάσεις αλάτων και πάγου, τρεις τύποι υδριτών και όλες οι φάσεις αερίου και υγρών που περιγράφονται από μια κυβική καταστατική εξίσωση, όπως είναι για παράδειγμα αυτή των Soave, Redlich και Kwong (Soave, 1972). Για τη θερμοδυναμική περιγραφή των υδριτών τροποποιήθηκαν οι εξισώσεις που αναφέρει στην εργασία του ο Ballard (2002), έτσι ώστε τα αποτελέσματα των υπολογισμών του μοντέλου να βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά του προγράμματος CSMGem (έκδοση 1.1), του πανεπιστημίου Colorado School of Mines (Sloan και Koh, 2007).

Προγράμματα αντίστοιχα του HYDTUC, όπως είναι το CSMGem και το HWHYD, αποδείχτηκε ότι παρουσιάζουν σε πολλές περιπτώσεις αδυναμία επίλυσης του προβλήματος ισορροπίας φάσεων. Για παράδειγμα, σε εκατό προσομοιώσεις που έγιναν μεταξύ τυχαίων μειγμάτων τροφοδοσίας με νερό και ισάριθμων συνθηκών ισορροπίας, οι οποίες επιλέχθηκαν τυχαία μέσα από ένα εύρος 0 έως 40 MPa και 250 έως 450 K, το πρόγραμμα CSMGem παρουσίασε αδυναμία επίλυσης του προβλήματος ισορροπίας σε ποσοστό 23% των περιπτώσεων που εξετάστηκαν, ενώ αντίστοιχα προβλήματα παρατηρήθηκαν και με το πρόγραμμα HWHYD. Οι αιτίες του προβλήματος εντοπίζονται στα εξής κυρίως σημεία των προαναφερθέντων προγραμμάτων:

- Για την έναρξη της διαδικασίας επίλυσης του προβλήματος, χρησιμοποιούνται ημειμπειρικές εξισώσεις για τον υπολογισμό αρχικών τιμών των συντελεστών ισορροπίας $K_i^{^S}$ των συστατικών σε όλες τις πιθανές φάσεις της ισορροπίας. Στην περίπτωση που οι αρχικές τιμές διαφέρουν σημαντικά από αυτές της πραγματικής ισορροπίας, είναι πιθανό η διαδικασία σύγκλισης να μην καταλήξει σε αποτέλεσμα.

- Η συμπεριφορά των φάσεων του υδρίτη αποκλίνει έντονα από το μοντέλο του ιδανικού μείγματος. Ωστόσο, η μέθοδος επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων, η οποία είναι απαραίτητη στους υπολογισμούς της ισορροπίας φάσεων και παρουσιάζεται διεξοδικά στο Κεφάλαιο 6.5, στηρίζεται στο μοντέλο του ιδανικού μείγματος για την πρόβλεψη των συστάσεων και των μοριακών κλασμάτων των επιμέρους φάσεων από εκτιμήσεις των συντελεστών ισορροπίας των συστατικών τους. Όταν λοιπόν υπάρχουν φάσεις, όπως είναι αυτές των υδριτών, των οποίων η συμπεριφορά αποκλίνει έντονα από το ιδανικό μείγμα, δυσχεραίνεται η σύγκλιση των υπολογισμών της ισορροπίας, ενώ υπάρχουν περιπτώσεις όπου η διαδικασία της σύγκλισης αποτυγχάνει να καταλήξει σε αποτέλεσμα.
- Οι θερμοδυναμικές εξισώσεις που περιγράφουν τις φάσεις των υδριτών χρησιμοποιούν διαφορετικές μεταβλητές εισόδου από αυτές των υπολοίπων θερμοδυναμικών μοντέλων. Συγκεκριμένα, για την περιγραφή των υδριτών απαιτούνται οι τιμές των τάσεων διαφυγής όλων των εγκλωβισμένων συστατικών και των συνθηκών ισορροπίας, ενώ το αποτέλεσμα των υπολογισμών με βάση τις προαναφερθείσες εξισώσεις είναι η σύσταση του υδρίτη και το χημικό δυναμικό του νερού στον υδρίτη. Οι τάσεις διαφυγής των εγκλωβισμένων συστατικών υπολογίζονται από τις θερμοδυναμικές εξισώσεις των υπολοίπων φάσεων, ως επί το πλείστον ρευστών, που βρίσκονται σε ισορροπία με τον υδρίτη. Εξαιτίας των διαφορετικών μεταβλητών εισόδου, οι υπολογισμοί των θερμοδυναμικών εξισώσεων των υδριτών πραγματοποιούνται μετά από τους υπολογισμούς των αντίστοιχων εξισώσεων για τις υπόλοιπες φάσεις. Επιπλέον, οι συστάσεις στους υδρίτες προκύπτουν απευθείας από τις αντίστοιχες θερμοδυναμικές εξισώσεις, χωρίς δηλαδή την εφαρμογή της μεθόδου επίλυσης του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων μέσω των συντελεστών ισορροπίας. Η εκτίμηση όμως των συστάσεων των επιμέρους φάσεων της ισορροπίας με δύο διαφορετικές μεθόδους, μία για τους υδρίτες και άλλη για τις υπόλοιπες φάσεις, αυξάνει την πολυπλοκότητα της διαδικασίας σύγκλισης, καθώς και την πιθανότητα αποτυχίας της διαδικασίας.

Ένα επιπρόσθετο πρόβλημα στις προσομοιώσεις πολυφασικών ισορροπιών σχετίζεται με τον καθορισμό των φάσεων της ισορροπίας, μεταξύ των οποίων πρέπει συμπεριλαμβάνεται η φάση αναφοράς. Επειδή οι συντελεστές ισορροπίας ορίζονται πάντα σε σχέση με μια φάση αναφοράς, η παρουσία της φάσης αναφοράς στην τελική ισορροπία είναι συνήθως απαραίτητη για την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων. Ωστόσο, στην περίπτωση της πολυφασικής ισορροπίας, οι προϋποθέσεις συμμετοχής της οποιασδήποτε φάσης στην τελική ισορροπία παρουσιάζουν μεγαλύτερη πολυπλοκότητα σε σχέση με την περίπτωση της διφασικής ισορροπίας αερίου με υγρό, με αποτέλεσμα να είναι δύσκολη η επιλογή μιας φάσης ως φάσης αναφοράς, δεδομένου ότι δεν είναι πάντα προφανής εκ των προτέρων η παρουσία της στην τελική ισορροπία.

Η χρήση ημιεμπειρικών εξισώσεων για τον υπολογισμό αρχικών τιμών των συντελεστών ισορροπίας παρουσιάζει επιπλέον δυσχέρειες στην περίπτωση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων, καθώς δεν είναι γνωστό εκ των προτέρων το πλήθος των φάσεων που περιγράφονται από την ίδια καταστατική εξίσωση στην τελική ισορροπία, με αποτέλεσμα να είναι επίσης άγνωστο το πλήθος των απαιτούμενων ημιεμπειρικών εξισώσεων. Η διαδικασία που ακολουθείται συνήθως είναι να χρησιμοποιούνται ημιεμπειρικές εξισώσεις για μία αέρια φάση και μία υγρή φάση υδρογονανθράκων, υπό την προϋπόθεση ότι αυτές είναι οι φάσεις της

τελικής ισορροπίας που περιγράφονται από την ίδια καταστατική εξίσωση. Η προσέγγιση αυτή οδηγεί σε εσφαλμένα αποτελέσματα ισορροπίας στις περιπτώσεις όπου υπάρχουν τρεις φάσεις στην τελική ισορροπία οι οποίες περιγράφονται από την ίδια καταστατική εξίσωση, καθώς και στις περιπτώσεις όπου στην κατάσταση ισορροπίας εμφανίζονται δύο υγρές φάσεις οι οποίες χρησιμοποιούν την ίδια καταστατική εξίσωση.

Στο μοντέλο HYDTUC οι φάσεις που περιγράφονται από την ίδια καταστατική εξίσωση προσδιορίζονται κατ' αρχάς με μέθοδο θερμοδυναμικής ευστάθειας φάσεων με βάση την ενέργεια Helmholtz. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται τόσο το πλήθος των εν λόγω φάσεων όσο και οι αρχικές τιμές των συντελεστών ισορροπίας $K_i^{<J>}$ των συστατικών στις φάσεις αυτές. Η συνάρτηση ευστάθειας $t_V^{mod}(y_1, y_2, \dots, y_c)$ με βάση την ενέργεια Helmholtz, τα τοπικά ελάχιστα της οποίας αναζητούνται κατά την επίλυση του προβλήματος ευστάθειας φάσεων, προέκυψε από μια γενικευμένη μορφή κυβικής καταστατικής εξίσωσης και παρουσιάζει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Το πεδίο ορισμού της συνάρτησης $t_V^{mod}(y_1, y_2, \dots, y_c)$ είναι το σύνολο των πραγματικών αριθμών για οποιαδήποτε μεταβλητή y_i ($i=1, 2, \dots, c$) της συνάρτησης.
- Έχει συνεχείς μερικές παραγώγους πρώτης και δεύτερης τάξης.
- Για οποιαδήποτε μεταβλητή y_i της συνάρτησης ισχύει ότι:

- ο όταν το y_i λαμβάνει πολύ μεγάλες τιμές ($y_i \rightarrow +\infty$), τότε

$$\frac{\partial(t_V^{mod})}{\partial y_i} > 0 \quad \text{και} \quad \frac{\partial^2(t_V^{mod})}{\partial y_i^2} > 0$$

- ο όταν το y_i λαμβάνει πολύ μικρές τιμές ($y_i \rightarrow -\infty$), τότε

$$\frac{\partial(t_V^{mod})}{\partial y_i} < 0$$

Στην περίπτωση πολυφασικής ισορροπίας με υδρίτες, το HYDTUC ακολουθεί μια επαναληπτική διαδικασία σύγκλισης δύο σταδίων: Στο πρώτο στάδιο υπολογίζεται η ισορροπία όλων των φάσεων εξαιρουμένων των υδριτών, ενώ στο δεύτερο στάδιο υπολογίζεται η ισορροπία με τους υδρίτες. Με τον τρόπο αυτό, η διαδικασία σύγκλισης του μοντέλου στις συστάσεις της πολυφασικής ισορροπίας αποδεικνύεται σταθερότερη σε σχέση με το αν προσομοιώνονταν όλες οι φάσεις ταυτόχρονα σε ένα στάδιο, καθώς έτσι δεν απαιτούνται αρχικές τιμές των συντελεστών ισορροπίας $K_i^{<J>}$ των συστατικών στις φάσεις των υδριτών και οι συστάσεις των υδριτών προκύπτουν από το αποτέλεσμα της ισορροπίας όλων των υπολοίπων φάσεων.

Η επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού των φάσεων σε κάθε υπολογισμό ισορροπίας επιτυγχάνεται από το μοντέλο της παρούσας διατριβής με ελαχιστοποίηση υπό περιορισμούς μιας αντικειμενικής συνάρτησης των γραμμομορίων των φάσεων, η οποία αναπτύχθηκε με βάση το κριτήριο ευστάθειας της ενέργειας Gibbs σε φάσεις ιδανικών μειγμάτων. Η αντικειμενική συνάρτηση που χρησιμοποιείται είναι κυρτή στο πεδίο ορισμού της, με παραμέτρους τους συντελεστές ισορροπίας των συστατικών στις επιμέρους φάσεις. Η μέθοδος που ακολουθείται για την επίλυση του προβλήματος μεταχειρίζεται ισοδύναμα όλες τις πιθανές

φάσεις χωρίς καμία προϋπόθεση ως προς τη φάση αναφοράς, ενώ παρέχει τη δυνατότητα εκτίμησης των συστάσεων σε φάσεις που δεν μπορούν να ισορροπήσουν στις δεδομένες συνθήκες του προβλήματος.

Τέλος το HYDTUC, σε αντίθεση με άλλα προγράμματα προσομοίωσης της ισορροπίας με υδρίτες, παρέχει τη δυνατότητα προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων υδριτών αποκλειστικά με στερεές φάσεις, όπως είναι αυτές του πάγου και των αλάτων. Για τους σκοπούς της συγκεκριμένης προσομοίωσης χρησιμοποιείται μια εικονική ρευστή φάση, τα συστατικά της οποίας μπορούν να ελαττώνουν τα χημικά τους δυναμικά με τη μείωση του μοριακού κλάσματος της εικονικής φάσης στην ισορροπία με τον υδρίτη.

Το νέο πρόγραμμα δοκιμάστηκε σε ένα σύνολο εκατό τυχαίων μειγμάτων τροφοδοσίας και συνθηκών ισορροπίας, με 100% ποσοστό επιτυχίας στην ολοκλήρωση της διαδικασίας προσομοίωσης. Όλες οι προσομοιώσεις κατέληξαν στο σωστό αποτέλεσμα, με βάση τα θερμοδυναμικά μοντέλα των επιμέρους φάσεων, χρησιμοποιώντας αποκλειστικά ως δεδομένα τη σύσταση του μείγματος και τις συνθήκες ισορροπίας. Από τα αποτελέσματα των δοκιμών προκύπτει ότι το HYDTUC μπορεί να προσομοιώνει ισορροπίες με πολλαπλές φάσεις υδρογονανθράκων, ισορροπίες υδριτών αποκλειστικά με στερεές φάσεις πάγου και αλάτων, καθώς και ισορροπίες της υδατικής φάσης με πολλαπλές στερεές φάσεις αλάτος.

Ακολούθησε η σύγκριση των προβλέψεων του μοντέλου HYDTUC με πειραματικά αποτελέσματα σύστασης της υδατικής φάσης σε ισορροπία με υδρίτες, τα οποία είτε εντοπίστηκαν από την ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας είτε μετρήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Ο στόχος της σύγκρισης αυτής ήταν η εκτίμηση της ακρίβειας των προβλέψεων του μοντέλου σε δεδομένα αντίστοιχα με αυτά των πειραματικών μετρήσεων των Κεφαλαίων 3.6.1 και 3.6.2. Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων προσομοίωσης του HYDTUC με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα διαπιστώθηκαν τα εξής:

- Η ακρίβεια προβλέψεων του HYDTUC για τη συγκέντρωση των διαλυμένων αερίων στην υδατική φάση και σε ισορροπία με υδρίτες είναι σχετικά ικανοποιητική για τις περιπτώσεις υδριτών ενός αερίου συστατικού, καθώς στην πλειοψηφία τους οι προβλέψεις αποκλίνουν λιγότερο από 20% σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Ωστόσο, η ακρίβεια των προβλέψεων επιδεινώνεται με την αύξηση του αριθμού των εγκλωβισμένων συστατικών, φτάνοντας σε αποκλίσεις που σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να ξεπερνούν το 60% των πειραματικών τιμών. Αξίζει να σημειωθεί ότι αντίστοιχες δοκιμές επί των πειραματικών δεδομένων που έγιναν με τα προγράμματα CSMGem και HWHYD δείχνουν ότι η ακρίβεια προβλέψεων του νέου μοντέλου είναι παραπλήσια, αν όχι καλύτερη, των προγραμμάτων αυτών.
- Οι προβλέψεις του μοντέλου, αν και ακολουθούν σε γενικές γραμμές τις πειραματικές μετρήσεις που παρουσιάζονται στην παρούσα διατριβή, υπολείπονται συστηματικά των πειραματικών τιμών, ενώ εμφανίζουν μικρότερο θερμοκρασιακό εύρος για την τριφασική ισορροπία του υδρίτη με τις φάσεις του αερίου και του νερού σε σχέση με τις μετρήσεις που προκύπτουν από τα αντίστοιχα πειράματα. Η απόκλιση των προβλέψεων σε σχέση με τις πειραματικές τιμές αποδίδεται αποκλειστικά στις εξισώσεις που χρησιμοποιεί το μοντέλο για τη θερμοδυναμική περιγραφή των φάσεων των υδριτών και του νερού. Με

κατάλληλη τροποποίηση των παραμέτρων στα προαναφερθείσες εξισώσεις δύνανται τα αποτελέσματα του μοντέλου να συγκλίνουν στα πειραματικά δεδομένα.

Η βελτιστοποίηση των ρυθμιζόμενων παραμέτρων σε νέες τιμές θα απαιτούσε την ενδελεχή ανασκόπηση όλων των διαθέσιμων μετρήσεων ισορροπίας φάσεων που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, την αξιολόγηση και εκλογή των πλέον κατάλληλων πειραματικών αναφορών, καθώς και τη στάθμιση των επιπτώσεων που θα έχουν στις τελικές τιμές των παραμέτρων. Η εργασία της βελτιστοποίησης των ρυθμιζόμενων παραμέτρων θεωρήθηκε ότι είναι πέρα από τους στόχους της παρούσας διατριβής, ενώ ένα τέτοιο εγχείρημα θα μπορούσε ενδεχομένως να αποτελέσει το αποκλειστικό αντικείμενο μεταγενέστερης έρευνας.

Με βάση τις παρατηρήσεις και τα συμπεράσματα της παρούσας διατριβής θα μπορούσαν να προταθούν τα εξής θέματα για περαιτέρω μελέτη:

- Βελτιστοποίηση, με τον τρόπο που προαναφέρθηκε, των ρυθμιζόμενων παραμέτρων στις εξισώσεις που χρησιμοποιεί το μοντέλο για τη θερμοδυναμική περιγραφή των φάσεων των υδριτών και του νερού έτσι ώστε να προβλέπουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά αποτελέσματα της διφασικής ισορροπίας των υδριτών με την υδατική φάση.
- Επιτάχυνση της διαδικασίας προσομοίωσης του μοντέλου HYDTUC με εισαγωγή στον αλγόριθμο σύγκλισης διανυσμάτων κατεύθυνσης και εσσιανών πινάκων των μεταβλητών που αναφέρονται στο χημικό δυναμικό σε σχέση με τα γραμμομόρια των συστατικών σε κάθε φάση. Ο προσδιορισμός της ισορροπίας σε κάθε στάδιο του αντίστοιχου επαναληπτικού αλγόριθμου σύγκλισης του μοντέλου γίνεται προς το παρόν με μέθοδο διαδοχικής αντικατάστασης (successive substitution), η οποία παρουσιάζει ταχύτητα σύγκλισης πρώτης τάξης. Η εφαρμογή μεθόδων σύγκλισης δεύτερης τάξης, οι οποίες χρησιμοποιούν διανύσματα κατεύθυνσης και εσσιανούς πίνακες, θα μπορούσε να επιταχύνει σημαντικά τη σύγκλιση του μοντέλου στο αποτέλεσμα της ισορροπίας.
- Πειραματική μελέτη της διφασικής ισορροπίας των υδριτών με καθαρό πάγο. Συγκεκριμένα, προτείνεται η μελέτη της κατανομής και της συγκέντρωσης των εγκλωβισμένων συστατικών (hydration number and composition) στον υδρίτη σε σχέση με την πίεση και τη θερμοκρασία, με σκοπό την επαλήθευση της υπόθεσης του ιδανικού στερεού διαλύματος, βάσει της οποίας υπολογίζεται η κατανομή των εγκλωβισμένων συστατικών στη φάση του υδρίτη.
- Έλεγχος των θερμοδυναμικών μοντέλων των ρευστών φάσεων ως προς την ακρίβεια πρόβλεψης της τάσης διαφυγής των συστατικών τους σε σχέση με αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Η ακρίβεια στην εκτίμηση της τάσης διαφυγής για τα συστατικά που μπορούν να εγκλωβιστούν στους υδρίτες, καθώς και για το νερό, είναι απαραίτητη για τη ρύθμιση του θερμοδυναμικού μοντέλου των υδριτών. Οι συνήθεις κυβικές καταστατικές εξισώσεις, αν και δίνουν εξαιρετικές προβλέψεις των συστάσεων και των συνθηκών ισορροπίας υγρού και αερίου, εντούτοις υποεκτιμούν συστηματικά το μερικό γραμμομοριακό όγκο των υγρών και των ρευστών σε υψηλές πιέσεις, με αποτέλεσμα την υποεκτίμηση της τάσης διαφυγής των συστατικών για τις συνθήκες αυτές. Οι τιμές των τάσεων διαφυγής σε δεδομένη πίεση και θερμοκρασία μπορούν να υπολογιστούν από πειραματικά δεδομένα του γραμμομοριακού όγκου των αντίστοιχων αερίων υπό σταθερή πίεση, για ένα εύρος πιέσεων που ξεκινά από πολύ χαμηλές τιμές πίεσης (π.χ. 10 KPa) και φτάνει μέχρι τη δεδομένη πίεση υπολογισμού.

- Πειραματική μελέτη συσχέτισης της κατανομής των υδριτών στα ιζήματα με την ορυκτολογία και το πορώδες. Για το σκοπό αυτό προτείνεται η διεξαγωγή πειραμάτων σχηματισμού και αποδόμησης υδριτών σε μικρο-κλίμακα, σε μοντέλο αργιλικού ιζήματος, με προκαθορισμένη ορυκτολογική σύσταση των κόκκων, το οποίο να έχει τη δυνατότητα διόπτευσης των υδριτών μέσα στους πόρους. Από την κατανομή των υδριτών και το μέγεθος των πόρων μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση του πορώδους. Η επίδραση της ορυκτολογίας θα εκτιμηθεί από σύγκριση των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν από σειρές παρόμοιων πειραματικών μετρήσεων σε ιζήματα διαφορετικής ορυκτολογικής σύστασης.
- Περαιτέρω πειραματική διερεύνηση της παρατηρούμενης αύξησης του μέτρου ελαστικότητας ιζημάτων που περιέχουν υδρίτες όσο οι συνθήκες μεταβάλλονται εντός της διφασικής περιοχής ισορροπίας υδρίτη με υδατική φάση προς αυτές της τριφασικής περιοχής υδρίτη – αερίου – υδατικής φάσης. Ο στόχος της μελέτης θα είναι ο συσχετισμός των μεταβολών στο μέτρο ελαστικότητας με το βαθμό κορεσμού των πόρων σε υδρίτες και με χαρακτηριστικά του γεωλογικού σχηματισμού, όπως είναι η κατανομή του πορώδους, η διαπερατότητα, η ορυκτολογία, το μέγεθος των κόκκων κ.α.

Βιβλιογραφία

- Aaron, D., Tsouris, C., Separation of CO₂ from flue gas: a review. *Separation Science and Technology*, 40 (1–3), 321–348, (2005).
- Anderson, F.E., Prausnitz, J.M., Inhibition of gas hydrates by methanol, *AIChE Journal*, 32 (8), 1321-1333, (1986).
- Anderson, R., Llamedo, M., Tohidi B., Burgass W.R. , Experimental Measurement of Methane and Carbon Dioxide in Mesoporous Silica, *Journal of Phys.Chem B*, 107,3507-3514, (2003).
- Anderson, R., Llamedo, M., and Tohidi, B. Experimental Investigation of methane Hydrate Growth and Dissociation Hysteresis in Narrow Pores Presented at the *European Geosciences Union 1st General Assembly*, Nice, France, 25 - 30 April, (2004a).
- Anderson, R., Llamedo, M., and Tohidi, B., Methane Hydrate Growth and Dissociation Hysteresis in Narrow Liquid Undersaturated Pores, Presented at the *32nd International Geological Congress*, Florence, Italy, 20 - 28 August, (2004b).
- Anderson, B., Molecular Modeling of Clathrate-Hydrates via Ab-Initio, Cell Potential and Dynamic Methods, Massachusetts Institute of Technology, MSc Thesis, Dept. of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, (2005a).
- Anderson, B.J., Tester J.W., Borghi, G.P., Trout, B.L., Properties of Inhibitors of Methane Hydrate Formation via Molecular Dynamics Simulations, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 17852-17862, (2005b).
- API *Data Book* Vapor pressures of pure hydrocarbons and narrow-boiling petroleum fractions. Proc. 5A1.13, (5)19, (1978a)
Solubility parameters and effective molar volumes for hydrocarbons and nonhydrocarbons. Table 8B1.7, (8)47 (1978b)
Alternate (computer) method for hydrocarbon-hydrocarbon and hydrocarbon-nonhydrocarbon vapor-liquid equilibrium K-values. Proc. 8D1.1, (8)53-62 (1994)
Primary properties. Tables 1C1.1-1C1.8, (1)54-127(1997)
Recommended interaction coefficients for the Soave procedure. Table 8D1.4, 8-63 (1999)
- Avlonitis, D.A., Danesh, A., Todd, A.C., Baxter, T., The Formation of Hydrate in Oil-Water Systems, Fourth BHRA *International Conference on Multiphase Flow Offshore*, Nice, France, June 15 (1989).
- Avlonitis, D.A., The determination of kihara potential parameters from gas hydrate data, *Chemical Engineering Science*, 49 (8), 1161-1173, (1994).
- Baez, L.A., Clancy, P.A., Computer Simulation of the Crystal Growth and Dissolution of Natural Gas Hydrates, *First International Conference on Natural Gas Hydrates*, (Sloan, E.D., Hoppel, J., Hnatow, M.A., eds.), Ann. N.Y. Acad. Sci., 715, 177 (1994).
- Baker, L.E., Pierce, A.C., Gibbs Energy Analysis of Phase Equilibria, *SPE Journal*, 22 (5), 731-742, (1982).
- Ballard, A. L., A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multi-Phase Equilibria Program, Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA (2002).
- Ballard, A. L., Sloan, E. D., Jr. The Next Generation of Hydrate Prediction IV. A Comparison of Available Hydrate Prediction Programs, *Fluid Phase Equilibria*, 216, 257–270, (2004).
- Belandria, V., Eslamimanesh, A., Mohammadi, A.H., Richon, D., Gas Hydrate Formation in Carbon Dioxide + Nitrogen + Water System: Compositional Analysis of Equilibrium Phases, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (8), 4722-4730, (2011a).
- Belandria, V., Eslamimanesh, A., Mohammadi, A.H., Thveneau, P., Legendre, H., Richon, D., Compositional Analysis and Hydrate Dissociation Conditions Measurements for Carbon Dioxide + Methane + Water System, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (9), 5783-5794, (2011b).
- Belluscio, A., What lies beneath Antarctic ice, *naturenews*, doi: 10.1038/news.2010.442, <http://www.nature.com/news/2010/100903/full/news.2010.442.html>, (2010).

- Belosludov, V.R., Subbotin, S.O., Mizuseki, H., Kawazoe, Y., Belosludov, R. V., Accurate description of phase diagram of clathrate hydrates at the molecular level, *Journal of Chemical Physics*, 131 (24), 244510, (2009).
- Berecz, E., Balla-Achs, M., *Gas Hydrates, Studies in Inorganic Chemistry*, Elsevier, New York, 343 pp (1977, English Translation 1983)
- Bishnoi, P.R., Gupta, A.K., Englezos, P., Kalogerakis, N., Multiphase equilibrium flash calculations for systems containing gas hydrates, *Fluid Phase Equilibria*, 53, 97-104, (1989).
- Boswell, R., and T. Collett. The Gas Hydrate Resource Pyramid, *Fire In The Ice*, NETL Methane Hydrates R&D Program Newsletter, Fall (2006).
(<http://www.netl.doe.gov/technologies/oil-gas/publications/Hydrates/Newsletter/HMNewsFall06.pdf>)
- Bromley, L.A. Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions. *AIChE Journal*, 19 (2), 313, (1973)
- Calsep., πηγή <http://www.pvtsim.com/>.
- Casas, D., Ercilla, G., Lykousis, V., Ioakim, Ch., Perissoratis, C., Physical properties and their relationship to sedimentary processes and texture in sediments from mud volcanoes in the Anaximander Mountains (Eastern Mediterranean). *Scientia Marina*, 70(4): 643-659, (2006).
- Cha, S.B., H. Ouar, T.R. Wildeman and E.D. Sloan, Jr., A third-surface effect on hydrate formation, *Journal of Physical Chemistry*, 92, 6492-6494, (1988).
- Chapoy, A., Phase behaviour in water/hydrocarbon mixtures involved in gas production systems, PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, (2004).
- Chatti, I., Delahaye, A., Fournaison, L., Petitet, J.-P., Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest, *Energy Conversion and Management*, 46 (9-10), 1333-1343, (2005).
- Child, W. C., Jr., Thermodynamic Functions for Metastable. Ice Structures I and II, *Journal of Physical Chemistry*, 68 (7), 1834-1838, (1964).
- Chuvilin M.E., Kozlova V.E., Makhonina A.N., Yakushev S.V., Dubinyak V.D., Peculiarities of Methane Hydrate Formation/Dissociation P/T Conditions in Sediments of Different Composition, Proceedings of the *Fourth International Conference on Gas Hydrates*, 433-436, Yokohama, May 19-23, (2002a).
- Chuvilin M.E., Makhonina A.N., Titenskaya A.O., Boldina M. O., Petrophysical Investigations on Frozen Sediments Artificially Saturated by Hydrate, Proceedings of the *Fourth International Conference on Gas Hydrates*, 734-739, Yokohama, May 19-23, (2002b).
- Cole, W.A., Goodwin, S.P., Flash calculations for gas hydrates: A rigorous approach, *Chemical Engineering Science*, 45 (3), 569-573, (1990).
- Coleman, T.F. and Y. Li, On the Convergence of Reflective Newton Methods for Large-Scale Nonlinear Minimization Subject to Bounds., *Mathematical Programming*, 67 (2), pp. 189-224, (1994).
- Coleman, T.F. and Y. Li, An Interior, Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds, *SIAM Journal on Optimization*, 6, 418-445, (1996).
- Collett, S.T., R. Lewis and T. Uchida, (2000). Growing interest in Gas Hydrates, *Oilfield Review*, Schlumberger, Summer 2000, pp.42-57.
- Collett, S.T., Lee, W.M., Agena, F.W., Miller, J.J., Lewis, A.K., Zyrianova, V.M., Boswell, R., Inks, L.T., Permafrost-associated natural gas hydrate occurrences on the Alaska North Slope, *Marine and Petroleum Geology*, 28 (2), 279-294, (2011)
- Dahlmann, A., De Lange, G., Heeschen, K., et al, Gas and gas hydrates at the Anaximander Mountain mud volcanoes, Eastern Mediterranean: Distribution, quantification, and composition. In proceedings *8th International Conference Gas in Marine Sediments*, 5-10 September 2005, Vigo, Spain. pg.171, (2005).
- Dai, S., Lee, C., Santamarin, J.C., Formation history and physical properties of sediments from the Mount Elbert Gas Hydrate Stratigraphic Test Well, Alaska North Slope., *Marine and Petroleum Geology*, 28, 427-438, (2011).

- Dallimore, S.R., Collett, T.S., Eds., Scientific Results from the Mallik 2002 Gas Hydrate Production Research Well Program, Mackenzie Delta, Northwest Territories, Canada., *Geological Survey of Canada Bulletin*, 585, (2005).
- Davidson, D.W., The Motion of Guest Molecules in Clathrate Hydrates., *Canadian Journal of Chemistry*, 49 (8), 1224-1242, (1971).
- Davidson, D.W., Ripmeester, J.A., NMR, NQR and Dielectric Properties of Clathrates., in Inclusion Compounds (Atwood, J.L., Davies, J.E.D., MacNichol, D.D., eds.), *Academic Press*, 3, Chapter 3, 69-128, London, U.K. (1984).
- Davie, M.K., Zatsepina, O.Y., Buffett B.A., Methane solubility in marine hydrate environments, *Marine Geology*, 203 177-184, (2004).
- Dickens, G. R., Castillo, M .M. & Walker, J. C. G. A blast of gas in the latest paleocene: simulating firstorder effects of massive dissociation of ocean methane hydrate. *Geology*, 25, 259–262, (1997).
- Duan, Z., Sun, R., A model to predict phase equilibrium of CH₄ and CO₂ clathrate hydrate in aqueous electrolyte solutions, *American Mineralogist*, 91, 1346–1354, (2006).
- Edmonds, B., Moorwood, R.A.S., Szcepanski, R., A new computer model for gas hydrates and hydrate inhibition, *GPA European Chapter Meeting*, Aberdeen, Scotland, September 24 (1994).
- Edmonds, B., Moorwood, R.A.S., Szcepanski, R., Predicting Solid - Fluid Equilibria: Industrial Applications, UK Inst. Chem. Eng. VLE '96, University of Aston, Birmingham, U.K., (1995)
- Energy Information Administration, (1998). Natural Gas 1998: Issues and Trends, Official Energy Statistics from the U.S. Government site: <http://www.eia.doe.gov>.
- English, J.N., Tse, S.J., Dynamical Properties of Hydrogen Sulphide Motion in its Clathrate Hydrate from Ab Initio and Classical Isobaric–Isothermal Molecular Dynamics, *The Journal of Physical Chemistry A*, 115 (23), 6226-6232, (2011).
- Eslamimanesh, A., Mohammadi, A.H., Richon, D., Thermodynamic Consistency Test for Experimental Solubility Data in Carbon Dioxide/Methane + Water System Inside and Outside Gas Hydrate Formation Region, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (4), 1573-1586, (2011).
- Firoozabadi A., *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs.*, McGraw-Hill Professional Publishing, ISBN 0070220719, 1999.
- Firoozabadi, A., Pan, H., Fast and robust algorithm for compositional modeling. Part I. Stability analysis testing, *SPE Journal*, 7, 78–89, (2002).
- Freer, M.E., Sloan, E.D., An Engineering Approach to Kinetic Inhibitor Design Using Molecular Dynamics Simulations, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 651-657, (2000).
- Gabitto, F.J., Tsouris, C., Physical Properties of Gas Hydrates: A Review., *Journal of Thermodynamics*, 2010, 271291, (2010).
- Garapati, N., Anderson, B.J., “Predictions of Mixed Hydrate Phase Equilibria and the Swapping of CH₄ Hydrate with CO₂ and CO₂+N₂ Mixtures,” *AIChE Annual Meeting*, Nashville, TN, November, (2009)
- Gareth, J.C., Sebastian, G., Ingo, A.P., Andrew, R.G, Hai, Z., Stuart, A.H, The potential influence of shallow gas and gas hydrates on sea floor erosion of Rock Garden, an uplifted ridge offshore of New Zealand, submitted to *Geo-Marine Letters*, SI Bremen, (2009).
- Gas Processors Association, Thermodynamic Database Version 2.0 (1996) Oklahoma State University
- Graboski, M.S., and Daubert, T.E., A modified soave equation of state for phase equilibrium calculations 1. Hydrocarbon systems. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 17, 443-448, (1978).
- Guggenheim, S. and A.F. Koster van Groos, New gas-hydrate phase: Synthesis and stability of clay-methane hydrate intercalate, *Geology*, 31, 653-656, (2003).
- Gupta K. A., Bishnoi R.P., Kalogerakis N., A method for the simultaneous phase equilibria and stability calculations for multiphase reacting and non-reacting systems, *Fluid Phase Equilibria*, 63 (1-2), 65-89,(1991).

- Haar, L., Gallagher, J.S., Kell G.S., NBS/NRC Steam Table, Hemisphere, New York (1984)
- Haghtalab, A., and Vera, J. H., A nonrandom factor model for the excess gibbs energy of electrolyte solutions, *AIChE Journal*, Vol 34, No 5, (1988).
- Hamer, J.W., Wu, YC., Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in water at 25oC, *J.Phys.Chem.Ref.Data*, Vol 1, No 4,(1972).
- Hammerschmidt, E. G., Formation of Gas Hydrates in Natural Gas Transmission Lines, *Industrial & Engineering Chemistry*, 26 (8), 851-855, (1934).
- Harding, S.T., Floudas, C.A., Phase stability with cubic equations of state: Global optimization approach., *AIChE Journal*, 46 (7), 1422-1440, (2000).
- Heidenmann R. A., A. M. Khalil. Calculation of critical points., *AIChE Journal*, 26:769, (1980).
- Helrich, S.C., *Modern Thermodynamics with Statistical Mechanics.*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, ISBN: 978354085417-3, (2009).
- Hesselbo, S.P., Gröcke, D.R., Jenkyns, H.C., Bjerrum, C.J., Farrimond, P.L., Morgans-Bell, H.S. & Green, O. Massive dissociation of gas hydrates during a Jurassic Oceanic Anoxic Event. *Nature*, 406, 392-395, (2000).
- Hillert, M., *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations: Their Thermodynamic Basis*, 2nd Ed., Cambridge University Press, ISBN 978-0-521-85351-4, (2008).
- Holder, G. D., Corbin, G., Papadopoulos, K. D., Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon and krypton., *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 19, 282–286, (1980).
- Holder, G.D., Zetts, S.P., Pradhan, N., Phase Behavior in Systems Containing Clathrate Hydrates, *Reviews in Chemical Engineering*, 5 (1), (1988).
- Hua, J.Z., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A., Reliable prediction of phase stability using an interval Newton method., *Fluid Phase Equilibria*, 116, 52-59, (1996).
- Hua, J.Z., Brennecke, J.F., Stadtherr, M.A., Reliable computation of phase stability using interval analysis: Cubic equation of state models, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1519–1527,(1998).
- Hughe, T.J., Plug Formation and Dissociation of Mixed Gas Hydrates and Methane Semi-Clathrate Hydrate Stability, PhD Thesis, University of Canterbury, (2008)
- Infochem Computer Services, Ltd., πηγή: <http://www.infochemuk.com/index.php/product/hydrates>.
- Inoue, R., Tanaka, H., Nakanishi, K., Molecular dynamics simulation study of the anomalous thermal conductivity of clathrate hydrates., *Journal of Chemical Physics*, 104 (23), 9569-9577, (1996).
- Ioakim, C., Tsala-Monopolis, S., Dimou, E., Perissoratis, C., Lykousis, V., Age and sedimentary succession of rock clasts from Anaximander mud volcanoes bacteria, Eastern Mediterranean. *Proceedings 12th Congress R.C.M.N.S.*, 6-11 September 2005, Vienna, Austria. pg 107 (2005a)
- Ioakim, C., Tsala-Monopolis, S., Perissoratis, C., Lykousis, V., The examination of the gas hydrates hosting environments of the Anaximander mud volcanoes, Eastern Mediterranean: Stratigraphy and sedimentary succession of the mud breccia clasts. *Proceedings CIESM Workshop*, 19-22 October 2005, Bologna, Italy. pg 90 (2005b).
- Itoh, H., Kawamura, K., Molecular Dynamics Simulations of Clathrate Hydrate: Intramolecular Vibrations of Methane., *Annals of the New York Academy of Sciences*, 912, 693-701, (2000).
- Jackson, C.L., McKenna, G.B., The melting behavior of organic materials confined in porous solids, *Journal of Chemical Physics*, 93 (12), 9002–9011, (1990).
- Jager, M.D., High pressure studies of hydrate phase inhibition using Raman spectroscopy., Ph.D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA (2001)
- Jager, M.D. , Ballard, A.L., Sloan Jr., E.D., The next generation of hydrate prediction II. Dedicated aqueous phase fugacity model for hydrate prediction., *Fluid Phase Equilibria* 211, 85–107, (2003).

- Jager, M.D. , Ballard, A.L., Sloan Jr., E.D., Comparison between experimental data and aqueous-phase fugacity model for hydrate prediction, *Fluid Phase Equilibria*, 232, 25–36, (2005).
- Kashchiev, D., Firoozabadi, A., Driving force for crystallization of gas hydrates., *Journal of Crystal Growth*, 241,220–230,(2002a).
- Kashchiev, D., Firoozabadi, A., Nucleation of gas hydrates., *Journal of Crystal Growth*, 243, 476–489 (2002b)
- Kashchiev, D., Firoozabadi, A., Induction time in crystallization of gas hydrates, *Journal of Crystal Growth*, 250, 499–515. (2003).
- Kasper K. O., Llamado M., Burgass W.R., Tohidi B, On hydrate equilibria in porous media., Poster presented in the *AGU Fall Meeting*, San Francisco, 15-19 December, (2000).
- Katz, D.L., Prediction of Conditions for Hydrate Formation in Natural Gases, *Petroleum Transactions, AIME*, 160, 140-149, (1945).
- Kihara, T., The Second Virial Coefficient of Non-Spherical Molecules, *Journal of the Physical Society of Japan*, 6, 289-296, (1951).
- Kim, Y. S., Ryu, S. K., Yang, S. O., Lee, C. S., Liquid Water–Hydrate Equilibrium Measurements and Unified Predictions of Hydrate-Containing Phase Equilibria for Methane, Ethane, Propane, and Their Mixtures., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42 (11), 2409-2414, (2003).
- Kim, Y. S., Lim, B. D., Lee, J. E., Lee, C. S., Solubilities of Carbon Dioxide, Methane, and Ethane in Sodium Chloride Solution Containing Gas Hydrate, *Journal of Chemical Engineering Data*, 53, 1351–1354, (2008).
- Klauda, J. B., & Sandler, S. I., A fugacity model for gas hydrate phase equilibria. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(9), 3377–3386, (2000)
- Kroenlein, K., Muzny, C. D., Kazakov, A., Diky, V. V., Chirico, R. D., Frenkel, M. and Sloan, E. D., NIST Gas Hydrate Research Database and Web Dissemination Channel, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 115, 85-112 (2010).
- Kwon, T.H., Kneafsey, T.J., Rees, E.V. L., Thermal Dissociation Behavior and Dissociation Enthalpies of Methane–Carbon Dioxide Mixed Hydrates, *The Journal of Physical Chemistry B*, 115 (25), 8169-8175, (2011).
- Lee, S., Liang, L.Y., Riestenberg, D., West, O.R., Tsouris, C., Adams, E., CO₂ hydrate composite for ocean carbon sequestration., *Environmental Science & Technology*, 37 (16), 3701–3708, (2003).
- Lennard-Jones, J.E., Devonshire, A.F., Critical Phenomena in Gases. I , *Proceedings of the Royal Society A*, 163 (912), 53-70, (1932).
- Lennard-Jones, J.E., Devonshire, A.F., Critical Phenomena in Gases. II. Vapour Pressures and Boiling Points, *Proceedings of the Royal Society A*, 165 (920), 1-11, (1938).
- Linga, P., Adeyemo, A., Englezos, P., Medium-pressure clathrate hydrate/membrane hybrid process for postcombustion capture of carbon dioxide., *Environmental Science & Technology*, 42 (1), 315–320, (2008).
- Llamado, M., Anderson, R., and Tohidi, B. Thermodynamic Prediction of Clathrate Hydrate Dissociation Conditions in Mesoporous Media, *American Mineralogist*, 89, 2004.
- Leibovici F.C Nichita, D.V., A new look at multiphase Rachford–Rice equations for negative flashes, *Fluid Phase Equilibria*, 267, 127–132, (2008)
- Long, D., Lovell, M. A., Rees, J. G., Rochelle, C. A. *Sediment hosted gas hydrates: new insights on natural and synthetic systems*, Geological Society, London, Special Publications 319, 1-9, ISBN-13: 9781862392793, (2009).
- Lu, X. and Maurer,G., Model for describing activity coefficients in mixed electrolyte aqueous solutions, *AIChE Journal*, 39 (9), (1993).
- Lu, X., Zhang, L, Wang, Y., Shi J. and Maurer,G., Prediction of Activity Coefficients of Electrolytes in Aqueous Solutions at High Temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1777-1784,(1996).
- Lykousis, V., Alexandri, S., Woodside, J., de Lange, G., Daelmann, A.,Perissoratis, C., . Heeschen, K.U., Ioakim, Chr., Sakellariou, D., Nomikou, P., Rousakis, G., Ballas, D., Casas, D., Ercilla, G. Casas, D, Mud volcanoes and gas hydrates in the Anaximander

- mountains (Eastern Mediterranean Sea), *Marine and Petroleum Geology*, 26, 854-872, (2009).
- Mak, T.C. W. and McMullan, R.K., Polyhedral clathrate hydrates. X. Structure of the double hydrate of tetrahydrofuran and hydrogen sulfide, *J. Chem. Phys.*, 42(8), 2732-2737, (1965)
- Makogon, Y.F., Holditch, S.A., Makogon, T.Y., Natural gas-hydrates — A potential energy source for the 21st Century, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 56 (1-3), 14-31, (2007).
- Mao L.W, Koh, C.A., Sloan, E.D., Clathrate hydrates under pressure, *Physics Today*, 60 (10), 42-47, American Institute of Physics, (2007).
- Marinakis D., Varotsis N., Yang J., Tohidi B. and C.Perissoratis, Gas Hydrates in the East Mediterranean Seabed: Energy Potential and Technological Challenge, *1st International Conference in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology*, 7-10 June Chania, Greece, 2004a.
- Marinakis D., Varotsis N., Yang J., Tohidi B. and C.Perissoratis, The effect on the Stability of the Deep Sea Sediment, caused by the Dissociation of the contained Gas Hydrate: The case of the Anaximander Mud Volcano Seabed, *Presented at the 32nd International Geological Congress*, Florence, Italy, 20 - 28 August, 2004b.
- Marinakis D., Varotsis N., Kostakis G. and Christidis G., How much gas hydrates can sediment host? Characteristics affecting sediment's store capacity, *2nd International Conference in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology*, 25-27 September Chania, Greece, 2006.
- Maslin, M., Owen, M., Betts, R., Day, S., Jones, D.T., Ridgwell, A., Gas hydrates: past and future geohazard?, *Phil Trans R Soc A*, 368, 2369-2393, (2010).
- Masoudi R., Tohidi B., Danesh A., Todd C.A., A new approach in modelling phase equilibria and gas solubility in electrolyte solutions and its applications to gas hydrates., *Fluid Phase Equilibria*, 215 163–174 (2004).
- Masoudi, R., and Tohidi, B., Experimental Investigation on the Effect of Commercial Oilfield Scale Inhibitors on the Performance of Low Dosage Hydrate Inhibitors (LDHI), *The 5th International Conference on Gas Hydrates*, Trondheim, Norway, (2005).
- Max, D.M, Johnson, H.A., Dillon, P.W., *Economic Geology of Natural Gas Hydrate*, Springer, ISBN-13 978-1-4020-3972-0, (2006).
- Mazurenko, L., Soloviev, V., The Nature of Gas Hydrate – Forming Mud Volcano Fluids, *Proceedings of the Fourth International Conference on Gas Hydrates*, Yokohama, pp.80-83, (2002).
- McDonald, C. M. & Floudas, C. A., Global optimization and analysis for the Gibbs free energy function using the UNIFAC, Wilson, and ASOG equations., *Industrial Engineering and Chemical Research*, 34, 1674 -1687, (1995a).
- McDonald, C. M. & Floudas, C. A., Global optimization for the phase and chemical equilibrium problem: application to the NRTL equation., *Computers and Chemical Engineering*, 19 (11), 1111 - 1139, (1995 b)
- McDonald, C. M. & Floudas, C. A., Global optimization for the phase stability problem., *Thermodynamics*, 41, 1798 - 1814, (1995c).
- Mckoy, V., Sinanoglu, O., Theory of dissociation pressures of some gas hydrates, *Journal of Chemical Physics*, 38, 2946–2956, (1963).
- McMullan, R.K., and Jeffrey, G.A., Polyhedral clathrate hydrates. IX. Structure of ethylene oxide hydrate., *Journal of Chemical Physics*, 42(8), 2725-2732,(1965)
- Mehra, R.K., Heidemann, R.A., Aziz, K., An accelerated successive substitution algorithm., *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 61 (4), 590-596, (1983).
- Mehta, A.P., Sloan, E.D., Improved thermodynamic parameters for prediction of structure H hydrate equilibria, *AIChE Journal*, 42 (7), 2036-2046, (1996).
- Michelsen, M. L., The isothermal flash problem. Part I.Stability., *Fluid Phase Equilibria*, 9, 1 - 19, (1982 a).
- Michelsen M. L., The isothermal flash problem. Part II. Phase split calculation., *Fluid Phase Equilibria*, 9, 21-40 (1982 b).

- Michelsen, M.L., Simplified flash calculations for cubic equations of state., *Fluid Phase Equilibria*, 25, 184–188, (1985).
- Michelsen, M.L., Calculation of Multiphase Ideal Solution Chemical Equilibrium., *Fluid Phase Equilibria*, 53, 73-80, (1989).
- Michelsen, M.L., Calculation of multiphase equilibrium, *Computers & Chemical Engineering*., 18, 545–550, (1994).
- Michelsen, M.L., State Function Based Flash Specifications, *Fluid Phase Equilibria*, 617, 158-160, (1999).
- Michelsen L.M., Mollerup J., *Thermodynamic Models: Fundamentals and Computational Aspects*, (1st ed.), ISBN : 87-989961-3-4, (2004).
- Milkov A.V., Worldwide distribution of submarine mud volcanoes and associated gas hydrates., *Marine Geology*, 167(1-2): 29-42 (2000).
- Milkov, A. V., Sassen, R., Economic geology of offshore gas hydrate accumulations and provinces, *Marine and Petroleum Geology*, 19, 1-11, (2002).
- Milkov A.V, Global estimates of hydrate-bound gas in marine sediments: how much is really out there?, *Earth-Science Rev.*, 66, 183-197, (2004).
- Moon, C., Taylor, P.C., Rodger, P.M., Molecular Dynamics Study of Gas Hydrate Formation, *Journal of American Chemical Society*, 125, 4706-4707, (2003).
- Moridis, G.J., Matthew R.T., Gas Production From Class 2 Hydrate Accumulations in the Permafrost, SPE Annual Technical Conference and Exhibition held in Anaheim, California, U.S.A., 11–14 November 2007, SPE 110858, (2007).
- Moridis, G.J., Collett, T.S., Boswell, R., Kurihara, M., Reagan, M.T., Koh, C., Sloan, E.D., Toward Production From Gas Hydrates: Current Status, Assessment of Resources, and Simulation-Based Evaluation of Technology and Potential, *SPE Reservoir Evaluation & Engineering*, 12 (5): 745-771, (2009).
- Moridis, G.J., Challenges, uncertainties and issues facing gas production from gas hydrate deposits, *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, SPE-131792, (2010).
- Nagarajan, N.R., Cullick, A.S. and Griewank, A., New strategy for phase equilibrium and critical point calculations by thermodynamic energy analysis. Part I. Stability analysis and flash., *Fluid Phase Equilibria*, 62, 191–210, (1991).
- Nagata, I., Kobayashi, R., Calculation of Dissociation Pressures of Gas Hydrates Using Kihara Model, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5(3), 344-348, (1966a).
- Nagata, I., Kobayashi, R., Prediction of Dissociation Pressures of Mixed Gas Hydrates from Data for Hydrates of Pure Gases with Water, *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(4), 466-469, (1966b).
- Najibi H., Mohammadi H.A., Tohidi B., Estimating the hydrate safety margin in the presence of salt and/or organic inhibitors using freezing point depression data of aqueous solutions, submitted to *Industrial & Engineering Chemistry Research Journal* (2005).
- Nichita, D.V., Gomez, S., Luna, E., Phase stability analysis with cubic equations of state using a global optimization method, *Fluid Phase Equilibria*, 194–197, 411–437, (2002 a).
- Nichita, D.V., Gomez, S., Luna, E., Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method, *Computers and Chemical Engineering*, 26, 1703 - 1724, (2002 b).
- Nichita, D.V., Valencia, C.de los Angeles D. and Gomez, S., Volume based thermodynamics Global phase stability analysis, *Chemical Engineering Communications*, 193(10), 1194 — 1216, (2006)
- Nichita, D.V., de-Hemptinne, J.C., Gomez, S., Isochoric Phase Stability Testing for Hydrocarbon Mixtures, *Petroleum Science and Technology*, 27 (18), 2177-2191, (2009).
- Nolte, F.W., Robinson, D.B., Ng, H.J., Capabilities of the current EQUI-PHASE programs, Proceedings. 64th Annual Gas Processors Association Convention, Houston, TX, March 18–20, 64, 137 (1985).
- Ohanomah, O.M., Thompson, W.D., Computation of multicomponent phase equilibria—Part I. Vapour-liquid equilibria, *Computers & Chemical Engineering*, 8 (3-4), 147-156, (1984a).
- Ohanomah, O.M., Thompson, W.D., Computation of multicomponent phase equilibria—Part III. Multiphase equilibria, *Computers & Chemical Engineering*, 8 (3-4), 163-170, (1984b).
- Oonk, H.A.J. and Calvet, M.T., *Equilibrium Between Phases of Matter: Phenomenology and Thermodynamics*, Springer, ISBN 978-90-481-7542-0, (2008).
- Ostergaard, K.K. and Tohidi, B., A correlation for predicting the hydrate stability zone in the presence of ice. 4th International Conference on Gas Hydrates, p. 384-387, Yokohama, Japan. 13-19 May (2002)

- Ostergaard, K.K., Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A.C. and Burgass, R.W, A general correlation for predicting the hydrate-free zone of reservoir fluids, *SPE production & facilities*, 15(4), 228-233 (2000).
- Ostergaard, K.K., Masoudi, R., Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A.C., A general correlation for predicting the suppression of hydrate dissociation temperature in the presence of thermodynamic inhibitors, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 48 (1-2), 70-80, (2005).
- Pape, T., Kasten, S., Zabel, M., Bahr, A., Abegg, F., Hohnberg, H., Bohrmann, G., Gas hydrates in shallow deposits of the Amsterdam mud volcano, Anaximander Mountains, Northeastern Mediterranean Sea, *Geo-Marine Letters*, 30 (3), 187-206, (2010).
- Parrish, W.R., Prausnitz, J.M., Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 11 (1), 26-35, (1972).
- Park S.H., Sposito G., Do Montmorillonite Surfaces Promote Methane Hydrate Formation? Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107, 2281-2290, (2003).
- Perissoratis C, Ioakim Chr, Zacharaki P et al. Exploration and Evaluation of the Eastern Mediterranean Gas Hydrates and the Associated Deep Biosphere – (ANAXIMANDER). Proc *EUROCEAN 2004* Conference, 10-13 May 2004, Galway, Ireland, pg 139-140 (2004).
- Phoenix, V.A., Heidemann, A.R., A non-ideal multiphase chemical equilibrium algorithm, *Fluid Phase Equilibria*, 150-151, 255-265, (1998).
- Pitzer, K.S. , Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes, *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), 268 (1973).
- Pitzer, S.K. and Pelper, J.C., Thermodynamic Properties of Aqueous Sodium Chloride Solutions, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13 (1), (1984).
- Pratt, R.M., Sloan, E.D., A Computer Simulation and Investigation of Liquid-Solid Interfacial Phenomena for Ice and Clathrate Hydrates., *Molecular Simulation*, 15 (4), 247-264, (1995).
- Prausnitz, M.J., Lichtenthaler, N.R., Gomez de Azevedo, E., *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria* 3rd ed., Prentice-Hall Inc., ISBN: 013977745-8, (1999).
- Radhakrishnan, R., Trout, B.L., A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: Application to CO₂ hydrate clathrates., *The Journal of Chemical Physics*, 117, 1786 (2002).
- Rami M, Πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή συμπίεστικότητας (z) μειγμάτων αερίων υδρογονανθράκων με υψηλή περιεκτικότητα σε CO₂ και N₂, διπλωματική εργασία στο Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων Πολυτεχνείου Κρήτης, (2009).
- Reagan, M. T., Moridis, G. J., Dynamic response of oceanic hydrate deposits to ocean temperature change, *Journal of Geophysical Research*, 113, doi:10.1029/2008JC004938, C12023, (2008).
- Redlich, O., and Kwong, J.N.S. On the thermodynamics of solutions V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical Reviews*, 44, 233-244, (1949).
- Rodger, P.M., Cavity potential in type I gas hydrates, *The Journal of Physical Chemistry*, 93 (18), 6850-6855, (1989).
- Rodger, P.M., Stability of gas hydrates, *The Journal of Physical Chemistry*, 94 (15), 6080–6089, (1990).
- Rodger, P.M., Lattice relaxation in type I gas hydrates, *AIChE Journal*, 37, 1511-1516, (1991).
- Rodger, P.M., Forester, T.R., Smith, W., Simulations of the methane hydrate/methane gas interface near hydrate forming conditions conditions, *Fluid Phase Equilibria*, 116 (1-2), 326-332, (1996).
- Rogers E.R, Kothapalli C., Lee S.M., Influence of Microbes on Gas Hydrate Formation in Porous Media, Proceedings of the *Fourth International Conference on Gas Hydrates*, 547-552, Yokohama, May 19-23, (2002).
- Rogers E.R, Dearman, L., Roberts, H.H., Enhancement of Gas Hydrate Formation in Gulf of Mexico Sediments, *Proceedings of the Offshore Technology Conference*, Houston, Texas, U.S.A, OTC 15393, (2003a).

- Rogers E.R, Kothapalli C., Lee S.M., Woolsey, J.R., Catalysis of Gas Hydrates by Biosurfactants in Seawater-Saturated Sand/Clay, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 81 (5), 973-980, (2003b).
- Saito, S., Marshall, D.R., Kobayaski, R., Hydrates at high pressures: Part II. Application of statistical mechanics to the study of the hydrates of methane, argon, and nitrogen, *AIChE Journal*, 10 (5), 734-740, (1964).
- Schlumberger dbr. Hydrate Fluid Analysis Software, πηγή http://www.slb.com/services/characterization/core_pvt_lab/fluid_lab_software/dbrhydrate_software.aspx.
- Sears, V.J., Powell, B.M., Tse, J.S., Ratcliffe, C.I., Handa, Y.P., Motion of CH₄ molecules in D₂O clathrate from incoherent inelastic neutron scattering, *Physica B*, 181, 658-660, (1992).
- Seo, Y.T., Moudrakovski, I.L., Ripmeester, J.A., Lee, J.W., Lee, H., Efficient recovery of CO₂ from flue gas by clathrate hydrate formation in porous silica gels., *Environmental Science & Technology*, 39 (7), 2315-2319, (2005).
- Servio, P., Englezos, P., Effect of temperature and pressure on the solubility of carbon dioxide in water in the presence of gas hydrate, *Fluid Phase Equilibria*, 190, 127-134, (2001).
- Servio, P., Englezos, P., Measurement of Dissolved Methane in Water in Equilibrium with Its Hydrate, *Journal of Chemical Engineering Data*, 47, 87-90, (2002).
- Sloan, E.D., Parrish, W.R., *Natural Gas Hydrates: Properties, Occurrence, and Recovery* (Cox, J.L., ed.), Butterworth publishers, Boston, 17, (1983).
- Sloan, E.D., Sparks, K.A., Johnson, J.J., Two-phase liquid hydrocarbon-hydrate equilibrium for ethane and propane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, 1173-1179, (1987).
- Sloan, E.D., *Clathrate hydrates of natural gases* Jr-2nd ed., rev. and expanded, (2nd ed.), New York Marcel Dekker Inc.(1998).
- Sloan, E.D.Jr, Fundamental principles and applications of natural gas hydrates, *Nature*, 426, 353-363, doi:10.1038/nature02135, (2003).
- Sloan, E.D., Koh, C.A., *Clathrate hydrates of natural gases* Jr-3rd ed., CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN 978-0-8493-9078-4, (2007).
- Sloan, E.D., Koh, C.A., Sum, K.A., Ballard, A.L., Shoup, G.J., McMullen, N., Palermo, T., Hydrates: State of the Art Inside and Outside Flowlines, *Journal of Petroleum Technology*, 61 (12), 89-94, Society of Petroleum Engineers, (2009).
- Sloan, E.D., Koh, C.A., Sum, K.A., *Natural Gas Hydrates in Flow Assurance*, Gulf Professional Publishing, ISBN 978-1-85617-945-4, (2011).
- Schultheiss P., et al., X-ray Images of Gas Hydrate Within Deep Marine Sediments Retrieved and Analyzed Using the HYACINTH Pressure Coring Systems, Poster Presented in the 5th *International Workshop on Methane Hydrate Research & Development*, Oct.9-12, Edinburgh, UK (2006).
- Shock, E.L., and Helgeson, H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kbar and 1000°C., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 2009-2036, (1988)
- Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state., *Chemical Engineering Science*, 27, 1197-1203, (1972).
- Soga, K., Lee, S.L., Ng, M.Y.A., Klar, A., Characterisation and engineering properties of Methane hydrate soils., 2nd *International Workshop on characterisation and engineering properties of natural soils*. 29 November - 1 December, Singapore. Hight and Lerouil (eds). Taylor & Francis Group. 4:2591-2642 (2006).
- Souza, A. T., Cardozo-Filho, L., Wolff, F., and Guirardello, R.. Application of interval analysis for Gibbs and Helmholtz free energy global minimization in phase stability analysis., *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23:117-124, (2006).
- Spinelli, G.A., Giambalvo, E.R., Fisher, A.T., Sediment permeability, distribution, and influence on fluxes in oceanic basement. In Davis, E.E. and Elderfield, H. (Eds.), *Hydrogeology of the Oceanic Lithosphere.*, Cambridge University Press, 151-187, (2004).
- Staples, R.B, and Nuttall L.R., The activity and osmotic coefficients of aqueous calcium chloride at 298.15 K, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6, 385 (1977).
- Stolen, S., Grande, T., *Chemical Thermodynamics of Materials: Macroscopic and Microscopic Aspects.*, John Wiley & Sons Ltd., ISBN: 0471492302, (2004)
- Storr, M.T., Taylor, P.C., Monfort, J.P., Rodger, P.M., Kinetic Inhibitor of Hydrate Crystallization , *Journal of the American Chemical Society*, 126, 1569-1576, (2004).

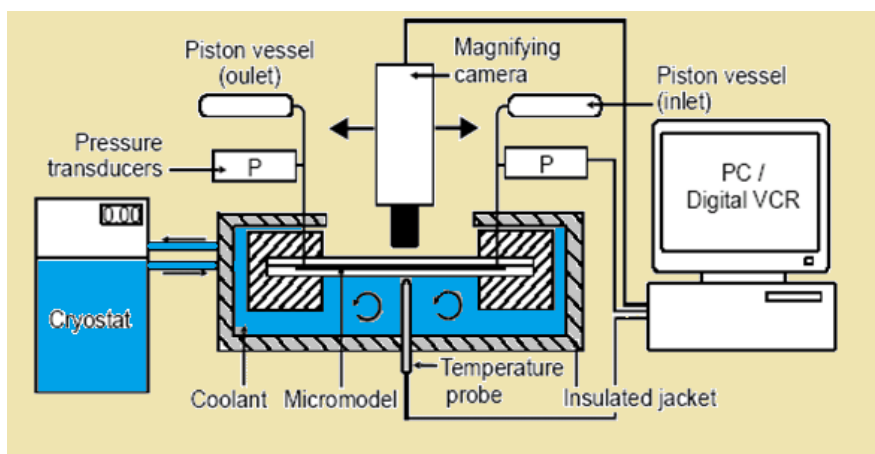
- Strobel, T.A., Koh, C.A., Sloan, E.D., Thermodynamic Predictions of Various Tetrahydrofuran and Hydrogen Clathrate Hydrates, *Fluid Phase Equilibria*, 280, 61–67, (2009).
- Sum, K.A., Koh, C.A., Sloan, E.D., Clathrate Hydrates: From Laboratory Science to Engineering Practice, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (16), 7457-7465, (2009).
- Sun, Z.-G.[Zhi-Gao], Fan, S.[Shuanshi], Shi, L.[Lei], Guo, Y.-K.[Yan-Kun] and Guo, K.[Kaihua], Equilibrium Conditions Hydrate Dissociation for a Ternary Mixture of Methane, Ethane, and Propane in Aqueous Solutions of Ethylene Glycol and Electrolytes, *Journal of Chemical Engineering Data*, 46, 927-929, (2001)
- Sun, R., Duan, Z., Prediction of CH₄ and CO₂ hydrate phase equilibrium and cage occupancy from ab initio intermolecular potentials, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (18), 4411-4424, (2005).
- Tanaka, H., Tamai, Y., Koga, K., Large Thermal Expansivity of Clathrate Hydrates., *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (33), 6560-6565, (1997).
- Tanaka, H., Nakatsuka, T., Koga, K., On the thermodynamic stability of clathrate hydrates IV: Double occupancy of cages, *Journal of Chemical Physics*, 121 (11), 5488-5493, (2004).
- Tohidi, B., Danesh, A., Burgass, R.W., and Todd, A.C., Hydrates Formed in Unprocessed Wellstreams, SPE 28478, *SPE 69th Annual Conference and Exhibition*, New Orleans, USA, 25-28 September (1994).
- Tohidi, B.: Gas Hydrate Equilibria in the Presence of Electrolyte Solutions, PhD Thesis, Heriot-Watt University (Edinburgh), (1995).
- Tohidi, B., Danesh, A., Burgass, R.W., Todd, A.C., Measurement and Prediction of the Amount of Gas Hydrates, *Proceedings BHRA Group Conf., Multiphase '95*, Cannes, France, June 7–9, 519 (1995a).
- Tohidi, B., Danesh, A., Todd, A.C., On the Mechanism of Gas Hydrate Formation in Subsea Sediments, Abstract of Papers of *the American Chemical Society*, 213 37-Fuel (1997).
- Trehu, M.A., Ruppel, C., Holland, M., Dickens, R.G., Torres, E.M., Collett, S.T., Goldberg, D., Riedel, M., Schultheiss, P., Hydrates in marine sediments. Lessons from scientific ocean drilling, *Oceanography*, 19 (4), 124-142, (2006).
- Tse, S.J., Klein, L.M., McDonald, R. I., Molecular dynamics studies of ice Ic and the structure I clathrate hydrate of methane, *The Journal of Physical Chemistry*, 87 (21), 4198-4203, (1983).
- Tse, S.J., McKinnon, R.W., Marchi, M., Thermal expansion of structure I ethylene oxide hydrate, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (15), 4188-4193, (1987a).
- Tse, S.J., Klein, L.M., Dynamic properties of the structure II clathrate hydrate of krypton, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (22), 5789-5791, (1987b).
- Tse, J.S., Dynamical Properties and Stability of Clathrate Hydrates, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 715, 187-206, (1994).
- Tse, J.S., McKinnon, W.R., Marchi, M., Thermal expansion of structure I ethylene oxide hydrate., *The Journal of Physical Chemistry*, 91(15), 4188-4193, (1987).
- Tsouris, C., Szymcek, P., Taboada-Serrano, P., McCallum, S.D., Brewer, P., Peltzer, E., Walz, P., Adams, E., Chow, A., Johnson, W.K., Summers, J., Scaled-up ocean injection of CO₂-hydrate composite particles., *Energy Fuels*, 21 (6), 3300–3309, (2007).
- Uchida T, Takeya S., Chuvilin M.E., Ohmura R., Nagao J., et al., Decomposition of Methane Hydrates in Sand, Sandstone, Clays and Glass Beads, *Journal of Geophysical Research*, 109, B05206 (2004).
- Velaga, C.S., Phase Equilibrium and Cage Occupancy Calculations of Carbon Dioxide Hydrates using Ab Initio Intermolecular Potentials, MSc Thesis, Department of Chemical Engineering, West Virginia University, (2009).
- Von Stackelberg, M., Müller, H.R., Feste Gashydrate II. Struktur und Raumchemie., *Z. Electrochem.*, 58, 25-39, (1954)
- Waals, J.H. van der, Over de Continuïteit van den Gas- en Vloeistoofstand (on the continuity of the gas and liquid state). Ph.D. thesis (excerpt), Leiden, The Netherlands, (1873).
- Waals, J.H. van der, and Platteeuw, J.C., Clathrate solutions., *Advances in Chemical Physics*, 2, 1-57, (1959).
- Wagner, J., Erbar, R.C., Majeed, A., AQUA SAM Phase Equilibria and Hydrate Inhibition Using the PFGC Equation of State, Proceedings. *64th Annual Gas Processors Association Convention*, Houston, TX, March 18–20, 64, 129 (1985).
- Webber, W.J.B., Anderson, R., Strange, H.J., Tohidi B., Clathrate formation and dissociation in vapour/water/ice/hydrate systems in SBA-15 Sol-Gel and CPG porous media as probed by NMR relaxation novel protocol NMR Cryoporometry Neutron Scattering and ab-initio

- quantum-mechanical molecular dynamics simulation., *Magnetic Resonance Imaging*, 25 (4), 533–536, (2007).
- Westacott, R.E., Rodger, P.M., Full-coordinate free-energy minimisation for complex molecular crystals: type I hydrates, *Chemical Physics Letters*, 262 (1-2), 47-51, (1996).
- Wilcox, I.W., Carson, D. B., Katz D. L., Natural Gas Hydrates, *Industrial & Engineering Chemistry*, 33 (5), 662-665, (1941).
- Wilson, G., A Modified Redlich-Kwong EoS Application Physical Data, Calculation, *Proceedings Annual AiChE National Meeting*, Cleveland, OH, Paper 15C, (1968).
- Winters, W.J., Stress history and geotechnical properties of sediment from Cape Fear diapir, Blake Ridge diapir and Blake Ridge., *Proceedings of the Ocean Drilling Program*, Scientific Results, Vol. 164, 421-429, (2000).
- Winters, W.J., Waite, W.F., Mason, D.H., Dillon, W.P., and Pecher, I.A. Sediment properties associated with gas hydrate formation. *4th International Conference on Gas Hydrates*, p. 722–727, Yokohama, Japan. (2002)
- Winters, W.J., Pecher, I.A., Waite, W.F., Mason, D.H., Physical properties and rock physics models of sediment containing natural and laboratory-formed methane gas hydrate, *American Mineralogist*, 89, 1221–1227, (2004a)
- Winters, W.J., Waite, W.F., Pecher, I.A., Mason, D.H., Hutchinson D.R., Gilbert L.Y., Birchwood R.A., Noeth S. and Jones E., Comparison of Methane Gas Hydrate Formation on Physical Properties of Fine – and Coarse- Grained Sediments, *AAPG HEDBERG CONFERENCE: "Gas Hydrates: Energy Resource Potential and Associated Geologic Hazards"*, Vancouver, BC, Canada, September 12-16, (2004b)
- Whitson, C.H., Michelsen, M.L., The negative flash, *Fluid Phase Equilibria*, 53, 51–71, (1989)
- Xu, G., Brennecke, J. F., and Stadtherr, M.A., Reliable computation of phase stability and equilibrium from the SAFT equation of state, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 938–952, (2002).
- Xu, G., Haynes, W.D., Stadtherr, M.A., Reliable Phase Stability Analysis for Asymmetric Models., *Fluid Phase Equilibria*, 235, 152–165, (2005).
- Yang, S.O., Yang, I.M., Kim, Y.S., Lee, C.S., Measurement and prediction of phase equilibria for water+CO₂ in hydrate forming conditions, *Fluid Phase Equilibria*, 175, 75–89, (2000).
- Yang, S.O., Cho, S.H., Lee, C.S., Measurement and Prediction of Phase Equilibria for Water + Methane in Hydrate Forming Conditions., *Fluid Phase Equilibria*, 185, 53-63, (2001)
- Yang, J., Ren, S.R., Arjmandi, M., and Tohidi, B. Application of Glass Micromodel in Testing and Evaluation of Kinetic Hydrate Inhibitors, *Presented at the Offshore Mediterranean Conference*, Ravenna, Italy, March 26-28, (2003)
- Yang, J., Marinakis, D., and Tohidi, B. Sediment Geomechanical Response to Hydrate Dissociation by Depressurisation: An Experimental Study, *Presented at the European Geosciences Union 1st General Assembly*, Nice, France, 25 - 30 April, (2004).
- Yang, J., Marinakis, D., Tohidi, B., Characterization of inhibition mechanisms of kinetic hydrate inhibitors using ultrasonic test technique., *Chemical Engineering Science*, 66, 278-283, (2011).
- Zelevinsky, S.R., Lee, S.Y., Holder, G.D., A Theory of Lattice Distortion in Gas Hydrates, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (46), 10250-10257, (1999).
- Zemaitis J.F., Clark D., Rafal M., Scrivener N.C., *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, Am. Institute of Chem. Eng., New York (1986)
- Zhang, Y., Formation of hydrate from single-phase aqueous solutions, MSc thesis, University of Pittsburgh, (2003).
- Zhang, G., Rogers, E.R., French, T.W., Lao, W., Investigation of microbial influences on seafloor gas-hydrate formations, *Marine Chemistry*, 103 (3-4), 359-369, (2007).
- Zhang, Y., Holder, G.D., Warzinski, R.P., Phase Equilibrium in Two-Phase, Water-Rich-Liquid, Hydrate Systems: Experiment and Theory, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47 (2), 459-469, (2008).
- Βαρότσης Ν., *Εκμετάλλευση Ταμιευτήρων*, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης Χανιά (2001).
- Καραντζή, Αικ., Κατανομή ορυκτολογικών φάσεων σε πελαγικά ιζήματα με υδρίτες της περιοχής υφαιστίων λάσπης Αναξιμανδρος στην ανατολική Μεσόγειο, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, (2007).
- Κατσάνος, Ν., *Φυσικοχημεία: Βασική θεώρηση*, Έκδοση Τρίτη Συμπληρωμένη, Εκδ. Παπαζήση, Αθήνα, (1999).
- Μασαβέτας Κ., *Σημειώσεις Χημικής Θερμοδυναμικής*, Εσωτερικές εκδόσεις Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, (1993).
- Οικονόμου, Ε.Ν., *Στατιστική Φυσική και Θερμοδυναμική*, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, ISBN-13: 978-960-7309-76-1, (2002).

Παράρτημα Π1

Φωτογραφικές λήψεις αποδόμησης υδριτών

Στο παράρτημα παρουσιάζονται φωτογραφικές λήψεις της αποδόμησης υδριτών φυσικού αερίου από την πειραματική διάταξη Micromodel του Centre for Gas Hydrate Research, Heriot-Watt University of Edinburgh.



Εικόνα Π1.1: Η πειραματική διάταξη του Micromodel από το Centre for Gas Hydrate Research, Heriot-Watt University of Edinburgh.

Το αέριο μείγμα που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών είχε σύσταση:

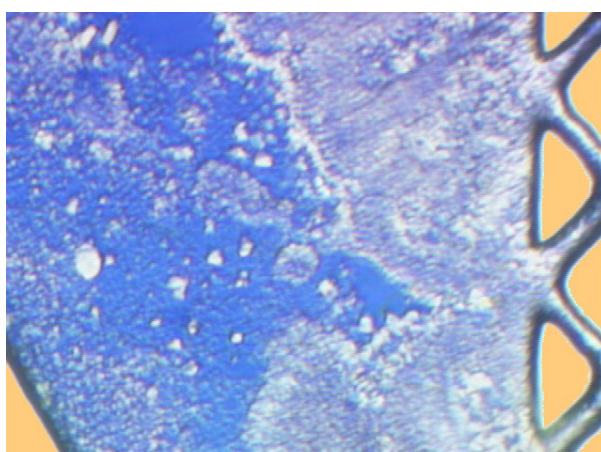
Μεθάνιο	81.95%
Αιθάνιο	9.50%
Προπάνιο	3.50%
i-βουτάνιο	0.80%
n-βουτάνιο	1.10%
CO ₂	1.00%
N ₂	1.50%
i-Πεντάνιο	0.30%
n-Πεντάνιο	0.35%

Πίνακας Π1.1: Σύσταση του αερίου που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό των υδριτών στο Micromodel.

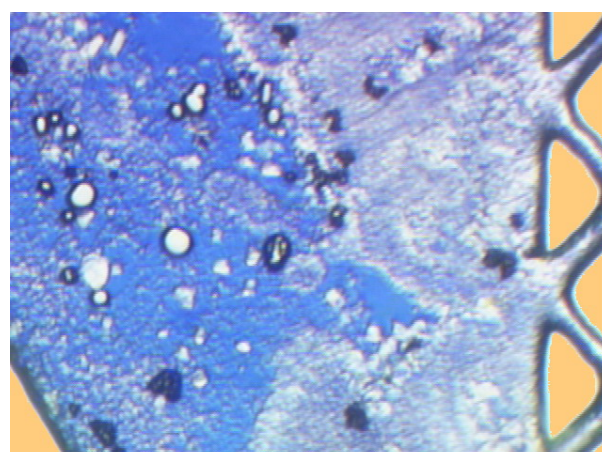
Αφού σχηματίστηκαν οι υδρίτες από το αέριο και το υδατικό διάλυμα στους 276.15 K και 7.3 MPa, το σύστημα διατηρήθηκε σε αυτές τις συνθήκες για 3 ημέρες και ακολούθως η θερμοκρασία αυξήθηκε σταδιακά από τους 276 μέχρι τους 292.15 K. Το θερμοκρασιακό εύρος της τριφασικής ισορροπίας των υδριτών με την υδατική και την αέρια φάση σε πίεση 7.3 MPa προσδιορίστηκε μέσω του προγράμματος CSMHYD (Sloan 2007) ότι είναι μεταξύ 283.65 και 291.95 K.

Από τις φωτογραφικές λήψεις παρατηρείται ότι μετά το σχηματισμό των πρώτων φυσαλίδων αερίου σε τυχαίες θέσεις, τα συστατικά των αερίων που αποδεσμεύονται στη συνέχεια από τους υδρίτες μετακινούνται εντός της υδατικής φάσης προς την ήδη

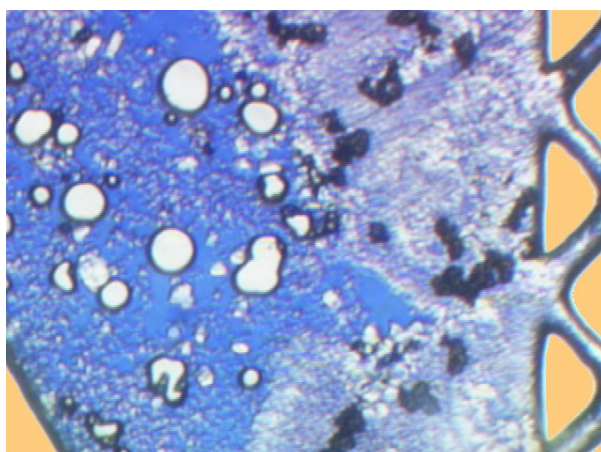
σχηματισμένη αέρια φάση (φυσαλίδες), αυξάνοντας τον όγκο της. Επιπλέον, όσο αυξάνει ο όγκος της αέριας φάσης στο σύστημα, τόσο περιορίζεται η υδατική φάση μέσα στα κανάλια των πόρων. Αντίθετα η αέρια φάση κατανέμεται κυρίως στο κέντρο των πόρων, όπου οι διάμετροι είναι μεγαλύτεροι.



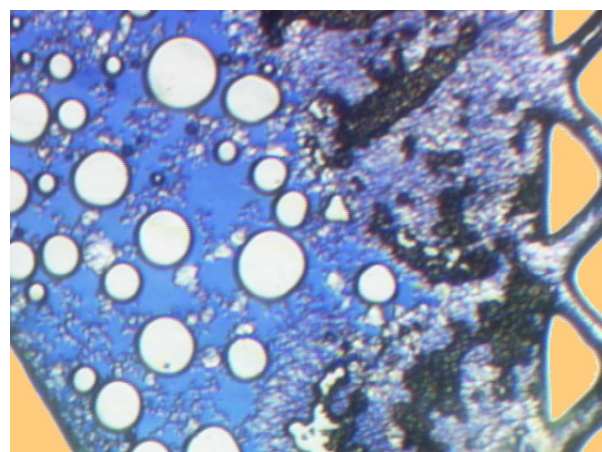
282.35 K



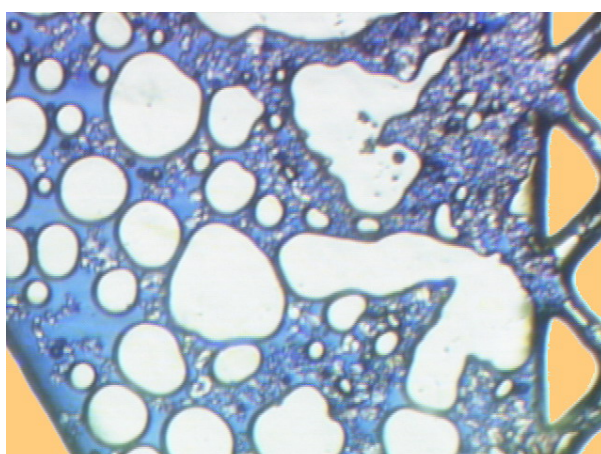
283.95 K



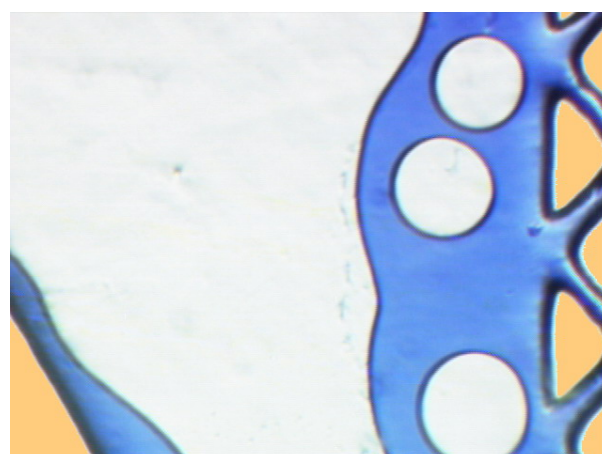
285.75 K



288.25 K

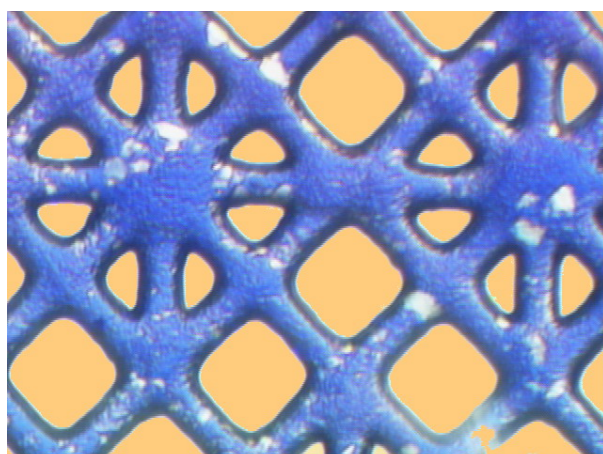


289.95 K

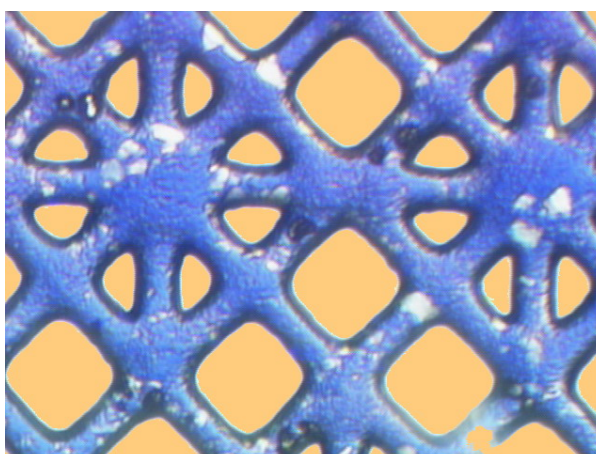


292.15 K

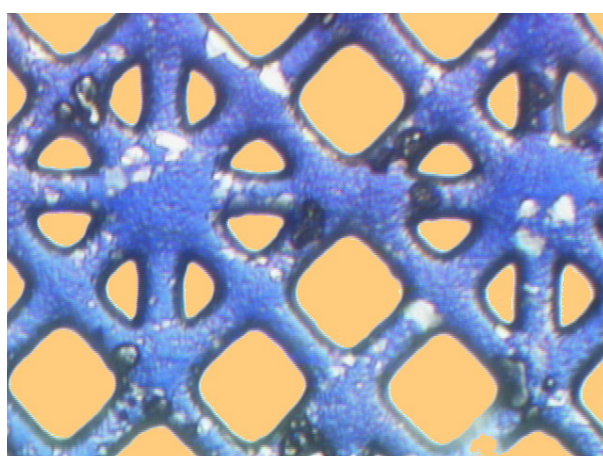
Εικόνα ΠΙ.2: Αποδόμηση των υδριτών με θέρμανση υπό σταθερή πίεση 7.3 MPa. Η περιοχή λήψης είναι η έξοδος της πειραματικής διάταξης Micromodel, όπου το σύστημα επικοινωνεί υδραυλικά με το ρυθμιστή πίεσης.



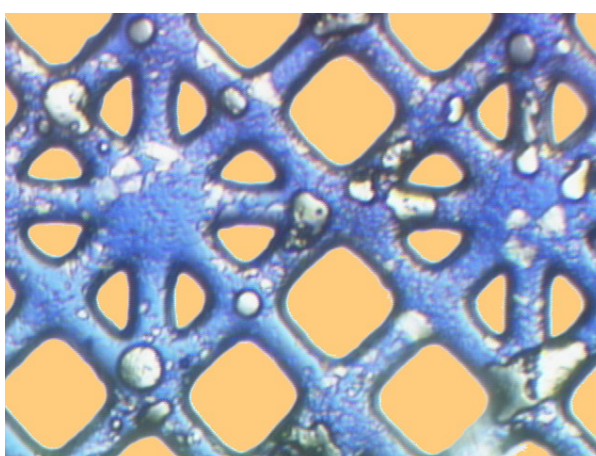
282.35 K



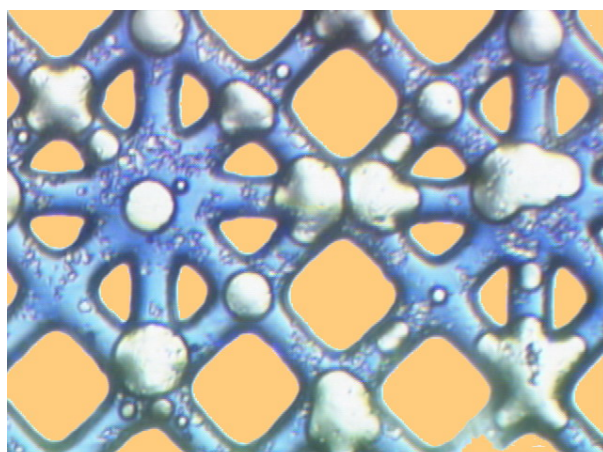
283.95 K



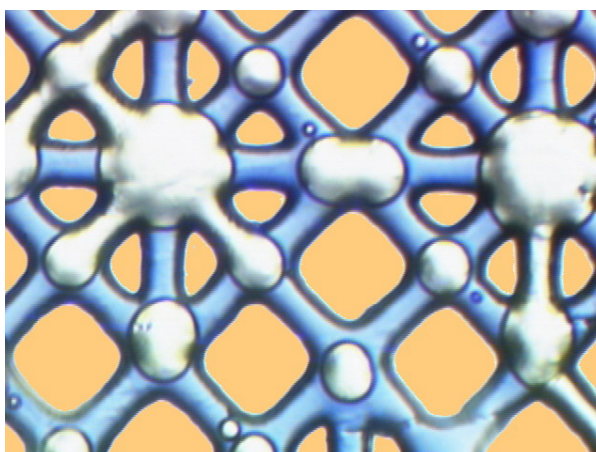
285.75 K



288.25 K



289.95 K



292.15 K

Εικόνα ΠΙ.3: Αποδόμηση των υδριτών με θέρμανση υπό σταθερή πίεση 7.3 MPa. Η περιοχή λήψης είναι εντός της πορώδους δομής της πειραματικής διάταξης Micromodel.

Παράρτημα Π2

Παράμετροι των θερμοδυναμικών εξισώσεων των φάσεων

Στο παράρτημα Π2 δίνονται όλες οι παράμετροι που χρησιμοποιεί το μοντέλο για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού και του γραμμομοριακού όγκου σε κάθε φάση. Ως συνθήκες αναφοράς έχουν οριστεί για όλες τις φάσεις η θερμοκρασία 298.15K και η πίεση 100 KPa (1 bar).

α/α	Συστατικό	Pc (bar)	Tc (K)	ω	v_c (dm ³ /mol)	MB (kg/mol)	S2 _i
1	Μεθάνιο	45.991	190.56	0.0115	0.9865	0.0160	- 0.0122
2	Αιθυλένιο	50.401	282.34	0.0865	0.131	0.0281	- 0.0028
3	Αιθάνιο	48.721	305.32	0.0995	0.1455	0.0301	- 0.0124
4	Προπυλένιο	46.65	365.57	0.1398	0.1884	0.0421	- 0.0062
5	Προπάνιο	42.481	369.83	0.1523	0.2001	0.0441	- 0.0038
6	n -Βουτάνιο	37.96	425.12	0.2002	0.2551	0.0581	0.003
7	i- Βουτάνιο	36.481	408.14	0.1808	0.2627	0.0581	0.0062
8	n-Πεντάνιο	33.701	469.7	0.2515	0.3131	0.0722	- 0.0064
9	i-Πεντάνιο	33.81	460.43	0.2275	0.3058	0.0722	- 0.0053
10	Βενζένιο	48.981	562.16	0.21	0.2589	0.0781	- 0.0003
11	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	32.2	500	0.2269	0.3489	0.0842	0.0043
12	3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	32.9	480	0.2257	0.3331	0.0842	- 0.0085
13	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	37.851	532.79	0.2302	0.3189	0.0842	- 0.0015
14	n-Εξάνιο	30.251	507.6	0.3013	0.3712	0.0862	- 0.0075
15	Νεοεξάνιο	30.81	488.78	0.235	0.3588	0.0862	- 0.0062
16	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	31.27	499.98	0.2461	0.3578	0.0862	- 0.0046
17	Τολουένιο	41.06	591.8	0.2621	0.3158	0.0921	- 0.0051
18	Κυκλο-επτάνιο	38.403	604.3	0.243	0.3592	0.0982	- 0.0044
19	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	33.981	569.52	0.2716	0.3751	0.0982	- 0.0029
20	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	34.71	572.19	0.235	0.3678	0.0982	- 0.0002
21	n-Επτάνιο	27.4	540.2	0.3495	0.4279	0.1002	-0.003
22	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	29.536	531.17	0.2504	0.3979	0.1002	0
23	2 ,2-διμεθυλ-πεντάνιο	27.733	520.5	0.2879	0.416	0.1002	- 0.0038
24	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	29.456	536.4	0.2672	0.4141	0.1002	-

							0.0048
25	cis-1,2- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	29.385	606.15	0.2324	0.4603	0.1122	0.0144
26	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	29.385	591.15	0.2326	0.4498	0.1122	0.0074
27	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	30.4	609.15	0.2455	0.4301	0.1122	0
28	n-Οκτάνιο	24.9	568.7	0.3996	0.4864	0.1142	- 0.0008
29	n-Εννιάνιο	22.9	594.6	0.4435	0.5437	0.1283	0.0054
30	n-Δεκάνιο	21.1	617.7	0.4923	0.5996	0.1423	0.0033
31	Άζωτο	34.001	126.2	0.0377	0.0892	0.028	-0.011
32	Υδροθείο	89.63	373.53	0.0942	0.0985	0.0341	0.0107
33	Διοξείδιο του άνθρακα	73.831	304.21	0.2236	0.094	0.044	- 0.0045
34	Ξένο	58.405	289.74	0	0.118	0.1313	0
35	Νερό	220.483	647.3	0.344	0.056	0.018	- 0.2018
36	Μεθανόλη	80.959	512.58	0.5656	0.1178	0.032	- 0.4309
37	Αιθανόλη	63.835	516.25	0.6371	0.1668	0.0461	- 0.2164
38	Αιθυλενογλυκόλη	75.3	645	0.23	0	0.0621	0

Πίνακας Π2.1: Κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών για εφαρμογή στην καταστατική εξίσωση SRK.

Νερό	1.2440
Μεθανόλη	1.8283
Αιθανόλη	1.6787

Πίνακας Π2.2: Τιμές της παραμέτρου S_{1i} στην εξίσωση 5.10.

	CH ₄	Νερό	H ₂ S	CO ₂	N ₂	Μεθανόλη	Αιθανόλη
Μεθάνιο	0	0.4965	0.0912	0.0936	0.0291	0	0
Αιθυλένιο	0	0.3217	0	0.0568	0.0441	0	0
Αιθάνιο	0	0.5975	0.0846	0.132	0.0082	0	0
Προπυλένιο	0	0.3815	0	0.0686	0.0852	0	0
Προπάνιο	0	0.5612	0.0874	0.13	0.0862	0	0
n -Βουτάνιο	0	0.5569	0.0564	0.1336	0.0596	0.2015	0.0709
i- Βουτάνιο	0	0.5382	0.0549	0.1289	0.0845	0.2411	0
n-Πεντάνιο	0	0.526	0.0655	0.1454	0.0917	0.1746	0
i-Πεντάνιο	0	0.5084	0	0.1371	0.107	0	0
Βενζένιο	0.0371	0.3238	0	0.0734	0.1697	0.1147	0.1108
2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0	0.5238	0	0	0	0	0
3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0	0.5257	0	0	0	0	0
Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0	0.5135	0	0	0	0.098	0.0852
n-Εξάνιο	0.0258	0.4969	0	0.1167	0.1552	0.0932	0
Νεοεξάνιο	0	0.5272	0	0	0	0	0
2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0	0.4816	0	0	0	0.0777	0
Τολουένιο	0.0612	0.3024	0.0142	0.0935	0.2193	0.133	0.1145
Κυκλο-επτάνιο	0	0.4779	0	0	0	0	0
Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0	0.4823	0	0	0	0	0
Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0	0.4822	0	0	0	0.0716	0.0774
n-Επτάνιο	0.0148	0.488	0.0191	0.1209	0	0	0.0759
2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0	0.4886	0	0	0	0	0
2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0	0.4903	0	0	0	0	0

3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0	0.4881	0	0	0	0	0
cis-1,2- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0	0.5108	0	0	0	0	0
1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0	0.512	0	0	0	0	0
αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0	0.5078	0	0	0	0	0
n-Οκτάνιο	0.0544	0.4871	0	0	0	0.0786	0.096
n-Εννιάνιο	0	0.4832	0.0543	0	0	0	0.0863
n-Δεκάνιο	0.0417	0.482	0.0033	0.144	0.1243	0	0
Άζωτο	0.0291	0.5063	0.1475	-0.0462	0	0	0
Υδροθείο	0.0912	0.145	0	0.1093	0.1475	0	0
Διοξείδιο του άνθρακα	0.0936	-0.07	0.1093	0	-0.0462	0	0
Ξένο	0	0	0	0	0	0	0
Νερό	0.4965	0	0.145	-0.07	0.5063	0	0
Μεθανόλη	0	0	0	0	0	0	0
Αιθανόλη	0	0	0	0	0	0	0
Αιθυλενογλυκόλη	0	0	0	0	0	0	0

Πίνακας Π2.3: Οι τιμές των συντελεστών αλληλεπίδρασης της εξίσωσης (5.4).

Οι τιμές των συντελεστών αλληλεπίδρασης k_{ij} για ορισμένα ζεύγη συστατικών δίνονται στον Πίνακα Π2.3 είναι μηδενικοί. Για τα υπόλοιπα ζεύγη συστατικών, οι συντελεστές αλληλεπίδρασης είναι μηδενικοί, με εξαίρεση τα συστατικά μεθάνιο, άζωτο, υδροθείο και διοξείδιο του άνθρακα, για τα οποία οι συντελεστές αλληλεπίδρασης, εφόσον αυτοί δεν εμφανίζονται στον Πίνακα Π2.3, μπορούν να εκτιμηθούν από τις παρακάτω προσεγγιστικές σχέσεις (API, 1999):

$$k_{i\text{CH}_4} = 0.014 \cdot \left| \delta_i - \delta_{\text{CH}_4} \right|, \text{ υπό την προϋπόθεση ότι } \left| \delta_i - \delta_{\text{CH}_4} \right| \leq 3.5 \quad (\text{Π2.1})$$

$$k_{i\text{N}_2} = 0.0403 \cdot \left| \delta_i - \delta_{\text{N}_2} \right| \quad (\text{Π2.2})$$

$$k_{i\text{H}_2\text{S}} = 0.0316 \cdot \left| \delta_i - \delta_{\text{H}_2\text{S}} \right| \quad (\text{Π2.3})$$

$$k_{i\text{CO}_2} = 0.10 \quad (\text{Π2.4})$$

Στις Εξισώσεις (Π2.1) έως (Π2.4) η μεταβλητή δ_i ονομάζεται παράμετρος διαλυτότητας και έχει ως μονάδα μέτρησης το (cal/cm³). Ειδικά για την Εξίσωση (Π2.1) οι εκτιμήσεις της ισχύουν προσεγγιστικά, μόνο όταν η διαφορά μεταξύ των παραμέτρων διαλυτότητας δ_i δεν υπερβαίνει τα 3.5 cal/cm³. Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας δ_i δίνονται στον αμέσως επόμενο πίνακα:

Συστατικό	δ_i (cal/cm ³)	Συστατικό	δ_i (cal/cm ³)
Μεθάνιο	5.68	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	7.954
Αιθυλένιο	6.08	n-Επτάνιο	7.433
Αιθάνιο	6.05	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	6.965
Προπυλένιο	6.313	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	6.945
Προπάνιο	6.4	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	7.105

n -Βουτάνιο	6.768	cis-1,2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	7.944
i- Βουτάνιο	6.376	1,1- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	7.662
n-Πεντάνιο	7.059	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	7.998
i-Πεντάνιο	6.75	n-Οκτάνιο	7.506
Βενζένιο	9.144	n-Εννιάνιο	7.562
2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	7.172	n-Δεκάνιο	7.556
3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	6.664	Άζωτο	4.44
Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	7.907	Υδροθείο	8.8
n-Εξάνιο	7.328	Διοξειδιο του άνθρακα	7.12
Νεοεξάνιο	6.73	Ξένο	7.78
2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	7.017	Νερό	22.38
Τολουένιο	8.969	Μεθανόλη	0
Κυκλο-επτάνιο	8.416	Αιθανόλη	0
Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	7.988	Αιθυλενογλυκόλη	0

Πίνακας Π2.4: Οι τιμές των παραμέτρων διαλυτότητας δ_i για τις εξισώσεις (Π2.1) έως (Π2.4).

α/α	Συστατικό	$g_{io}^{<Aq>}$ (J/mol)	$h_{io}^{<Aq>}$ (J/mol)	ω_i (J/mol)
1	Μεθάνιο	-34451	-87906	- 133009
2	Αιθυλένιο	81379	35857	- 167360
3	Αιθάνιο	-17000	-103136	- 169870
4	Προπυλένιο	74935	-1213	- 232547
5	Προπάνιο	-7550	-131000	- 211418
6	n -Βουτάνιο	-940	-152000	- 253592
7	i- Βουτάνιο	-2900	-156000	- 253592
8	n-Πεντάνιο	9160	-173887	- 300955
9	i-Πεντάνιο	1541	-193476	- 301000
10	Βενζένιο	133888	51170	-82676
11	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	97020	-86430	- 335000
12	3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	116140	-73840	- 335000
13	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	53760	-137390	- 335000
14	n-Εξάνιο	18200	-199200	- 335180
15	Νεοεξάνιο	8367	-216257	- 335000
16	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	13890	-208480	- 335000
17	Τολουένιο	126608	13724	- 135896

18	Κυκλο-επτάνιο	81190	-153430	- 380000
19	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	62740	-161170	- 380000
20	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	27280	-154760	- 380000
21	η-Επτάνιο	27500	-225000	- 380158
22	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	22450	-238900	- 380000
23	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	18260	-240240	- 380000
24	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	20820	-235640	- 380000
25	cis-1,2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	59910	-212570	- 404000
26	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	53930	-221400	- 404000
27	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	57950	-212150	- 404000
28	η-Οκτάνιο	36700	-250500	- 404258
29	η-Εννιάνιο	45200	-273150	- 453600
30	η-Δεκάνιο	54140	-297330	- 494000
31	Άζωτο	18188	-10439	- 145101
32	Υδροθείο	-27920	-37660	-41840
33	Διοξείδιο του άνθρακα	- 385974	-413798	-8368
34	Ξένο	13493	-18870	-92634
35	Μεθανόλη	- 175937	-246312	-61756
36	Αιθανόλη	- 181293	-287232	-85228
37	Αιθυλενογλυκόλη	- 325000	-320000	406762
38	Na ¹⁺	- 261881	-240300	138323
39	K ¹⁺	- 282462	-252170	80626
40	Ca ²⁺	- 552790	-543083	517142
41	Cl ¹⁻	- 131290	-167080	609190

Πίνακας Π2.5: Τιμές των μερικών γραμμομοριακών ιδιοτήτων χημικού δυναμικού, ενθαλπίας και σταθεράς κατά Born, των διαλυμένων συστατικών σε άπειρη διάλυση στην υδατική φάση. Οι τιμές αναφέρονται στις εξισώσεις (5.16) και (5.17).

α/α	Συστατικό	c_1 (J/mol-K)	c_2 (J-K/mol)	$v_1^* \cdot 10^5$ (m ³ /mol)	v_2 (J/mol)	$v_3^* \cdot 10^5$ (m ³ ·K/mol)	v_4 (J·K/mol)
1	Μεθάνιο	176.120	6310762	2.8290	3651.80	9.7119	-131365
2	Αιθυλένιο	163.590	5846257	3.2870	5288.20	-7.8396	-138131
3	Αιθάνιο	226.670	9011737	3.6120	5565.20	2.1778	-139277
4	Προπυλένιο	209.620	8447000	4.1700	6925.30	-3.1648	-144900
5	Προπάνιο	277.520	11749531	4.5030	7738.20	-6.3316	-148260
6	n -Βουτάνιο	330.770	14610096	5.5000	11014.40	-14.9298	-157256
7	i- Βουτάνιο	330.770	14610096	5.5000	11014.40	-14.9298	-157256
8	n-Πεντάνιο	373.240	16955051	6.2820	12082.20	-23.4091	-166218
9	i-Πεντάνιο	373.000	16997948	6.3000	12100.00	-23.4000	-166000
10	Βενζένιο	338.330	1072758	5.4910	7579.00	49.4653	-147599
11	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	425.000	19734906	7.2000	14300.00	-32.0000	-175000
12	3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	425.000	19734906	7.2000	14300.00	-32.0000	-175000
13	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	425.000	19734906	7.2000	14300.00	-32.0000	-175000
14	n-Εξάνιο	424.530	19680558	7.1750	14264.40	-32.0202	-175238
15	Νεοεξάνιο	425.000	19734908	7.2000	14300.00	-32.0000	-175000
16	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	425.000	19734908	7.2000	14300.00	-32.0000	-175000
17	Τολουένιο	392.980	1745012	6.2870	9169.40	50.7724	-154176
18	Κυκλο-επτάνιο	472.000	22327815	8.1000	16400.00	-40.5000	-184000
19	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	472.000	22327815	8.1000	16400.00	-40.5000	-184000
20	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	472.000	22327815	8.1000	16400.00	-40.5000	-184000
21	n-Επτάνιο	472.370	22283347	8.0640	16435.20	-40.5342	-184213
22	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	472.000	22327914	8.1000	16400.00	-40.5000	-184000
23	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	472.000	22327914	8.1000	16400.00	-40.5000	-184000
24	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	472.000	22327914	8.1000	16400.00	-40.5000	-184000
25	cis-Ι,2- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	522.000	24920724	9.0000	18600.00	-49.1000	-193000
26	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	522.000	24920724	9.0000	18600.00	-49.1000	-193000
27	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	522.000	24920724	9.0000	18600.00	-49.1000	-193000
28	n-Οκτάνιο	522.130	24886075	8.9610	18624.10	-49.1356	-193263
29	n-Εννιάνιο	571.900	27607264	9.8300	20730.00	-57.4000	-201950
30	n-Δεκάνιο	621.100	30256344	10.7100	22890.00	-65.9000	-210850
31	Άζωτο	149.750	5046230	2.5960	3083.00	11.9407	-129018
32	Υδροθείο	135.140	2850801	2.7240	2833.60	24.9559	-127989
33	Διοξείδιο του άνθρακα	167.500	5304066	2.6140	3125.90	11.7721	-129198
34	Ξένο	176.160	6126637	3.1460	4426.40	6.6605	-134570
35	Μεθανόλη	165.210	-903211	2.9030	2307.30	47.7051	-125809
36	Αιθανόλη	251.110	90828	3.8630	4166.50	50.8126	-133495
37	Αιθυλενογλυκόλη	-2.550	5711758	4.0000	0.00	0.0000	0
38	Na ¹⁺	76.065	-593488	0.7694	-956.04	13.6231	-114056
39	K ¹⁺	30.962	-1079442	1.4891	-616.30	22.7400	-113470
40	Ca ²⁺	37.656	-1520020	-0.0815	-3034.24	22.1610	-103721
41	Cl ¹⁻	-18.410	-1176604	1.6870	2008.74	23.2756	-119118

Πίνακας Π2.6: Συντελεστές υπολογισμού της μερικής γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας και όγκου των διαλυμένων συστατικών σε άπειρη διάλυση στην υδατική φάση. Οι τιμές αναφέρονται στις εξισώσεις (5.17) και (5.20).

i=	0	1 (K ⁻¹)	2 (K ⁻²)
a _{1i}	243.95767	-7520846	0.000660648
a _{2i} (Pa ⁻¹)	3.90300E-07	-2.12309E-09	3.18021E-12
a _{3i} (Pa ⁻²)	-1.01261E-10	6.04961E-13	-9.33341E-16

Πίνακας Π2.7: Συντελεστές της διηλεκτρικής σταθεράς του νερού στην εξίσωση (5.19).

$g_{wo}^{L_{pure}}$ (J/mol)	$h_{wo}^{L_{pure}}$ (J/mol)	a_0/R	$a_1/R \cdot (10^2)$ (K ⁻¹)	$a_2/R \cdot (10^5)$ (K ⁻²)	$a_3/R \cdot (10^9)$ (K ⁻³)
-237129	-285830	8.712	0.125	-0.018	0

Πίνακας Π2.8: Ιδιότητες σχηματισμού του καθαρού νερού στην υδατική φάση, εξισώσεις (5.28) και (5.30).

i=	0	1 (K ⁻¹)	2 (K ⁻²)	3 (K ⁻³)
a _{1i}	31.1251	-1.14154E-01	3.10034E-04	-2.48318E-07
a _{2i} (Pa ⁻¹)	-2.46176E-07	2.15663E-09	-6.48160E-12	6.47521E-15
a _{3i} (Pa ⁻²)	8.69425E-16	-7.96939E-18	2.45391E-20	-2.51773E-23
a _{4i} (Pa ⁻³)	-6.03348E-25	5.57791E-27	-1.72577E-29	1.77978E-32

Πίνακας Π2.9: Συντελεστές της εξίσωσης (5.31) για τον υπολογισμό του όγκου της υδατικής φάσης σε (cm³/mol).

		$B_{ij} = b_1 + b_2 T + b_3 T^2$	
Ion Pair	b_1	b_2	b_3
Na ⁺ -Cl ⁻	-0.554860699	0.0042795	-6.5E-06
K ⁺ -Cl ⁻	0.178544751	-0.000955043	1.82E-06
Ca ²⁺ -Cl ⁻	0.549244833	-0.001870735	3.36E-06
		$C_{ij} = c_1 + c_2 T + c_3 T^2$	
Ion Pair	c_1	c_2	c_3
Na ⁺ -Cl ⁻	-0.016131327	-1.25089E-05	5.89E-08
K ⁺ -Cl ⁻	-0.005546927	4.22294E-05	-9E-08
Ca ²⁺ -Cl ⁻	-0.011031685	7.49491E-05	-1.6E-07
		$D_{ij} = d_1 + d_2 T + d_3 T^2$	
Ion Pair	d_1	d_2	d_3
Na ⁺ -Cl ⁻	-0.00112161	2.49474E-05	-4.6E-08
K ⁺ -Cl ⁻	0.000071265	-6.04659E-07	1.33E-

			09
$\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$	0.000108383	-1.03524E-06	2.39E-09

Πίνακας Π2.10: Συντελεστές αλληλεπίδρασης ιόντων στην εξίσωση (5.26).

	Interaction Parameter			
	$\beta_o = a + bT+cP$			β_1
Species Pair	a	b	c	
H ₂ S-H ₂ S	0.100	-4.70E-04	0	0
CO ₂ -CO ₂	0.107	-4.50E-04	0	0
CH ₃ OH-CH ₃ OH	-0.022	7.40E-05	-2.60E-06	0.00E+00
CH ₃ OH-CH ₄	1.000	-4.48E-04	0	0
CH ₃ OH-C ₃ H ₈	0.247	-1.00E-03	0	0
Na ⁺ -CH ₄	0.025	0	0	0
Cl ¹⁻ -CH4	0.025	0	0	-5.00E-03
Na ⁺ -C ₃ H ₈	-0.098	4.19E-04	-6.20E-06	-5.00E-03
C ¹⁻ -C ₃ H ₈	-0.098	4.19E-04	-6.20E-06	0

Πίνακας Π2.11: Συντελεστές αλληλεπίδρασης των μορίων των συστατικών στις Εξισώσεις (5.27) και (5.28).

Φάση	g_{i0}^S (J/mol)	h_{i0}^S (J/mol)	a_0/R	$a_1/R \cdot (10^2)$ (K ⁻¹)	$a_2/R \cdot (10^5)$ (K ⁻²)	$a_3/R \cdot (10^9)$ (K ⁻³)
Πάγος (Ice)	-236539.24	-292714.43	0.735409713	0.0141806	-1.727E-05	6.35104E-08
Αλάτι του NaCl	-383887.67	-411153	5.526	0.0019630	0	0
Αλάτι του KCl	-408889.77	-436747	6.17	0.0000000	0	0
Αλάτι του CaCl ₂	-747525.59	-795800	8.646	0.0015300	0	0

Πίνακας Π2.12: Ιδιότητες σχηματισμού των καθαρών στερεών φάσεων και οι συντελεστές θερμοχωρητικότητας για τις εξισώσεις (5.36) και (5.37).

Φάση	v_{i0}^S cm ³ /mol	a_1 K ⁻¹	a_2 K ⁻²	a_3 K ⁻³	κ Pa ⁻¹
Πάγος (Ice)	19.7254	1.5223E-04	1.66E-08	0	1.3357E-10
Αλάτι του NaCl	26.988	2.0000E-05	0	0	2.00E-11
Αλάτι του KCl	37.576	2.0000E-05	0	0	2.00E-11
Αλάτι του CaCl ₂	51.527	2.0000E-05	0	0	2.00E-11

Πίνακας Π2.13: Συντελεστές της εξίσωσης (5.38) για τον υπολογισμό του όγκου της καθαρής στερεής φάσης σε (cm³/mol).

α/α	Συστατικό	g_{i0}^{ldg} (J/mol)	h_{i0}^{ldg} (J/mol)	a_0/R	a_1/R $\cdot (10^2)$ (K ⁻¹)	a_2/R $\cdot (10^5)$ (K ⁻²)	a_3/R $\cdot (10^9)$ (K ⁻³)
1	Μεθάνιο	-50830	-74900	2.3902	0.6039	0.1525	-1.3234
2	Αιθυλένιο	68170	52320	0.4750	1.8795	- 1.0029	2.1235
3	Αιθάνιο	-32900	-84720	0.8293	2.0752	- 0.7699	0.8756
4	Προπυλένιο	62760	20400	0.3789	2.8638	- 1.4643	2.9589
5	Προπάνιο	-23500	- 103900	- 0.4861	3.6629	- 1.8895	3.8143
6	n -Βουτάνιο	-17200	- 126200	0.4755	4.4650	- 2.2041	4.2068
7	i- Βουτάνιο	-20900	- 134600	- 0.9511	4.9999	- 2.7651	5.9982
8	n-Πεντάνιο	-8370	- 146500	0.8142	5.4598	- 2.6997	5.0824
9	i-Πεντάνιο	-15229	- 165976	- 1.9942	6.6725	- 3.9738	9.1735
10	Βενζένιο	129700	82980	- 4.3528	5.8261	- 3.7942	9.3295
11	2,3-διμεθυλ-1-Βουτένιο	79034	-55730	0.8444	6.7128	- 4.4423	12.7765
12	3,3- διμεθυλ-1-Βουτένιο	98155	-43136	- 1.5091	6.5920	- 3.5038	6.2599
13	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	35773	- 106690	- 6.0224	7.6689	- 4.3774	9.6314
14	n-Εξάνιο	-290	- 167300	0.8338	6.6373	- 3.4440	6.9342
15	Νεοεξάνιο	-9623	- 185557	- 1.9992	7.5632	- 4.1837	8.2325
16	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	-4100	- 177775	- 1.7557	7.3921	- 4.0574	8.1973
17	Τολουένιο	122100	50030	- 4.1328	6.7214	- 4.1414	9.6616
18	Κυκλο-επτάνιο	63010	- 119326	- 9.1569	9.4553	- 5.0522	9.0879
19	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	44559	- 127066	- 6.6479	9.0276	- 5.2837	12.0669
20	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	27279	- 154763	- 7.4419	9.4251	- 5.3340	11.2568
21	n-Επτάνιο	8120	- 187900	- 0.6184	8.1268	- 4.3880	9.2037
22	2,2,3-τριμεθυλ- Βουτάνιο	4268	- 204803	- 2.7576	9.0376	- 5.3139	12.0770
23	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	84	- 206142	- 6.0214	10.7640	- 7.6437	20.8630
24	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	2636	- 201540	- 0.8469	8.2174	- 4.4881	9.4150
25	cis-1,2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	41212	- 172169	- 8.2174	10.7840	- 6.1744	13.2042
26	1,1- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	35229	- 180997	- 8.6663	10.8140	- 6.0335	12.3840
27	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	39245	- 171750	- 7.6790	10.6880	- 6.1391	13.2545
28	n-Οκτάνιο	16500	-	-	9.2691	-	10.6429

			208600	0.7327		5.0421	
29	n-Εννιάνιο	24811	- 229028	0.3779	8.1419	- 2.3178	-3.5833
30	n-Δεκάνιο	33220	- 249655	- 0.9511	11.5490	- 6.3555	13.5917
31	Άζωτο	0	0	3.4736	-0.0189	0.0971	-0.3453
32	Υδροθείο	-33100	-20200	3.5577	0.1574	0.0686	-0.3959
33	Διοξείδιο του άνθρακα	- 394600	- 393800	2.6751	0.7188	- 0.4208	0.8977
34	Ξένο	0	0	2.5000	0.0000	0.0000	0.0000
35	Νερό	- 228700	- 242000	3.8747	0.0231	0.1269	-0.4321
36	Μεθανόλη	- 162600	- 201300	2.2896	1.1000	- 0.1464	-0.9662
37	Αιθανόλη	- 168400	- 235000	2.3902	2.5191	- 1.2475	2.4104
38	Αιθυλενογλυκόλη	- 304464	- 389314	4.2904	2.9845	- 1.7995	3.6181

Πίνακας Π2.14: Ιδιότητες σχηματισμού των καθαρών συστατικών στην κατάσταση του ιδανικού αερίου και οι συντελεστές θερμοχωρητικότητας για τις εξισώσεις (5.14) και (5.15).

Τύπος υδρίτη	g_{i0}^β (J/mol)	h_{i0}^β (J/mol)	α_0/R	$\alpha_1/R \cdot (10^2)$ (K ⁻¹)	$\alpha_2/R \cdot (10^5)$ (K ⁻²)	$\alpha_3/R \cdot (10^8)$ (K ⁻³)
S I-β	235537.850	291758.77	0.735409713	1.4180551	-1.727460	6.351040
S II-β	235627.530	292044.10	0.735409713	1.4180551	-1.727460	6.351040
S H-β	235491.020	291979.26	0.735409713	1.4180551	-1.727460	6.351040

Πίνακας Π2.15: Το χημικό δυναμικό και η ενθαλπία σχηματισμού στις συνήκες αναφοράς, καθώς και οι συντελεστές της εξίσωσης θερμοχωρητικότητας του νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη. Εξισώσεις (5.41) και (5.42).

Τύπος υδρίτη	v_{w0}^β cm ³ /mol	a_1 K ⁻¹	a_2 K ⁻²	a_3 K ⁻³	κ^β Pa ⁻¹
S I-β	22.7712	3.384960E-04	5.400990E-07	4.769460E-11	3.00E-10
S II-β	22.9456	2.029776E-04	1.851168E-07	1.879455E-10	3.00E-11
S H-β	24.2126	3.575490E-04	6.294390E-07	0	3.00E-12

Πίνακας Π2.16: Συντελεστές του γραμμομοριακού όγκου του νερού στην πρότυπη κατάσταση του κενού πλέγματος υδρίτη, εξίσωση (5.43).

Τύπος υδρίτη	a	b
	(J/cm ³)	(J/cm ³)
S I-β	25.740	-481.32
S II-β	260.00	-68.64
S H-β	0.000	0.00

Πίνακας Π2.17: Παράμετροι των εξισώσεων (5.57) και (5.58).

	α_{ref}^H (Å)	α_{ref}^B (Å)	$V_{W,ref}^H$ cm ³ /mol
S I-β	11.99245	12.03000	22.57968
S II-β	17.10000	17.10000	22.14070
S H-β	11.09526	11.09526	24.2126

Πίνακας Π2.18: Τιμές της κρυσταλλικής παραμέτρου στις εξισώσεις (5.48) και (5.49).

Συστατικό	sI (Pa ⁻¹)	sII (Pa ⁻¹)	sH (Pa ⁻¹)
Μεθάνιο	1.0E-10	5.0E-10	1E-12 ανεξάρτητα από το ποσοστό κάλυψης των κενών θέσεων
Αιθυλένιο	2.2E-11	2.2E-10	
Αιθάνιο	1.0E-13	1.0E-12	
Προπυλένιο	1.0E-12	1.0E-11	
Προπάνιο	1.0E-12	1.0E-11	
n -Βουτάνιο	NA	1.0E-13	
i- Βουτάνιο	NA	1.0E-13	
i-Πεντάνιο	NA	1.0E-13	
Βενζένιο	NA	1.0E-13	
Άζωτο	1.1E-10	1.1E-10	
Υδροθείο	5.0E-11	1.0E-10	
Διοξείδιο του άνθρακα	1.0E-11	1.0E-10	
Ξένο	9.0E-11	1.0E-10	

Πίνακας Π2.19: Τιμές του συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπίεστότητας της κρυσταλλικής παραμέτρου κ^H για απλούς υδρίτες (με ένα εγκλωβισμένο συστατικό). Εξισώσεις (5.52), (5.53), (5.56), (5.52a) και (5.56a).

	D _j	Δr_{ij} (Å)			
Συστατικό	Diameter (Å)	sl small	sl large	sll small	sll large
Μεθάνιο	4.247	1.7668E-02	-	2.0998E-03	1.1383E-02
Αιθυλένιο	4.816	-	1.0316E-02	2.3814E-03	1.3528E-02
Αιθάνιο	5.076	-	1.5773E-02	2.5097E-03	1.4973E-02
Προπυλένιο	5.522	-	2.5154E-02	-	2.1346E-02
Προπάνιο	5.745	-	2.9839E-02	-	2.5576E-02
n-Βουτάνιο	6.336	-	-	-	3.6593E-02
i-Βουτάνιο	6.306	-	-	-	3.6000E-02
i-Πεντάνιο	6.777	-	-	-	4.7632E-02
Βενζένιο	6.272	-	-	-	3.5229E-02
Άζωτο	4.177	1.7377E-02	-	2.0652E-03	1.1295E-02
Υδροθείο	4.308	1.7921E-02	-	2.1299E-03	1.1350E-02
Διοξείδιο του άνθρακα	4.603	-	5.8282E-03	2.2758E-03	1.2242E-02
Ξένο	4.404	1.8321E-02	-	2.1774E-03	1.1524E-02

Πίνακας Π2.20: Τιμές της "απωστική" σταθεράς και διαμέτρου των μορίων για τις εξισώσεις (5.49), (5.60), (5.49a) και (5.60a).

Συστατικό	a_i (Å)	σ_i (Å)	ϵ_i / k (K)	Δομή κρυστάλλου Υδρίτη
Μεθάνιο	0.3834	3.14393	155.593	Str I & II
Αιθυλένιο	0.47	3.24461	180.664	Str I & II
Αιθάνιο	0.5651	3.24693	188.181	Str I & II
Προπυλένιο	0.65	3.33039	186.082	Str I & II
Προπάνιο	0.6502	3.4167	192.855	Str I & II
n -Βουτάνιο	0.9379	3.51726	197.254	Str I & II
i- Βουτάνιο	0.8706	3.41691	198.333	Str I & II
i-Πεντάνιο	0.9868	3.5455	199.56	Str I & II
Αζωτο	0.3526	3.13512	127.426	Str I & II
Υδροθείο	0.36	3.1	212.047	Str I & II
Διοξείδιο του άνθρακα	0.6805	2.97638	175.405	Str I & II
Ξένο	0.2357	3.32968	193.708	Str I & II
Βενζένιο	1.2	3.25176	223.802	
2,3-διμεθυλ-1-Βουτένιο	1.0175	3.55376	211.924	Str H
3,3- διμεθυλ-1-Βουτένιο	0.7773	3.56184	253.681	Str H
Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	1.0054	3.56878	229.928	Str H
Νεοεξάνιο	1.0481	3.54932	229.832	Str H
2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	1.079	3.5791	210.664	Str H
Κυκλο-επτάνιο	1.0576	3.59028	250.187	Str H
Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	1.1401	3.60425	219.083	Str H
Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	1.0693	3.58776	237.989	Str H
2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	1.1288	3.59955	232.444	Str H
2 ,2-διμεθυλ-πεντάνιο	1.2134	3.59989	224.609	Str H
3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	1.2219	3.59117	204.968	Str H
cis-1,2- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	1.1494	3.60555	233.51	Str H
1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	1.144	3.60212	246.996	Str H
αιθυλ-κυκλοεξάνιο	1.1606	3.60932	220.527	Str H

Πίνακας Π2.21: Οι συντελεστές Kihara για τον υπολογισμό της συνάρτησης δυναμικού στις εξισώσεις (5.46) και (5.47).

Δομή Υδρίτη	Τύπος κελιού	Περιγραφή	Αριθμός κελιών στην κρυσταλλική κυψελίδα του υδρίτη N_j	Μέση ακτίνα κελιού R_j^β (Å)	Διακύμανση ακτίνας του κελιού %	Αριθμός μορίων νερού ανά κελί Nw_j	Τύπος στρώσης	Αριθμός μορίων νερού ανά στρώμα Nw_i	Μέση ακτίνα στρώσης R_i^β (Å)	Αριθμός μορίων νερού στην κυψελίδα υδρίτη Nw^H
I	Μικρό	5^{12}	2	3.908	3.4	20	(i)	8	3.83	46
							(k)	12	3.96	
	Μεγάλο	$5^{12}6^2$	6	4.326	14.4	24	(i)	8	4.47	
							(k)	8	4.06	
							(k)	4	4.645	
							(c)	4	4.25	
II	Μικρό	5^{12}	16	3.902	5.5	20	(a)	2	3.748	136
							(e)	6	3.845	
							(g)	12	3.956	
	Μεγάλο	$5^{12}6^4$	8	4.683	1.73	28	(e)	4	4.729	
							(g)	12	4.715	
							(g)	12	4.635	
H	Μικρό	5^{12}	3	3.94	4.0	20				34
	Μεσαίο	$4^35^66^3$	2	4.04	8.50	20				
	Μεγάλο	$5^{12}6^8$	1	5.79	15.10	36				

Πίνακας Π2.22: Οι παράμετροι των κελιών για τις τρεις κρυσταλλικές δομές υδρίτη στο μοντέλο του Ballard. Εξισώσεις (5.39), (5.46) και (5.47).

Παράρτημα Π3

Σύγκριση αποτελεσμάτων του Μοντέλου Ballard με αντίστοιχα του CSMGem

Στο παράρτημα Π3 δίνονται τα αποτελέσματα του προγράμματος προσομοίωσης CSMGem, βάση των οποίων έγιναν οι τροποποιήσεις στο μοντέλο Ballard (2002). Ειδικά για τους υδρίτες στις προσομοιώσεις ισορροπίας με το CSMGem, είχαν αποκλειστεί από το αντίστοιχο μενού του προγράμματος όλες οι υπόλοιπες φάσεις, εκτός από τις φάσεις του αερίου και των υγρών υδρογονανθράκων. Οι συνθήκες αναφοράς του προγράμματος CSMGem συμπίπτουν με αυτές του μοντέλου, δηλαδή θερμοκρασία 298.15K και πίεση 100 KPa (1 bar).

T (K)	P (KPa)	Μοντέλο Ballard			CSMGem			
		Χημικό δυναμικό σε Idg (J/mol) και 100KPa	Χημικό δυναμικό (J/mol)	Τάση διαφυγής (KPa)	Ενθαλπία (kJ/mol)	Εντροπία (J/mol/K)	Χημικό δυναμικό (J/mol)	Τάση διαφυγής (KPa)
273.15	100	-52886.27	-52891.66	99.75761	-75.794	-83.846	-52891.5	99.76634
278.15	100	-52468.86	-52474	99.77294	-75.621	-83.219	-52473.6	99.78905
283.15	100	-52054.56	-52059.46	99.78729	-75.447	-82.598	-52059.4	99.79092
288.15	100	-51643.33	-51648.01	99.80073	-75.272	-81.984	-51648.3	99.78782
293.15	100	-51235.16	-51239.61	99.81333	-75.095	-81.375	-51239.9	99.80047
298.15	100	-50830.00	-50834.24	99.82516	-74.917	-80.773	-50834.5	99.81338
303.15	100	-50427.84	-50431.88	99.83626	-74.737	-80.175	-50431.9	99.83333
308.15	100	-50028.64	-50032.48	99.8467	-74.556	-79.583	-50032.5	99.84602
313.15	100	-49632.38	-49636.03	99.85652	-74.374	-78.997	-49636.1	99.85431
318.15	100	-49239.03	-49242.51	99.86576	-74.19	-78.415	-49242.3	99.87496
323.15	100	-48848.57	-48851.88	99.87446	-74.005	-77.838	-48851.7	99.88302
273.15	10000	-52886.27	-42936.91	8806.34	-77.83	-166.036	-32477.3	975745.6
278.15	10000	-52468.86	-42300.56	8950.812	-77.568	-165.083	-31650.2	991442.6
283.15	10000	-52054.56	-41668.88	9086.263	-77.311	-164.167	-30827.1	1006411
288.15	10000	-51643.33	-41041.7	9213.391	-77.059	-163.285	-30008.4	1020515
293.15	10000	-51235.16	-40418.85	9332.821	-76.811	-162.432	-29194.1	1033775
298.15	10000	-50830.00	-39800.21	9445.12	-76.566	-161.605	-28383.5	1046426
303.15	10000	-50427.84	-39185.63	9550.801	-76.325	-160.802	-27577.9	1057947
308.15	10000	-50028.64	-38575.03	9650.33	-76.086	-160.019	-26776.1	1068831
313.15	10000	-49632.38	-37968.28	9744.132	-75.849	-159.256	-25978	1079207
318.15	10000	-49239.03	-37365.31	9832.598	-75.613	-158.511	-25182.7	1089359
323.15	10000	-48848.57	-36766.02	9916.084	-75.379	-157.781	-24392.1	1098570
298.15	10	-50830.00	-56538.44	9.500284	-74.902	-42.446	-62246.7	0.902612
298.15	100	-50830.00	-50834.24	99.82516	-74.917	-80.773	-50834.5	99.81338
298.15	1000	-50830.00	-45164.19	1034.261	-75.067	-119.438	-39456.6	10882.97
298.15	10000	-50830.00	-39800.21	9445.12	-76.566	-161.605	-28383.5	1046426
298.15	100000	-50830.00	-33525.87	125548.2	-77.85	-206.1	-16401.3	1.46E+08

Πίνακας Π3.1: Αποτελέσματα από την προσομοίωση αέριας φάσης καθαρού μεθανίου με βάση το μοντέλο Ballard και το πρόγραμμα CSMGem. Οι τιμές του χημικού δυναμικού του CSMGem υπολογίστηκαν από τα αποτελέσματα ενθαλπίας και εντροπίας του προγράμματος, μέσω του αντίστοιχου μετασχηματισμού Legendre $G=H-T\cdot S$. Οι τιμές στην τρίτη στήλη του πίνακα αναφέρονται στο χημικό δυναμικό του μεθανίου στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου και σε πίεση 100 KPa, όπως υπολογίστηκαν από το μοντέλο.

T	Συγκέντρωση κορεσμού σε NaCl (γραμμομοριακό κλάσμα)		
K	CSMGem	Μοντέλο Ballard $g_{Cl-o}^{<Aq>} = -131039 \text{ J/mol}$	Τροποποιημένο μοντέλο $g_{Cl-o}^{<Aq>} = -131290 \text{ J/mol}$
260	0.098486	0.096182	0.098501
264	0.098560	0.096286	0.09857
272	0.098722	0.096507	0.098731
276	0.098771	0.096629	0.098829
280	0.098939	0.096765	0.098941
284	0.099069	0.096912	0.099069
288	0.099216	0.097077	0.099217
292	0.099387	0.097260	0.099384
296	0.099575	0.097464	0.099574
300	0.099791	0.097690	0.099788
304	0.100028	0.097941	0.100029
308	0.100297	0.098218	0.100297
312	0.100570	0.098523	0.100595
316	0.100913	0.098858	0.100925
320	0.101281	0.099225	0.101289
324	0.101684	0.099628	0.101689
328	0.102230	0.100066	0.102126
332	0.102607	0.100545	0.102605
336	0.103131	0.101065	0.103128
340	0.103702	0.101630	0.103697

Πίνακας Π3.2: Αποτελέσματα προσομοίωσης της συγκέντρωσης κορεσμού της υδατικής φάσης σε NaCl σε πίεση 100 KPa (1 bar).

Αποτελέσματα CSMGem							
Πίεση (Pa)	Συγκέντρωση μεθανίου στη ρευστή φάση (γραμμομοριακό κλάσμα)	Συγκέντρωση μεθανίου στον υδρίτη (γραμμομοριακό κλάσμα)	Κλάσμα κατειλημμένων κελιών		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	ln(V(cm ³ /mol H ₂ O))
			Μικρό	Μεγάλο			
5.0E+08	0.999978	0.148126	0.9993	1	16.7	19.6038	2.975725443
6.0E+08	0.999985	0.148129	0.9994	1	16.21	19.0287	2.945948763
6.5E+08	0.999988	0.148126	0.9993	1	15.97	18.7469	2.931028686
7.0E+08	0.99999	0.148123	0.9992	1	15.73	18.4651	2.915882737
8.0E+08	0.999993	0.148104	0.9986	1	15.27	17.9247	2.886180916
9.0E+08	0.999995	0.148031	0.9963	1	14.82	17.3950	2.856183224
9.5E+08	0.999995	0.147918	0.9927	1	14.6	17.1345	2.841093772
1.0E+09	0.9999996	0.147630	0.9836	1	14.38	16.8706	2.82557341

Πίνακας Π3.3: Αποτελέσματα προσομοίωσης με CSMGem για υδρίτη καθαρού μεθανίου δομής I, σε ισορροπία αποκλειστικά με αέριο μεθάνιο στους 298.15K

Αποτελέσματα CSMGem									
X _{C2} στη ρευστή φάση	X _{C2} στον υδρίτη	X _{C10} στη ρευστή φάση	X _{C10} στον υδρίτη	Κλάσμα κατελιγμένων κελιών με C2		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	F(θ _{C2, L})	V ^{1/3} (cm ³ /mol H ₂ O)
				Μικρό	Μεγάλο				
0.944341	0.077280	0	0	0	0.642	21.25	23.0297	0.839498	2.84509
0.022677	0.068789	0.976356	0	0	0.5663	21.42	23.0023	0.792031	2.84396
0.018368	0.062634	0.980649	0	0	0.5122	21.55	22.9900	0.753850	2.84345
0.015454	0.057473	0.983552	0	0	0.4675	21.65	22.9702	0.719152	2.84264
0.013348	0.053081	0.985649	0	0	0.4297	21.73	22.9481	0.687266	2.84173
0.011753	0.049297	0.987236	0	0	0.3975	21.80	22.9304	0.658035	2.84100
0.010503	0.046003	0.988481	0	0	0.3697	21.86	22.9141	0.631100	2.84032
0.009495	0.043110	0.989483	0	0	0.3454	21.92	22.9075	0.606141	2.84005
0.008304	0.039376	0.990668	0	0	0.3142	21.99	22.8914	0.571968	2.83938
0.00738	0.036221	0.991587	0	0	0.2881	22.04	22.8683	0.541358	2.83843
0.006428	0.032705	0.992533	0	0	0.2592	22.10	22.8472	0.505077	2.83756
0.006039	0.031185	0.99292	0	0	0.2468	22.13	22.8423	0.488674	2.83735
0.005388	0.028522	0.993567	0	0	0.2251	22.17	22.8209	0.458658	2.83647
0.004865	0.026267	0.994088	0	0	0.2068	22.21	22.8091	0.431954	2.83598
0.004246	0.02347	0.994702	0	0	0.1843	22.26	22.7950	0.397225	2.83539
0.003768	0.0212	0.995178	0	0	0.1661	22.29	22.7728	0.367471	2.83447
0.003504	0.019912	0.99544	0	0	0.1558	22.31	22.7633	0.349924	2.83408
0.003276	0.018768	0.995667	0	0	0.1466	22.33	22.7571	0.333793	2.83382
0.002984	0.017276	0.995957	0	0	0.1348	22.35	22.7429	0.312442	2.83323
0.002816	0.016404	0.996123	0	0	0.1279	22.37	22.7431	0.299598	2.83324
0.002598	0.015247	0.99634	0	0	0.1187	22.38	22.7265	0.282042	2.83255
0.00247	0.014562	0.996467	0	0	0.1133	22.39	22.7209	0.271500	2.83232
0.0023	0.01364	0.996636	0	0	0.106	22.41	22.7199	0.256961	2.83228
0.002153	0.012827	0.996783	0	0	0.0996	22.42	22.7113	0.243933	2.83192
0.002023	0.012105	0.996912	0	0	0.0939	22.43	22.7048	0.232102	2.83165
0.001805	0.010877	0.997128	0	0	0.0843	22.45	22.6969	0.211674	2.83132
0.001656	0.010028	0.997276	0	0	0.0777	22.46	22.6875	0.197250	2.83093
0.001422	0.008672	0.997509	0	0	0.0671	22.48	22.6767	0.173407	2.83048
0.001246	0.007638	0.997684	0	0	0.059	22.49	22.6631	0.154601	2.82991
0.001108	0.006822	0.99782	0	0	0.0527	22.50	22.6545	0.139607	2.82956
0.001073	0.006611	0.997855	0	0	0.051	22.50	22.6497	0.135504	2.82936

Πίνακας Π3.4: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής I με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μείγμα αποτελείται από νερό, αιθάνιο και n-δεκάνιο στις συνθήκες αναφοράς (298.15 K, 100 KPa). Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Αποτελέσματα CSMGem									
X _{nC4} στη ρευστή φάση	X _{nC4} στον υδρίτη	X _{nC5} στη ρευστή φάση	X _{nC5} στον υδρίτη	Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με nC4		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol _{H2O})	F(θ _{nC4,L})	V ^{1/3} (cm ³ /mol _{H2O})
				Μικρό	Μεγάλο				
0.949121	0.054103	0	0	0	0.9724	22.03	23.290	0.9952	2.855772
0.620686	0.053356	0.327327	0	0	0.9582	22.05	23.293	0.9926	2.855884
0.461587	0.052625	0.485631	0	0	0.9443	22.06	23.285	0.9900	2.855581
0.160088	0.051943	0.839261	0	0	0.9314	22.07	23.279	0.9876	2.855328
0.160088	0.051943	0.839261	0	0	0.9314	22.07	23.279	0.9876	2.855328
0.136120	0.05134	0.863221	0	0	0.92	22.09	23.285	0.9854	2.855585
0.105819	0.050213	0.893509	0	0	0.8987	22.11	23.279	0.9811	2.855316
0.086593	0.049121	0.912726	0	0	0.8782	22.13	23.273	0.9769	2.855083
0.059622	0.046533	0.939681	0	0	0.8297	22.18	23.262	0.9661	2.854644
0.045520	0.044129	0.953773	0	0	0.7848	22.22	23.246	0.9553	2.853962
0.036846	0.041888	0.962439	0	0	0.7432	22.26	23.233	0.9443	2.853446
0.030969	0.039794	0.96831	0	0	0.7045	22.3	23.224	0.9332	2.853077
0.026723	0.03783	0.972552	0	0	0.6684	22.33	23.208	0.9219	2.852412
0.023511	0.035984	0.975761	0	0	0.6346	22.36	23.195	0.9105	2.851866
0.020995	0.034245	0.978274	0	0	0.6028	22.39	23.184	0.8989	2.851428
0.018970	0.032603	0.980296	0	0	0.5729	22.41	23.165	0.8871	2.850662
0.017305	0.031049	0.981959	0	0	0.5448	22.43	23.149	0.8752	2.849984
0.015912	0.029577	0.98335	0	0	0.5181	22.45	23.134	0.8630	2.849389
0.013711	0.02685	0.985549	0		0.469	22.49	23.111	0.8380	2.848415
0.012050	0.024378	0.987209	0	0	0.4248	22.52	23.083	0.8122	2.847272
0.010752	0.022125	0.988507	0	0	0.3846	22.54	23.050	0.7854	2.845925
0.009708	0.020064	0.98955	0	0	0.3481	22.55	23.012	0.7577	2.844349
0.008851	0.018172	0.990408	0	0	0.3146	22.56	22.978	0.7289	2.842941
0.008134	0.016431	0.991125	0	0	0.284	22.57	22.947	0.6991	2.841683
0.007525	0.01483	0.991735	0	0	0.2559	22.57	22.910	0.6682	2.840142
0.007002	0.013358	0.99226	0	0	0.2302	22.57	22.876	0.6366	2.838729
0.006547	0.012008	0.992717	0	0	0.2066	22.56	22.834	0.6040	2.837017
0.006147	0.010777	0.993118	0	0	0.1852	22.55	22.796	0.5711	2.83542
0.005794	0.009661	0.993473	0	0	0.1658	22.54	22.760	0.5379	2.833936
0.005479	0.008657	0.99379	0	0	0.1485	22.52	22.717	0.5053	2.832141
0.004942	0.006978	0.994331	0	0	0.1195	22.49	22.648	0.4429	2.829286
0.004711	0.006291	0.994564	0	0	0.1076	22.47	22.612	0.4139	2.827795
0.004401	0.005428	0.994876	0	0	0.0928	22.45	22.573	0.3747	2.826138
0.003967	0.004348	0.995314	0	0	0.0742	22.41	22.508	0.3195	2.823437
0.003610	0.003591	0.995674	0	0	0.0613	22.38	22.461	0.2767	2.821462
0.003312	0.003044	0.995975	0	0	0.0519	22.35	22.418	0.2428	2.819684

0.003107	0.00271	0.996182	0	0	0.0462	22.33	22.391	0.2210	2.818528
0.002842	0.002323	0.996448	0	0	0.0396	22.31	22.362	0.1945	2.817322
0.002489	0.001875	0.996804	0	0	0.0319	22.28	22.322	0.1618	2.815638
0.002213	0.001571	0.997081	0	0	0.0267	22.26	22.295	0.1384	2.814509
0.001993	0.001352	0.997303	0	0	0.023	22.25	22.280	0.1212	2.813882
0.001812	0.001186	0.997485	0	0	0.0202	22.24	22.266	0.1077	2.813304
0.001662	0.001057	0.997636	0	0	0.018	22.23	22.254	0.0970	2.812762
0.001595	0.001002	0.997703	0	0	0.0171	22.22	22.242	0.0925	2.812288

Πίνακας Π3.5: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής II με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μίγμα αποτελείται από νερό, *n*-βουτάνιο και *n*-πεντάνιο στις συνθήκες αναφοράς (298.15 K, 100 KPa). Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Αποτελέσματα CSMGem									
X _{neo-C6} στη ρευστή φάση	X _{neo-C6} στον υδρίτη	X _{C10} στη ρευστή φάση	X _{C10} στον υδρίτη	Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με _{neo-C6}		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	F(θ _{neoC6} , L)	[V (cm ³ /mol H ₂ O)] ^{1/3}
				Μικρό / Μεσαίο	Μεγάλο				
0.999352	0.028555	0	0	0	0.9994	23.52	24.2114	0.9997	2.8929
0.019068	0.027732	0.979942	0	0	0.9698	23.54	24.2114	0.9842	2.8929
0.009647	0.026959	0.989342	0	0	0.942	23.56	24.2128	0.9693	2.8930
0.004867	0.025543	0.994102	0	0	0.8912	23.59	24.2084	0.9409	2.8928
0.003262	0.024277	0.995696	0	0	0.8459	23.62	24.2077	0.9143	2.8928
0.002457	0.023137	0.996494	0	0	0.8053	23.65	24.2102	0.8894	2.8929
0.001973	0.022104	0.996973	0	0	0.7685	23.68	24.2153	0.8659	2.8931
0.001649	0.021164	0.997292	0	0	0.7351	23.70	24.2124	0.8436	2.8930
0.001418	0.020304	0.997521	0	0	0.7047	23.72	24.2116	0.8227	2.8930
0.001244	0.019514	0.997692	0	0	0.6767	23.74	24.2125	0.8028	2.8930
0.001108	0.018785	0.997825	0	0	0.6509	23.76	24.2149	0.7838	2.8931
0.001073	0.018578	0.997859	0	0	0.6436	23.76	24.2098	0.7783	2.8929

Πίνακας Π3.6: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής H με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μίγμα αποτελείται από νερό, νέο-εξάνιο (2-2,διμεθυλ-βουτάνιο) και *n*-δεκάνιο στις συνθήκες αναφοράς (298.15 K, 100 KPa). Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Αποτελέσματα CSMGem										
X _{xe} στη ρευστή φάση	X _{xe} στον υδρίτη	X _{nc5} στη ρευστή φάση	X _{nc5} στον υδρίτη	Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με Xe		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	F(θ _{xe, s}) χωρίς τον εκθετικό όρο	F(θ _{xe, l})	[V (cm ³ /mol H ₂ O)] ^{1/3}
				Μικρό	Μεγάλο					
0.948243	0.103731	0	0	0.315	0.7823	20.35	22.7052	0.6028	0.9129	2.8317
0.710299	0.096041	0.236525	0	0.2541	0.7298	20.51	22.6891	0.5292	0.8874	2.8310
0.569976	0.08978	0.375852	0	0.2134	0.6851	20.64	22.6758	0.4724	0.8639	2.8304
0.452674	0.082895	0.492177	0	0.1761	0.6343	20.79	22.6692	0.4136	0.8350	2.8302
0.410865	0.079916	0.533596	0	0.1621	0.6119	20.85	22.6610	0.3897	0.8214	2.8298
0.361201	0.075896	0.582759	0	0.1448	0.5814	20.93	22.6490	0.3585	0.8020	2.8293
0.322517	0.072319	0.62102	0	0.1309	0.554	21.01	22.6479	0.3320	0.7837	2.8293
0.301135	0.070141	0.642154	0	0.1231	0.5373	21.06	22.6486	0.3166	0.7720	2.8293
0.278184	0.067617	0.664828	0	0.1145	0.5178	21.11	22.6409	0.2991	0.7580	2.8290
0.006188	0.065818	0.993093	0	0.1088	0.5039	21.15	22.6401	0.2872	0.7476	2.8290
0.006188	0.065818	0.993093	0	0.1088	0.5039	21.15	22.6401	0.2872	0.7476	2.8290
0.004715	0.057179	0.994555	0	0.0844	0.4368	21.33	22.6236	0.2332	0.6934	2.8283
0.003198	0.045406	0.996059	0	0.0583	0.3452	21.59	22.6169	0.1696	0.6059	2.8280
0.00188	0.031422	0.997363	0	0.0348	0.2371	21.89	22.6001	0.1063	0.4755	2.8273
0.001636	0.028278	0.997604	0	0.0303	0.213	21.96	22.5991	0.0935	0.4412	2.8272
0.001236	0.022634	0.997999	0	0.023	0.1699	22.08	22.5913	0.0721	0.3738	2.8269
0.001102	0.020583	0.998131	0	0.0205	0.1543	22.13	22.5951	0.0646	0.3473	2.8271
0.000994	0.018876	0.998238	0	0.0185	0.1413	22.17	22.5965	0.0586	0.3243	2.8271
0.000905	0.017431	0.998325	0	0.0169	0.1304	22.2	22.5938	0.0537	0.3043	2.8270
0.000831	0.016192	0.998399	0	0.0155	0.121	22.22	22.5857	0.0494	0.2865	2.8267

Πίνακας Π3.7: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής I με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μίγμα αποτελείται από νερό, ξένο (Xe) και n-πεντάνιο στις συνθήκες αναφοράς (298.15 K, 100 KPa). Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Αποτελέσματα CSMGem										
X _{C1} στη ρευστή φάση	X _{C1} στον υδρίτη	X _{nc5} στη ρευστή φάση	X _{nc5} στον υδρίτη	Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με C ₁		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	F(θ _{C1, s}) χωρίς τον εκθετικό όρο	F(θ _{C1, l})	[V (cm ³ /mol H ₂ O)] ^{1/3}
				Μικρό	Μεγάλο					
0.999998	0.142007	0	0	0.8868	0.9733	19	22.1447	0.9628	0.9907	2.8082
0.015495	0.141996	0.984505	0	0.8866	0.9733	19	22.1444	0.9627	0.9907	2.8082
0.015495	0.141996	0.984505	0	0.8866	0.9733	19	22.1444	0.9627	0.9907	2.8082
0.008337	0.137367	0.991662	0	0.8077	0.9516	19.1	22.1415	0.9327	0.9829	2.8080
0.006978	0.135555	0.993022	0	0.7783	0.9428	19.14	22.1414	0.9205	0.9796	2.8080
0.005612	0.13299	0.994387	0	0.7381	0.93	19.19	22.1335	0.9029	0.9748	2.8077
0.004699	0.130586	0.995301	0	0.7019	0.9176	19.24	22.1298	0.8860	0.9701	2.8075
0.004241	0.129065	0.995759	0	0.6797	0.9096	19.27	22.1256	0.8750	0.9670	2.8074
0.003866	0.127597	0.996134	0	0.6588	0.9017	19.3	22.1228	0.8643	0.9640	2.8072
0.003414	0.125499	0.996586	0	0.6299	0.8903	19.35	22.1269	0.8489	0.9595	2.8074
0.003059	0.123508	0.996941	0	0.6035	0.8792	19.39	22.1223	0.8340	0.9550	2.8072
0.002861	0.122235	0.997139	0	0.587	0.872	19.41	22.1130	0.8243	0.9521	2.8068
0.002464	0.119224	0.997536	0	0.5496	0.8546	19.48	22.1169	0.8011	0.9449	2.8070

0.002166	0.116428	0.997834	0	0.5168	0.838	19.53	22.1035	0.7792	0.9378	2.8064
0.001933	0.113819	0.998067	0	0.4876	0.8222	19.59	22.1061	0.7585	0.9310	2.8065
0.001746	0.111373	0.998254	0	0.4616	0.807	19.64	22.1015	0.7389	0.9242	2.8063
0.001593	0.109072	0.998407	0	0.4382	0.7925	19.69	22.1006	0.7202	0.9176	2.8063
0.001465	0.106897	0.998535	0	0.417	0.7786	19.73	22.0915	0.7024	0.9112	2.8059
0.001263	0.102882	0.998737	0	0.3804	0.7524	19.81	22.0818	0.6695	0.8986	2.8055
0.001111	0.099246	0.998889	0	0.3496	0.7282	19.89	22.0815	0.6395	0.8865	2.8055
0.000992	0.095921	0.999008	0	0.3235	0.7056	19.96	22.0777	0.6121	0.8749	2.8053
0.000897	0.092867	0.999103	0	0.301	0.6845	20.02	22.0695	0.5870	0.8635	2.8050
0.000818	0.09004	0.999181	0	0.2814	0.6648	20.08	22.0669	0.5637	0.8526	2.8049
0.000753	0.087414	0.999247	0	0.2642	0.6463	20.13	22.0582	0.5423	0.8420	2.8045
0.000697	0.084964	0.999303	0	0.249	0.6289	20.18	22.0538	0.5225	0.8317	2.8043
0.000608	0.080518	0.999392	0	0.2234	0.5969	20.28	22.0559	0.4870	0.8120	2.8044
0.000539	0.076568	0.999461	0	0.2025	0.5682	20.36	22.0482	0.4559	0.7933	2.8041
0.000485	0.073038	0.999515	0	0.1852	0.5424	20.43	22.0397	0.4286	0.7756	2.8037
0.000421	0.068359	0.999579	0	0.1641	0.5078	20.53	22.0364	0.3931	0.7506	2.8036
0.000372	0.064297	0.999627	0	0.1474	0.4777	20.61	22.0262	0.3633	0.7273	2.8032
0.000334	0.060719	0.999666	0	0.1338	0.451	20.69	22.0275	0.3376	0.7055	2.8032
0.000294	0.056557	0.999706	0	0.1191	0.4199	20.77	22.0151	0.3085	0.6786	2.8027
0.000269	0.053816	0.99973	0	0.1101	0.3994	20.83	22.0147	0.2899	0.6598	2.8027
0.000237	0.049807	0.999763	0	0.0977	0.3693	20.91	22.0061	0.2633	0.6307	2.8023
0.000211	0.046368	0.999788	0	0.0879	0.3435	20.98	22.0001	0.2413	0.6041	2.8020
0.000191	0.043392	0.999809	0	0.0798	0.3212	21.05	22.0048	0.2225	0.5799	2.8022
0.00016	0.038478	0.99984	0	0.0675	0.2843	21.15	21.9964	0.1928	0.5367	2.8019
0.000138	0.034578	0.999862	0	0.0584	0.2551	21.23	21.9904	0.1699	0.4997	2.8016
0.000121	0.031416	0.999879	0	0.0516	0.2315	21.3	21.9909	0.1522	0.4677	2.8017
0.000108	0.02878	0.999892	0	0.0461	0.2118	21.35	21.9827	0.1375	0.4394	2.8013
0.000097	0.026559	0.999903	0	0.0417	0.1953	21.4	21.9839	0.1256	0.4145	2.8014
0.000081	0.023005	0.999918	0	0.035	0.1688	21.47	21.9755	0.1069	0.3720	2.8010
0.00007	0.020299	0.99993	0	0.0302	0.1488	21.53	21.9761	0.0932	0.3377	2.8010
0.000055	0.016429	0.999945	0	0.0237	0.1202	21.61	21.9710	0.0742	0.2849	2.8008

Πίνακας Π3.8: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής I με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μίγμα αποτελείται από νερό, μεθάνιο και n-πεντάνιο στα 200 K, και 100 KPa. Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Αποτελέσματα CSMGem										
X _{C1} στη ρευστή φάση	X _{C1} στον υδρίτη	X _{nC10} στη ρευστή φάση	X _{nC10} στον υδρίτη	Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με C1		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O) σε συνθήκες αναφοράς	F(θ _{C1, s}) χωρίς τον εκθετικό όρο	F(θ _{C1, L})
				Μικρό	Μεγάλο					
0.014345	0.141626	0.985655	0	0.9275	0.9499	19.48	22.6941	23.1054	0.9901	0.9911
0.009106	0.137257	0.990894	0	0.8907	0.9232	19.59	22.7066	23.1182	0.9845	0.9860
0.008353	0.136221	0.991647	0	0.8821	0.9167	19.61	22.7026	23.1140	0.9832	0.9847
0.007613	0.135027	0.992386	0	0.8722	0.9093	19.64	22.7059	23.1174	0.9816	0.9833
0.005634	0.130497	0.994366	0	0.8353	0.8808	19.75	22.7141	23.1258	0.9753	0.9774
0.005479	0.130024	0.994521	0	0.8315	0.8778	19.76	22.7133	23.1249	0.9747	0.9768

0.004723	0.127336	0.995277	0	0.81	0.8606	19.83	22.7235	23.1354	0.9708	0.9731
0.004265	0.125329	0.995734	0	0.7941	0.8476	19.88	22.7285	23.1405	0.9678	0.9702
0.003738	0.122521	0.996262	0	0.7722	0.8293	19.95	22.7356	23.1476	0.9636	0.9661
0.00344	0.120628	0.99656	0	0.7576	0.8168	20	22.7435	23.1557	0.9606	0.9631
0.002726	0.114832	0.997274	0	0.7137	0.778	20.14	22.7527	23.1651	0.9511	0.9535
0.002489	0.112362	0.99751	0	0.6954	0.7612	20.21	22.7683	23.1809	0.9468	0.9492
0.002067	0.106978	0.997932	0	0.6563	0.724	20.35	22.7878	23.2008	0.9371	0.9389
0.001957	0.1053	0.998043	0	0.6443	0.7122	20.39	22.7898	23.2028	0.9339	0.9355
0.001769	0.10213	0.99823	0	0.622	0.6897	20.48	22.8095	23.2229	0.9277	0.9287
0.001615	0.099169	0.998384	0	0.6016	0.6684	20.56	22.8234	23.2370	0.9217	0.9219
0.001606	0.098981	0.998394	0	0.6003	0.667	20.56	22.8186	23.2322	0.9214	0.9215
0.001265	0.090806	0.998735	0	0.5457	0.6065	20.79	22.8664	23.2808	0.9036	0.9003
0.001126	0.086668	0.998874	0	0.5192	0.5748	20.92	22.9051	23.3203	0.8939	0.8879
0.001003	0.082482	0.998997	0	0.4931	0.5421	21.05	22.9423	23.3581	0.8836	0.8740
0.000914	0.078792	0.999086	0	0.4706	0.5128	21.17	22.9807	23.3972	0.8740	0.8604
0.000913	0.079058	0.999086	0	0.4724	0.5146	21.16	22.9765	23.3929	0.8747	0.8613
0.000913	0.079058	0.999086	0	0.4724	0.5146	21.16	22.9765	23.3929	0.8747	0.8613
0.000796	0.074011	0.999203	0	0.443	0.4727	21.33	23.0348	23.4523	0.8612	0.8400
0.00076	0.072298	0.999239	0	0.4334	0.458	21.4	23.0678	23.4858	0.8565	0.8319
0.000711	0.069819	0.999289	0	0.4198	0.4364	21.5	23.1138	23.5327	0.8495	0.8193
0.000709	0.069702	0.999291	0	0.4192	0.4353	21.5	23.1109	23.5297	0.8492	0.8187
0.000661	0.067106	0.999339	0	0.4055	0.4119	21.61	23.1645	23.5843	0.8418	0.8040
0.00063	0.065351	0.99937	0	0.3966	0.3955	21.69	23.2066	23.6272	0.8368	0.7931
0.000601	0.063614	0.999399	0	0.388	0.3789	21.78	23.2596	23.6812	0.8318	0.7813
0.000553	0.060541	0.999447	0	0.3738	0.3479	21.96	23.3752	23.7988	0.8232	0.7576
0.00062	0.064785	0.99938	0	0.3937	0.3902	21.72	23.2246	23.6455	0.8351	0.7894
0.00055	0.060375	0.99945	0	0.3731	0.3461	21.97	23.3817	23.8054	0.8228	0.7561
0.000521	0.058342	0.999479	0	0.3646	0.324	22.11	23.4799	23.9054	0.8174	0.7373
0.000495	0.05638	0.999505	0	0.3574	0.3009	22.27	23.6006	24.0283	0.8127	0.7160
0.000471	0.0544	0.999529	0	0.3514	0.2752	22.48	23.7733	24.2041	0.8086	0.6898
0.000471	0.0544	0.999529	0	0.3514	0.2752	22.48	23.7733	24.2041	0.8086	0.6898
0.000464	0.053774	0.999535	0	0.3499	0.2663	22.57	23.8527	24.2849	0.8076	0.6801
0.00046	0.053339	0.99954	0	0.349	0.2598	22.63	23.9051	24.3383	0.8070	0.6728
0.000454	0.052631	0.999546	0	0.3478	0.2488	22.75	24.0139	24.4491	0.8062	0.6599
0.00045	0.052075	0.99955	0	0.3472	0.2395	22.85	24.1053	24.5422	0.8058	0.6485
0.000446	0.051321	0.999554	0	0.3468	0.226	23.03	24.2759	24.7158	0.8055	0.6310
0.000445	0.050896	0.999555	0	0.3469	0.2178	23.14	24.3809	24.8228	0.8056	0.6199

Πίνακας Π3.9: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής II με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μίγμα αποτελείται από νερό, μεθάνιο και n-δεκάνιο στα 200 K, και 100 KPa. Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Αποτελέσματα CSMGem										
X _{C3} στη ρευστή φάση	X _{C3} στον υδρίτη	X _{iC5} στη ρευστή φάση	X _{iC5} στον υδρίτη	Κλάσμα κατειλημμένων μεγάλων κελιών		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O) σε συνθήκες αναφοράς	F(θ _{C3, L})	F(θ _{iC5, L})
				C3	iC5					
0.999633	0.055516	0	0	0.9992	0	21.67	22.9437	22.9369	0.9999	0.0000
0.484721	0.055363	0.514812	0.000111	0.9964	0.002	21.67	22.9427	22.9359	0.9994	0.0116
0.30623	0.055191	0.693263	0.000236	0.9933	0.0042	21.67	22.9416	22.9348	0.9988	0.0241
0.124618	0.05451	0.87482	0.000734	0.9809	0.0132	21.68	22.9477	22.9409	0.9967	0.0727
0.042879	0.052295	0.95651	0.002387	0.9404	0.0429	21.71	22.9658	22.9590	0.9893	0.2079
0.026404	0.050141	0.972964	0.004046	0.9012	0.0727	21.74	22.9855	22.9787	0.9816	0.3147
0.019104	0.047942	0.980251	0.005791	0.8613	0.104	21.77	23.0062	22.9994	0.9732	0.4047
0.013224	0.044264	0.986115	0.008827	0.7947	0.1585	21.83	23.0540	23.0471	0.9578	0.5245
0.010985	0.041721	0.988347	0.011009	0.7487	0.1976	21.86	23.0768	23.0700	0.9458	0.5906
0.009207	0.038721	0.990118	0.013666	0.6947	0.2452	21.9	23.1107	23.1038	0.9302	0.6555
0.007817	0.035339	0.9915	0.016759	0.6338	0.3006	21.95	23.1564	23.1495	0.9102	0.7157
0.006716	0.031668	0.992595	0.020219	0.5678	0.3625	22	23.2040	23.1971	0.8850	0.7691
0.005809	0.027807	0.993497	0.023956	0.4985	0.4295	22.05	23.2537	23.2468	0.8534	0.8151
0.005291	0.025259	0.994012	0.026465	0.4528	0.4744	22.08	23.2844	23.2774	0.8290	0.8409
0.00467	0.02197	0.994629	0.029746	0.3939	0.5333	22.13	23.3369	23.3300	0.7919	0.8700
0.00394	0.017966	0.995356	0.03379	0.3221	0.6058	22.18	23.3906	23.3837	0.7357	0.9000
0.003053	0.013227	0.996239	0.038628	0.2372	0.6926	22.24	23.4563	23.4494	0.6456	0.9296
0.001924	0.007712	0.997363	0.044302	0.1383	0.7945	22.31	23.5341	23.5271	0.4845	0.9577
0.001566	0.006161	0.99772	0.045903	0.1105	0.8232	22.33	23.5564	23.5494	0.4212	0.9646
0.001008	0.003831	0.998276	0.048312	0.0687	0.8665	22.35	23.5795	23.5725	0.3017	0.9744
0.000617	0.002293	0.998666	0.049902	0.0411	0.8951	22.37	23.6019	23.5949	0.2007	0.9804
0.000415	0.001527	0.998868	0.050695	0.0274	0.9093	22.38	23.6131	23.6061	0.1416	0.9833
0.00021	0.000763	0.999073	0.051486	0.0137	0.9235	22.39	23.6243	23.6173	0.0752	0.9861
0.000168	0.00061	0.999114	0.051644	0.0109	0.9264	22.39	23.6245	23.6175	0.0606	0.9866
0.000021	0.000073	0.999261	0.0522	0.0013	0.9363	22.4	23.6355	23.6285	0.0076	0.9885
0.000017	0.000059	0.999265	0.052215	0.0011	0.9366	22.4	23.6355	23.6285	0.0064	0.9886
0.000002	0.000009	0.99928	0.052267	0.0002	0.9376	22.4	23.6356	23.6286	0.0012	0.9888
0.000001	0.000003	0.999281	0.052273	0.0001	0.9377	22.4	23.6356	23.6286	0.0006	0.9888
0	0.000001	0.999282	0.052275	0	0.9377	22.4	23.6356	23.6286	0.0000	0.9888
0	0	0.999282	0.052276	0	0.9377	22.4	23.6356	23.6286	0.0000	0.9888

Πίνακας Π3.10: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής II με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μίγμα αποτελείται από νερό, προπάνιο και ίσο-πεντάνιο στους 298.15 K, και 10 MPa. Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Αποτελέσματα CSMGem										
X _{C1} στη ρευστή φάση	X _{C1} στον υδρίτη	X _{C2} στη ρευστή φάση	X _{C2} στον υδρίτη	Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με C ₁		Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με C ₂		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O) σε συνθήκες αναφοράς
				Μικρό	Μεγάλο	Μικρό	Μεγάλο			
0.999995	0.142003	0.000003	0.000005	0.8868	0.9733	0	0	19.48	22.1447	22.7730
0.998042	0.137543	0.001956	0.004591	0.8882	0.9331	0	0.041	19.59	22.1713	22.8003
0.999165	0.140088	0.000833	0.001974	0.8874	0.956	0	0.0176	19.61	22.1578	22.7864
0.999444	0.140723	0.000554	0.00132	0.8872	0.9618	0	0.0118	19.64	22.1456	22.7739
0.999805	0.141559	0.000194	0.000461	0.887	0.9693	0	0.0041	19.75	22.1450	22.7733
0.99986	0.141684	0.000138	0.000332	0.8869	0.9704	0	0.003	19.76	22.1449	22.7732
0.999915	0.141813	0.000083	0.000199	0.8869	0.9716	0	0.0018	19.83	22.1448	22.7731
0.999971	0.141944	0.000027	0.000064	0.8868	0.9727	0	0.0006	19.88	22.1447	22.7730
0.999722	0.141367	0.000277	0.000658	0.887	0.9675	0	0.0059	19.95	22.1452	22.7734
0.998606	0.138813	0.001393	0.003285	0.8878	0.9446	0	0.0294	20	22.1587	22.7874
0.99719	0.135646	0.002808	0.006542	0.8888	0.9161	0	0.0585	20.14	22.1727	22.8017
0.984652	0.111636	0.015346	0.031238	0.8954	0.7001	0	0.2794	20.21	22.2954	22.9280
0.994277	0.129406	0.005721	0.012961	0.8907	0.8599	0	0.1159	20.35	22.2006	22.8305
0.991233	0.123307	0.008765	0.019234	0.8924	0.805	0	0.172	20.39	22.2401	22.8711
0.988034	0.117376	0.011964	0.025333	0.894	0.7517	0	0.2266	20.48	22.2678	22.8996
0.975219	0.098271	0.02478	0.044985	0.8985	0.5799	0	0.4026	20.56	22.3637	22.9982
0.981059	0.10611	0.018939	0.036922	0.8968	0.6504	0	0.3303	20.56	22.3229	22.9562
0.97314	0.095791	0.026858	0.047535	0.899	0.5576	0	0.4254	20.79	22.3656	23.0001
0.968774	0.091047	0.031225	0.052414	0.9	0.515	0	0.4691	20.92	22.3924	23.0277
0.966481	0.088784	0.033518	0.054741	0.9004	0.4946	0	0.49	21.05	22.4058	23.0414
0.964113	0.086598	0.035885	0.056989	0.9007	0.475	0	0.5102	21.17	22.4191	23.0551
0.903615	0.058235	0.096383	0.086079	0.9022	0.221	0	0.7712	21.16	22.5550	23.1949
0.936499	0.069029	0.063499	0.075035	0.9027	0.3174	0	0.6721	21.16	22.5017	23.1401
0.953901	0.07864	0.046097	0.065167	0.9019	0.4035	0	0.5835	21.33	22.4599	23.0971
0.834743	0.047699	0.165256	0.096734	0.8976	0.1282	0	0.8668	21.4	22.6049	23.2462
0.715609	0.040359	0.28439	0.103836	0.8844	0.0668	0	0.9302	21.5	22.6337	23.2758
0.523309	0.034994	0.47669	0.108205	0.8496	0.0299	0.0001	0.9682	21.5	22.6540	23.2967
0.347265	0.031136	0.652733	0.1102	0.7898	0.0147	0.0001	0.9839	21.61	22.6515	23.2941
0.164574	0.024637	0.835425	0.111889	0.6396	0.0056	0.0003	0.9933	21.69	22.6411	23.2834
0.083414	0.018094	0.916584	0.112947	0.4711	0.0026	0.0004	0.9964	21.78	22.6248	23.2666
0.040626	0.011515	0.959373	0.113847	0.299	0.0013	0.0005	0.9978	21.96	22.5922	23.2332
0.015736	0.005363	0.984263	0.114633	0.1387	0.0005	0.0005	0.9985	21.72	22.5454	23.1850
0.007771	0.002813	0.992228	0.11495	0.0726	0.0002	0.0005	0.9988	21.97	22.5223	23.1613
0.003862	0.001438	0.996137	0.115119	0.0371	0.0001	0.0004	0.9989	22.11	22.5029	23.1413
0.002312	0.00087	0.997687	0.115189	0.0224	0.0001	0.0004	0.9989	22.27	22.4902	23.1282
0.00077	0.000293	0.999229	0.11526	0.0075	0	0.0004	0.999	22.48	22.4886	23.1266
0.000384	0.000146	0.999614	0.115278	0.0038	0	0.0004	0.999	22.48	22.4853	23.1233
0.000078	0.000029	0.999921	0.115292	0.0008	0	0.0004	0.999	22.57	22.4827	23.1206
0.000008	0.000003	0.999991	0.115295	0.0001	0	0.0004	0.999	22.63	22.4821	23.1200
0.000001	0	0.999998	0.115295	0	0	0.0004	0.999	23.14	22.4821	23.1199

Πίνακας Π3.11: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής I με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μίγμα αποτελείται από νερό, μεθάνιο και αιθάνιο στους 200 K, και 100 KPa. Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Αποτελέσματα CSMGem										
X _{C1} στη ρευστή φάση	X _{C1} στον υδρίτη	X _{C3} στη ρευστή φάση	X _{C3} στον υδρίτη	Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με C1		Κλάσμα κατειλημμένων κελιών με C3		Όγκος υδρίτη (cm ³ /mol)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O)	Γραμ/κός όγκος νερού στον υδρίτη (cm ³ /mol H ₂ O) σε συνθήκες αναφοράς
				Μικρό	Μεγάλο	Μικρό	Μεγάλο			
0.999998	0.141626	0	0	0.9275	0.9499	0	0	23.1054	22.6941	23.1054
0.999998	0.141619	0	0.000007	0.9275	0.9498	0	0.0001	23.1054	22.6941	23.1054
0.999998	0.141531	0	0.000098	0.9274	0.9481	0	0.0019	23.1054	22.6941	23.1054
0.999998	0.1412	0.000001	0.00044	0.9274	0.9418	0	0.0087	23.1057	22.6944	23.1057
0.999997	0.140981	0.000001	0.000666	0.9273	0.9376	0	0.0132	23.0941	22.6830	23.0941
0.999997	0.14013	0.000001	0.001545	0.9271	0.9212	0	0.0306	23.0948	22.6837	23.0948
0.999996	0.14	0.000002	0.001679	0.9271	0.9187	0	0.0332	23.0949	22.6838	23.0949
0.999996	0.139852	0.000002	0.001832	0.927	0.9159	0	0.0363	23.0832	22.6723	23.0832
0.999995	0.138832	0.000003	0.002885	0.9268	0.8962	0	0.0571	23.0841	22.6732	23.0841
0.999994	0.137928	0.000005	0.003819	0.9266	0.8788	0	0.0756	23.0730	22.6623	23.0730
0.999993	0.137754	0.000005	0.003999	0.9266	0.8755	0	0.0792	23.0732	22.6625	23.0732
0.99999	0.134995	0.000009	0.006849	0.9261	0.8221	0	0.1357	23.0519	22.6416	23.0519
0.999987	0.133324	0.000011	0.008578	0.9258	0.7897	0	0.1699	23.0416	22.6314	23.0416
0.999984	0.131683	0.000014	0.010277	0.9256	0.7579	0	0.2036	23.0313	22.6213	23.0313
0.999981	0.130027	0.000017	0.011993	0.9254	0.7256	0	0.2376	23.0210	22.6112	23.0210
0.999978	0.128359	0.00002	0.013722	0.9252	0.6931	0	0.2719	23.0227	22.6129	23.0227
0.999974	0.126715	0.000024	0.015428	0.9251	0.661	0	0.3057	23.0125	22.6028	23.0125
0.99997	0.12508	0.000028	0.017127	0.925	0.629	0	0.3394	23.0142	22.6045	23.0142
0.999958	0.120961	0.00004	0.021412	0.9248	0.5481	0	0.4244	23.0068	22.5972	23.0068
0.999942	0.116869	0.000056	0.025679	0.9248	0.4674	0	0.5091	22.9996	22.5902	22.9996
0.999919	0.112787	0.000079	0.029945	0.9249	0.3867	0	0.5938	23.0045	22.5950	23.0045
0.999884	0.108727	0.000114	0.034198	0.9252	0.3062	0	0.6783	23.0216	22.6118	23.0216
0.999824	0.104694	0.000174	0.03843	0.9255	0.2261	0	0.7624	23.0269	22.6170	23.0269
0.999775	0.102695	0.000223	0.040531	0.9257	0.1863	0	0.8042	23.0416	22.6314	23.0416
0.9997	0.100716	0.000298	0.042613	0.9259	0.1469	0	0.8456	23.0443	22.6341	23.0443
0.999573	0.098775	0.000425	0.044656	0.9261	0.1082	0	0.8863	23.0471	22.6368	23.0471
0.999447	0.097646	0.000552	0.045845	0.9262	0.0857	0	0.909	23.0606	22.6501	23.0606
0.999324	0.096923	0.000675	0.046607	0.9263	0.0712	0	0.9251	23.0616	22.6511	23.0616
0.998729	0.095318	0.00127	0.048296	0.9264	0.0392	0	0.9587	23.0639	22.6533	23.0639
0.997332	0.094301	0.002667	0.049361	0.9265	0.0191	0	0.9799	23.0771	22.6663	23.0771
0.992623	0.093664	0.007376	0.050003	0.9262	0.007	0	0.9927	23.0772	22.6664	23.0772
0.987328	0.093485	0.012671	0.050159	0.9259	0.004	0	0.9957	23.0766	22.6658	23.0766
0.976637	0.093323	0.023362	0.050262	0.9252	0.0022	0	0.9977	23.0750	22.6642	23.0750
0.955766	0.093133	0.044233	0.050325	0.9236	0.0011	0	0.9988	23.0835	22.6726	23.0835
0.013954	0.091832	0.986046	0.050443	0.9099	0.0002	0	0.9998	23.0754	22.6646	23.0754
0.005664	0.08205	0.994336	0.050993	0.8044	0.0001	0	0.9999	23.0763	22.6655	23.0763
0.002658	0.068199	0.997342	0.051764	0.6587	0	0	0.9999	23.0688	22.6581	23.0688
0.001374	0.052525	0.998625	0.052636	0.4989	0	0	1	23.0627	22.6521	23.0627

0.000697	0.035834	0.999303	0.053564	0.3345	0	0	1	23.0548	22.6444	23.0548
0.000575	0.031525	0.999425	0.053803	0.293	0	0	1	23.0523	22.6420	23.0523
0.000467	0.027168	0.999533	0.054045	0.2513	0	0	1	23.0378	22.6277	23.0378
0.00037	0.022758	0.99963	0.05429	0.2096	0	0	1	23.0331	22.6231	23.0331
0.000282	0.018323	0.999718	0.054537	0.168	0	0	1	20.97	22.6179	23.0279
0.000202	0.013809	0.999798	0.054788	0.126	0	0	1	21.06	22.6111	23.0208
0.00013	0.009265	0.99987	0.05504	0.0842	0	0	1	21.14	22.5928	23.0023
0.000103	0.007482	0.999897	0.055139	0.0678	0	0	1	21.17	22.5842	22.9936
0.000076	0.005701	0.999924	0.055238	0.0516	0	0	1	21.2	22.5757	22.9849
0.00005	0.003915	0.99995	0.055337	0.0354	0	0	1	21.23	22.5671	22.9761
0.000024	0.002043	0.999976	0.055441	0.0184	0	0	1	21.26	22.5566	22.9655
0.000009	0.000823	0.999991	0.055509	0.0074	0	0	1	21.27	22.5397	22.9482
0.000006	0.000514	0.999994	0.055526	0.0046	0	0	1	21.28	22.5433	22.9519
0.000001	0.000102	0.999999	0.055549	0.0009	0	0	1	21.28	22.5340	22.9424
0	0	1	0.055555	0	0	0	1	21.29	22.5423	22.9509

Πίνακας Π3.12: Αποτελέσματα προσομοίωσης του CSMGem ισορροπίας φάσεων υδρίτη δομής II με αέριους/υγρούς υδρογονάνθρακες. Το μίγμα αποτελείται από νερό ,μεθάνιο και προπάνιο στους 200 K, και 100 KPa. Όλες οι άλλες φάσεις έχουν απομονωθεί από το μενού του προγράμματος.

Παράρτημα Π4

Ανασκόπηση θερμοδυναμικών εννοιών

Οι καταστάσεις ισορροπίας ενός συστήματος c συστατικών κατανεμημένων σε p φάσεις περιγράφονται πλήρως μέσω συναρτήσεων ενέργειας, οι οποίες ονομάζονται χαρακτηριστικές συναρτήσεις ενέργειας (Μασαβέτας, 1993, Oonk και Calvet, 2008, Hillert, 2008 κ.α.). Ως χαρακτηριστική εξίσωση ενέργειας ορίζεται η μαθηματική σχέση που περιγράφει μια χαρακτηριστική συνάρτηση ενέργειας. Η παλαιότερη και η πλέον γνωστή χαρακτηριστική συνάρτηση είναι αυτή της εσωτερικής ενέργειας $U=f(S,V,n)$, βάσει της οποίας διατυπώθηκε το 1844 για πρώτη φορά η αρχή διατήρησης της ενέργειας ($1^{ος}$ θερμοδυναμικός νόμος) από τον James Prescott Joule. Εσωτερική ενέργεια είναι η ενέργεια που περιέχεται σε ένα απομονωμένο σύστημα και μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει διαφόρων μεταβλητών βάσης, όπως είναι π.χ. η θερμοκρασία, η πίεση, οι μάζες των συστατικών κ.λπ. Ωστόσο, για την πλήρη περιγραφή όλων των πιθανών καταστάσεων ισορροπίας του συστήματος θα πρέπει η εσωτερική ενέργεια να εκφράζεται συναρτήσει της εντροπίας, του όγκου και των ποσοτήτων των συστατικών του συστήματος, οι οποίες για το λόγο αυτό χαρακτηρίζονται ως φυσιολογικές μεταβλητές (natural variables) της χαρακτηριστικής συνάρτησης της εσωτερικής ενέργειας (Helrich, 2009, Hillert, 2008, Stolen και Grande, 2004 κ.α.).

Προκειμένου να διευκολυνθεί η περιγραφή των ισορροπιών που απαντώνται συχνότερα στη φύση, αντί της εσωτερικής ενέργειας, χρησιμοποιούνται μετασχηματισμένες χαρακτηριστικές συναρτήσεις ενέργειας, οι οποίες προκύπτουν από τη χαρακτηριστική συνάρτηση της εσωτερικής ενέργειας μέσω μερικών μετασχηματισμών Legendre. Ο στόχος των μετασχηματισμών είναι να εκφραστεί η ενέργεια του συστήματος σαν συνάρτηση φυσιολογικών μεταβλητών, οι οποίες είναι ευκολότερο στην πράξη να μετρηθούν και να ρυθμιστούν. Οι συχνότεροι μετασχηματισμοί της εσωτερικής ενέργειας είναι η ενθαλπία, η ενέργεια Helmholtz και η ενέργεια Gibbs, οι εκφράσεις των οποίων είναι οι εξής:

- Ενθαλπία $H=U+p \cdot V$, $H=L_2(U)$, $H(S,p,n)$
- Ενέργεια Helmholtz $A=U-T \cdot S$, $A=L_1(U)$, $A(T,V,n)$
- Ενέργεια Gibbs $G=H-T \cdot S=U+p \cdot V-T \cdot S$, $G=L_{1,2}(U)$, $G(T,p,n)$

όπου:

U : Εσωτερική ενέργεια του συστήματος

S : Εντροπία του συστήματος

V : Όγκος του συστήματος

T, p : Θερμοκρασία και πίεση

n : Ποσότητες των συστατικών του συστήματος $[n_1, n_2, \dots, n_c]$.

Οι θερμοδυναμικές μεταβλητές ενός συστήματος διακρίνονται κυρίως σε δύο είδη:

- Στις εκτατικές μεταβλητές, όπως είναι π.χ. οι ποσότητες των συστατικών n_i , ο όγκος V , η ενέργεια (U, G, H) κ.α. Η χαρακτηριστική ιδιότητα όλων των εκτατικών μεταβλητών είναι η προσθετικότητα: Η τιμή οποιασδήποτε εκτατικής μεταβλητής ενός συστήματος είναι ίση

με το άθροισμα των τιμών των αντίστοιχων εκτατικών μεταβλητών των επιμέρους υποσυστημάτων του, όταν όλα τα υποσυστήματα βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας μεταξύ τους.

- Στις εντατικές μεταβλητές, όπως είναι π.χ. η πίεση p , η θερμοκρασία T , τα μοριακά κλάσματα των συστατικών x_i , κ.α. Η χαρακτηριστική ιδιότητα των εντατικών μεταβλητών είναι ότι, σε ομογενή συστήματα στην κατάσταση ισορροπίας, διατηρούν την ίδια τιμή για οποιοδήποτε παράγωγο υποσύστημα του αρχικού συστήματος. Τη χαρακτηριστική αυτή ιδιότητα των εντατικών μεταβλητών αποκτούν και οι εκτατικές μεταβλητές ενός ομογενούς συστήματος εφόσον αναχθούν με βάση ένα γραμμικό συνδυασμό εκτατικών μεταβλητών του συστήματος. Έτσι π.χ. ως εντατική μεταβλητή μπορεί να θεωρηθεί και ο γραμμομοριακός όγκος (v), ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$v = \frac{V}{\sum_{i=1}^c n_i}$$

Ο ορισμός των εντατικών μεταβλητών μπορεί να επεκταθεί θεωρητικά και σε ετερογενή υποσυστήματα σε ισορροπία, αρκεί να θεωρηθεί το συνολικό σύστημα ως ομογενές (εξωτερική θεώρηση ως "μαύρο κουτί"). Έτσι, για παράδειγμα, ο ορισμός του γραμμομοριακού όγκου μπορεί να παραμένει ο ίδιος ακόμα και στην περίπτωση που ισορροπούν δύο ή περισσότερες φάσεις μέσα σε ένα σύστημα, αρκεί να θεωρηθεί το σύστημα ως ομογενές οπότε και ταυτίζεται ουσιαστικά με το μέσο γραμμομοριακό όγκο του συστήματος.

Αποτέλεσμα της αθροιστικής ιδιότητας των εκτατικών μεταβλητών είναι ότι οι χαρακτηριστικές συναρτήσεις ενέργειας είναι ομογενείς συναρτήσεις πρώτου βαθμού ως προς τις φυσιολογικές εκτατικές μεταβλητές τους. Έτσι για παράδειγμα, για την ενέργεια Gibbs ισχύει ότι:

$$G(T, p, \lambda \cdot \mathbf{n}) = \lambda \cdot G(T, p, \mathbf{n})$$

όπου λ ένας οποιοσδήποτε θετικός πραγματικός αριθμός. Με βάση την ιδιότητα της ομογένειας πρώτου βαθμού μπορούν να περιγραφούν οι διάφορες μορφές ενέργειας ως γινόμενα των αντίστοιχων ανηγμένων μεγεθών τους ως προς μια οποιαδήποτε εκτατική μεταβλητή, η οποία επιλέγεται συνήθως να είναι η συνολική ποσότητα των συστατικών εκπεφρασμένη σε γραμμομόρια. Έτσι π.χ. για την ενέργεια Gibbs ισχύει ότι:

$$G(T, p, \mathbf{n}) = \sum_{i=1}^c (n_i) \cdot g(T, p, \mathbf{x}) = N \cdot g(T, p, \mathbf{x}) \quad (\Pi 4.1)$$

Στην εξίσωση (Π4.1) η ενέργεια Gibbs του συστήματος εκφράζεται συναρτήσει του συνόλου των γραμμομορίων των συστατικών του ($N = \sum n_i$) και της γραμμομοριακής ενέργειας Gibbs, $g(T, p, \mathbf{x})$, όπου \mathbf{x} είναι το διάνυσμα των μοριακών κλασμάτων των c συστατικών, δηλαδή $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_c]$. Σχέσεις παρόμοιες με την (Π4.1) μπορούν να διατυπωθούν για όλες τις χαρακτηριστικές συναρτήσεις ενέργειας σύμφωνα με την ακόλουθη γενικευμένη εξίσωση:

$$F(\mathbf{int}, \mathbf{ext}) = k \cdot f(\mathbf{int}, \mathbf{nom_ext}) \quad (\Pi 4.2)$$

όπου:

int : Το σύνολο των ανεξάρτητων εντατικών μεταβλητών $[x_1, x_2, \dots, x_\lambda]$ της συνάρτησης F

ext : Το σύνολο των ανεξάρτητων εκτατικών μεταβλητών $[y_1, y_2, \dots, y_\nu]$ της συνάρτησης F

k : Ένας οποιοσδήποτε μη μηδενικός γραμμικός συνδυασμός των ανεξάρτητων εκτατικών μεταβλητών της συνάρτησης F , δηλαδή $k = c_1 \cdot y_1 + c_2 \cdot y_2 + \dots + c_\nu \cdot y_\nu = \mathbf{c} \cdot \mathbf{ext}^T$

norm_ext : Το σύνολο των εκτατικών μεταβλητών **ext**, ανηγμένες ως προς την εκτατική μεταβλητή k , δηλαδή $[y_1, y_2, \dots, y_\nu]/k$. Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο οι μεταβλητές **norm_ext** είναι εντατικά μεγέθη

F : Η συνάρτηση υπολογισμού μιας μορφής ενέργειας του συστήματος

f : Η συνάρτηση υπολογισμού της F κανονικοποιημένη ως προς τη μεταβλητή k .

Με βάση την εξίσωση (Π4.2) μπορούν να μετασχηματιστούν οι εκτατικές μεταβλητές ενός συστήματος στις αντίστοιχες εντατικές, όπως είναι για παράδειγμα ο όγκος V και ο γραμμομοριακός όγκος $v = \frac{V}{N}$, η μάζα m και η πυκνότητα $d = \frac{m}{V}$ κ.α., με μοναδική απώλεια πληροφορίας το μέγεθος του συστήματος, χωρίς δηλαδή να επηρεάζεται η περιγραφή των καταστάσεων ισορροπίας του. Επιπλέον, όπως συχνά αναφέρεται στη βιβλιογραφία, για την εξίσωση (Π4.1), εφαρμόζοντας τον περιορισμό $\Sigma(x_i)=1$ στη γενική εξίσωση (Π4.2), μειώνονται οι ανεξάρτητες μεταβλητές του προβλήματος ισορροπίας από $c+2$ σε $c+1$ (όπου c ο αριθμός των συστατικών).

Τα ολικά διαφορικά των χαρακτηριστικών συναρτήσεων ορίζονται ως θεμελιώδεις εξισώσεις ενέργειας. Η θεμελιώδης εξίσωση για την περίπτωση της εσωτερικής ενέργειας U είναι η εξής:

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \mathbf{n}} \cdot dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \mathbf{n}} \cdot dV + \sum_{i=1}^c \left(\left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, (\mathbf{n}-n_i)} \cdot dn_i \right) \Leftrightarrow$$

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_{i=1}^c (\mu_i \cdot dn_i) \quad (\text{Π4. 3})$$

Οι εντατικές μεταβλητές που προκύπτουν από τη μερική παραγωγή των χαρακτηριστικών συναρτήσεων ενέργειας ως προς τις φυσιολογικές εκτατικές μεταβλητές τους, αποτελούν στην ουσία τα δυναμικά του συστήματος ως προς τις αντίστοιχες μεταβολές (βλ. Firoozabadi, 1999). Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στην εξίσωση (Π4. 3), σε ένα απλό απομονωμένο σύστημα, το αντίθετο της πίεσης είναι το δυναμικό του συστήματος ως προς τη μεταβολή του όγκου V και επομένως σε κατάσταση μηχανικής ισορροπίας όλες οι πιέσεις των επιμέρους υποσυστημάτων του πρέπει να είναι ίσες (βλ. Oonk και Calvet, 2008, Prausnitz et al., 1999 κ.α.).

Οι συναρτησιακές σχέσεις των μερικών παραγώγων των χαρακτηριστικών συναρτήσεων ενέργειας ως προς τις φυσιολογικές μεταβλητές τους ονομάζονται καταστατικές εξισώσεις.

Έτσι, για παράδειγμα, η καταστατική εξίσωση της εσωτερικής ενέργειας ως προς την εντροπία είναι μία σχέση της μορφής:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \mathbf{n}} = f(S, V, \mathbf{n})$$

Λόγω της ιδιότητας της ομογένειας πρώτου βαθμού που έχουν οι χαρακτηριστικές συναρτήσεις ενέργειας ως προς τις εκτατικές μεταβλητές τους, συνεπάγεται ότι οι καταστατικές εξισώσεις που προκύπτουν από τη μερική παραγωγή της χαρακτηριστικής συνάρτησης ως προς μια εκτατική μεταβλητή είναι ομογενείς συναρτήσεις μηδενικού βαθμού ως προς τις εκτατικές μεταβλητές. Έτσι για παράδειγμα ισχύει ότι:

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \mathbf{n}} = F(S, V, \mathbf{n}) = k \cdot f(s, v, \mathbf{x}) = f(s, v, \mathbf{x})$$

όπου $s, v, \mathbf{x}=[x_1, \dots, x_c]$ οι αντίστοιχες ανηγμένες μεταβλητές των S, V, \mathbf{n} ως προς κάποιο γραμμικό συνδυασμό k των εκτατικών μεταβλητών της χαρακτηριστικής συνάρτησης της εσωτερικής ενέργειας U .

Αντιθέτως, οι καταστατικές εξισώσεις που προκύπτουν από τη μερική παραγωγή της χαρακτηριστικής συνάρτησης ως προς μια εντατική μεταβλητή είναι ομογενείς συναρτήσεις πρώτου βαθμού ως προς τις εκτατικές μεταβλητές της συνάρτησης. Έτσι π.χ.

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \mathbf{n}} = F(T, p, \mathbf{n}) = k \cdot f(T, p, \mathbf{x}) \Leftrightarrow s = - \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{p, \mathbf{x}} = f(T, p, \mathbf{x})$$

όπου $s, g, \mathbf{x}=[x_1, \dots, x_c]$ οι αντίστοιχες ανηγμένες μεταβλητές των S, G, \mathbf{n} ως προς κάποιο γραμμικό συνδυασμό των εκτατικών μεταβλητών $\mathbf{n}=[n_1, \dots, n_c]$.

Από τον ορισμό των καταστατικών εξισώσεων συνεπάγεται ότι για την εξαγωγή της χαρακτηριστικής συνάρτησης ενός μείγματος c συστατικών απαιτείται η γνώση όλων των καταστατικών της εξισώσεων, δηλαδή των $c+2$ μερικών παραγώγων της συνάρτησης ως προς τις αντίστοιχες φυσιολογικές της μεταβλητές. Δεδομένου όμως ότι οι χαρακτηριστικές συναρτήσεις είναι ομογενείς συναρτήσεις πρώτου βαθμού ως προς τις εκτατικές τους μεταβλητές, συνεπάγεται, από το θεώρημα του Euler για τις ομογενείς συναρτήσεις, ότι οι καταστατικές εξισώσεις των χαρακτηριστικών συναρτήσεων ως προς τις εκτατικές τους μεταβλητές συσχετίζονται μεταξύ τους μέσω της γενικευμένης εξίσωσης των Gibbs-Duhem:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \mathbf{n}} \cdot dT + \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \mathbf{n}} \cdot dp - \sum_{i=1}^c (n_i \cdot d\mu_i) = 0 \Leftrightarrow$$

$$-S \cdot dT + V \cdot dp - \sum_{i=1}^c (n_i \cdot d\mu_i) = 0 \quad (\Pi 4.4)$$

Επομένως, με βάση την εξίσωση (Π4.4) προκύπτει ότι για την εξαγωγή μιας χαρακτηριστικής συνάρτησης ενέργειας ενός μείγματος c συστατικών αρκεί η ολοκλήρωση

c+1 καταστατικών εξισώσεων της χαρακτηριστικής συνάρτησης και επιπλέον ο προσδιορισμός της σταθεράς ολοκλήρωσης.

Στα πλαίσια της διατριβής προκρίνεται η διατύπωση των καταστατικών εξισώσεων αποκλειστικά βάσει εντατικών μεταβλητών για τους εξής λόγους:

- Οι εντατικές μεταβλητές αναφέρονται στην κατάσταση ενός συστήματος και είναι ανεξάρτητες από το μέγεθός του.
- Διευκολύνεται η ολοκλήρωση των καταστατικών εξισώσεων για την εξαγωγή της αντίστοιχης χαρακτηριστικής συνάρτησης ενέργειας, διασφαλίζοντας με τον τρόπο αυτό ότι η παραγόμενη χαρακτηριστική συνάρτηση θα έχει την ιδιότητα της ομογένειας πρώτου βαθμού ως προς τις φυσιολογικές εκτατικές μεταβλητές της.

Χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz καθαρού συστατικού στην κατάσταση του ιδανικού αερίου

Η χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Gibbs για καθαρό συστατικό στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου υπολογίζεται εύκολα, δεδομένου ότι η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου είναι αναλυτική ως προς τον όγκο, δηλαδή:

$$p \cdot V^{<Idg>} = n \cdot R \cdot T \quad \Leftrightarrow \quad v^{<Idg>} = \frac{R \cdot T}{p} \quad (\Pi 4.5)$$

όπου :

R : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ίση με 8.314472 J/mol/K

T, p : Η απόλυτη θερμοκρασία και πίεση

$V^{<Idg>}, v^{<Idg>}$: Ο συνολικός όγκος και ο γραμμομοριακός όγκος στην κατάσταση του ιδανικού αερίου

n : Ο συνολικός αριθμός γραμμομορίων στο σύστημα.

Για τον υπολογισμό της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας Gibbs χρησιμοποιείται η σχέση του Euler για τις ομογενείς συναρτήσεις, δηλαδή:

$$G = \sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot \frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{T, p, (n-n_i)} \right) = \sum_{i=1}^c (n_i \cdot \mu_i) \quad (\Pi 4.6)$$

Αντικαθιστώντας το πλήθος των c συστατικών με ένα, η εξίσωση (Π4.6) απλοποιείται ως εξής

$$G = \sum_{i=1}^1 (n_i \cdot \mu_i) = n \cdot \mu \quad (\Pi 4.7)$$

Για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού μ του καθαρού συστατικού χρησιμοποιείται η γενικευμένη εξίσωση των Gibbs -Duhem (εξίσωση (Π4.4)) αντικαθιστώντας των πλήθος των c συστατικών με ένα, δηλαδή c=1, οπότε η εξίσωση απλοποιείται στην ακόλουθη σχέση:

$$n \cdot d\mu = -S \Big|_{p, n} \cdot dT + V \Big|_{T, n} \cdot dp \quad \Leftrightarrow$$

$$d\mu = -s|_p \cdot dT + v|_T \cdot dp \quad (\Pi 4.8)$$

Για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού μ του καθαρού συστατικού από την εξίσωση (Π4.8) απαιτείται η συσχέτιση του γραμμομοριακού όγκου v και της γραμμομοριακής εντροπίας s με τη θερμοκρασία T και την πίεση p . Η σχέση του γραμμομοριακού όγκου με τη θερμοκρασία και την πίεση δίνεται από την εξίσωση (Π4.5), ενώ η γραμμομοριακή εντροπία για οποιαδήποτε πίεση p υπολογίζεται ως προς μια θερμοκρασία αναφοράς T_0 από την ακόλουθη εξίσωση:

$$ds|_p = \frac{1}{T} \cdot dh|_p = \frac{1}{T} \cdot c_p \cdot dT \quad \Leftrightarrow$$

$$s - s_0 = \int_{T=T_0}^T \frac{c_p}{T} \Big|_p \cdot dT \quad (\Pi 4.9)$$

όπου :

T : Η απόλυτη θερμοκρασία

T_0 : Η θερμοκρασία αναφοράς, η οποία για τη διατριβή είναι 298.15K

h : Η γραμμομοριακή ενθαλπία του καθαρού συστατικού

s_0 : Η γραμμομοριακή εντροπία σε πίεση p για τη θερμοκρασία αναφοράς

c_p : Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του καθαρού συστατικού σε πίεση p .

Οι εξισώσεις (Π4.7), (Π4.8) και (Π4.9) δεν αφορούν μόνο την κατάσταση του ιδανικού αερίου αλλά ισχύουν για οποιαδήποτε καθαρή φάση. Για τον υπολογισμό του χημικού δυναμικού καθαρού συστατικού στην κατάσταση του ιδανικού αερίου σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του στις συνθήκες αναφοράς (T_0, p_0), συνδυάζονται οι εξισώσεις (Π4.5) και (Π4.9) με την εξίσωση (Π4.8):

$$\mu^{<Idg>}(T, p) - \mu_0^{<Idg>}(T_0, p_0) = - \int_{T=T_0}^T s^{<Idg>} \Big|_{p_0} \cdot dT + \int_{p=p_0}^p v^{<Idg>} \Big|_T \cdot dp \quad \Leftrightarrow$$

$$\mu^{<Idg>}(T, p) - \mu_0^{<Idg>}(T_0, p_0) = - \int_{T=T_0}^T \left(s_0^{<Idg>} + \int_{T=T_0}^T \frac{c_p^{<Idg>}}{T} \Big|_{p_0} \cdot dT \right) \cdot dT + \int_{p=p_0}^p \frac{R \cdot T}{P} \cdot dp \quad (\Pi 4.10)$$

όπου :

T_0, p_0 : Οι συνθήκες αναφοράς, οι οποίες για τη διατριβή θεωρήθηκαν οι 298.15K και 100 KPa αντίστοιχα

$\mu_0^{<Idg>}(T_0, p_0)$, $s_0^{<Idg>}$: Το χημικό δυναμικό και η γραμμομοριακή εντροπία του καθαρού συστατικού στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου ($^{<Idg>}$) στις συνθήκες αναφοράς (T_0, p_0)

$c_p^{<Idg>}$: Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του καθαρού συστατικού στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου ($^{<Idg>}$) και σε πίεση αναφοράς (p_0). Η τιμή της γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας στην κατάσταση του ιδανικού αερίου υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (5.15).

Από την εξίσωση (Π4.7) προκύπτει ότι στην περίπτωση όπου μια φάση αποτελείται από ένα μόνο συστατικό (καθαρή φάση), το χημικό δυναμικό (μ) του συστατικού στη φάση αυτή είναι ισοδύναμο με τη γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs (g) της φάσης. Επομένως για την περίπτωση του καθαρού συστατικού στην κατάσταση του ιδανικού αερίου στις συνθήκες αναφοράς ισχύει ότι:

$$G_{(T_0, p_0)}^{<Idg>} = n \cdot \mu_0^{<Idg>}(T_0, p_0) = n \cdot g_0^{<Idg>} \Leftrightarrow \mu_0^{<Idg>}(T_0, p_0) = g_0^{<Idg>} \quad (\text{Π4.11})$$

όπου $g_0^{<Idg>}$ η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs στην κατάσταση του ιδανικού αερίου στις συνθήκες αναφοράς (T_0, p_0). Η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs $g_0^{<Idg>}$ σχετίζεται με την αντίστοιχη γραμμομοριακή εντροπία $s_0^{<Idg>}$ και ενθαλπία $h_0^{<Idg>}$ μέσω του μετασχηματισμού Legendre, δηλαδή:

$$g_0^{<Idg>} = h_0^{<Idg>} - T_0 \cdot s_0^{<Idg>} \Leftrightarrow s_0^{<Idg>} = \frac{h_0^{<Idg>} - g_0^{<Idg>}}{T_0} \quad (\text{Π4.12})$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (Π4.10) το χημικό δυναμικό $\mu_0^{<Idg>}(T_0, p_0)$ και τη γραμμομοριακή εντροπία $s_0^{<Idg>}$ με βάση τις εξισώσεις (Π4.11) και (Π4.12) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \mu^{<Idg>}(T, p) - g_0^{<Idg>} &= \frac{g_0^{<Idg>} - h_0^{<Idg>}}{T_0} \cdot (T - T_0) - \int_{T=T_0}^T \int_{p=p_0}^p \frac{c_p^{<Idg>}}{T} \cdot dT \cdot dp + R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) \Leftrightarrow \\ \mu^{<Idg>}(T, p) &= R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{R \cdot T}{p_0 \cdot v}\right) + (g_0^{<Idg>} - h_0^{<Idg>}) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T=T_0}^T \int_{p=p_0}^p \frac{c_p^{<Idg>}}{T} \cdot dT \cdot dp + h_0^{<Idg>} \Leftrightarrow \\ \mu^{<Idg>}(T, v) &= -R \cdot T \cdot \ln(v) + \\ &\left[R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{R \cdot T}{p_0}\right) + (g_0^{<Idg>} - h_0^{<Idg>}) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T=T_0}^T \int_{p=p_0}^p \frac{c_p^{<Idg>}}{T} \cdot dT \cdot dp + h_0^{<Idg>} \right] \quad (\text{Π4.13}) \end{aligned}$$

Στην περίπτωση όπου $v = 1$, από την εξίσωση (Π4.13) συνεπάγεται ότι:

$$\mu^{<Idg>}(T, v=1) = R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{R \cdot T}{p_0}\right) + (g_0^{<Idg>} - h_0^{<Idg>}) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T=T_0}^T \int_{p=p_0}^p \frac{c_p^{<Idg>}}{T} \cdot dT \cdot dp + h_0^{<Idg>} \quad (\text{Π4.14})$$

όπου $\mu^{<Idg>}(T, v=1)$ στην εξίσωση (Π4.14), η συνάρτηση υπολογισμού του χημικού δυναμικού με τη θερμοκρασία για μοναδιαίο γραμμομοριακό όγκο.

Από τις εξισώσεις (Π4.13) και (Π4.14) προκύπτει ότι το χημικό δυναμικό ενός καθαρού συστατικού στην κατάσταση του ιδανικού αερίου είναι άθροισμα δύο διακριτών όρων. Ο πρώτος όρος του αθροίσματος συσχετίζει το χημικό δυναμικό με το γραμμομοριακό όγκο $v^{<Idg>}$ σε θερμοκρασία T , ενώ ο δεύτερος όρος συσχετίζει το χημικό δυναμικό με τη θερμοκρασία υπό σταθερό γραμμομοριακό όγκο $v=1$. Δεδομένου ότι στις περισσότερες περιπτώσεις προσομοίωσης της ισορροπίας φάσεων η θερμοκρασία T είναι δεδομένη και σταθερή, η εξίσωση (Π4.13) μπορεί να διατυπωθεί και ως εξής:

$$\mu^{<Idg>}(T, v) = -R \cdot T \cdot \ln(v) + \mu^{<Idg>}(T, v = 1) \quad (Π4.15)$$

Με δεδομένη την εξίσωση (Π4.15), η χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Gibbs για το καθαρό ιδανικό αέριο, με βάση την εξίσωση (Π4.7), είναι η εξής:

$$G^{<Idg>} = n \cdot \mu^{<Idg>}(T, v) = -n \cdot R \cdot T \cdot \ln(v) + n \cdot \mu^{<Idg>}(T, v = 1) \quad (Π4.16)$$

Επομένως, η αντίστοιχη χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz ($A^{<Idg>}$) προκύπτει από το μετασχηματισμό Legendre της ενέργειας αυτής ως προς την ενέργεια Gibbs ως εξής:

$$A^{<Idg>} = G^{<Idg>} - p \cdot V \Leftrightarrow A^{<Idg>} = G^{<Idg>} - n \cdot R \cdot T \Leftrightarrow$$

$$A^{<Idg>} = -n \cdot R \cdot T \cdot [\ln(v) + 1] + n \cdot \mu^{<Idg>}(T, v = 1) \Leftrightarrow \quad (Π4.17)$$

$$\alpha^{<Idg>} = \frac{A^{<Idg>}}{n} = -R \cdot T \cdot [\ln(v) + 1] + \mu^{<Idg>}(T, v = 1) \quad (Π4.18)$$

όπου :

$A^{<Idg>}$, $\alpha^{<Idg>}$: Η ενέργεια Helmholtz του καθαρού συστατικού και η αντίστοιχη γραμμομοριακή τιμή της στην κατάσταση του ιδανικού αερίου

n : Ο συνολικός αριθμός γραμμομορίων στο σύστημα

$\mu^{<Idg>}(T, v = 1)$: Το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού για μοναδιαίο γραμμομοριακό όγκο. Το χημικό δυναμικό $\mu^{<Idg>}(T, v = 1)$ είναι συνάρτηση αποκλειστικά της θερμοκρασίας (T).

Από τις εξισώσεις (Π4.14) και (Π4.18) προκύπτει η τελική μορφή της χαρακτηριστικής συνάρτησης για τη γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz με βάση εντατικές μεταβλητές του συστήματος:

$$\alpha^{<Idg>} = R \cdot T \cdot \left[\ln\left(\frac{R \cdot T}{p_0 \cdot v}\right) - 1 \right] + \left(g_0^{<Idg>} - h_0^{<Idg>} \right) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T=T_0}^T \int_{p=p_0}^p \frac{c_p^{<Idg>}}{T} \cdot dT \cdot dp + h_0^{<Idg>} \quad (Π4.19)$$

Η συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz του καθαρού συστατικού στην κατάσταση του ιδανικού αερίου είναι ένα απαραίτητο ενδιάμεσο στάδιο για τον υπολογισμό της αντίστοιχης συνάρτησης για μείγματα συστατικών, η ογκομετρική συμπεριφορά των οποίων περιγράφεται από μια κυβική καταστατική εξίσωση.

Χαρακτηριστική συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz για μείγμα με βάση τη γενικευμένη κυβική καταστατική εξίσωση

Στην περίπτωση ενός μείγματος c συστατικών, οι φάσεις του οποίου περιγράφονται από μια κυβική καταστατική εξίσωση, δεν είναι δυνατή η εύρεση της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz με διαδικασία παρόμοια με αυτήν της περίπτωσης του καθαρού ιδανικού αερίου για τους εξής λόγους:

- Απαιτούνται επιπλέον καταστατικές εξισώσεις για να περιγράψουν τη συμπεριφορά του κάθε συστατικού στο μείγμα σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά υπό σταθερό γραμμομοριακό όγκο και θερμοκρασία.
- Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις είναι αναλυτικές ως προς την πίεση, ενώ ως προς τον όγκο έχουν πεπλεγμένη μορφή, με πολλαπλότητα λύσεων για δεδομένες συνθήκες και σύσταση μείγματος. Συνέπεια της πολλαπλότητας των λύσεων ως προς τον όγκο είναι ότι η εξίσωση των Gibbs -Duhem (Π4.8) δεν είναι μονοσήμαντα ορισμένη ως προς τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Για τη συσχέτιση της συμπεριφοράς οποιουδήποτε συστατικού σε μια φάση συναρτήσει των ποσοτήτων των υπόλοιπων συστατικών στις δεδομένες συνθήκες (T, p) , χρησιμοποιείται η εξίσωση της πρότυπης κατάστασης του ιδανικού μείγματος.

Ως ιδανικό (βλ. Hillert, 2008, Oonk και Calvet, 2008, Prausnitz et al., 1999 κ.α.) χαρακτηρίζεται το μείγμα εκείνο, στο οποίο το χημικό δυναμικό των συστατικών περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\mu_i^{\langle Idm \rangle}(T, p, \mathbf{x}) = \left. \frac{\partial G^{\langle Idm \rangle}}{\partial n_i} \right|_{T, p, (\mathbf{n}-n_i)} = R \cdot T \cdot \ln(x_i) + \mu_i(T, p) \quad (\Pi 4.20)$$

όπου :

$G^{\langle Idm \rangle}$: Η ενέργεια Gibbs του ιδανικού μείγματος

\mathbf{x} : Το διάνυσμα των μοριακών κλασμάτων των συστατικών

x_i : Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στο μείγμα

\mathbf{n} : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των συστατικών

n_i : Τα γραμμομόρια του συστατικού i στο μείγμα

$\mu_i^{\langle Idm \rangle}(T, p, \mathbf{x})$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο μείγμα

$\mu_i(T, p)$: Το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i σε συνθήκες και φάση ίδιες με αυτές του μείγματος.

Από τις εξισώσεις (Π4.6) και (Π4.20) υπολογίζεται η ενέργεια Gibbs $G^{\langle Idm \rangle}$ για το ιδανικό μείγμα, συναρτήσει των ενεργειών Gibbs G_i των συστατικών του σε καθαρή κατάσταση για συνθήκες και φάση ίδιες με αυτές του μείγματος:

$$\begin{aligned} G^{\langle Idm \rangle} &= \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \mu_i^{\langle Idm \rangle}(T, p, \mathbf{x}) \right] \Leftrightarrow G^{\langle Idm \rangle} = \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot (R \cdot T \cdot \ln(x_i) + \mu_i(T, p)) \right] \Leftrightarrow \\ G^{\langle Idm \rangle} &= \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln(x_i) \right] + \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \mu_i(T, p) \right] \Leftrightarrow \\ G^{\langle Idm \rangle} &= \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln(x_i) \right] + \sum_{i=1}^c \left[G_i \right] \end{aligned} \quad (\Pi 4.21)$$

Ο μερικός γραμμομοριακός όγκος $\tilde{v}_i^{\langle Idm \rangle}$ και η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία $\tilde{h}_i^{\langle Idm \rangle}$ (βλ. Κεφάλαιο 5) των συστατικών στο ιδανικό μείγμα είναι ίσα με τα αντίστοιχα γραμμομοριακά μεγέθη (v_i , h_i) των συστατικών σε καθαρή κατάσταση, δηλαδή όταν $x_i=1$, σε

συνθήκες και φάση ίδιες με αυτές του μείγματος. Αποδεικνύεται δηλαδή από την εξίσωση (Π4.21) και με βάση τις εξισώσεις Maxwell και τους μετασχηματισμούς Legendre, ότι ισχύουν τα εξής:

$$\tilde{v}_i^{\langle Idm \rangle} = \frac{\partial V^{\langle Idm \rangle}}{\partial n_i} \Big|_{T,p,(\mathbf{n}-n_i)} = \frac{\partial^2 G^{\langle Idm \rangle}}{\partial n_i \partial p} \Big|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} = \frac{\partial^2 G_i}{\partial n_i \partial p} \Big|_T = \frac{\partial V_i}{\partial n_i} \Big|_{T,p} = \frac{V_i}{n_i} = v_i$$

και

$$\begin{aligned} \tilde{h}_i^{\langle Idm \rangle} &= \frac{\partial H^{\langle Idm \rangle}}{\partial n_i} \Big|_{T,p,(\mathbf{n}-n_i)} = - \frac{\partial \left(\frac{\partial \left(\frac{G^{\langle Idm \rangle}}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \Big|_{p,\mathbf{n}}}{\partial n_i} \Big|_{T,p,(\mathbf{n}-n_i)} = - \frac{\partial^2 \left(\frac{G^{\langle Idm \rangle}}{T} \right)}{\partial n_i \partial \left(\frac{1}{T} \right)} \Big|_{p,(\mathbf{n}-n_i)} = - \frac{\partial^2 \left(\frac{G_i}{T} \right)}{\partial n_i \partial \left(\frac{1}{T} \right)} \Big|_p = \\ &= - \frac{\partial \left(\frac{\partial \left(\frac{G_i}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right) \Big|_{p,n_i}}{\partial n_i} \Big|_{T,p} = \frac{\partial H_i}{\partial n_i} \Big|_{T,p} = \frac{H_i}{n_i} = h_i \end{aligned}$$

Δεδομένου ότι ο όγκος του ιδανικού μείγματος ($V^{\langle Idm \rangle}$) είναι γραμμικός συνδυασμός των μερικών γραμμομοριακών όγκων των συστατικών με τα γραμμομόρια στο μείγμα, συνεπάγεται ότι ο όγκος του μείγματος είναι ίσος με το άθροισμα των όγκων των συστατικών του σε καθαρή κατάσταση, όταν τα συστατικά αυτά βρίσκονται σε συνθήκες και φάση ίδιες με αυτές του μείγματος, δηλαδή:

$$V^{\langle Idm \rangle} = \sum_{i=1}^c (n_i \cdot \tilde{v}_i^{\langle Idm \rangle}) = \sum_{i=1}^c (n_i \cdot v_i) = \sum_{i=1}^c (V_i) \quad (\Pi 4.22)$$

ενώ και για την ενθαλπία ισχύει αντίστοιχα ότι:

$$H^{\langle Idm \rangle} = \sum_{i=1}^c (n_i \cdot \tilde{h}_i^{\langle Idm \rangle}) = \sum_{i=1}^c (n_i \cdot h_i) = \sum_{i=1}^c (H_i)$$

Όταν τα χημικά δυναμικά των καθαρών συστατικών μπορούν να εκφραστούν συναρτήσει των αντίστοιχων τάσεων διαφυγής, σύμφωνα δηλαδή με την εξίσωση (5.13):

$$\mu_i = \mu_{i,0}^{Idg} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{f_i}{P_0} \right),$$

τότε η εξίσωση (Π4.20) μπορεί να εκφραστεί και ως:

$$f_i^{(Idm)}(T, p, \mathbf{x}) = x_i \cdot f_i(T, p)$$

σε αντιστοιχία με το νόμο του Rault, $p_i = x_i \cdot p$, για τις μερικές πιέσεις των συστατικών σε ιδανικά αέρια μείγματα. Αντίθετα, όταν δηλαδή η καθαρή φάση του συστατικού i δε μπορεί να ταυτιστεί με αυτήν του ιδανικού μίγματος εξαιτίας φυσικών περιορισμών, όπως συμβαίνει π.χ. με τα αέρια συστατικά σε υδατικό διάλυμα, τότε η εξίσωση (Π4.20) μπορεί να εκφραστεί και ως:

$$f_i^{(Idm)}(T, p, \mathbf{x}) = x_i \cdot k_i(T, p)$$

όπου $k_i(T, p)$ η σταθερά Henry για το συστατικό i στη φάση του ιδανικού μίγματος, σε αντιστοιχία με το νόμο του Henry, $p_i = x_i \cdot k_i(T, p)$, για τα αραιά διαλύματα αερίων σε υγρά.

Στην περίπτωση των ιδανικών αερίων η εξίσωση (Π4.20) μπορεί να εκφραστεί και βάσει του γραμμομοριακού όγκου, καθώς σύμφωνα με την εξίσωση (Π4.5) σε κάθε πίεση και θερμοκρασία αντιστοιχεί μοναδική τιμή του γραμμομοριακού όγκου. Ισχύει δηλαδή ότι:

$$\mu_i^{(Idg)}(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^{(Idg)}(T, v, \mathbf{x}) \quad \text{και} \quad \mu_i(T, p) = \mu_i^{(Idg)}(T, v)$$

οπότε η εξίσωση (Π4.20) μπορεί να διατυπωθεί και ως εξής:

$$\mu_i^{(Idg)}(T, v, \mathbf{x}) = \left. \frac{\partial A^{(Idg)}}{\partial n_i} \right|_{T, v, (\mathbf{n}-n_i)} = R \cdot T \cdot \ln(x_i) + \mu_i^{(Idg)}(T, v) \quad (\text{Π4.23})$$

όπου :

$A^{(Idg)}$: Η ενέργεια Helmholtz για ιδανικό μείγμα ιδανικών αερίων.

$\mu_i^{(Idg)}(T, v, \mathbf{x})$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στο μείγμα

$\mu_i^{(Idg)}(T, v)$: Το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ίδιες με αυτές του μίγματος.

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (Π4.15) και (Π4.23) προκύπτει ότι:

$$\mu_i^{(Idg)}(T, v, \mathbf{x}) = \left. \frac{\partial A^{(Idg)}}{\partial n_i} \right|_{T, v, (\mathbf{n}-n_i)} = R \cdot T \cdot \ln(x_i) - R \cdot T \cdot \ln(v) + \mu_i^{(Idg)}(T, v=1) \quad (\text{Π4.24})$$

όπου $\mu_i^{(Idg)}(T, v=1)$ είναι το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i στην κατάσταση του ιδανικού αερίου στη θερμοκρασία του μίγματος και για μοναδιαίο γραμμομοριακό όγκο. Το $\mu_i^{(Idg)}(T, v=1)$ υπολογίζεται από την εξίσωση (Π4.14) για κάθε συστατικό i .

Η γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz για την περίπτωση του μείγματος ιδανικών αερίων υπολογίζεται από τις εξισώσεις (Π4.5), (Π4.18), (Π4.22) και (Π4.24), μέσω του μετασχηματισμού Legendre που συνδέει την ενέργεια Helmholtz με την ενέργεια Gibbs:

$$\begin{aligned}
 A^{<Idg>}(T, v, n) &= G^{<Idg>}(T, v, n) - p \cdot V(T, p, n)^{<Idm>} \Leftrightarrow \\
 A^{<Idg>}(T, v, n) &= \sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot \mu_i(T, v, x)^{<Idg>} \right) - p \cdot \sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot v_i(T, p)^{<Idg>} \right) \Leftrightarrow \\
 A^{<Idg>}(T, v, n) &= \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\mu_i(T, v, x)^{<Idg>} - p \cdot v_i(T, p)^{<Idg>} \right) \right] \Leftrightarrow \\
 \alpha^{<Idg>}(T, v, x) &= \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(\mu_i(T, v, x)^{<Idg>} - p \cdot v_i(T, p)^{<Idg>} \right) \right] \Leftrightarrow \\
 \alpha^{<Idg>}(T, v, x) &= \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(\mu_i(T, v, x)^{<Idg>} - R \cdot T \right) \right] \Leftrightarrow \\
 \alpha_i^{<Idg>}(T, v, x) &= \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln(x_i) - R \cdot T \cdot \ln(v) + \mu_i^{<Idg>}(T, v=1) - R \cdot T \right) \right] \\
 \alpha_i^{<Idg>}(T, v, x) &= \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln(x_i) + \mu_i^{<Idg>}(T, v=1) \right) \right] - R \cdot T \cdot \ln(v) - R \cdot T \quad (Π4.25)
 \end{aligned}$$

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, για την εξαγωγή μιας χαρακτηριστικής συνάρτησης ενέργειας απαιτείται η γνώση c+1 καταστατικών εξισώσεων. Για την εξαγωγή λοιπόν της συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz για το μείγμα συνδυάζονται c εξισώσεις παρόμοιες με την (Π4.24), οι οποίες αντιστοιχούν στα c συστατικά του μείγματος, με τη γενικευμένη μορφή της κυβικής καταστατικής εξίσωσης, η οποία περιγράφει την ογκομετρική συμπεριφορά του μείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία και τη σύσταση.

Η γενικευμένη μορφή της κυβικής καταστατικής εξίσωσης είναι η εξής (Michelsen 2004):

$$p = \frac{R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c (x_i)}{v - b} - \frac{a}{(v + \delta_1 \cdot b) \cdot (v + \delta_2 \cdot b)} \Leftrightarrow \quad (Π4.26)$$

$$p = \frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{(v + \delta_1 \cdot b) \cdot (v + \delta_2 \cdot b)} \quad (Π4.27)$$

όπου :

a: Ο ελκτική παράμετρος της εξίσωσης

b: Η απωστική παράμετρος της εξίσωσης

δ_1, δ_2 : Σταθερές, οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από το συγκεκριμένο είδος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης. Για την SRK είναι π.χ. $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 0$.

Για τις παραμέτρους a, b της εξίσωσης (Π4.27) αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία διάφορες εξισώσεις συσχέτισής τους με τα μοριακά κλάσματα x_i των συστατικών του μείγματος και με τις ιδιότητες των καθαρών συστατικών. Στις εξισώσεις προσδιορισμού των παραμέτρων (a, b) εφαρμόζονται συχνά και συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών, οι οποίοι προσδιορίζονται συνήθως εμπειρικά με βάση το βαθμό διαφορετικότητας των αντίστοιχων μορίων. Για το μοντέλο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.2.1 οι παράμετροι a, b υπολογίζονται από τις εξισώσεις (5.2) έως (5.5).

Η πίεση (p) είναι, σύμφωνα με τη θεμελιώδη εξίσωση της ενέργειας Helmholtz $dA = -S \cdot dT - p \cdot dV + \sum_{i=1}^c (\mu_i \cdot dn_i)$, το αντίθετο της μερικής παραγώγου της ενέργειας Helmholtz (A) ως προς τον όγκο (V), δηλαδή:

$$p = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_{T, n} = - \left. \frac{\partial \alpha}{\partial v} \right|_{T, x} \quad (\text{Π4.28})$$

Από τις εξισώσεις (Π4.27) και (Π4.28) μπορεί να υπολογιστεί η διαφορά της γραμμομοριακής ενέργειας Helmholtz ενός μείγματος για μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου από μια τιμή αναφοράς $v^{<ref>}$ σε τιμή v , υπό σταθερά τα T και x (οπότε και τα a, b είναι σταθερά), ως εξής:

$$\begin{aligned} \alpha(T, v, x) - \alpha(T, v^{<ref>, x}) &= - \int_{v^{<ref>}}^v p|_{T, x} \cdot dv = - \int_{v^{<ref>}}^v \left(\frac{R \cdot T}{v - b} - \frac{a}{(v + \delta_1 \cdot b) \cdot (v + \delta_2 \cdot b)} \right) \Big|_{T, x} \cdot dv \Leftrightarrow \\ \alpha(T, v, x) - \alpha(T, v^{<ref>, x}) &= -R \cdot T \cdot \ln(v - b) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{v + \delta_1 \cdot b}{v + \delta_2 \cdot b} \right) + \\ &\quad R \cdot T \cdot \ln(v^{<ref>} - b) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{v^{<ref>} + \delta_1 \cdot b}{v^{<ref>} + \delta_2 \cdot b} \right) \end{aligned} \quad (\text{Π4.29})$$

όπου :

$\alpha(T, v, x)$: Η γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz του μείγματος για γραμμομοριακό όγκο v

$\alpha(T, v^{<ref>, x})$: Η γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz του μείγματος για γραμμομοριακό όγκο ίσο με το γραμμομοριακό όγκο αναφοράς ($v^{<ref>}$)

$v, v^{<ref>}$: Ο γραμμομοριακός όγκος του μείγματος και ο γραμμομοριακός όγκος αναφοράς

Αν σαν όγκος αναφοράς στην εξίσωση (Π4.29) θεωρηθεί ο όγκος που απαιτείται να έχει το μείγμα ώστε να συμπεριφέρεται σαν ιδανικό μείγμα ιδανικών αερίων στη θερμοκρασία T , τότε εξισώνεται η γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz του μείγματος στον όγκο αναφοράς $\alpha(T, v^{<ref>, x})$ με αυτήν του ιδανικού μείγματος ιδανικών αερίων, δηλαδή $\alpha(T, v^{<ref>, x}) = \alpha^{<ldg>}(T, v^{<ref>, x})$, και υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης (Π4.25) ως εξής :

$$\alpha(T, v^{<ref>, x}) = \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln(x_i) + \mu_i^{<ldg>}(T, v = 1) \right) \right] - R \cdot T \cdot \ln(v^{<ref>}) - R \cdot T \quad (\text{Π4.30})$$

Από τις εξισώσεις (Π4.29) και (Π4.30) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \alpha_{(T, v, x)} - \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln(x_i) + \mu_i^{<ldg> (T, v=1)} \right) \right] + R \cdot T \cdot \ln(v^{<ref>}) + R \cdot T = \\ - R \cdot T \cdot \ln(v-b) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{v + \delta_1 \cdot b}{v + \delta_2 \cdot b} \right) + \\ R \cdot T \cdot \ln(v^{<ref>} - b) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{v^{<ref>} + \delta_1 \cdot b}{v^{<ref>} + \delta_2 \cdot b} \right) \quad \Leftrightarrow \\ \alpha_{(T, v, x)} = -R \cdot T \cdot \ln(v-b) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{v + \delta_1 \cdot b}{v + \delta_2 \cdot b} \right) - R \cdot T + \\ R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{v^{<ref>} - b}{v^{<ref>}} \right) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{v^{<ref>} + \delta_1 \cdot b}{v^{<ref>} + \delta_2 \cdot b} \right) + \quad (Π4.31) \\ \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln(x_i) + \mu_i^{<ldg> (T, v=1)} \right) \right] \end{aligned}$$

Η παράμετρος $\mu^{<ldg> (T, v=1)}$ στην εξίσωση (Π4.31) είναι το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού i στην ιδεατή κατάσταση του ιδανικού αερίου και για μοναδιαίο γραμμομοριακό όγκο ($v=1$). Η παράμετρος $\mu^{<ldg> (T, v=1)}$ είναι συνάρτηση αποκλειστικά της θερμοκρασίας και υπολογίζεται από την εξίσωση (Π4.14). Μία ακόμα παραδοχή που απαιτείται αφορά το γραμμομοριακό όγκο αναφοράς ($v^{<ref>}$), ο οποίος θεωρείται ότι τείνει στο άπειρο, δηλαδή $v^{<ref>} \rightarrow \infty$. Για πολύ μεγάλες τιμές του γραμμομοριακού όγκου αναφοράς η αντίστοιχη πίεση του μείγματος γίνεται απειροστή ($p \rightarrow 0^+$), ενώ έχει παρατηρηθεί ότι ταυτόχρονα ισχύει και η αρχική παραδοχή για το ιδανικό μείγμα ιδανικών αερίων. Όταν $v^{<ref>} \rightarrow \infty$ ισχύει ότι:

$$R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{v^{<ref>} - b}{v^{<ref>}} \right) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{v^{<ref>} + \delta_1 \cdot b}{v^{<ref>} + \delta_2 \cdot b} \right) = 0 \quad (Π4.32)$$

Από τις εξισώσεις (Π4.31) και (Π4.32) προκύπτει ότι:

$$\begin{aligned} \alpha_{(T, v, x)} = -R \cdot T \cdot \ln(v-b) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{v + \delta_1 \cdot b}{v + \delta_2 \cdot b} \right) - R \cdot T + \\ \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln(x_i) + \mu_i^{<ldg> (T, v=1)} \right) \right] \quad (Π4.33) \end{aligned}$$

Εάν στην εξίσωση (Π4.33) αντικατασταθεί το χημικό δυναμικό $\mu^{<ldg> (T, v=1)}$ του καθαρού συστατικού i με την ισοδύναμη έκφραση από την εξίσωση (Π4.14), τότε προκύπτει η τελική μορφή για τη χαρακτηριστική συνάρτηση της γραμμομοριακής ενέργειας Helmholtz μείγματος, η ογκομετρική συμπεριφορά του οποίου περιγράφεται από μια κυβική καταστατική εξίσωση συναρτήσει των μεταβλητών T , v και x :

$$\begin{aligned}
\alpha(T, v, \mathbf{x}) &= -R \cdot T \cdot \ln(v-b) - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln\left(\frac{v + \delta_1 \cdot b}{v + \delta_2 \cdot b}\right) - R \cdot T + R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c [x_i \cdot \ln(x_i)] + \\
&\quad \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left(R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{R \cdot T}{p_0}\right) + (g_{i0}^{\langle idg \rangle} - h_{i0}^{\langle idg \rangle}) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{\langle idg \rangle}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{\langle idg \rangle} \right) \right] \Leftrightarrow \\
\alpha(T, v, \mathbf{x}) &= -R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \ln\left(\frac{p_0 \cdot (v-b)}{x_i \cdot R \cdot T}\right) \right] - \frac{a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln\left(\frac{v + \delta_1 \cdot b}{v + \delta_2 \cdot b}\right) + \\
&\quad \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \left((g_{i0}^{\langle idg \rangle} - h_{i0}^{\langle idg \rangle}) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{\langle idg \rangle}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{\langle idg \rangle} \right) \right] - R \cdot T \Leftrightarrow
\end{aligned} \tag{Π4.34}$$

Η συνολική ενέργεια Helmholtz (A) του συστήματος υπολογίζεται από τη γραμμομοριακή ενέργεια Helmholtz (α) μέσω της εξίσωσης (Π4.34):

$$\begin{aligned}
A &= N \cdot \alpha = \sum_{i=1}^c (n_i) \cdot \alpha \Leftrightarrow \\
A &= -R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \ln\left(\frac{p_0 \cdot (V - N \cdot b)}{n_i \cdot R \cdot T}\right) \right] - \frac{N \cdot a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln\left(\frac{V + N \cdot \delta_1 \cdot b}{V + N \cdot \delta_2 \cdot b}\right) + \\
&\quad \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left((g_{i0}^{\langle idg \rangle} - h_{i0}^{\langle idg \rangle}) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{\langle idg \rangle}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{\langle idg \rangle} \right) \right] - N \cdot R \cdot T
\end{aligned} \tag{Π4.35}$$

όπου :

A : Η (συνολική) ενέργεια Helmholtz

N : Το γραμμομοριακό άθροισμα των c-συστατικών $N = \sum_{i=1}^c n_i$

a : Ο ελκτική παράμετρος της αντίστοιχης κυβικής καταστατικής εξίσωσης (Π4.27), από την οποία προήλθε η εξίσωση (Π4.35)

b : Η απωστική παράμετρος του γραμμομοριακού όγκου της αντίστοιχης κυβικής καταστατικής εξίσωσης (Π4.27), από την οποία προήλθε η εξίσωση (Π4.35). Για το μοντέλο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.2.1 οι παράμετροι a και b υπολογίζονται από τις εξισώσεις (5.2) έως (5.5)

δ_1, δ_2 : Σταθερές, οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από το συγκεκριμένο είδος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης. Για την SRK είναι π.χ. $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 0$

$g_{i0}^{\langle idg \rangle}, h_{i0}^{\langle idg \rangle}$: Το χημικό δυναμικό και η ενθαλπία του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου ($\langle Idg \rangle$) στις συνθήκες αναφοράς (T_0, P_0). Οι τιμές τους δίνονται στον Πίνακα Π2.14

$Cp_i^{\langle idg \rangle}$: Η θερμοχωρητικότητα του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου ($\langle Idg \rangle$) σε πίεση αναφοράς (p_0). Η τιμή της θερμοχωρητικότητας στην κατάσταση του ιδανικού αερίου υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (5.15).

Στο Παράρτημα Π5 παρουσιάζονται αναλυτικά όλες οι μερικές παράγωγοι πρώτης και δεύτερης τάξης της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz, όπως αυτή υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (Π4.35). Οι μερικές παράγωγοι δεύτερης τάξης της ενέργειας Helmholtz εφαρμόζονται στην παρούσα διατριβή σε αλγόριθμους σύγκλισης 2^{ης} τάξης, όπως είναι π.χ. αυτή των Newton-Raphson, για την επίλυση του προβλήματος θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Helmholtz.

Το χημικό δυναμικό του συστατικού i υπολογίζεται με μερική παραγωγή της ενέργειας Helmholtz στην εξίσωση (Π4.35) ως προς τα γραμμομόρια του συστατικού i υπό σταθερές τη θερμοκρασία (T), τον όγκο (V) και τις ποσότητες των υπόλοιπων συστατικών ($\mathbf{n}-\mathbf{n}_i$):

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left. \frac{\partial A}{\partial n_i} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-\mathbf{n}_i)} \Leftrightarrow \\ \mu_i &= R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{n_i}{V - N \cdot b} \right) - \frac{\ln \left(\frac{V + N \cdot \delta_1 \cdot b}{V + N \cdot \delta_2 \cdot b} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot N \cdot b} \cdot \left. \frac{\partial (N^2 \cdot a)}{\partial n_i} \right|_{T, \mathbf{n}-\mathbf{n}_i} + \\ &\quad \left[\frac{N \cdot R \cdot T}{V - N \cdot b} + \frac{a \cdot \ln \left(\frac{V + N \cdot \delta_1 \cdot b}{V + N \cdot \delta_2 \cdot b} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b^2} - \frac{N \cdot V \cdot a}{(V + N \cdot \delta_1 \cdot b) \cdot (V + N \cdot \delta_2 \cdot b) \cdot b} \right] \cdot \left. \frac{\partial (N \cdot b)}{\partial n_i} \right|_{\mathbf{n}-\mathbf{n}_i} + \\ &\quad \left(g_{i0}^{\langle idg \rangle} - h_{i0}^{\langle idg \rangle} \right) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{\langle idg \rangle}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{\langle idg \rangle} + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{R \cdot T}{p_0} \right) \end{aligned} \quad (\Pi 4.36)$$

Οι μερικές παράγωγοι των παραμέτρων a και b στην εξίσωση (Π4.36) υπολογίζονται από τις εξισώσεις (Π5.11) και (Π5.16) του παραρτήματος Π5 με βάση τους κανόνες ανάμειξης που ορίζονται από τις εξισώσεις (5.2) έως και (5.5) για το συστατικό i .

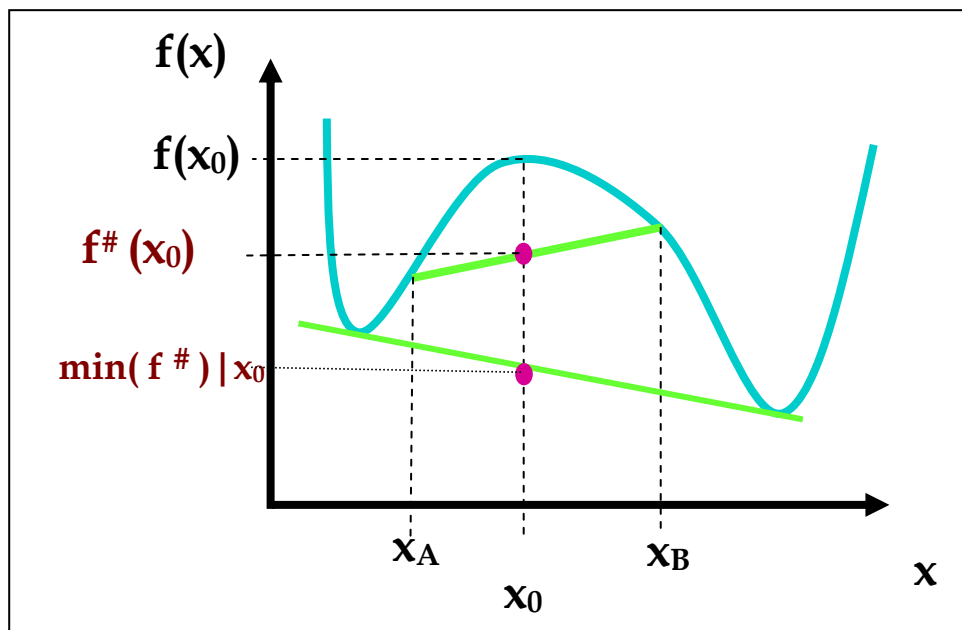
Το πρόβλημα της θερμοδυναμικής ευστάθειας φάσεων με χρήση μοντέλων που περιγράφουν πολλαπλές φάσεις

Η θεωρία της θερμοδυναμικής ευστάθειας

Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό αξίωμα οι καταστάσεις ισορροπίας ενός συστήματος χαρακτηρίζονται από μεγιστοποίηση της εντροπίας του, δεδομένων των εξωτερικών περιορισμών σε θερμοότητα, έργο και ποσότητες των συστατικών. Μια ισοδύναμη έκφραση του δεύτερου αξιώματος είναι ότι στην κατάσταση ισορροπίας το σύστημα έχει την ελάχιστη δυνατή ενέργεια για δεδομένη εντροπία, όγκο και ποσότητες των συστατικών του. Η ελαχιστοποίηση των χαρακτηριστικών συναρτήσεων ενέργειας μπορεί να γίνει ως προς τα

γραμμομοριακά μεγέθη των εκτατικών μεταβλητών τους, όπως φαίνεται και στο παράδειγμα της εικόνας Π4.4.

Στην εικόνα Π4.4 παρουσιάζεται σχηματικά μια γραμμομοριακή συνάρτηση ενέργειας $f = \frac{F}{N}$, όπως είναι π.χ. αυτή της ενέργειας Gibbs ($g = \frac{G}{N}$) ή της εσωτερικής ενέργειας ($u = \frac{U}{N}$) κ.λπ., ενός μείγματος 2 συστατικών σε σχέση με τη σύσταση. Στον οριζόντιο άξονα εμφανίζονται τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος του ενός εκ των δύο συστατικών του μείγματος. Όπως παρουσιάζεται στην εικόνα Π4.4 η συνάρτηση f εμφανίζει δύο τοπικά ελάχιστα, τα οποία έχουν συστάσεις x_A και x_B αντίστοιχα.



Εικόνα Π4.4: Σχηματική αναπαράσταση του διαχωρισμού φάσεων ενός συστήματος 2 συστατικών. Στον κάθετο άξονα είναι οι τιμές μιας γραμμομοριακής συνάρτησης ενέργειας f του συστήματος, ενώ στον οριζόντιο άξονα βρίσκονται τιμές του γραμμομοριακού κλάσματος του ενός εκ των δύο συστατικών του μείγματος.

Λόγω της ιδιότητας της ομογένειας πρώτου βαθμού της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας F ως προς τις εκτατικές της μεταβλητές, καθίσταται εφικτός ο διαχωρισμός του συστήματος σε επιμέρους φάσεις. Οι επιμέρους φάσεις του συστήματος διακρίνονται λόγω των διαφορετικών τιμών των γραμμομοριακών εκτατικών μεταβλητών τους, δηλαδή των μεταβλητών που προκύπτουν όταν ένα εκτατικό μέγεθος του συστήματος, όπως είναι π.χ. ο όγκος, η εντροπία και τα γραμμομόρια των συστατικών, ανάγεται ως προς το σύνολο των γραμμομορίων του συστήματος. Έτσι, για παράδειγμα στην εικόνα Π4.4, το αρχικό μείγμα (τροφοδοσία) με σύσταση x_0 διαχωρίζεται σε επιμέρους φάσεις A και B με συστάσεις x_A και x_B αντίστοιχα. Οι πράσινες γραμμές απεικονίζουν τους δυνατούς γραμμικούς συνδυασμούς των x_A και x_B . Με κόκκινες τελείες απεικονίζονται οι συνδυασμοί των φάσεων A και B, οι οποίοι έχουν αθροιστικά σύσταση ίση με τη σύσταση τροφοδοσίας x_0 , δηλαδή $x_0 = \lambda \cdot x_A + (1-\lambda) \cdot x_B$, και ταυτόχρονα ο αντίστοιχος γραμμικός συνδυασμός των γραμμομοριακών ενεργειών των δύο

φάσεων, $f(x_A)$ και $f(x_B)$, είναι μικρότερος από τη γραμμομοριακή ενέργεια της τροφοδοσίας $f(x_0)$, δηλαδή $f(x_0) > f^\#(x_0)$, όπου $f^\#(x_0) = \lambda \cdot f(x_A) + (1-\lambda) \cdot f(x_B)$. Στο σημείο ισορροπίας στην εικόνα Π4.4, ελαχιστοποιείται η συνάρτηση $f^\#(x_0)$, ενώ η αναλογία $\frac{\lambda}{1-\lambda}$ των μοριακών

κλασμάτων των φάσεων A και B εξαρτάται αποκλειστικά από τη σχετική θέση της σύστασης τροφοδοσίας x_0 ως προς τις συστάσεις x_A και x_B . Θα πρέπει να τονιστεί ότι στον οριζόντιο άξονα της εικόνας Π4.4 μπορούν, αντί των μοριακών κλασμάτων των συστατικών x , να χρησιμοποιηθούν οποιεσδήποτε γραμμομοριακές εκτατικές μεταβλητές της χαρακτηριστικής συνάρτησης ενέργειας F , όπως είναι για παράδειγμα ο γραμμομοριακός όγκος, η γραμμομοριακή εντροπία, η πυκνότητα κ.λπ.

Με βάση τα προαναφερθέντα, προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο διαχωρισμός ενός μείγματος σε διαφορετικές φάσεις είναι άμεση συνέπεια του δεύτερου θερμοδυναμικού αξιώματος, σε συνδυασμό με την ιδιότητα της ομογένειας πρώτου βαθμού που έχουν οι χαρακτηριστικές συναρτήσεις ενέργειας ως προς τις εκτατικές μεταβλητές τους. Το παράδειγμα των δύο συστατικών μπορεί να γενικευτεί και σε μείγματα περισσοτέρων συστατικών. Στην περίπτωση ενός μείγματος c συστατικών, η αντίστοιχη της εικόνας Π4.4 γραφική αναπαράσταση της γραμμομοριακής συνάρτησης ενέργειας $f(x)$, όπου $x=[x_1, x_2, \dots, x_c]$, με τα $c-1$ ανεξάρτητα μοριακά κλάσματα x_1, x_2, \dots, x_{c-1} των συστατικών σχηματίζει μια υπερ-επιφάνεια με $c-1$ ανεξάρτητες διαστάσεις, αντί για την καμπύλη της εικόνας Π4.4, η οποία αναφέρεται σε μία ανεξάρτητη μεταβλητή.

Ο ορισμός της ευστάθειας στους Baker και Pierce (1982) και Michelsen (1982a), ο οποίος ακολουθείται στην παρούσα διατριβή, αφορά αποκλειστικά τον προσδιορισμό των φάσεων που είναι εν δυνάμει σε ισορροπία με μια δεδομένη φάση αναφοράς. Ο σκοπός της επίλυσης του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας (stability) που περιγράφεται στη συνέχεια, είναι ο καθορισμός του πλήθους και των προσεγγιστικών τιμών των συστάσεων όλων των πιθανών φάσεων σε ισορροπία με δεδομένα τις συνθήκες και τη σύσταση της τροφοδοσίας. Η μέθοδος επίλυσης του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας εφαρμόζεται σε περιπτώσεις προσομοίωσης ισορροπίας φάσεων, στις οποίες μια καταστατική εξίσωση περιγράφει ταυτόχρονα πολλές φάσεις του συστήματος, όπως συμβαίνει στην περίπτωση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Στις περιπτώσεις αυτές παρουσιάζονται τα εξής προβλήματα κατά τους υπολογισμούς της ισορροπίας φάσεων:

- Δεν είναι γνωστό εξαρχής το πλήθος και το είδος των φάσεων της τελικής ισορροπίας, οι οποίες περιγράφονται θερμοδυναμικά από την ίδια καταστατική εξίσωση.
- Υπάρχει πιθανότητα η προσομοίωση να καταλήξει σε κατάσταση μετασταθούς ισορροπίας. Ως κατάσταση μετασταθούς ισορροπίας χαρακτηρίζεται εκείνη όπου τουλάχιστον μια από τις φάσεις του συστήματος είναι ασταθής και έχει την τάση να διαχωριστεί σε νέες φάσεις, η κάθε μια εκ των οποίων περιγράφεται από την ίδια καταστατική εξίσωση με αυτήν της ασταθούς φάσης.

Επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Gibbs

Η λύση στα προαναφερθέντα προβλήματα δίνεται με την εξέταση της θερμοδυναμικής ευστάθειας των φάσεων (stability). Η μέθοδος προσδιορισμού της ευστάθειας των φάσεων περιγράφηκε αρχικά από τον Baker και Pierce (1982) και εξειδικεύτηκε στη συνέχεια από τον Michelsen (1982a), ο οποίος χρησιμοποιώντας τη γεωμετρική παράσταση της συνάρτησης της γραμμομοριακής ενέργειας Gibbs ενός μείγματος c συστατικών με τις $c-1$ ανεξάρτητες μεταβλητές των μοριακών κλασμάτων των συστατικών του, όρισε τη θερμοδυναμική ευστάθεια των φάσεων με βάση τις αποστάσεις από το υπερ-επίπεδο που εφάπτεται της υπερ-επιφάνειας της ενέργειας σε μια σύσταση αναφοράς \mathbf{x}_0 , των παραλλήλων με αυτό υπερ-επιπέδων που εφάπτονται της υπερ-επιφάνειας για οποιαδήποτε σύσταση \mathbf{x} στις δεδομένες συνθήκες πίεσης p_0 και θερμοκρασίας T_0 . Σχετικές εργασίες που παρουσιάστηκαν μεταγενέστερα αναφέρονται στο μαθηματικό χειρισμό του κριτηρίου του Michelsen (1982a), έτσι ώστε να διευκολύνεται ο υπολογισμός των πιθανών φάσεων για συγκεκριμένες περιπτώσεις καταστατικών εξισώσεων (Firoozabadi και Pan, 2002, Nichita et al., 2002a και b, Nagarayan et al., 1991, McDonald et al., 1995 a,b και c, Hua, 1998, Xu et al., 2005 κ.α.).

Για την εφαρμογή του κριτηρίου της απόστασης των υπερ-επιπέδων απαιτείται ο ορισμός της συνάρτησης ευστάθειας (tangent plane distance function) της ενέργειας Gibbs για το προαναφερθέν μείγμα των c συστατικών υπό σταθερή πίεση p_0 και θερμοκρασία T_0 . Προκειμένου να διευκολυνθεί η παρουσίαση των συναρτήσεων ευστάθειας, στην παρούσα διατριβή, χαρακτηρίζεται ως φάση αναφοράς η φάση που εξετάζεται ως προς την ευστάθειά της, με βάση την προαναφερθείσα μέθοδο προσδιορισμού της ευστάθειας. Τόσο η σύσταση αναφοράς \mathbf{x}_0 , όσο και οι συνθήκες πίεσης p_0 και θερμοκρασίας T_0 που χρησιμοποιούνται στη μέθοδο ευστάθειας με βάση την ενέργεια Gibbs αντιστοιχούν σε αυτές της φάσης αναφοράς και δεν ταυτίζονται με τις συνθήκες αναφοράς που αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5, δηλαδή πίεση ίση με 100 KPa και θερμοκρασία ίση με 298.15 K. Επιπλέον, όλες οι μεταβλητές που αναφέρονται στη φάση αναφοράς, όπως είναι η σύσταση \mathbf{x}_0 , η πίεση p_0 , τα χημικά δυναμικά των συστατικών $\mu_i(\mathbf{x}_0)$, ο γραμμομοριακός όγκος v_0 κ.λπ., έχουν σταθερές τιμές κατά την επίλυση του προβλήματος ευστάθειας, οι οποίες είναι δεδομένες για τη φάση της οποίας η θερμοδυναμική σταθερότητα εξετάζεται. Αντίστοιχα με τον ορισμό της φάσης αναφοράς, ορίζεται ως φάση ελέγχου για τη συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Gibbs μια φάση με σύσταση $\mathbf{x}=[x_1, x_2, \dots, x_C]$, της οποίας η γραμμομοριακή ενέργεια Gibbs $g(\mathbf{x})$ συγκρίνεται με αντίστοιχη της φάσης αναφοράς. Με βάση τις φάσεις ελέγχου και αναφοράς ορίζεται η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Gibbs, σύμφωνα με τον Michelsen (1982a), ως εξής:

$$t_p(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot (\mu_i(\mathbf{x}) - \mu_i(\mathbf{x}_0)) \right] = g(\mathbf{x}) - \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot \mu_i(\mathbf{x}_0) \right] \quad (\Pi 4.37)$$

όπου :

t_p : Η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Gibbs υπό σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (T_0 και p_0)

x_i : Το μοριακό κλάσμα του συστατικού i στη φάση ελέγχου

\mathbf{x} : Το διάνυσμα των μοριακών κλασμάτων των c συστατικών: $\mathbf{x}=[x_1, x_2, \dots, x_C]$ στη φάση ελέγχου

\mathbf{x}_θ : Το διάνυσμα των μοριακών κλασμάτων των c συστατικών στη φάση αναφοράς

$\mu_i(\mathbf{x})$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση ελέγχου

$\mu_i(\mathbf{x}_\theta)$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση αναφοράς

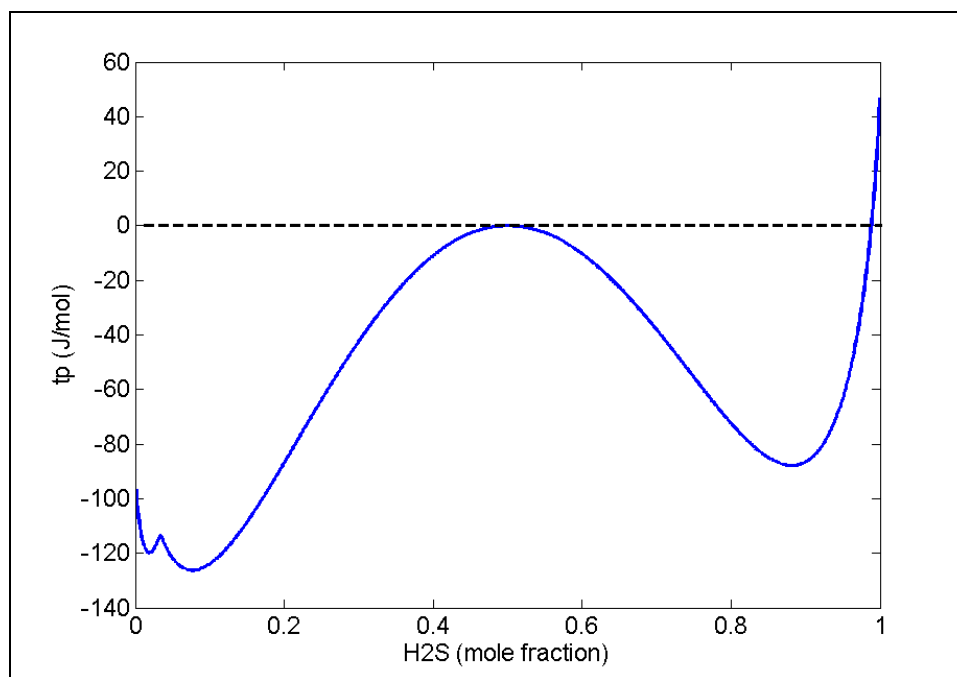
$g(\mathbf{x})$: Η συνάρτηση γραμμομοριακής ενέργειας Gibbs της φάσης ελέγχου.

Η επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας της φάσης αναφοράς με βάση την ενέργεια Gibbs χωρίζεται σε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο εντοπίζονται όλα τα τοπικά ελάχιστα της συνάρτησης ευστάθειας, που απεικονίζεται με την εξίσωση (Π4.37). Από τη μορφή της εξίσωσης (Π4.37) προκύπτει εύκολα το συμπέρασμα ότι η σύσταση αναφοράς αποτελεί ένα από τα τοπικά ακρότατα της συνάρτησης \mathbf{x}_θ . Στο δεύτερο στάδιο διακρίνονται τα τοπικά ελάχιστα της συνάρτησης ευστάθειας που έχουν τιμή συνάρτησης μικρότερη ή ίση του μηδενός. Η φάση αναφοράς θεωρείται ασταθής όταν υπάρχει τουλάχιστον ένα τοπικό ελάχιστο με τιμή συνάρτησης μικρότερη από το μηδέν.

Ως φάση αναφοράς για τη συνάρτηση ευστάθειας (Π4.37) επιλέγεται μια φάση με σύσταση ίδια με αυτήν της τροφοδοσίας. Εφόσον προκύψει από την επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας ότι η φάση αναφοράς είναι ασταθής, ακολουθεί η προσομοίωση της ισορροπίας φάσεων με τόσες πιθανές φάσεις, όσα είναι τα τοπικά ελάχιστα της συνάρτησης ευστάθειας. Από την προσομοίωση διακρίνονται όσες από τις πιθανές φάσεις ισορροπούν, καθώς και οι συστάσεις των φάσεων αυτών στην τελική κατάσταση της ισορροπίας.

Προβλήματα κατά την επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Gibbs

Η μέθοδος επίλυσης του προβλήματος ευστάθειας της ενέργειας Gibbs, που περιέγραψε στην εργασία του ο Michelsen (1982a), παρουσιάζει δυσχέρειες κατά την εφαρμογή της στις κυβικές καταστατικές εξισώσεις. Ένα από τα πλέον γνωστά παραδείγματα των προβλημάτων που μπορεί να παρουσιαστούν αναφέρεται από τον Michelsen (1982a) για ισομοριακό μείγμα υδροθείου (H_2S) με μεθάνιο (CH_4) σε θερμοκρασία 190K και πίεση 4.052MPa (40atm). Στο συγκεκριμένο παράδειγμα, οι ρευστές φάσεις του μείγματος προσδιορίζονται από την κυβική καταστατική εξίσωση SRK με συντελεστές αλληλεπίδρασης $k_{ij}=0.08$ και $l_{ij}=0$. Στην εικόνα Π4.20 απεικονίζονται οι τιμές της συνάρτησης ευστάθειας (Π4.37) για το προαναφερθέν παράδειγμα συναρτήσει της σύστασης του μείγματος σε υδρόθειο.



Εικόνα Π4.5: Γραφική παράσταση της συνάρτησης ευστάθειας της ενέργειας Gibbs, σε σχέση με τη συγκέντρωση του μείγματος σε υδρόθειο. Η προσομοίωση αφορά ισομοριακό μείγμα υδροθείου (H_2S) με μεθάνιο (CH_4) σε θερμοκρασία 190K και πίεση 4.052MPa.

Από την εικόνα Π4.20 φαίνεται ότι η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Gibbs (t_p) δεν είναι παραγωγίσιμη στο σημείο $x_{H_2S}=3.5\%$ (mole %). Για συγκεντρώσεις σε υδρόθειο μικρότερες από 3.5% , από επίλυση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης SRK, προκύπτει ότι η φάση ελέγχου είναι αέρια, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η φάση ελέγχου είναι υγρή. Η συνάρτηση t_p εμφανίζει τρία τοπικά ελάχιστα που αντιστοιχούν σε μια αέρια φάση με συγκέντρωση υδροθείου 1.9% και δύο υγρές φάσεις με συγκεντρώσεις σε υδρόθειο 7.7% και 88.1% αντίστοιχα. Για να εντοπιστούν επομένως όλες οι πιθανές φάσεις με την εξίσωση ευστάθειας της ενέργειας Gibbs (Π4.37), θα πρέπει να δοκιμαστούν μια αέρια φάση πλούσια σε μεθάνιο, καθώς και δύο φάσεις υγρών, η μία εκ των οποίων θα είναι πλούσια σε μεθάνιο, ενώ η άλλη θα είναι πλούσια σε υδρόθειο. Ωστόσο, στις συνθήκες του παραδείγματος, 190 K και 4.052 MPa, δεν υπάρχει λύση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης που να αντιστοιχεί σε καθαρό υγρό μεθάνιο. Επιπλέον, οι κρίσιμες συνθήκες του καθαρού μεθανίου, 190.6 K και 4.6 MPa, βρίσκονται πολύ κοντά σε αυτές του παραδείγματος, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται ο εντοπισμός των φάσεων αερίου και υγρού που είναι πλούσιες σε μεθάνιο μέσω αλγόριθμων σύγκλισης (προβλήματα overshooting), καθώς οι φάσεις αυτές έχουν παραπλήσιες συστάσεις και γραμμομοριακές ενέργειες Gibbs. Από το παράδειγμα του απλού δυαδικού μείγματος μεθανίου και υδροθείου γίνεται φανερή η πολυπλοκότητα της διαδικασίας σταθερότητας, ιδιαίτερα για μείγματα πολλών συστατικών.

Όταν τα συστατικά του μείγματος είναι περισσότερα από δύο, τότε υπάρχουν ολόκληρες περιοχές συνθηκών και συστάσεων, στις οποίες δεν ορίζεται μία από τις φάσεις του υγρού ή του αερίου. Υπάρχουν επίσης συνοριακές συνθήκες εντός του πεδίου ορισμού της t_p και μεταξύ των περιοχών που ορίζονται οι φάσεις του αερίου και των υγρών, στις οποίες η συνάρτηση t_p δεν είναι παραγωγίσιμη.

Συμπερασματικά, τα προβλήματα προσδιορισμού της ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Gibbs σε συστήματα που περιγράφονται από μια κυβική καταστατική εξίσωση συνοψίζονται στα εξής:

- Οι φάσεις που εξετάζονται δεν ορίζονται σε όλο το εύρος των πιθανών συστάσεων και συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας, με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται ο προσδιορισμός κατάλληλων αρχικών τιμών σύστασης για την εύρεση όλων των τοπικών ελαχίστων της εξίσωσης (Π4.37) (Nagarajan et al., 1991). Στις περιπτώσεις αυτές απαιτείται έλεγχος των αλγόριθμων σύγκλισης, ώστε να μην παραβιάζονται, κατά τους ενδιάμεσους υπολογισμούς, τα όρια των συστάσεων στα οποία ορίζεται η κάθε φάση. Ο έλεγχος των αλγόριθμων σύγκλισης απαιτεί επιπλέον υπολογιστική ισχύ, με αποτέλεσμα να περιορίζεται σημαντικά το πλήθος των αναζητήσεων για τις πιθανές φάσεις (Michelsen, 1985).
- Η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Gibbs (Π4.37), τα τοπικά ελάχιστα της οποίας αναζητούνται κατά την επίλυση του προβλήματος ευστάθειας, δεν είναι παραγωγίσιμη σε όλο το πεδίο ορισμού της (Nagarajan et al., 1991), με αποτέλεσμα να απαιτούνται πολύπλοκοι μαθηματικοί χειρισμοί για την εφαρμογή μεθόδων σύγκλισης 2^{ης} τάξης, όπως είναι π.χ. αυτή των Newton-Raphson, στον εντοπισμό των τοπικών ελαχίστων.

Η αιτία των προαναφερθέντων προβλημάτων εντοπίζεται στο γεγονός ότι οι ανεξάρτητες μεταβλητές της κυβικής καταστατικής εξίσωσης είναι περισσότερες από τις ανεξάρτητες μεταβλητές της αντικειμενικής συνάρτησης ευστάθειας της ενέργειας Gibbs, όπως αυτή αποδίδεται από την εξίσωση (Π4.37). Συγκεκριμένα, οι ανεξάρτητες μεταβλητές της εξίσωσης (Π4.37) είναι $c-1$, όσα είναι δηλαδή τα ανεξάρτητα μοριακά κλάσματα των συστατικών του μείγματος $[x_1, x_2, \dots, x_{c-1}]$. Ωστόσο, για δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, οι ανεξάρτητες μεταβλητές μιας φάσης που περιγράφεται θερμοδυναμικά από κυβική καταστατική εξίσωση είναι c , όσα είναι δηλαδή τα ανεξάρτητα μοριακά κλάσματα των συστατικών του μείγματος $[x_1, x_2, \dots, x_{c-1}]$, συν τον γραμμομοριακό όγκο v της φάσης. Αν και η μεταβλητή του γραμμομοριακού όγκου (v) μιας κυβικής καταστατικής εξίσωσης λαμβάνει διακριτές τιμές για δεδομένη σύσταση φάσης και συνθήκες, οι τιμές αυτές δεν είναι μονοσήμαντα ορισμένες σε όλο το εύρος των δυνατών τιμών σύστασης και συνθηκών του μείγματος.

Το χαρακτηριστικό που έχει ο γραμμομοριακός όγκος v σε μια κυβική καταστατική εξίσωση, το να παίρνει δηλαδή διακριτές τιμές για δεδομένη πίεση, θερμοκρασία και σύσταση, αξιοποιείται στις προσομοιώσεις ισορροπίας φάσεων με το να χαρακτηρίζονται οι εξεταζόμενες φάσεις ως αέριο ή υγρό, ανάλογα με την τιμή του γραμμομοριακού όγκου. Με τον χαρακτηρισμό αυτό μειώνονται οι ανεξάρτητες μεταβλητές των φάσεων που περιγράφονται από την κυβική καταστατική εξίσωση από c σε $c-1$, καθώς έχει προσδιοριστεί, μέσω του χαρακτηρισμού της φάσης, η ρίζα της κυβικής καταστατικής εξίσωσης που αντιστοιχεί στο γραμμομοριακό όγκο της φάσης για τις δεδομένες συνθήκες και σύσταση. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις, όπως π.χ. είναι τα προβλήματα ισορροπίας ρευστών σε συνθήκες κοντά στις κρίσιμες ή συστημάτων πολλαπλών φάσεων ρευστών, στις οποίες ο διαχωρισμός των φάσεων με βάση το χαρακτηρισμό "αέριο" ή "υγρό" δε διευκολύνει, μέσω της προαναφερθείσας μείωσης των μεταβλητών, την επίλυση του προβλήματος.

Χρήση της ενέργειας Helmholtz για την επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας

Μία εναλλακτική περιγραφή του προβλήματος ευστάθειας μιας φάσης, υπό σταθερή θερμοκρασία T_0 και πίεση p_0 , μπορεί να δοθεί μέσω της ενέργειας Helmholtz. Η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz (Π4.38) διατυπώθηκε από τον Michelsen (1982a) ταυτόχρονα με τη συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Gibbs (Π4.37), ωστόσο μέχρι σήμερα η χρήση της παραμένει περιορισμένη. Προσπάθειες αξιοποίησης της εξίσωσης ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz έχουν γίνει από τους Nagarajan et al. (1991), Michelsen (1999), Xu et al. (2002), Souza et al. (2006) και Nichita et al. (2006 και 2009).

Η συνάρτηση ευστάθειας (tangent plane distance function) της ενέργειας Helmholtz είναι η εξής:

$$t_v(v, \mathbf{x}) = \sum_{i=1}^c \left[x_i \cdot (\mu_i(T_0, v, \mathbf{x}) - \mu_i(T_0, v_0, \mathbf{x}_0)) \right] - v \cdot (p(T_0, v, \mathbf{x}) - p(T_0, v_0, \mathbf{x}_0)) \quad (\Pi 4.38)$$

όπου :

- t_v : Η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz, υπό σταθερή θερμοκρασία T_0
- $\mu_i(T_0, v, \mathbf{x})$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση ελέγχου
- v : Ο γραμμομοριακός όγκος της φάσης ελέγχου
- $\mu_i(T_0, v_0, \mathbf{x}_0)$: Το χημικό δυναμικό του συστατικού i στη φάση αναφοράς
- v_0 : Οι γραμμομοριακός όγκος της φάσης αναφοράς
- $p(T_0, v, \mathbf{x})$: Η πίεση της φάσης ελέγχου, η οποία υπολογίζεται με βάση μια καταστατική εξίσωση με δεδομένα το γραμμομοριακό όγκο v και τη σύσταση $\mathbf{x}=[x_1, x_2, \dots, x_c]$ για τη δεδομένη θερμοκρασία T_0
- $p(T_0, v_0, \mathbf{x}_0)$: Η πίεση της φάσης αναφοράς, δηλαδή $p(T_0, v_0, \mathbf{x}_0) = p_0$

Οι ορισμοί των φάσεων ελέγχου και αναφοράς για τη συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz, η οποία περιγράφεται με την εξίσωση (Π4.38), είναι ίδιοι με αυτούς για τη συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Gibbs.

Στις εργασίες τους οι Nagarajan et al. (1991), Souza et al. (2006) και Nichita et al. (2006) επιλέγουν το μετασχηματισμό των c ανεξάρτητων μεταβλητών της εξίσωσης (V.38) σε $\mathbf{d}=[d_1, d_2, \dots, d_c]$, όπου ως d_i ορίζεται η μοριακή πυκνότητα του συστατικού i μέσω της σχέσης $d_i = \frac{x_i}{v}$. Με βάση τη θεωρία της θερμοδυναμικής ευστάθειας (βλ. παράρτημα Π4), προκύπτει

ότι εφόσον χρησιμοποιηθούν οι μοριακές πυκνότητες \mathbf{d} ως εντατικές μεταβλητές για την περιγραφή της ενέργειας Helmholtz του συστήματος, η ισοδύναμη έκφραση της εξίσωσης (V.38) για την περιγραφή της συνάρτησης ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz είναι η ακόλουθη (Nagarajan et al., 1991):

$$t_v(\mathbf{d}) = \sum_{i=1}^c \left[d_i \cdot (\mu_i(T_0, \mathbf{d}) - \mu_i(T_0, \mathbf{d}_0)) \right] - (p(T_0, \mathbf{d}) - p(T_0, \mathbf{d}_0)) \quad (\Pi 4.39)$$

Αν και η εξίσωση (V.39) είναι ισοδύναμη της εξίσωσης (V.38) για την επίλυση του προβλήματος της θερμοδυναμικής ευστάθειας, η χρήση της δεν παρέχει κάποιο συγκριτικό πλεονέκτημα.

Η χρήση της ενέργειας Helmholtz για την επίλυση του προβλήματος ευστάθειας παρουσιάζει πλεονεκτήματα σε σχέση με την ενέργεια Gibbs, καθώς η συνάρτηση της πρώτης, όπως εκφράζεται με βάση την εξίσωση (Π4.38), έχει c ανεξάρτητες μεταβλητές, τα μοριακά κλάσματα των $c-1$ συστατικών $[x_1, x_2, \dots, x_{c-1}]$ και το γραμμομοριακό όγκο v . Επομένως, οι ανεξάρτητες μεταβλητές της συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz είναι τόσες, όσες ακριβώς απαιτούνται για τον πλήρη προσδιορισμό μιας φάσης που περιγράφεται θερμοδυναμικά από κυβική καταστατική εξίσωση. Η μέθοδος που προτείνεται από την παρούσα διατριβή για την επίλυση του προβλήματος ευστάθειας με χρήση της ενέργειας Helmholtz, αναπτύχθηκε με βάση την εξίσωση (Π4.38) και παρουσιάζει, όπως θα αποδειχθεί, σημαντικά πλεονεκτήματα ως προς τη σταθερότητα και την ταχύτητα σύγκλισης στις πιθανές φάσεις της ισορροπίας.

Παράρτημα Π5

Μερικές παράγωγοι 1^{ης} και 2^{ης} τάξης της χαρακτηριστικής εξίσωσης της ενέργειας Helmholtz ως προς τις φυσιολογικές της μεταβλητές

Η χαρακτηριστική εξίσωση της ενέργειας Helmholtz ενός μείγματος, το οποίο περιγράφεται από μια γενικευμένη κυβική καταστατική εξίσωση, είναι:

$$A = -R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \ln \left(\frac{p_0 \cdot (V - N \cdot b)}{n_i \cdot R \cdot T} \right) \right] - \frac{N \cdot a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{V + N \cdot \delta_1 \cdot b}{V + N \cdot \delta_2 \cdot b} \right) + \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\left(g_{i0}^{(Idg)} - h_{i0}^{(Idg)} \right) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{(Idg)}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{(Idg)} \right) \right] - N \cdot R \cdot T \quad (\Pi 5.1)$$

όπου :

A : Η ενέργεια Helmholtz

p : Η απόλυτη πίεση

T : Η απόλυτη θερμοκρασία

T_0, P_0 : Οι συνθήκες αναφοράς, οι οποίες είναι 298.15K και 100 KPa αντίστοιχα

R : Η παγκόσμια σταθερά των αερίων, ίση με 8.314472 J/mol/K

V : Ο συνολικός όγκος

n_i : Τα mole του συστατικού i

N : Το άθροισμα των moles των c συστατικών, $N = \sum_{i=1}^c n_i$

$g_{i0}^{(Idg)}, h_{i0}^{(Idg)}$: Το χημικό δυναμικό και η ενθαλπία του καθαρού συστατικού i στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου ($<Idg>$) και στις συνθήκες αναφοράς (T_0, p_0). Οι τιμές τους δίνονται στον Πίνακα Π2.14

$Cp_i^{(Idg)}$: Η θερμοχωρητικότητα του καθαρού συστατικού (i) στην πρότυπη κατάσταση του ιδανικού αερίου ($<Idg>$) και σε πίεση αναφοράς (p_0). Η τιμή της θερμοχωρητικότητας στην κατάσταση του ιδανικού αερίου υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (5.15)

a : Ο ελκτική παράμετρος της εξίσωσης

b : Η απωστική παράμετρος του γραμμομοριακού όγκου στην εξίσωση

δ_1, δ_2 : Σταθερές, οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από το συγκεκριμένο είδος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης. Για την SRK είναι π.χ. $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 0$.

Οι παράμετροι a και b εκφράζονται σε σχέση με τη σύσταση της ρευστής φάσης μέσω κανόνων ανάμιξης και περιγράφονται αναλυτικά από τις εξισώσεις (5.2) έως (5.10) του Κεφαλαίου 5.2.1.

Οι φυσιολογικές μεταβλητές της χαρακτηριστικής εξίσωσης της ενέργειας Helmholtz είναι η θερμοκρασία (T), ο όγκος (V) και τα γραμμομόρια των συστατικών ($n=[n_1, n_2, \dots, n_c]$). Μεθοδολογικά ωστόσο ακολουθείται η προσέγγιση του Michelsen (2004), σύμφωνα με την οποία η χαρακτηριστική συνάρτηση εκφράζεται με βάση το σύνολο των παραμέτρων και των

μεταβλητών της και στη συνέχεια υπολογίζονται οι παράγωγοι των παραμέτρων ως προς τις μεταβλητές. Για διευκόλυνση των παραγωγίσεων ορίζουμε τις μετασχηματισμένες παραμέτρους $A''=N^2 \cdot a$ και $B''=N \cdot b$, οπότε η εξίσωση (Π5.1) μετασχηματίζεται στην ακόλουθη:

$$A = -R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \ln \left(\frac{p_0 \cdot (V - B'')}{n_i \cdot R \cdot T} \right) \right] - \frac{A''}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot B''} \cdot \ln \left(\frac{V + \delta_1 \cdot B''}{V + \delta_2 \cdot B''} \right) + \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\left(g_{i0}^{(idg)} - h_{i0}^{(idg)} \right) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{(idg)}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{(idg)} - R \cdot T \right) \right] \quad (Π5.2)$$

Οι μερικές παράγωγοι 1^{ης} τάξης της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz ως προς τις φυσιολογικές μεταβλητές της (T, V, \mathbf{n}) συνδέονται με τις παραγώγους των παραμέτρων A'' και B'' με τον κανόνα της αλυσίδας:

$$-S = \frac{\partial A}{\partial T} \Big|_{V, \mathbf{n}} = \frac{\partial A}{\partial T} \Big|_{V, \mathbf{n}, A'', B''} + \frac{\partial A}{\partial A''} \Big|_{T, V, \mathbf{n}, B''} \cdot \frac{\partial A''}{\partial T} \Big|_{\mathbf{n}} \quad (Π5.3)$$

$$-p = \frac{\partial A}{\partial V} \Big|_{T, \mathbf{n}} = \frac{\partial A}{\partial V} \Big|_{T, \mathbf{n}, A'', B''} \quad (Π5.4)$$

$$\mu_i = \frac{\partial A}{\partial n_i} \Big|_{T, V, (\mathbf{n}-n_i)} = \frac{\partial A}{\partial n_i} \Big|_{T, V, (\mathbf{n}-n_i), A'', B''} + \frac{\partial A}{\partial A''} \Big|_{T, V, \mathbf{n}, B''} \cdot \frac{\partial A''}{\partial n_i} \Big|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} + \frac{\partial A}{\partial B''} \Big|_{T, V, \mathbf{n}, A''} \cdot \frac{\partial B''}{\partial n_i} \Big|_{(\mathbf{n}-n_i)} \quad (Π5.5)$$

Έτσι, με βάση την εξίσωση (Π5.2) οι μερικές παράγωγοι 1^{ης} τάξης της συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz ως προς το σύνολο των φυσιολογικών μεταβλητών και των παραμέτρων $(T, V, \mathbf{n}, A'', B'')$ είναι:

$$\frac{\partial A}{\partial T} \Big|_{V, \mathbf{n}, A'', B''} = -R \cdot \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \ln \left(\frac{p_0 \cdot (V - B'')}{n_i \cdot R \cdot T} \right) \right] + \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\frac{(g_{i0}^{(idg)} - h_{i0}^{(idg)})}{T_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{(idg)}}{T} \right) \cdot dT \right) \right] \quad (Π5.6)$$

$$\frac{\partial A}{\partial V} \Big|_{T, \mathbf{n}, A'', B''} = -\frac{N \cdot R \cdot T}{V - B''} + \frac{A''}{(V + \delta_1 \cdot B'') \cdot (V + \delta_2 \cdot B'')} \quad (Π5.7)$$

$$\frac{\partial A}{\partial n_i} \Big|_{T, V, (\mathbf{n}-n_i), A'', B''} = -R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{p_0 \cdot (V - B'')}{n_i \cdot R \cdot T} \right) + (g_{i0}^{(idg)} - h_{i0}^{(idg)}) \cdot \frac{T}{T_0} - \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{(idg)}}{T} \right) \cdot dT \cdot dT + h_{i0}^{(idg)} \quad (Π5.8)$$

$$\frac{\partial A}{\partial A''} \Big|_{T, V, \mathbf{n}, B''} = -\frac{\ln \left(\frac{V + \delta_1 \cdot B''}{V + \delta_2 \cdot B''} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot B''} \quad (Π5.9)$$

$$\left. \frac{\partial A}{\partial B''} \right|_{T,V,n,A''} = \frac{N \cdot R \cdot T}{V - B''} + \frac{A''}{B''} \cdot \left[\frac{\ln \left(\frac{V + \delta_1 \cdot B''}{V + \delta_2 \cdot B''} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot B''} - \frac{V}{(V + \delta_1 \cdot B'') \cdot (V + \delta_2 \cdot B'')} \right] \quad (\Pi 5.10)$$

Οι παράμετροι A'' και B'' της συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz (βλ. εξίσωση (Π5.2)) έχουν ως μεταβλητές τα a_i, \bar{a}_i, b_i και \mathbf{n} . Ο υπολογισμός των μερικών παραγώγων 1^{ης} τάξης των παραμέτρων A'' και B'' ως προς τις μεταβλητές T και \mathbf{n} ακολουθεί τον κανόνα της αλυσίδας, χρησιμοποιώντας ως ενδιάμεσες μεταβλητές τα a_i, \bar{a}_i, b_i και $\mathbf{n} = [n_1, n_2, \dots, n_c]$ από τις εξισώσεις (5.2) έως (5.10) του Κεφαλαίου 5.2.1.

Εναλλακτικά, αντί των μεταβλητών \mathbf{n} μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι μεταβλητές $N = \sum_{i=1}^c (n_i)$ και $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_c] = [\frac{n_1}{N}, \frac{n_2}{N}, \dots, \frac{n_c}{N}]$ υπό τον περιορισμό $\sum_{i=1}^c (x_i) = 1$.

$$\left. \frac{\partial A''}{\partial n_i} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} = \frac{\partial (N^2 \cdot a)}{\partial n_i} \bigg|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} = 2 \cdot N \cdot \sqrt{(\bar{a}_i \cdot a_i)} \cdot \sum_{j=1}^c \left[x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{(\bar{a}_j \cdot a_j)} \right] \quad (\Pi 5.11)$$

και

$$\left. \frac{\partial A''}{\partial T} \right|_{\mathbf{n}} = \frac{\partial (N^2 \cdot a)}{\partial T} \bigg|_{\mathbf{n}} = N^2 \cdot \left. \frac{\partial a}{\partial T} \right|_{\mathbf{x}} = N^2 \cdot \sum_{i=1}^c \left(\left. \frac{\partial a}{\partial \bar{a}_i} \right|_{\mathbf{x},(\mathbf{a}-\bar{a}_i)} \cdot \frac{d\bar{a}_i}{dT} \right) \quad (\Pi 5.12)$$

$$\left. \frac{\partial a}{\partial \bar{a}_i} \right|_{\mathbf{x},(\mathbf{a}-\bar{a}_i)} = \frac{x_i \cdot \sqrt{a_i}}{\sqrt{\bar{a}_i}} \cdot \sum_{j=1}^c \left[x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{(\bar{a}_j \cdot a_j)} \right] \quad (\Pi 5.13)$$

$$\frac{d\bar{a}_i}{dT} = -\sqrt{\bar{a}_i} \cdot \left[\frac{S_{1i}}{\sqrt{T \cdot Tc_i}} + \frac{S_{2i}}{T} \cdot \sqrt{\frac{Tc_i}{T}} \right] \quad (\Pi 5.14)$$

Από τις εξισώσεις (Π5.12) έως (Π5.14) συνεπάγεται ότι:

$$\left. \frac{\partial A''}{\partial T} \right|_{\mathbf{n}} = -N^2 \cdot \sum_{i=1}^c \left(x_i \cdot \sqrt{a_i} \cdot \left[\frac{S_{1i}}{\sqrt{T \cdot Tc_i}} + \frac{S_{2i}}{T} \cdot \sqrt{\frac{Tc_i}{T}} \right] \cdot \left(\sum_{j=1}^c \left[x_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{(\bar{a}_j \cdot a_j)} \right] \right) \right) \quad (\Pi 5.15)$$

Η παράμετρος B'' εξαρτάται αποκλειστικά από τα γραμμομόρια των συστατικών και όχι από τη θερμοκρασία για δεδομένα συστατικά στο μείγμα:

$$\left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} = \frac{\partial (N \cdot b)}{\partial n_i} \bigg|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} = \frac{2 \cdot \sum_{j=1}^c (x_j \cdot b_{ij}) - b}{\sum_{j=1}^c (x_j)} = \sum_{j=1}^c \left[x_j \cdot (1 - l_{ij}) \cdot (b_i + b_j) \right] - b \quad (\Pi 5.16)$$

Οι μερικές παράγωγοι 2^{ης} τάξης της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz ως προς τις φυσιολογικές μεταβλητές της (T, V, \mathbf{n}) υπολογίζονται με διαδικασία ανάλογη αυτής που ακολουθείται για τις μερικές παραγώγους 1^{ης} τάξης και τον κανόνα της αλυσίδας:

$$-\frac{\partial S}{\partial T}\bigg|_{V,\mathbf{n}} = \frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\bigg|_{V,\mathbf{n}} = \frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\bigg|_{V,\mathbf{n},A'',B''} + \frac{\partial^2 A}{\partial A''^2}\bigg|_{T,V,\mathbf{n},B''} \cdot \left(\frac{\partial A''}{\partial T}\bigg|_{\mathbf{n}}\right)^2 + 2 \cdot \frac{\partial^2 A}{\partial A'' \partial T}\bigg|_{V,\mathbf{n},B''} \cdot \frac{\partial A''}{\partial T}\bigg|_{\mathbf{n}} + \frac{\partial A}{\partial A''}\bigg|_{T,V,\mathbf{n},B''} \cdot \frac{\partial^2 A''}{\partial T^2}\bigg|_{\mathbf{n}} \quad (II5.17)$$

$$-\frac{\partial S}{\partial V}\bigg|_{T,\mathbf{n}} = -\frac{\partial p}{\partial T}\bigg|_{V,\mathbf{n}} = \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\bigg|_{\mathbf{n}} = \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V}\bigg|_{\mathbf{n},A'',B''} + \frac{\partial^2 A}{\partial A'' \partial V}\bigg|_{V,\mathbf{n},B''} \cdot \frac{\partial A''}{\partial T}\bigg|_{\mathbf{n}} \quad (II5.18)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial S}{\partial n_i}\bigg|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i)} &= \frac{\partial \mu_i}{\partial T}\bigg|_{V,\mathbf{n}} = \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial T}\bigg|_{V,(\mathbf{n}-n_i)} = \\ &= \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial T}\bigg|_{V,(\mathbf{n}-n_i),A'',B''} + \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial A''}\bigg|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i),B''} \cdot \frac{\partial A''}{\partial T}\bigg|_{\mathbf{n}} + \\ &\quad \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial A''}\bigg|_{V,\mathbf{n},B''} \cdot \frac{\partial A''}{\partial n_i}\bigg|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} + \frac{\partial^2 A}{\partial A''^2}\bigg|_{T,V,\mathbf{n},B''} \cdot \frac{\partial A''}{\partial n_i}\bigg|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} + \frac{\partial A}{\partial A''}\bigg|_{T,V,\mathbf{n},B''} \cdot \frac{\partial^2 A''}{\partial n_i \partial T}\bigg|_{(\mathbf{n}-n_i)} + \\ &\quad \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial B''}\bigg|_{V,\mathbf{n},A''} \cdot \frac{\partial B''}{\partial n_i}\bigg|_{(\mathbf{n}-n_i)} + \frac{\partial^2 A}{\partial A'' \partial B''}\bigg|_{T,V,\mathbf{n}} \cdot \frac{\partial B''}{\partial n_i}\bigg|_{(\mathbf{n}-n_i)} \cdot \frac{\partial A''}{\partial T}\bigg|_{\mathbf{n}} \end{aligned} \quad (II5.19)$$

$$-\frac{\partial p}{\partial V}\bigg|_{T,\mathbf{n}} = \frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\bigg|_{T,\mathbf{n}} = \frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\bigg|_{T,\mathbf{n},A'',B''} \quad (II5.20)$$

$$\begin{aligned} -\frac{\partial p}{\partial n_i}\bigg|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i)} &= \frac{\partial \mu_i}{\partial V}\bigg|_{V,(\mathbf{n}-n_i)} = \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial V}\bigg|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} = \\ &\quad \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial V}\bigg|_{T,(\mathbf{n}-n_i),A'',B''} + \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial A''}\bigg|_{T,\mathbf{n},B''} \cdot \frac{\partial A''}{\partial n_i}\bigg|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} + \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial B''}\bigg|_{T,\mathbf{n},A''} \cdot \frac{\partial B''}{\partial n_i}\bigg|_{(\mathbf{n}-n_i)} \end{aligned} \quad (II5.21)$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_j)} &= \left. \frac{\partial \mu_j}{\partial n_i} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i)} = \left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i-n_j)} = \left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i-n_j),A'',B''} + \\
&\quad \left. \frac{\partial^2 A}{\partial A'' \partial n_i} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i),B''} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_j} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_j)} + \left. \frac{\partial^2 A}{\partial A'' \partial n_j} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_j),B''} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_i} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} + \left. \frac{\partial A}{\partial A''} \right|_{T,V,\mathbf{n},B''} \cdot \left. \frac{\partial^2 A''}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_i-n_j)} + \\
&\quad \left. \frac{\partial^2 A}{\partial B'' \partial n_j} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_j),A''} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} + \left. \frac{\partial^2 A}{\partial B'' \partial n_i} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i),A''} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j)} + \left. \frac{\partial A}{\partial B''} \right|_{T,V,\mathbf{n},A''} \cdot \left. \frac{\partial^2 B''}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} + \\
&\quad \left. \frac{\partial^2 A}{\partial A'' \partial B''} \right|_{T,V,\mathbf{n}} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_i} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j)} + \left. \frac{\partial^2 A}{\partial A'' \partial B''} \right|_{T,V,\mathbf{n}} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_j} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_j)} + \\
&\quad \left. \frac{\partial^2 A}{\partial A''^2} \right|_{T,V,\mathbf{n},B''} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_i} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_i)} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_j} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_j)} + \left. \frac{\partial^2 A}{\partial A''^2} \right|_{T,V,\mathbf{n},B''} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j)}
\end{aligned} \tag{Π5.22}$$

Οι μερικές παράγωγοι 2^{ης} τάξης της συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz ως προς το σύνολο των φυσιολογικών μεταβλητών και των παραμέτρων ($T, V, \mathbf{n}, A'', B''$) είναι με βάση την εξίσωση (Π5.2) οι ακόλουθες:

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial T^2} \right|_{V,\mathbf{n},A'',B''} = - \frac{\sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot (Cp_i^{\langle idg \rangle} - R) \right)}{T} = - \frac{\sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot Cv_i^{\langle idg \rangle} \right)}{T} \tag{Π5.23}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} \right|_{T,\mathbf{n},A'',B''} = \left. \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T} \right|_{T,\mathbf{n},A'',B''} = - \frac{N \cdot R}{V - B''} \tag{Π5.24}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial n_i} \right|_{V,(\mathbf{n}-n_i),A'',B''} = -R \cdot \left[\ln \left(\frac{p_0 \cdot (V - B'')}{n_i \cdot R \cdot T} \right) + 1 \right] + \frac{g_{i0}^{\langle idg \rangle} - h_{i0}^{\langle idg \rangle}}{T_0} - \int_{T_0}^T \left(\frac{Cp_i^{\langle idg \rangle}}{T} \right) \cdot dT \tag{Π5.25}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial A''} \right|_{V,\mathbf{n},B''} = 0 \tag{Π5.26}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial T \partial B''} \right|_{V,\mathbf{n},A''} = \frac{N \cdot R}{V - B''} \tag{Π5.27}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial V^2} \right|_{T,\mathbf{n},A'',B''} = \frac{N \cdot R \cdot T}{(V - B'')^2} - \frac{A'' \cdot (2 \cdot V + (\delta_1 + \delta_2) \cdot B'')}{(V + \delta_1 \cdot B'')^2 \cdot (V + \delta_2 \cdot B'')^2} \tag{Π5.28}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial n_i} \right|_{T,(\mathbf{n}-n_i),A'',B''} = - \frac{R \cdot T}{V - B''} \tag{Π5.29}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial A''} \right|_{T, \mathbf{n}, B''} = \frac{1}{(V + \delta_1 \cdot B'') \cdot (V + \delta_2 \cdot B'')} \quad (II5.30)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial B''} \right|_{T, \mathbf{n}, A''} = -\frac{N \cdot R \cdot T}{(V - B'')^2} - \frac{A'' \cdot ((\delta_1 + \delta_2) \cdot V + 2 \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot B'')}{(V + \delta_1 \cdot B'')^2 \cdot (V + \delta_2 \cdot B'')^2} \quad (II5.31)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T, V, (\mathbf{n} - n_i - n_j), A'', B''} = \frac{R \cdot T}{n_i} \cdot \left. \frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n} - n_j)} \quad (II5.32)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial A''} \right|_{T, V, (\mathbf{n} - n_i), B''} = 0 \quad (II5.33)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial n_i \partial B''} \right|_{T, V, (\mathbf{n} - n_i), A''} = \frac{R \cdot T}{V - B''} \quad (II5.34)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial A''^2} \right|_{T, V, \mathbf{n}, B''} = 0 \quad (II5.35)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial A'' \partial B''} \right|_{T, V, \mathbf{n}} = \frac{\ln \left(\frac{V + \delta_1 \cdot B''}{V + \delta_2 \cdot B''} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot (B'')^2} - \frac{V}{(V + \delta_1 \cdot B'') \cdot (V + \delta_2 \cdot B'') \cdot B''} \quad (II5.36)$$

$$\left. \frac{\partial^2 A}{\partial (B'')^2} \right|_{T, V, \mathbf{n}, A''} = \frac{N \cdot R \cdot T}{(V - B'')^2} - \frac{A''}{(V + \delta_1 \cdot B'') \cdot (V + \delta_2 \cdot B'') \cdot B''} - \frac{2 \cdot A'' \cdot \ln \left(\frac{V + \delta_1 \cdot B''}{V + \delta_2 \cdot B''} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot (B'')^3} + \quad (II5.37)$$

$$\frac{A'' \cdot V \cdot (V^2 + 2 \cdot (\delta_1 + \delta_2) \cdot V \cdot B'' + 3 \cdot \delta_1 \cdot \delta_2 \cdot (B'')^3)}{(V + \delta_1 \cdot B'')^2 \cdot (V + \delta_2 \cdot B'')^2 \cdot (B'')^2}$$

Οι μερικές παράγωγοι 2^{ης} τάξης των παραμέτρων A'' και B'' της εξίσωσης (II5.2) ως προς τις φυσιολογικές μεταβλητές της χαρακτηριστικής συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz (T , V , \mathbf{n}), υπολογίζονται με διαδικασία ανάλογη αυτής που ακολουθείται για τις μερικές παραγώγους 1^{ης} τάξης στις εξισώσεις (II5.12) έως (II5.16) και τον κανόνα της αλυσίδας:

$$\left. \frac{\partial^2 A''}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T, (n-n_i-n_j)} = 2 \cdot \sqrt{(a_i \cdot a_i) \cdot (a_j \cdot a_j)} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (\Pi 5.38)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 A''}{\partial T^2} \right|_n = & \sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot \sqrt{a_i} \cdot \left[\frac{S_{1i}}{2 \cdot T \cdot \sqrt{T \cdot T c_i}} + \frac{3 \cdot S_{2i}}{2 \cdot T^2} \cdot \sqrt{\frac{T c_i}{T}} \right] \cdot \left(\sum_{j=1}^c [n_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{(a_j \cdot a_j)}] \right) \right) + \\ & \sum_{i=1}^c \left(n_i \cdot \sqrt{a_i} \cdot \left[\frac{S_{1i}}{\sqrt{T \cdot T c_i}} + \frac{S_{2i}}{T} \cdot \sqrt{\frac{T c_i}{T}} \right] \cdot \left(\sum_{j=1}^c [n_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \frac{\sqrt{a_j}}{2} \cdot \left(\frac{S_{1j}}{\sqrt{T \cdot T c_j}} + \frac{S_{2j}}{T} \cdot \sqrt{\frac{T c_j}{T}} \right)] \right) \right) \end{aligned} \quad (\Pi 5.39)$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 A''}{\partial T \partial n_i} \right|_{(n-n_i)} = & -\sqrt{a_i} \cdot \left[\frac{S_{1i}}{\sqrt{T \cdot T c_i}} + \frac{S_{2i}}{T} \cdot \sqrt{\frac{T c_i}{T}} \right] \cdot \left(\sum_{j=1}^c [n_j \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{(a_j \cdot a_j)}] \right) - \\ & \sqrt{(a_i \cdot a_i)} \cdot \sum_{i=j}^c \left(n_j \cdot \sqrt{a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \cdot \left[\frac{S_{1j}}{\sqrt{T \cdot T c_j}} + \frac{S_{2j}}{T} \cdot \sqrt{\frac{T c_j}{T}} \right] \right) \end{aligned} \quad (\Pi 5.40)$$

Η παράμετρος B'' εξαρτάται αποκλειστικά από τα γραμμομόρια των συστατικών και όχι από τη θερμοκρασία για δεδομένα συστατικά στο μείγμα, οπότε:

$$\left. \frac{\partial^2 B''}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{(n-n_i-n_j)} = \frac{\partial^2 (N \cdot b)}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(n-n_i-n_j)} = \frac{2 \cdot b_{ij} - \frac{\partial B''}{\partial n_i} - \frac{\partial B''}{\partial n_j}}{\sum_{k=1}^c (n_k)} \quad (\Pi 5.41)$$

Στην εξίσωση (Π5.41) οι μερικές παράγωγοι 1^{ης} τάξης του B'' ως προς τα n_i και n_j υπολογίζονται μέσω της εξίσωσης (Π5.16).

Μερικές παράγωγοι 1^{ης} και 2^{ης} τάξης της τροποποιημένης εξίσωσης της ενέργειας Helmholtz

$$A_T = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c [n_i \cdot \ln(n_i)] - \frac{N \cdot a}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot b} \cdot \ln \left(\frac{1 + N \cdot (\delta_1 + 1) \cdot b}{1 + N \cdot (\delta_2 + 1) \cdot b} \right) \quad (\Pi 5.42)$$

όπου :

A_T : Η απλοποιημένη μορφή της ενέργειας Helmholtz, κατάλληλη για την αντίστοιχη συνάρτηση ευστάθειας

V : Ο συνολικός όγκος

n_i : Τα γραμμομόρια του συστατικού i

N : Το άθροισμα των moles των c συστατικών, $N = \sum_{i=1}^c n_i$

a : Ο ελκτική παράμετρος στην αντίστοιχη κυβική καταστατική εξίσωση (Π4.27), από την οποία προήλθε η εξίσωση (Π4.35)

b: Η απωστική παράμετρος του γραμμομοριακού όγκου στην αντίστοιχη κυβική καταστατική εξίσωση (Π4.27), από την οποία προήλθε η εξίσωση (Π4.35). Για το μοντέλο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5.2.1 οι παράμετροι a και b υπολογίζονται από τις εξισώσεις (5.2) έως (5.5)

δ_1, δ_2 : Σταθερές, οι τιμές των οποίων εξαρτώνται από το συγκεκριμένο είδος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης (Π4.27). Για την SRK είναι π.χ. $\delta_1 = 1$, $\delta_2 = 0$.

Για διευκόλυνση των παραγωγίσεων ορίζουμε τις μετασχηματισμένες παραμέτρους $A'' = N^2 \cdot a$ και $B'' = N \cdot b$, οπότε η εξίσωση (Π5.42) μετασχηματίζεται στην ακόλουθη:

$$A_T = R \cdot T \cdot \sum_{i=1}^c [n_i \cdot \ln(n_i)] - \frac{A''}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot B''} \cdot \ln \left(\frac{1 + (\delta_1 + 1) \cdot B''}{1 + (\delta_2 + 1) \cdot B''} \right) \quad (\Pi 5.43)$$

Οι μερικές παράγωγοι 1^{ης} τάξης της τροποποιημένης συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz στην εξίσωση (Π5.43) ως προς τις μεταβλητές (\mathbf{n}) συνδέονται με τις παραγώγους των παραμέτρων A'' και B'' με τον κανόνα της αλυσίδας:

$$\left. \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} = \left. \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i), A'', B''} + \left. \frac{\partial A_T}{\partial A''} \right|_{\mathbf{n}, B''} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_i} \right|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} + \left. \frac{\partial A_T}{\partial B''} \right|_{\mathbf{n}, A''} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} \quad (\Pi 5.44)$$

Έτσι, με βάση την εξίσωση (Π5.43) οι μερικές παράγωγοι 1^{ης} τάξης της συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz για κάθε μεταβλητή από το σύνολο των μεταβλητών \mathbf{n} , A'' και B'' είναι:

$$\left. \frac{\partial A_T}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i), A'', B''} = R \cdot T \cdot \ln(n_i) + R \cdot T \quad (\Pi 5.45)$$

$$\left. \frac{\partial A_T}{\partial A''} \right|_{\mathbf{n}, B''} = - \frac{\ln \left(\frac{1 + (\delta_1 + 1) \cdot B''}{1 + (\delta_2 + 1) \cdot B''} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot B''} \quad (\Pi 5.46)$$

$$\left. \frac{\partial A_T}{\partial B''} \right|_{\mathbf{n}, A''} = \frac{A''}{B''} \cdot \left[\frac{\ln \left(\frac{1 + (\delta_1 + 1) \cdot B''}{1 + (\delta_2 + 1) \cdot B''} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot B''} - \frac{1}{(1 + (\delta_1 + 1) \cdot B'') \cdot (1 + (\delta_2 + 1) \cdot B'')} \right] \quad (\Pi 5.47)$$

Οι μερικές παράγωγοι 1^{ης} τάξης των παραμέτρων A'' και B'' ως προς τις μεταβλητές $\mathbf{n} = [n_1, n_2, \dots, n_c]$ προσδιορίζονται από τις εξισώσεις (Π5.11) και (Π5.16), υπό την προϋπόθεση ότι τα αντίστοιχα a και b ($A'' = N^2 \cdot a$ και $B'' = N \cdot b$) προσδιορίζονται από τις εξισώσεις (5.2) έως (5.10) του Κεφαλαίου 5.2.1

Οι μερικές παράγωγοι 2^{ης} τάξης της τροποποιημένης συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz στην εξίσωση (Π5.43) ως προς τις μεταβλητές \mathbf{n} υπολογίζονται με διαδικασία ανάλογη αυτής που ακολουθείται για τις μερικές παραγώγους 1^{ης} τάξης και τον κανόνα της αλυσίδας:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} &= \left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j), A'', B''} + \left. \frac{\partial A_T}{\partial A''} \right|_{\mathbf{n}, B''} \cdot \left. \frac{\partial^2 A''}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T, (\mathbf{n}-n_i-n_j)} + \left. \frac{\partial A_T}{\partial B''} \right|_{\mathbf{n}, A''} \cdot \left. \frac{\partial^2 B''}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} + \\
&\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial A'' \partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i), B''} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_j} \right|_{T, (\mathbf{n}-n_j)} + \left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial A'' \partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j), B''} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_i} \right|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} + \left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial A''^2} \right|_{\mathbf{n}, B''} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_i} \right|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_j} \right|_{T, (\mathbf{n}-n_j)} + \\
&\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial B'' \partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i), A''} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j)} + \left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial B'' \partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j), A''} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} + \left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial B''^2} \right|_{\mathbf{n}, A''} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j)} + \\
&\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial A'' \partial B''} \right|_{\mathbf{n}} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_i} \right|_{T, (\mathbf{n}-n_i)} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j)} + \left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial A'' \partial B''} \right|_{\mathbf{n}} \cdot \left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} \cdot \left. \frac{\partial A''}{\partial n_j} \right|_{T, (\mathbf{n}-n_j)}
\end{aligned} \tag{Π5.48}$$

Με βάση την εξίσωση (Π5.43) οι μερικές παράγωγοι 2^{ης} τάξης της τροποποιημένης συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz για κάθε μεταβλητή από το σύνολο των μεταβλητών \mathbf{n} , A'' και B'' είναι:

$$\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j), A'', B''} = \frac{1}{n_i} \cdot \left. \frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j)} \tag{Π5.49}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial n_i \partial A''} \right|_{(\mathbf{n}-n_i), B''} = 0 \tag{Π5.50}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial n_i \partial B''} \right|_{(\mathbf{n}-n_i), A''} = 0 \tag{Π5.51}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial A''^2} \right|_{\mathbf{n}, B''} = 0 \tag{Π5.52}$$

$$\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial A'' \partial B''} \right|_{\mathbf{n}} = \frac{\ln \left(\frac{1 + (\delta_1 + 1) \cdot B''}{1 + (\delta_2 + 1) \cdot B''} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot (B'')^2} - \frac{1}{(1 + (\delta_1 + 1) \cdot B'') \cdot (1 + (\delta_2 + 1) \cdot B'') \cdot B''} \tag{Π5.53}$$

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial^2 A_T}{\partial (B'')^2} \right|_{\mathbf{n}, A''} &= - \frac{2 \cdot A'' \cdot \ln \left(\frac{1 + (\delta_1 + 1) \cdot B''}{1 + (\delta_2 + 1) \cdot B''} \right)}{(\delta_1 - \delta_2) \cdot (B'')^3} + \\
&\frac{A''}{(1 + (\delta_1 + 1) \cdot B'') \cdot (1 + (\delta_2 + 1) \cdot B'') \cdot B''} \cdot \left(\frac{2}{B''} + \frac{\delta_1 + 1}{1 + (\delta_1 + 1) \cdot B''} + \frac{\delta_2 + 1}{1 + (\delta_2 + 1) \cdot B''} \right)
\end{aligned} \tag{Π5.54}$$

Οι μερικές παράγωγοι 2^{ης} τάξης των παραμέτρων A'' και B'' ως προς τις μεταβλητές $\mathbf{n} = [n_1, n_2, \dots, n_c]$ προσδιορίζονται από τις εξισώσεις (Π5.38) και (Π5.41), υπό την προϋπόθεση ότι τα αντίστοιχα a και b ($A'' = N^2 \cdot a$ και $B'' = N \cdot b$) προσδιορίζονται από τις εξισώσεις (5.2) έως (5.10) του Κεφαλαίου 5.2.1

Μερικές παράγωγοι 1^{ης} και 2^{ης} τάξης της συνάρτησης ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz ως προς τα γραμμομόρια των συστατικών

Ο υπολογισμός της συνάρτησης ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz υπό σταθερό όγκο ($V=V_0$) βασίζεται (βλ. εξίσωση (6.4)) στην ακόλουθη σχέση:

$$t_V(\mathbf{n}) = \frac{A(T_0, V_0, \mathbf{n}) - \left\{ \sum_{i=1}^c [n_i \cdot \mu_{i0}] - V_0 \cdot p_0 \right\}}{\sum_{i=1}^c [n_i]} \Leftrightarrow$$

$$t_V(\mathbf{n}) = \frac{A'(\mathbf{n}) - \left\{ \sum_{i=1}^c [n_i \cdot \mu_{i0}] - V_0 \cdot p_0 \right\}}{\sum_{i=1}^c [n_i]} \quad (Π5.55)$$

όπου :

t_V : Η συνάρτηση ευστάθειας της ενέργειας Helmholtz υπό σταθερό όγκο ($V=V_0$) και θερμοκρασία T_0

n_i : Τα γραμμομόρια του συστατικού

\mathbf{n} : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των c συστατικών, $\mathbf{n}=[n_1, n_2, \dots, n_c]$

$p_0, V_0, \mu_{i0} = \mu_i(T_0, V_0, \mathbf{n}_0)$: Η πίεση, ο όγκος και τα χημικά δυναμικά των c συστατικών αντίστοιχα σε κατάσταση αναφοράς. Ως κατάσταση αναφοράς επιλέγεται αυτή της τροφοδοσίας

$A'(\mathbf{n})$: Η συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz, στην οποία η θερμοκρασία και ο όγκος διατηρούν σταθερές τιμές T_0 και V_0 αντίστοιχα.

Οι μερικές παράγωγοι της συνάρτησης ευστάθειας μπορούν να υπολογιστούν με βάση τη συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz. Οι μερικές παράγωγοι 1^{ης} και 2^{ης} τάξης της συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz ως προς τις φυσιολογικές της μεταβλητές έχουν ήδη παρουσιαστεί στις εξισώσεις (Π5.3) έως (Π5.41). Επομένως για τη συνάρτηση ευστάθειας $t_V(\mathbf{n})$ της ενέργειας Helmholtz υπό σταθερό όγκο ισχύει ότι:

$$\left. \frac{\partial t_V(\mathbf{n})}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} = \frac{\left. \frac{\partial A'}{\partial n_i} \right|_{(\mathbf{n}-n_i)} - \mu_{i0} - t_V(\mathbf{n})}{\sum_{m=1}^c (n_m)} \quad (Π5.56)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2 t_V(\mathbf{n})}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} &= \frac{\frac{\partial^2 A'}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} - \frac{\partial t_V(\mathbf{n})}{\partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_j)} - \frac{\frac{\partial A'}{\partial n_i} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i)} - \mu_{i0} - t_V(\mathbf{n})}{\sum_{m=1}^c (n_m)}}{\sum_{m=1}^c (n_m)} \Leftrightarrow \\
\frac{\partial^2 t_V(\mathbf{n})}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} &= \frac{\sum_{m=1}^c (n_m) \cdot \frac{\partial^2 A'}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} - \left(\frac{\partial A'}{\partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_j)} - \mu_{j0} - t_V(\mathbf{n}) \right) - \left(\frac{\partial A'}{\partial n_i} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i)} - \mu_{i0} - t_V(\mathbf{n}) \right)}{\left[\sum_{m=1}^c (n_m) \right]^2} \Leftrightarrow \\
\frac{\partial^2 t_V(\mathbf{n})}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} &= \frac{\frac{\partial^2 A'}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} - \frac{\partial t_V(\mathbf{n})}{\partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_j)} - \frac{\partial t_V(\mathbf{n})}{\partial n_i} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i)}}{\sum_{m=1}^c (n_m)} \Leftrightarrow \\
\frac{\partial^2 t_V(\mathbf{n})}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} &= \frac{\frac{\partial^2 A'}{\partial n_i \partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)}}{\sum_{m=1}^c (n_m)} + \frac{2 \cdot t_V(\mathbf{n}) + (\mu_{j0} + \mu_{i0}) - \left(\frac{\partial A'}{\partial n_j} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_j)} + \frac{\partial A'}{\partial n_i} \bigg|_{(\mathbf{n}-n_i)} \right)}{\left[\sum_{m=1}^c (n_m) \right]^2} \quad (II5.57)
\end{aligned}$$

**Μερικές παράγωγοι 1^{ης} και 2^{ης} τάξης της μετασχηματισμένης
συνάρτησης ευστάθειας $t^{\text{mod}}_V(\mathbf{y})$ της τροποποιημένης ενέργειας
Helmholtz (ΑΤ)**

Ο υπολογισμός της μετασχηματισμένης συνάρτησης ευστάθειας t^{mod}_V της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (ΑΤ) πραγματοποιείται (βλ. εξίσωση (6.13) με την ακόλουθη σχέση και μετασχηματισμό $n_i = e^{y_i} \Leftrightarrow y_i = \ln(n_i)$):

$$t^{\text{mod}}_V(\mathbf{y}) = \frac{A_T(T_0, \mathbf{n}) - \sum_{i=1}^c \left[n_i \cdot \left(\frac{\partial A_T(T_0, \mathbf{n}_0)}{\partial n_{i0}} \bigg|_{T_0, (\mathbf{n}_0-n_i)} + p_0 \cdot b_{i0} \right) \right] + \left[1 + \sum_{i=1}^c (n_i \cdot b_i) \right] \cdot p_0}{\sum_{i=1}^c [n_i]} \quad (II5.58)$$

όπου :

$t^{\text{mod}}_V(\mathbf{y})$: Η μετασχηματισμένη συνάρτηση ευστάθειας της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz σε θερμοκρασία T_0

p_0 : Η πίεση της φάσης αναφοράς

$A_T(T_0, \mathbf{n})$: Η τροποποιημένη ενέργεια Helmholtz της φάσης ελέγχου

$A_T(T_0, \mathbf{n}_0)$: Η τροποποιημένη ενέργεια Helmholtz της φάσης αναφοράς

n_i : Τα γραμμομόρια του συστατικού i στη φάση ελέγχου. Ισχύει ότι

$$n_i = e^{y_i} \Leftrightarrow y_i = \ln(n_i)$$

\mathbf{n} : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των c -συστατικών στη φάση ελέγχου, $\mathbf{n} = [n_1, n_2, \dots, n_C]$

\mathbf{n}_0 : Το διάνυσμα των γραμμομορίων των c -συστατικών στη φάση αναφοράς, $\mathbf{n}_0 = [n_{10}, n_{20}, \dots, n_{C0}]$

b_i : Η μερική παράγωγος της απωστικής παραμέτρου του όγκου στη φάση ελέγχου,

$$\left. \frac{\partial B''}{\partial n_i} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i)} = \left. \frac{\partial (N \cdot b)}{\partial n_i} \right|_{T,V,(\mathbf{n}-n_i)}, \text{ η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (Π5.16)}$$

b_{i0} : Η μερική παράγωγος της απωστικής παραμέτρου του όγκου στη φάση αναφοράς,

$$\left. \frac{\partial B''(T_0, \mathbf{n}_0)}{\partial n_{i0}} \right|_{T_0,(\mathbf{n}_0-n_{i0})}, \text{ η οποία υπολογίζεται από την εξίσωση (Π5.16) για τα}$$

γραμμομόρια της φάσης αναφοράς.

Οι μερικές παράγωγοι της μετασχηματισμένης συνάρτησης ευστάθειας μπορούν να υπολογιστούν με βάση την τροποποιημένη συνάρτηση της ενέργειας Helmholtz. Οι μερικές παράγωγοι 1^{ης} και 2^{ης} τάξης της τροποποιημένης συνάρτησης της ενέργειας Helmholtz έχουν ήδη παρουσιαστεί στις εξισώσεις (Π5.42) έως (Π5.54). Επομένως για τη μετασχηματισμένη συνάρτηση ευστάθειας t_V^{mod} , όπου $n_i = e^{y_i} \Leftrightarrow y_i = \ln(n_i)$, της τροποποιημένης ενέργειας Helmholtz (A_T) ισχύει ότι:

$$\left. \frac{\partial t_V^{\text{mod}}(\mathbf{y})}{\partial y_i} \right|_{(\mathbf{y}-y_i)} = \frac{\left. \frac{\partial A_T(T_0, \mathbf{n})}{\partial n_i} \right|_{T_0,(\mathbf{n}-n_i)} - \left. \frac{\partial A_T(T_0, \mathbf{n}_0)}{\partial n_{i0}} \right|_{T_0,(\mathbf{n}_0-n_{i0})} + (b_i - b_{i0}) \cdot p_0 - t_V''(\mathbf{y})}{\sum_{m=1}^c [n_m]} * n_i \quad (\text{Π5.59})$$

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 t_V^{\text{mod}}(\mathbf{y})}{\partial y_i \partial y_j} \right|_{(\mathbf{y}-y_i-y_j)} &= \frac{\left. \frac{\partial^2 A_T(T_0, \mathbf{n})}{\partial n_i \partial n_j} \right|_{T_0,(\mathbf{n}-n_i-n_j)} + \left. \frac{\partial b_i}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_i-n_j)} \cdot p_0 - \frac{1}{n_i} \cdot \left. \frac{\partial t_V''(\mathbf{y})}{\partial y_i} \right|_{(\mathbf{y}-y_i)} - \frac{1}{n_j} \cdot \left. \frac{\partial t_V''(\mathbf{y})}{\partial y_j} \right|_{(\mathbf{y}-y_j)}}{\sum_{m=1}^c [n_m]} \cdot n_i \cdot n_j + \\ &\quad \left. \frac{\partial t_V''(\mathbf{y})}{\partial y_i} \right|_{(\mathbf{y}-y_i)} \cdot \left. \frac{\partial n_i}{\partial n_j} \right|_{(\mathbf{n}-n_j)} \end{aligned} \quad (\text{Π5.60})$$

Απόδειξη της ιδιότητας της κυρτότητας για τη συνάρτηση $t_p^\#(\mathbf{a})$, η οποία ελαχιστοποιείται κατά την επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων (βλ. Κεφάλαιο 6.5)

Η αντικειμενική συνάρτηση $t_p^\#(\mathbf{a})$, η οποία χρησιμοποιείται στην επίλυση του προβλήματος διαχωρισμού φάσεων, είναι σύμφωνα με την εξίσωση (6.30) του Κεφαλαίου 6.5 η εξής:

$$t_p^\#(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^c z_i \cdot \ln \left(\frac{\sum_{j=1}^p (a^{(j)})}{\sum_{j=1}^p (a^{(j)} \cdot K_i^{(j)})} \right) \quad (\Pi 5.61)$$

Με \mathbf{a} στην εξίσωση (Π5.61) συμβολίζεται το διάνυσμα των γραμμομορίων των p φάσεων, δηλαδή $\mathbf{a} = [a^{(1)}, \dots, a^{(j)}, \dots, a^{(p)}]$.

Η αντικειμενική συνάρτηση $t_p^\#(\mathbf{a})$, η οποία εκφράζεται με την εξίσωση (Π5.61), είναι μια συνάρτηση ευστάθειας και συνεπώς είναι ομογενής συνάρτηση μηδενικού βαθμού ως προς τις p εκτατικές μεταβλητές της (\mathbf{a}). Λόγω της ομογένειας μηδενικού βαθμού οι μεταβλητές \mathbf{a} μπορούν να συσχετιστούν μεταξύ τους μέσω ενός περιορισμού χωρίς απώλεια πληροφορίας σχετικά με τη συνάρτηση $t_p^\#(\mathbf{a})$ (βλ. Κεφάλαιο 6.3). Ένας συνήθης περιορισμός στην εξίσωση (Π5.61) είναι το άθροισμα των γραμμομορίων των επιμέρους φάσεων να είναι μοναδιαίο, οπότε η εξίσωση (Π5.61) μετασχηματίζεται στην ακόλουθη, με $p-1$ ανεξάρτητες μεταβλητές τα μοριακά κλάσματα των φάσεων:

$$t_p^*(\boldsymbol{\beta}) = -\sum_{i=1}^c z_i \cdot \ln \left(K_i^{(p)} + \sum_{j=1}^{p-1} [\beta^{(j)} \cdot (K_i^{(j)} - K_i^{(p)})] \right) \quad (\Pi 5.62)$$

Ο εσσιανός πίνακας της συνάρτησης t_p^* , η οποία ορίζεται σύμφωνα με την εξίσωση (Π5.62), είναι θετικά ορισμένος, καθώς ισχύει ότι:

$$\left[\frac{\partial^2 t_p^*}{\partial \beta^{(m)} \partial \beta^{(n)}} \right] = \left[\sum_{i=1}^c \frac{\left((K_i^{(m)} - K_i^{(p)}) \cdot (K_i^{(n)} - K_i^{(p)}) \right) \cdot z_i}{\left(K_i^{(p)} + \sum_{j=1}^{p-1} [\beta^{(j)} \cdot (K_i^{(j)} - K_i^{(p)})] \right)^2} \right] \Leftrightarrow$$

$$\left[\frac{\partial^2 t_p^*}{\partial \beta^{(m)} \partial \beta^{(n)}} \right] = \mathbf{K}^T \cdot \begin{bmatrix} z_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & z_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & z_c \end{bmatrix} \cdot \mathbf{K} = \mathbf{M}^T \cdot \mathbf{M}$$

$$\left[\frac{\partial^2 t_p^*}{\partial \beta^{(m)} \partial \beta^{(n)}} \right] = \mathbf{M}^T \cdot \mathbf{M}$$

$$\text{όπου } \mathbf{K} \text{ ο } [c \times (p-1)] \text{ πίνακας των } [K'_{ij}] = \left[\frac{K_i^{(j)} - K_i^{(p)}}{K_i^{(p)} + \sum_{m=1}^{p-1} [\beta^{(m)} \cdot (K_i^{(m)} - K_i^{(p)})]} \right]$$

$$\text{και } \mathbf{M} \text{ ο } [c \times (p-1)] \text{ πίνακας των } [K''_{ij}] = \left[\frac{(K_i^{(j)} - K_i^{(p)}) \cdot \sqrt{z_i}}{K_i^{(p)} + \sum_{m=1}^{p-1} [\beta^{(m)} \cdot (K_i^{(m)} - K_i^{(p)})]} \right]$$

Εφόσον οι γραμμές του πίνακα \mathbf{K} είναι γραμμικά ανεξάρτητες μεταξύ τους, ο εσσιανός πίνακας της συνάρτησης t_p^* είναι αυστηρά θετικά ορισμένος (βλ. Michelsen, 1994). Λόγω του αυστηρά θετικά ορισμένου εσσιανού πίνακα η συνάρτηση t_p^* είναι αυστηρά κυρτή ως προς τις ανεξάρτητες μεταβλητές της (β) , με αποτέλεσμα να υπάρχει μοναδική λύση που να αντιστοιχεί σε ελάχιστο της συνάρτησης υπό τον περιορισμό των θετικών γραμμομοριακών κλασμάτων των φάσεων. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν τα αζεότροπα συστήματα καθώς και τα μείγματα σε κρίσιμες συνθήκες, για τα οποία η ισορροπία καθίσταται αδιάφορη ως προς τις φάσεις που έχουν την ίδια σύσταση, εξαιτίας της χρήσης της ενέργειας Gibbs. Στις περιπτώσεις αυτές οι γραμμές του πίνακα \mathbf{K} είναι γραμμικά εξαρτημένες, οπότε ο αντίστοιχος εσσιανός πίνακας είναι θετικά ημιορισμένος και η συνάρτηση t_p^* είναι απλώς κυρτή ως προς τις ανεξάρτητες μεταβλητές της β , με αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλαπλές λύσεις που αντιστοιχούν σε γραμμικό συνδυασμό των μοριακών κλασμάτων των φάσεων με ίδια σύσταση.

Επειδή η συνάρτηση t_p^* , η οποία ορίζεται από την εξίσωση (Π5.62) είναι κυρτή ως προς τις $p-1$ ανεξάρτητες μεταβλητές της (β) και ταυτόχρονα η συνάρτηση $t_p^{\#}(\alpha)$, η οποία εκφράζεται με την εξίσωση (Π5.61), είναι ομογενής μηδενικού βαθμού ως προς τις p εκτατικές μεταβλητές της α , συνεπάγεται ότι η συνάρτηση $t_p^{\#}$ είναι επίσης κυρτή ως προς τις εκτατικές μεταβλητές της α .

Για απλοποίηση της απόδειξης κυρτότητας της συνάρτησης $t_p^{\#}(\alpha)$ βάσει της κυρτότητας της συνάρτησης $t_p^*(\beta)$ χρησιμοποιείται ένα αντίστοιχο μοντέλο δύο μεταβλητών. Έστω δηλαδή μια ομογενής συνάρτηση μηδενικού βαθμού $f(x,y) = f(\kappa \cdot x, \kappa \cdot y)$ με $x \geq 0$ και $y \geq 0$, για την οποία ισχύει ότι $f(x,y)$ είναι κυρτή, όταν $x+y=c$. Εάν οριστεί συνάρτηση $g(x) = f(x, c-x)$, τότε με βάση τα προαναφερθέντα προκύπτει ότι η $g(x)$ είναι κυρτή συνάρτηση, δηλαδή για κάθε x_1, x_2 στο πεδίο ορισμού της συνάρτησης g ισχύει ότι:

$$g\left(\frac{a \cdot x_1 + x_2}{a+1}\right) \leq g(x_1) + g(x_2), \quad \mu\epsilon \quad a \geq 0 \quad (\text{Π5.63})$$

Για δύο τυχαία σημεία (x_1, y_1) και (x_2, y_2) στο πεδίο ορισμού της f ισχύουν τα εξής:

Εφόσον $\frac{y_1}{x_1} = \frac{y_2}{x_2}$ τότε $f(x_1, y_1) = f(x_2, y_2) = f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}, \frac{y_1 + y_2}{2}\right)$ λόγω της ομογένειας μηδενικού βαθμού της συνάρτησης f .

Εφόσον $\frac{y_1}{x_1} \leq \frac{y_2}{x_2}$ τότε $f\left(\frac{x_1 + x_2}{2}, \frac{y_1 + y_2}{2}\right) \leq f(x_1, y_1) + f(x_2, y_2) \Leftrightarrow$

$$f\left(\frac{x_1+x_2}{2} \cdot \frac{2 \cdot c}{x_1+x_2+y_1+y_2}, \frac{y_1+y_2}{2} \cdot \frac{2 \cdot c}{x_1+x_2+y_1+y_2}\right) \leq f\left(x_1 \cdot \frac{c}{x_1+y_1}, y_1 \cdot \frac{c}{x_1+y_1}\right) + f\left(x_2 \cdot \frac{c}{x_2+y_2}, y_2 \cdot \frac{c}{x_2+y_2}\right) \Leftrightarrow$$

$$g\left(\frac{x_1+x_2}{x_1+x_2+y_1+y_2}\right) \leq g\left(\frac{x_1}{x_1+y_1}\right) + g\left(\frac{x_2}{x_2+y_2}\right) \quad (\Pi 5.64)$$

Η εξίσωση (Π5.64) ισχύει λόγω κυρτότητας της συνάρτησης g (βλ. εξίσωση (Π5.63)), αρκεί για τα σημεία (x_1, y_1) και (x_2, y_2) να ισχύει ότι:

$$\frac{x_1}{x_1+y_1} \geq \frac{x_1+x_2}{x_1+x_2+y_1+y_2} \geq \frac{x_2}{x_2+y_2}$$

Πράγματι, για την πρώτη ανισότητα ισχύει ότι:

$$\frac{x_1}{x_1+y_1} \geq \frac{x_1+x_2}{x_1+x_2+y_1+y_2} \Leftrightarrow x_1 \cdot (x_1+x_2+y_1+y_2) \geq (x_1+x_2) \cdot (x_1+y_1) \Leftrightarrow$$

$$x_1 \cdot y_2 \geq x_2 \cdot y_1 \Leftrightarrow \frac{y_2}{x_2} \geq \frac{y_1}{x_1}$$

Αντίστοιχα ισχύουν και για τη δεύτερη ανισότητα.

Παράρτημα Π6

Αποτελέσματα προσομοίωσης με το πρόγραμμα HYDTUC

<u>1</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων						
364.17	i- Βουτάνιο	0.423454	0.000114	0.996488	Problems encountered with convergence					
	Νερό	0.576546	0.999886	0.003512						
P(MPa)										
38.97		κλάσμα φάσης	0.57512	0.42488						
<u>2</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
372.56	Αιθάνιο	0.070647	0.000107	0.084201	0.000107	0.084201				
	n-Εξάνιο	0.109851	0.000001	0.130959	0.000001	0.130959				
P(MPa)	Κυκλο-επτάνιο	0.146589	0	0.174756	0	0.174756				
20.15	n-Επτάνιο	0.158693	0	0.189185	0	0.189185				
	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.166729	0.000001	0.198765	0.000001	0.198765				
	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.034163	0	0.040727	0	0.040727				
	Ξένο	0.046303	0.000183	0.055164	0.000184	0.055165				
	Νερό	0.160776	0.961398	0.006939	0.961396	0.006939				
	Αιθανόλη	0.10625	0.038308	0.119305	0.03831	0.119304				
		κλάσμα φάσης	0.161177	0.838823	0.161177	0.838823				
<u>3</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων		
396.28	i-Πεντάνιο	0.180921	0	0.000026	0.249797	0	0.000026	0.249796		
	Κυκλο-επτάνιο	0.087147	0	0.000001	0.120328	0	0.000001	0.120326		
P(MPa)	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.129879	0	0.000001	0.179328	0	0.000001	0.179327		
33.45	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.139854	0	0.000003	0.1931	0	0.000003	0.193099		
	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.039315	0	0	0.054284	0	0	0.054283		
	n-Εννιάνιο	0.1412	0	0	0.194961	0	0	0.19496		
	Νερό	0.174549	0	0.872338	0.008203	0	0.87255	0.008208		
	KCl	0.107135	1	0.127631	0	1	0.127419	0		
		κλάσμα φάσης	0.082466	0.193284	0.724251	0.08252	0.193225	0.724255		
<u>4</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
391.11	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.261911	0.000012	0.395178	0.000012	0.393668				
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.153478	0.000002	0.231574	0.000002	0.230689				
P(MPa)	Υδρόθειο	0.247458	0.0283	0.358976	0.021271	0.361249				
31.37	Νερό	0.337153	0.971686	0.014271	0.978715	0.014394				
		κλάσμα φάσης	0.337243	0.662757	0.334701	0.665299				
<u>5</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων						
295.74	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.562614	0.000004	0.999501	0.000004	0.999501				
	Νερό	0.437386	0.999996	0.000499	0.999996	0.000499				
P(MPa)										
2.01		κλάσμα	0.437107	0.562893	0.437107	0.562893				

		φάσης								
<u>6</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
373.48	Μεθάνιο	0.057839	0.001671	0.058067	0.001567	0.058057				
	Προπυλένιο	0.317703	0.000527	0.318989	0.000545	0.318931				
P(MPa)	i-Πεντάνιο	0.28382	0.000015	0.284971	0.000016	0.284918				
33.29	n-Επτάνιο	0.026497	0	0.026604	0	0.0266				
	3,3-διμεθυλ-πεντάνιο	0.026671	0	0.026779	0	0.026774				
	n-Οκτάνιο	0.072188	0	0.07248	0	0.072467				
	Νερό	0.009288	0.814736	0.006022	0.826366	0.006124				
	Μεθανόλη	0.205995	0.183051	0.206088	0.171505	0.206128				
		κλάσμα φάσης	0.004039	0.995961	0.003857	0.996143				
<u>7</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
304.28	Προπάνιο	0.136996	0.000699	0.286447	0.000823	0.307441				
	n -Βουτάνιο	0.001122	0	0.002351	0	0.002525				
P(MPa)	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.187768	0	0.393659	0	0.422794				
20.21	Νερό	0.207857	0.397298	0.000132	0.37389	0.000037				
	Μεθανόλη	0.224539	0.19186	0.260371	0.190476	0.267174				
	Αιθυλενογλυκόλη	0.241718	0.410142	0.05704	0.43481	0.000029				
		κλάσμα φάσης	0.523018	0.476982	0.555888	0.444112				
<u>8</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
382.32	n-Επτάνιο	0.434268	0.000002	0.988187	0.000002	0.988187				
	Νερό	0.565732	0.999998	0.011813	0.999998	0.011813				
P(MPa)										
3.32		κλάσμα φάσης	0.560542	0.439458	0.560542	0.439458				
<u>9</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
365.78	n-Πεντάνιο	0.131939	0	0.000005	0.189256	Could not find stable solution				
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.245138	0	0.000001	0.351633					
P(MPa)	cis-1,2-διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.155492	0	0	0.223042					
9.57	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.1617	0	0	0.231947					
	Νερό	0.198536	0	0.890879	0.004123					
	NaCl	0.107196	1	0.109115	0					
		κλάσμα φάσης	0.083231	0.219627	0.697141					
<u>10</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
298.71	Προπάνιο	0.109745	0.000044	0.138636	0.000044	0.138636				
	n -Βουτάνιο	0.036626	0.000003	0.046271	0.000003	0.046271				
P(MPa)	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.181156	0.000001	0.228865	0.000001	0.228866				
28.26	Νεοεξάνιο	0.108544	0.000001	0.137129	0.000001	0.13713				
	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.125534	0.000001	0.158595	0.000001	0.158595				
	Τολουένιο	0.179241	0.000037	0.226436	0.000044	0.226435				
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.050292	0	0.063537	0	0.063537				
	Νερό	0.208861	0.999913	0.000531	0.999906	0.000531				
		κλάσμα φάσης	0.208459	0.791541	0.208461	0.791539				

<u>11</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
302.97	Μεθάνιο	0.045631	0.000329	0.050518	0.000329	0.050518				
	Προπυλένιο	0.036175	0.000063	0.04007	0.000063	0.04007				
P(MPa)	n -Βουτάνιο	0.156256	0.000012	0.173109	0.000012	0.173109				
20.95	n-Πεντάνιο	0.235096	0.000003	0.260454	0.000003	0.260454				
	Βενζένιο	0.245094	0.000153	0.271515	0.000153	0.271515				
	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.057709	0	0.063934	0	0.063934				
	Τολουένιο	0.125934	0.000021	0.139516	0.000024	0.139516				
	Νερό	0.098105	0.999418	0.000884	0.999416	0.000884				
		κλάσμα φάσης	0.097364	0.902636	0.097364	0.902636				
<u>12</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
336.12	Κυκλο-επτάνιο	0.869438	0.000001	0.998146	0.000001	0.998146				
	Νερό	0.130562	0.999999	0.001854	0.999999	0.001854				
P(MPa)										
38.19		κλάσμα φάσης	0.128947	0.871053	0.128947	0.871053				
<u>13</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Problems encountered with convergence					
420.61	Μεθάνιο	0.063308	0.000424	0.06814						
	i-Πεντάνιο	0.152084	0.000032	0.163769						
P(MPa)	Βενζένιο	0.146186	0.000416	0.157388						
13.3	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.068696	0.000003	0.073975						
	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.054287	0	0.058458						
	n-Οκτάνιο	0.103896	0	0.11188						
	n-Εννιάνιο	0.155373	0	0.167313						
	Υδροθείο	0.155185	0.011741	0.166209						
	Νερό	0.100987	0.987383	0.032869						
		κλάσμα φάσης	0.071364	0.928636						
<u>14</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SI	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων			
259.75	Αιθυλένιο	0.125445	0.037116	0.156761	0.119447	0.000973	0.254026			
	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.235448	0.0111	0.415149	0	0.000001	0.47867			
P(MPa)	n-Δεκάνιο	0.131329	0.000465	0.233417	0	0	0.266995			
21.94	Νερό	0.225229	0.000043	0.000049	0.880553	0.443252	0.000006			
	Αιθυλενογλυκόλη	0.282549	0.951276	0.194623	0	0.555774	0.000302			
		κλάσμα φάσης	0.181985	0.562274	0.255741	0.508122	0.491878			
<u>15</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
389.92	i- Βουτάνιο	0.360168	0	0.000075	0.46992	Problems encountered with convergence				
	Βενζένιο	0.320376	0	0.000555	0.417894					
P(MPa)	3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.077343	0	0.000003	0.100914					
12.66	Νερό	0.158534	0	0.881601	0.011273					
	NaCl	0.083052	1	0.114665	0					
	KCl	0.000527	0	0.003101	0					
		κλάσμα φάσης	0.063556	0.170025	0.766419					
<u>16</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					

T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
384.45	3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.286672	0.000009	0.30048	0.000009	0.300473				
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.247514	0.000001	0.259436	0.000001	0.259429				
P(MPa)	n-Επτάνιο	0.047245	0	0.049521	0	0.049519				
7.93	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.193399	0.000002	0.202714	0.000002	0.202709				
	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.133149	0.000001	0.139562	0.000001	0.139558				
	Υδροθείο	0.035332	0.001952	0.036939	0.001547	0.036958				
	Νερό	0.056689	0.998034	0.011348	0.998439	0.011353				
	κλάσμα φάσης	0.045952	0.954048	0.045929	0.954071					
<u>17</u>										
			Προσομοιωτής	CSMGem						
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Φάση Υδρ/κων							
417.43	Μεθάνιο	0.109582	0.109582	Problems encountered with convergence						
	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.371128	0.371128							
P(MPa)	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.355523	0.355523							
26.86	n-Εννιάνιο	0.154018	0.154018							
	Νερό	0.009749	0.009749							
	κλάσμα φάσης	1								
<u>18</u>										
			Προσομοιωτής	CSMGem						
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
304.64	Αιθάνιο	0.01272	0.000016	0.016003	0.000016	0.016003				
	Προπάνιο	0.216153	0.00007	0.272001	0.00007	0.272001				
P(MPa)	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.062837	0	0.079078	0	0.079078				
15.63	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.131262	0	0.165187	0	0.165187				
	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.212269	0	0.267132	0	0.267131				
	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.040986	0	0.051579	0	0.051579				
	n-Εννιάνιο	0.042588	0	0.053595	0	0.053595				
	n-Δεκάνιο	0.075373	0	0.094853	0	0.094854				
	Νερό	0.205813	0.999914	0.000572	0.999914	0.000572				
	κλάσμα φάσης	0.205376	0.794624	0.205376	0.794624					
<u>19</u>										
			Προσομοιωτής	CSMGem						
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Πάγος	Φάση Υδρ/κων	Πάγος	Φάση Υδρ/κων				
252.2	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.199363	0	0.231554	0	0.231554				
	Τολουένιο	0.661489	0	0.7683	0	0.7683				
P(MPa)	Νερό	0.139148	1	0.000146	1	0.000146				
24.59	κλάσμα φάσης	0.139023	0.860977	0.139022	0.860978					
<u>20</u>										
			Προσομοιωτής	CSMGem						
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
305.78	Αιθάνιο	0.123628	0.000166	0.156932	0.000166	0.156932				
	Βενζένιο	0.160004	0.000128	0.20313	0.000128	0.20313				
P(MPa)	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.055118	0	0.069986	0	0.069986				
20.24	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.208515	0	0.264761	0	0.264761				
	Διοξείδιο του άνθρακα	0.2419	0.011275	0.30411	0.011275	0.30411				
	Νερό	0.210836	0.988431	0.00108	0.988431	0.00108				
	κλάσμα φάσης	0.212443	0.787557	0.212443	0.787557					
<u>21</u>										
			Προσομοιωτής	CSMGem						
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων		
330.77	Προπυλένιο	0.059982	0	0.000107	0.073884	0	0.000107	0.073884		
	n-Πεντάνιο	0.201748	0	0.000004	0.248532	0	0.000004	0.248532		

P(MPa)	Βενζένιο	0.214084	0	0.000176	0.263716	0	0.000176	0.263716		
32.43	cis-1,2- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.164401	0	0	0.202525	0	0	0.202525		
	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.170404	0	0	0.20992	0	0	0.20992		
	Νερό	0.054019	0	0.89897	0.001423	0	0.898973	0.001423		
	KCl	0.135362	1	0.100743	0	1	0.10074	0		
	κλάσμα φάσης	0.129438	0.058805	0.811757	0.129438	0.058805	0.811757			
<u>22</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
312.37	Αιθάνιο	0.183577	0.000161	0.222771	0.000161	0.22277				
	Προπυλένιο	0.073948	0.000093	0.08973	0.000093	0.089729				
P(MPa)	n-Εξάνιο	0.105212	0	0.127694	0	0.127693				
28.42	n-Επτάνιο	0.175015	0	0.212414	0	0.212412				
	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.025561	0	0.031023	0	0.031023				
	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.025533	0	0.030989	0	0.030989				
	n-Δεκάνιο	0.062792	0	0.07621	0	0.076209				
	Νερό	0.122063	0.690836	0.000523	0.690855	0.000523				
	Μεθανόλη	0.226299	0.308909	0.208647	0.308889	0.208651				
	κλάσμα φάσης	0.176066	0.823934	0.17606	0.82394					
<u>23</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
366.93	2,3-διμεθυλ-1-Βουτένιο	0.036047	0	0.095524	0	0.095646				
	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.340789	0	0.903103	0	0.904253				
P(MPa)	Νερό	0.237715	0.381041	0.001221	0.381447	0.000066				
2.44	Αιθυλενογλυκόλη	0.385449	0.618958	0.000152	0.618552	0.000035				
	κλάσμα φάσης	0.622647	0.377353	0.623126	0.376874					
<u>24</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SI	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SI				
276.76	n-Πεντάνιο	0.186942	0.211298	0	0.211298	0				
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.392773	0.443945	0	0.443945	0				
P(MPa)	Ξένο	0.321637	0.344543	0.145818	0.344543	0.145819				
12.72	Νερό	0.098649	0.000214	0.854182	0.000214	0.854181				
	κλάσμα φάσης	0.884732	0.115268	0.884732	0.115268					
<u>25</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
424.3	Αιθυλένιο	0.015939	0.000057	0.022818	0.000058	0.022928				
	i- Βουτάνιο	0.238239	0.000056	0.341398	0.000057	0.343044				
P(MPa)	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.133573	0.12985	0.135186	0.132029	0.134253				
28.47	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.113235	0.000003	0.162277	0.000003	0.16306				
	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.233676	0.000004	0.334881	0.000005	0.336497				
	Νερό	0.107802	0.348763	0.00344	0.352304	0.000215				
	Αιθυλενογλυκόλη	0.157536	0.521267	0.000001	0.515544	0.000004				
	κλάσμα φάσης	0.302216	0.697784	0.305567	0.694433					
<u>26</u>										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων		
449.04	Προπυλένιο	0.372977	0	0.002469	0.568274	0	0.002535	0.568076		
	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.262973	0	0.000009	0.401207	0	0.000009	0.401079		
P(MPa)	Νερό	0.196417	0	0.868008	0.030519	0	0.870994	0.030846		
30.35	KCl	0.167633	1	0.129515	0	1	0.126462	0		

		κλάσμα φάσης	0.141311	0.203239	0.65545	0.142052	0.202289	0.655659		
27										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων						
349.67	i-Πεντάνιο	0.447241	0.000023	0.55238	Time-out setting reached					
	Διοξείδιο του άνθρακα	0.361567	0.013613	0.44337						
P(MPa)	Νερό	0.191192	0.986364	0.00425						
29.15		κλάσμα φάσης	0.190347	0.809653						
28										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
442.48	Προπυλένιο	0.008704	0.00002	0.013046	0.000021	0.013099				
	n-Πεντάνιο	0.210206	0.000031	0.315302	0.000032	0.316592				
P(MPa)	Νεοεξάνιο	0.169634	0.000015	0.25445	0.000016	0.255491				
34.19	Κυκλο-επτάνιο	0.12413	0.000003	0.186199	0.000003	0.186961				
	cis-1,2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.040837	0	0.061257	0	0.061508				
	Άζωτο	0.110609	0.000548	0.165644	0.000566	0.16631				
	Νερό	0.115029	0.336864	0.004103	0.342225	0.000027				
	Αιθυλενογλυκόλη	0.22085	0.662517	0.000001	0.657136	0.000012				
		κλάσμα φάσης	0.33335	0.66665	0.336068	0.663932				
29										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
366.04	Βενζένιο	0.172725	0	0.000154	0.178492	Problems encountered with convergence				
	Τολουένιο	0.22725	0	0.000059	0.234841					
P(MPa)	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.219705	0	0.011656	0.226767					
12.17	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.122146	0	0.000001	0.126227					
	n-Εννιάνιο	0.220034	0	0	0.227385					
	Νερό	0.026395	0	0.880141	0.006289					
	NaCl	0.011745	1	0.107989	0					
		κλάσμα φάσης	0.009253	0.023075	0.967672					
30										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων		
305.76	Μεθάνιο	0.295587	0.001019	0.990757	0.228477	0.001019	0.990756	0.228416		
	Κυκλο-επτάνιο	0.052594	0	0.000283	0.07436	0	0.000283	0.074366		
P(MPa)	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.176585	0	0.004132	0.249056	0	0.004132	0.249076		
6.78	n-Δεκάνιο	0.094787	0	0.000082	0.134097	0	0.000082	0.134107		
	Νερό	0.136216	0.858449	0.000827	0.000627	0.858444	0.000827	0.000627		
	Αιθανόλη	0.24423	0.140531	0.003919	0.313384	0.140536	0.003919	0.313408		
		κλάσμα φάσης	0.158031	0.135193	0.706776	0.158032	0.13525	0.706718		
31										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
443.78	n-Πεντάνιο	0.5015	0.000142	0.617162	0.000145	0.617162				
	n-Εξάνιο	0.268372	0.000025	0.330278	0.000025	0.330279				
P(MPa)	Νερό	0.230128	0.999833	0.05256	0.999829	0.05256				
7.17		κλάσμα φάσης	0.187452	0.812548	0.187453	0.812547				
32										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				

430.4	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.158097	0.000017	0.182147	0.000017	0.182155				
	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.276774	0.000004	0.318881	0.000004	0.318895				
P(MPa)	Διοξείδιο του άνθρακα	0.305495	0.01275	0.350033	0.012753	0.350047				
23.87	Νερό	0.145953	0.902366	0.030873	0.902177	0.030865				
	Μεθανόλη	0.113681	0.084863	0.118065	0.085048	0.118039				
	κλάσμα φάσης	0.132049	0.867951	0.132086	0.867914					
33										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων		
291.69	Αιθάνιο	0.078883	0.000054	0.055897	0.138165	0.000054	0.055897	0.138165		
	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.040308	0	0.154701	0.002352	0.000000	0.154702	0.002352		
P(MPa)	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.200908	0.000003	0.757731	0.018948	0.000003	0.757730	0.018948		
1.22	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.004045	0	0.015634	0.000177	0.000000	0.015634	0.000177		
	Άζωτο	0.396634	0.00013	0.015652	0.838434	0.000130	0.015652	0.838434		
	Νερό	0.278608	0.997602	0.000385	0.001924	0.997602	0.000385	0.001924		
	KCl	0.000615	0.00221	0	0	0.002210	0.000000	0.000000		
	κλάσμα φάσης	0.278276	0.253432	0.468291	0.278276	0.253433	0.468291			
34										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων		
368.81	Μεθάνιο	0.445332	0.000383	0.122072	0.708809	0.000383	0.122063	0.70881		
	n-Βουτάνιο	0.249162	0.000037	0.34724	0.176708	0.000037	0.347243	0.176708		
P(MPa)	Νεοεξάνιο	0.249104	0.000007	0.459919	0.087787	0.000007	0.459924	0.087787		
3.64	n-Δεκάνιο	0.028082	0	0.063626	0.000612	0	0.063627	0.000612		
	Νερό	0.028321	0.999573	0.007143	0.026083	0.999573	0.007144	0.026083		
	κλάσμα φάσης	0.010782	0.436037	0.553181	0.010782	0.436031	0.553187			
35										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Maximum number of iterations reached				
402.42	Νερό	0.522654	0	0.648555	0.009002					
	Μεθανόλη	0.23552	0	0.25664	0.990998					
P(MPa)	KCl	0.241826	1	0.094805	0					
21.47	κλάσμα φάσης	0.165463	0.805471	0.029066						
36										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
328.61	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.085568	0	0.183722	0	0.184125				
	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.378995	0	0.813741	0	0.815525				
P(MPa)	Νερό	0.305966	0.57219	0.000579	0.571304	0.000347				
35.37	Αιθυλενογλυκόλη	0.229472	0.427809	0.001958	0.428696	0.000003				
	κλάσμα φάσης	0.534256	0.465744	0.535275	0.464725					
37										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
296.45	n-Εξάνιο	0.288481	0.000001	0.445306	0.000001	0.445306				
	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.359082	0	0.554288	0	0.554288				
P(MPa)	Νερό	0.352436	0.999999	0.000407	0.999999	0.000407				
5.08	κλάσμα φάσης	0.352173	0.647827	0.352173	0.647827					
38										
			Προσομοιωτής			CSMGem				

T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
359.63	cis-1,2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.213807	0.000001	0.996542	0.000001	0.996542				
	Νερό	0.786193	0.999999	0.003458	0.999999	0.003458				
P(MPa)										
35.36		κλάσμα φάσης	0.785452	0.214548	0.785452	0.214548				
<u>39</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων						
445.8	i-Πεντάνιο	0.082956	0.000091	0.201617	Could not find stable solution					
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.314876	0.000051	0.765699						
P(MPa)	Νερό	0.573146	0.950568	0.032684						
27.67	KCl	0.029022	0.049289	0						
		κλάσμα φάσης	0.588813	0.411187						
<u>40</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων						
333.73	n -Βουτάνιο	0.248451	0.000006	0.401863	Problems encountered with convergence					
	n-Εννιάνιο	0.366039	0	0.592063						
P(MPa)	Νερό	0.078673	0.205581	0.000309						
13.85	Αιθυλενογλυκόλη	0.306838	0.794413	0.005765						
		κλάσμα φάσης	0.381758	0.618242						
<u>41</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
349.52	1,1- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.458478	0	0.476058	0	0.476058				
	Ξένο	0.499792	0.001797	0.518887	0.001797	0.518887				
P(MPa)	Νερό	0.04173	0.998203	0.005055	0.998203	0.005055				
38.03		κλάσμα φάσης	0.036928	0.963072	0.036928	0.963072				
<u>42</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων				
371.19	i- Βουτάνιο	0.157369	0	0.000017	0.076318	0.171462	Maximum number of iterations reached			
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.230871	0	0.000001	0.007743	0.259047				
P(MPa)	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.009415	0	0	0.00053	0.010549				
5.76	1,1- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.239106	0	0	0.005602	0.268461				
	Άζωτο	0.110107	0	0.000348	0.879193	0.060525				
	Νερό	0.009825	0	0.846385	0.012875	0.004955				
	Αιθανόλη	0.201496	0	0.048234	0.017739	0.225002				
	NaCl	0.041811	1	0.105015	0	0				
		κλάσμα φάσης	0.041241	0.005428	0.064012	0.889319				
<u>43</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
403.92	n-Εξάνιο	0.575603	0.000013	0.618928	0.000013	0.618929				
	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.157531	0.000006	0.169388	0.000006	0.169388				
P(MPa)	Τολουένιο	0.177544	0.000122	0.190898	0.000125	0.190898				
12.93	Νερό	0.089322	0.999858	0.020785	0.999855	0.020785				
		κλάσμα φάσης	0.070002	0.929998	0.070002	0.929998				
<u>44</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					

T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων		
354.61	n-Εννιάνιο	0.423598	0	0.002983	0.828985	0	0.002983	0.828985		
	Αζωτο	0.425603	0.000908	0.991831	0.166405	0.000908	0.991831	0.166405		
P(MPa)	Νερό	0.150799	0.999092	0.005186	0.00461	0.999092	0.005186	0.00461		
12.37		κλάσμα φάσης	0.146801	0.34345	0.509749	0.146801	0.343451	0.509748		
<u>45</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων						
448.34	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.38774	0.000086	0.469159	Problems encountered with convergence					
	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.13312	0.000017	0.161075						
P(MPa)	Ξένο	0.26004	0.001882	0.314261						
21.54	Νερό	0.2191	0.998015	0.055505						
		κλάσμα φάσης	0.173574	0.826426						
<u>46</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό CaCl ₂	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Στερεό CaCl ₂	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων
399.51	Αιθάνιο	0.272905	0	0.00023	0.550667	0.185778	0	0.000243	0.548597	0.185032
	Βενζένιο	0.25667	0	0.000553	0.083209	0.424067	0	0.000583	0.0828	0.421639
P(MPa)	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.113085	0	0.000002	0.036706	0.186838	0	0.000002	0.036449	0.185812
3.84	cis-Ι,2- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.000094	0	0	0.000012	0.000167	0	0	0.000012	0.000166
	Υδροθείο	0.14936	0	0.005343	0.270851	0.118586	0	0.004429	0.270185	0.117994
	Νερό	0.057363	0	0.797197	0.013722	0.005721	0	0.844839	0.01482	0.006181
	Μεθανόλη	0.060554	0	0.058659	0.044834	0.078843	0	0.004973	0.047137	0.083176
	CaCl ₂	0.089969	1	0.138016	0	0	1	0.144931	0	0
		κλάσμα φάσης	0.081318	0.062681	0.312054	0.543947	0.081504	0.058406	0.312866	0.547224
<u>47</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
323.46	n-Εξάνιο	0.217573	0	0.000001	0.274179	Time-out setting reached				
	Νεοεξάνιο	0.203712	0	0.000002	0.256712					
P(MPa)	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.034286	0	0	0.043207					
31.25	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.224611	0	0	0.283048					
	Νερό	0.006869	0	0.849835	0.000775					
	Αιθανόλη	0.113188	0	0.060032	0.14208					
	KCl	0.199761	1	0.09013	0					
		κλάσμα φάσης	0.199097	0.007359	0.793543					
<u>48</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
259.42	n-Βουτάνιο	0.015482	0	0.000003	0.024816	Problems encountered with convergence				
	Βενζένιο	0.178817	0	0.000149	0.286608					
P(MPa)	3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.049149	0	0.000001	0.078782					
14.22	Νεοεξάνιο	0.25296	0	0.000004	0.405472					
	Νερό	0.050556	0	0.629617	0.000036					
	Αιθανόλη	0.151522	0	0.299969	0.204285					
	NaCl	0.301514	1	0.070257	0					
		κλάσμα φάσης	0.295875	0.08026	0.623865					
<u>49</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				

337.59	n-Εξάνιο	0.124183	0.000001	0.195883	0.000001	0.195885				
	Τολουένιο	0.506309	0.000177	0.798541	0.000201	0.798538				
P(MPa)	Νερό	0.369509	0.999822	0.005577	0.999798	0.005577				
38.48	κλάσμα φάσης		0.366038	0.633962	0.366047	0.633953				
50										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων		
448.24	Μεθάνιο	0.171296	0	0.0004	0.22623	0	0.000414	0.225966		
	Βενζένιο	0.071114	0	0.000551	0.093885	0	0.000558	0.093776		
P(MPa)	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.048295	0	0.000006	0.063793	0	0.000006	0.063718		
24.59	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.067514	0	0.000003	0.08918	0	0.000003	0.089076		
	Υδρόθειο	0.126329	0	0.012581	0.165736	0	0.009643	0.165823		
	Διοξειδίο του άνθρακα	0.179364	0	0.00692	0.2363	0	0.006954	0.236033		
	Ξένο	0.062776	0	0.00039	0.082886	0	0.000395	0.08279		
	Νερό	0.087001	0	0.809838	0.04199	0	0.814175	0.042818		
	NaCl	0.186311	1	0.169311	0	1	0.167853	0		
	κλάσμα φάσης		0.174768	0.068177	0.757055	0.175065	0.066998	0.757937		
51										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
410.1	n-Οκτάνιο	0.221523	0.000001	0.331284	0.000001	0.331285				
	Ξένο	0.423368	0.002636	0.631836	0.00264	0.631836				
P(MPa)	Νερό	0.355109	0.997363	0.036879	0.997359	0.036879				
23.98	κλάσμα φάσης		0.331323	0.668677	0.331324	0.668676				
52										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
364.45	Ξένο	0.703489	0.002571	0.969454	0.002571	0.969453				
	Νερό	0.296511	0.997429	0.030546	0.997429	0.030547				
P(MPa)										
17.2	κλάσμα φάσης		0.275074	0.724926	0.275074	0.724926				
53										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
268.03	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.218627	0	0.258323	0.0098	Problems encountered with convergence				
	Κυκλο-επτάνιο	0.071102	0	0.083933	0.005744					
P(MPa)	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.160119	0	0.189131	0.009146					
20.86	Αζωτο	0.151381	0	0.178592	0.015765					
	Υδρόθειο	0.247893	0	0.28992	0.10856					
	Νερό	0.022102	0	0.0001	0.850985					
	KCl	0.128775	1	0	0					
	κλάσμα φάσης		0.128775	0.845352	0.025873					
54										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
444.46	i- Βουτάνιο	0.0693	0.000073	0.08041	0.000075	0.080413				
	i-Πεντάνιο	0.110226	0.000062	0.127906	0.000063	0.127911				
P(MPa)	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.077046	0.000015	0.089408	0.000016	0.089412				
38.95	Κυκλο-επτάνιο	0.182113	0.00001	0.211338	0.00001	0.211346				
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.225219	0.000017	0.26136	0.000018	0.261371				
	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.036274	0.000001	0.042096	0.000001	0.042097				
	Διοξειδίο του άνθρακα	0.054026	0.003332	0.062161	0.003334	0.062164				
	Νερό	0.160161	0.969065	0.030344	0.968876	0.030337				
	Αιθανόλη	0.085635	0.027425	0.094977	0.027608	0.09495				

		κλάσμα φάσης	0.138291	0.861709	0.138326	0.861674				
55										
			Προσομοιωτής				CSMGem			
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Στερεό CaCl ₂	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
381.77	Τολουένιο	0.166849	0	0	0.000119	0.363117	Problems encountered with convergence			
	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.112115	0	0	0.000002	0.244042				
P(MPa)	1,1- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.148015	0	0	0	0.322187				
16.09	Νερό	0.205599	0	0	0.793086	0.001985				
	Μεθανόλη	0.046032	0	0	0.056127	0.068668				
	NaCl	0.091577	1	0	0	0				
	CaCl ₂	0.229812	0	1	0.150665	0				
		κλάσμα φάσης	0.091577	0.190927	0.258089	0.459407				
56										
			Προσομοιωτής				CSMGem			
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
316.04	Αιθυλένιο	0.155767	0	0.00097	0.222175	Problems encountered with convergence				
	Προπάνιο	0.123038	0	0.000023	0.175683					
P(MPa)	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.061105	0	0	0.087253					
35.6	1,1- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.226178	0	0	0.322964					
	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.12701	0	0	0.181359					
	Αζωτο	0.007117	0	0.000081	0.010142					
	Νερό	0.163713	0	0.915702	0.000424					
	KCl	0.122193	1	0.005454	0					
	CaCl ₂	0.013879	0	0.07777	0					
		κλάσμα φάσης	0.121219	0.17846	0.700321					
57										
			Προσομοιωτής				CSMGem			
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
306.36	Προπάνιο	0.241321	0.000066	0.259315	0.000066	0.259315				
	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.688785	0.000002	0.740158	0.000002	0.740158				
P(MPa)	Νερό	0.069893	0.999932	0.000526	0.999932	0.000526				
11.02		κλάσμα φάσης	0.069408	0.930592	0.069408	0.930592				
58										
			Προσομοιωτής				CSMGem			
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό CaCl ₂	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SiI				
271.61	Αιθάνιο	0.082096	0	0.040903	0.096433	0.005839	Problems encountered with convergence			
	Προπάνιο	0.158872	0	0.028741	0.187216	0.042498				
P(MPa)	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.058057	0	0.000211	0.068805	0				
16.31	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.146187	0	0.000687	0.173246	0				
	cis-1,2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.152053	0	0.000316	0.180206	0				
	Αζωτο	0.151227	0	0.828579	0.162211	0.074402				
	Διοξειδίο του άνθρακα	0.113047	0	0.100505	0.131799	0.018717				
	Νερό	0.00893	0	0.000058	0.000085	0.858543				
	CaCl ₂	0.129531	1	0	0	0				
		κλάσμα φάσης	0.129531	0.016408	0.843745	0.010317				
59										
			Προσομοιωτής				CSMGem			
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
340.37	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.340413	0.000001	0.542471	0.000001	0.542471				
	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.020369	0	0.03246	0	0.032459				
P(MPa)	n-Εννάνιο	0.085737	0	0.136627	0	0.136628				
31.6	Ξένο	0.179388	0.000975	0.285288	0.000975	0.285288				
	Νερό	0.374093	0.999025	0.003154	0.999025	0.003154				

		κλάσμα φάσης	0.372477	0.627523	0.372477	0.627523				
60										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
438.36	Αιθάνιο	0.129192	0.000568	0.239845	0.000574	0.239843				
	n-Επτάνιο	0.276053	0.000012	0.513525	0.000012	0.513533				
P(MPa)	Αζωτο	0.109008	0.001011	0.201915	0.001021	0.20191				
14.73	Νερό	0.485747	0.998409	0.044715	0.998393	0.044714				
		κλάσμα φάσης	0.462445	0.537555	0.462454	0.537546				
61										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
395.33	Ξένο	0.537691	0.003367	0.934966	0.003369	0.934965				
	Νερό	0.462309	0.996633	0.065034	0.996631	0.065035				
P(MPa)										
26.02		κλάσμα φάσης	0.426445	0.573555	0.426445	0.573555				
62										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
435.26	Νερό	0.04653	0.746961	0.030058	0.746474	0.030018				
	Μεθανόλη	0.95347	0.253039	0.969942	0.253526	0.969982				
P(MPa)										
7.2		κλάσμα φάσης	0.022976	0.977024	0.023047	0.976953				
63										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Πάγος	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SH				
261.19	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.494521	0	0.999954	0.999941	0.02857				
	Νερό	0.505479	1	0.000046	0.000059	0.97143				
P(MPa)										
34.58		κλάσμα φάσης	0.505456	0.494544	0.479684	0.520316				
64										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων		
291.41	Προπυλένιο	0.011607	0	0.000022	0.016533	0	0.00003	0.016533		
	i-Πεντάνιο	0.127412	0	0.000003	0.181533	0	0.000013	0.181533		
P(MPa)	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.16116	0	0	0.229618	0	0.000001	0.229618		
2.94	2,2,3-τριμεθυλ- Βουτάνιο	0.139909	0	0	0.199339	0	0.000001	0.19934		
	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.069896	0	0	0.099587	0	0	0.099586		
	n-Εννιάνιο	0.191652	0	0	0.273062	0	0	0.273062		
	Νερό	0.105296	0	0.931563	0.000328	0	0.931542	0.000328		
	KCl	0.193068	1	0.068411	0	1	0.068413	0		
		κλάσμα φάσης	0.185353	0.112784	0.701863	0.185355	0.112782	0.701863		
65										
			Προσομοιωτής		CSMGem					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
343.13	i- Βουτάνιο	0.165342	0.00001	0.219233	0.00001	0.219429				
	Βενζένιο	0.163871	0.000114	0.217248	0.000114	0.217443				
P(MPa)	3,3- διμεθυλ-i- Βουτένιο	0.113744	0.000001	0.150819	0.000001	0.150954				
17.85	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.113973	0	0.151122	0	0.151258				
	n-Εξάνιο	0.057007	0	0.075589	0	0.075656				

	Διοξειδίο του άνθρακα	0.139346	0.003622	0.183586	0.003626	0.183745				
	Νερό	0.158704	0.639264	0.002063	0.639201	0.001513				
	Αιθυλενογλυκόλη	0.088014	0.356989	0.00034	0.357047	0.000002				
	κλάσμα φάσης	0.245827	0.754173	0.246501	0.753499					
66										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων		
279.15	n-Οκτάνιο	0.216106	0	0.000254	0.648066	0	0.000336	0.900191		
	Αζωτο	0.572085	0.001034	0.999357	0.072262	0.000583	0.995246	0.099667		
P(MPa)	Νερό	0.109359	0.921517	0.000153	0.000178	0.52195	0.000036	0.000041		
7.64	Αιθυλενογλυκόλη	0.102449	0.077448	0.000236	0.279494	0.477466	0.004382	0.000101		
	κλάσμα φάσης	0.118518	0.548234	0.333248	0.209464	0.550675	0.239861			
67										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
444.6	Προπυλένιο	0.19386	0.000965	0.261994	0.000984	0.262032				
	n-Επτάνιο	0.263497	0.000009	0.356565	0.000009	0.356625				
P(MPa)	n-Δεκάνιο	0.159416	0.000001	0.215724	0.000001	0.21576				
13.05	Ξένο	0.083539	0.000573	0.112844	0.000577	0.112861				
	Νερό	0.288906	0.957143	0.052872	0.957138	0.052721				
	Αιθυλενογλυκόλη	0.010783	0.04131	0	0.041291	0				
	κλάσμα φάσης	0.261021	0.738979	0.261145	0.738855					
68										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
366.63	Προπάνιο	0.072653	0.000056	0.288869	0.000056	0.28909				
	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.178106	0.000004	0.708547	0.000004	0.709089				
P(MPa)	Νερό	0.481293	0.642038	0.002546	0.642118	0.00182				
24.61	Αιθυλενογλυκόλη	0.267948	0.357901	0.000038	0.357822	0.000001				
	κλάσμα φάσης	0.748637	0.251363	0.748829	0.251171					
69										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
373.57	Αιθυλένιο	0.382071	0.001868	0.39622	0.001868	0.39622				
	2,3-διμεθυλ-l-Βουτένιο	0.019472	0	0.020196	0	0.020197				
P(MPa)	n-Εξάνιο	0.021994	0	0.022813	0	0.022812				
31.85	2,2,3-τριμεθυλ- Βουτάνιο	0.008401	0	0.008714	0	0.008714				
	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.277679	0.000002	0.288012	0.000002	0.288012				
	Ξένο	0.24392	0.000876	0.252965	0.000876	0.252965				
	Νερό	0.046463	0.997253	0.01108	0.997253	0.01108				
	κλάσμα φάσης	0.035879	0.964121	0.035879	0.964121					
70										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
297.57	Αιθάνιο	0.147051	0.000747	0.999203	0.000747	0.999203				
	Νερό	0.852949	0.999253	0.000797	0.999253	0.000797				
P(MPa)										
3.7	κλάσμα φάσης	0.853469	0.146531	0.853469	0.146531					
71										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
315.28	Προπάνιο	0.335274	0.003893	0.685	0.003892	0.684979				

	Νερό	0.352342	0.685714	0.000516	0.685735	0.000516				
P(MPa)	Μεθανόλη	0.312384	0.310393	0.314485	0.310373	0.314506				
20.65		κλάσμα φάσης	0.513466	0.486534	0.51345	0.48655				
<u>72</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>			<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων		
395.69	Μεθάνιο	0.17709	0	0.000746	0.244451	0	0.000747	0.244455		
	Προπάνιο	0.078254	0	0.000013	0.108056	0	0.000038	0.108055		
P(MPa)	n -Βουτάνιο	0.203475	0	0.000056	0.280963	0	0.000056	0.280968		
35.94	i- Βουτάνιο	0.150507	0	0.000039	0.207824	0	0.000039	0.207827		
	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.115362	0	0.062506	0.152186	0	0.062657	0.152172		
	Νερό	0.072054	0	0.81709	0.00652	0	0.81713	0.006523		
	KCl	0.203259	1	0.11955	0	1	0.119332	0		
		κλάσμα φάσης	0.193407	0.082405	0.724188	0.193426	0.082398	0.724176		
<u>73</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>			<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό KCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
290.66	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.147642	0	0.000003	0.516952	Could not find initial starting point				
	2,2,3-τριμεθυλ- Βουτάνιο	0.137903	0	0.000001	0.482852					
P(MPa)	Νερό	0.511541	0	0.901859	0.000196					
23.66	NaCl	0.037818	0	0.066681	0					
	KCl	0.165096	1	0.031456	0					
		κλάσμα φάσης	0.147256	0.567145	0.285599					
<u>74</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>			<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
444.84	Προπάνιο	0.111636	0.000116	0.132778	0.000118	0.132779				
	Βενζένιο	0.181349	0.00094	0.215551	0.000947	0.215551				
P(MPa)	n-Επτάνιο	0.199303	0.000007	0.237086	0.000007	0.237087				
20.39	cis-Ι, 2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.10784	0.000003	0.128284	0.000003	0.128285				
	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.060088	0.000001	0.07148	0.000001	0.07148				
	Διοξείδιο του άνθρακα	0.141236	0.007143	0.166658	0.007143	0.166659				
	Νερό	0.198547	0.991789	0.048163	0.991781	0.048159				
		κλάσμα φάσης	0.159369	0.840631	0.159374	0.840626				
<u>75</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>			<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SII	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SII				
268.37	Προπάνιο	0.351233	0.473282	0.055537	0.47328	0.055541				
	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.372796	0.526666	0.000004	0.526668	0				
P(MPa)	Νερό	0.275972	0.000052	0.944459	0.000052	0.944459				
27.75		κλάσμα φάσης	0.707838	0.292162	0.707838	0.292162				
<u>76</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>			<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων		
430.94	Προπάνιο	0.083399	0.000064	0.40102	0.112285	0.000064	0.401022	0.112286		
	3,3- διμεθυλ-Ι- Βουτένιο	0.000354	0	0.000589	0.000621	0	0.000589	0.000621		
P(MPa)	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.152373	0.000022	0.153204	0.280341	0.000022	0.153204	0.280341		
1.69	cis-Ι, 2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.295946	0.000005	0.098662	0.570303	0.000006	0.098662	0.570303		
	Νερό	0.467928	0.999909	0.346525	0.036449	0.999908	0.346522	0.036449		
		κλάσμα φάσης	0.42667	0.065789	0.507541	0.426671	0.065787	0.507542		

<u>77</u>									
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων			
365.04	Διοξείδιο του άνθρακα	0.131141	0.006105	0.992715	0.006132	0.996401			
	Νερό	0.482077	0.550982	0.007282	0.551207	0.003591			
P(MPa)	Αιθυλενογλυκόλη	0.386782	0.442913	0.000003	0.442661	0.000009			
6.94		κλάσμα φάσης	0.873267	0.126733	0.873762	0.126238			
<u>78</u>									
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων			
323.37	i-Πεντάνιο	0.208813	0.000005	0.267048	0.000006	0.267019			
	n-Επτάνιο	0.017651	0	0.022573	0	0.022571			
P(MPa)	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.148624	0	0.190074	0	0.190053			
20.44	n-Εννιάνιο	0.406763	0	0.520208	0	0.520151			
	Νερό	0.175863	0.806088	0.000096	0.806012	0.000206			
	CaCl ₂	0.042286	0.193906	0	0.193981	0			
		κλάσμα φάσης	0.218076	0.781924	0.21799	0.78201			
<u>79</u>									
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SI	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SI			
266.93	n-Βουτάνιο	0.003843	0.005048	0	0.005048	0			
	n-Πεντάνιο	0.213618	0.280555	0	0.280557	0			
P(MPa)	2,2,3-τριμεθυλ-Βουτάνιο	0.122878	0.161382	0	0.161383	0			
15.31	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.129827	0.170509	0	0.17051	0			
	Διοξείδιο του άνθρακα	0.144591	0.182815	0.022606	0.182848	0.022503			
	Ξένο	0.181307	0.199597	0.122938	0.19956	0.123057			
	Νερό	0.203936	0.000093	0.854456	0.000093	0.85444			
		κλάσμα φάσης	0.76141	0.23859	0.761406	0.238594			
<u>80</u>									
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων			
281.36	n-Βουτάνιο	0.012043	0.000001	0.017209	0.000001	0.017209			
	n-Πεντάνιο	0.187616	0.000003	0.268104	0.000003	0.268105			
P(MPa)	n-Εξάνιο	0.200472	0.000001	0.286476	0.000001	0.286476			
17.61	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.119438	0.000001	0.170678	0.000001	0.170679			
	Ξένο	0.103774	0.000675	0.148005	0.000675	0.148006			
	Νερό	0.267649	0.891061	0.000198	0.891056	0.000198			
	Αιθανόλη	0.109008	0.108258	0.109329	0.108263	0.109327			
		κλάσμα φάσης	0.300215	0.699785	0.300217	0.699783			
<u>81</u>									
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων			
266.63	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.197734	0.000004	0.411092	0.000004	0.411094			
	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.260228	0.000002	0.54102	0.000002	0.541023			
P(MPa)	Νερό	0.450619	0.868189	0.000047	0.868186	0.000047			
34.85	Αιθανόλη	0.091419	0.131806	0.047841	0.131809	0.047837			
		κλάσμα φάσης	0.519007	0.480993	0.519009	0.480991			
<u>82</u>									
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	
321.63	Αιθυλένιο	0.191619	0.00096	0.205853	0.258065	0.00096	0.205861	0.258065	
	i-Πεντάνιο	0.157063	0.000005	0.018245	0.216787	0.000005	0.018245	0.216787	

P(MPa)	n-Εννιάνιο	0.239748	0	0.001664	0.331785	0	0.001664	0.331785		
16.78	Αζωτο	0.157422	0.001031	0.772999	0.191914	0.001031	0.77299	0.191915		
	Νερό	0.254149	0.998004	0.00124	0.001448	0.998004	0.00124	0.001448		
	κλάσμα φάσης		0.253579	0.02394	0.722481	0.253579	0.02394	0.722482		
<u>83</u>										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
294.34	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.257606	0	0.000002	0.545907	Could not find stable solution				
	Κυκλο-επτάνιο	0.147527	0	0	0.312635					
P(MPa)	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.066678	0	0.000126	0.141208					
14.94	Νερό	0.313973	0	0.899317	0.00025					
	NaCl	0.214217	1	0.100555	0					
	κλάσμα φάσης		0.179124	0.348992	0.471884					
<u>84</u>										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
277.33	Κυκλο-επτάνιο	0.446814	0	0.913073	0	0.913073				
	2,2,3-τριμεθυλ- Βουτάνιο	0.042463	0	0.086773	0	0.086774				
P(MPa)	Νερό	0.510723	0.999999	0.000154	0.999999	0.000154				
27.2	κλάσμα φάσης		0.510648	0.489352	0.510648	0.489352				
<u>85</u>										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SII						
263.76	Μεθάνιο	0.014175	0.01745	0.002717	Problems encountered with convergence					
	i- Βουτάνιο	0.146147	0.173892	0.049081						
P(MPa)	i-Πεντάνιο	0.043453	0.055862	0.000041						
35.48	Κυκλο-επτάνιο	0.181792	0.233756	0						
	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.133308	0.171413	0						
	cis-1,2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.063141	0.081189	0						
	Υδρόθειο	0.22881	0.266389	0.097343						
	Νερό	0.189173	0.000048	0.850819						
	κλάσμα φάσης		0.777702	0.222298						
<u>86</u>										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων		
421.15	n-Εννιάνιο	0.455877	0.000002	0.017652	0.642833	0.000002	0.017652	0.642834		
	Αζωτο	0.294476	0.002223	0.95767	0.3322	0.002233	0.95767	0.332199		
P(MPa)	Νερό	0.249647	0.997775	0.024678	0.024967	0.997766	0.024678	0.024967		
24.45	κλάσμα φάσης		0.230978	0.061544	0.707478	0.230981	0.061542	0.707477		
<u>87</u>										
			Προσομοιωτής			CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Πάγος	Φάση Υδρ/κων	Πάγος	Φάση Υδρ/κων				
254.56	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.234929	0	0.235124	0	0.235124				
	2,3-διμεθυλ-Βουτάνιο	0.250494	0	0.250702	0	0.250702				
P(MPa)	2,2,3-τριμεθυλ- Βουτάνιο	0.261699	0	0.261916	0	0.261916				
10.43	3,3- διμεθυλ-πεντάνιο	0.227261	0	0.227449	0	0.227449				
	n-Εννιάνιο	0.000378	0	0.000379	0	0.000379				
	Νερό	0.000861	1	0.000033	1	0.000033				
	Αιθανόλη	0.024377	0	0.024398	0	0.024397				
	κλάσμα φάσης		0.000828	0.999172	0.000828	0.999172				
<u>88</u>										

			Προσομοιωτής		CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων			
326.86	Μεθυλοκυκλοπεντάνιο	0.154803	0	0.217748	0	0.218935			
	n-Εξάνιο	0.393542	0	0.553559	0	0.556576			
P(MPa)	2,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.155899	0	0.21929	0	0.220485			
34.27	Νερό	0.063243	0.218347	0.000176	0.215902	0			
	Αιθυλενογλυκόλη	0.232513	0.781653	0.009227	0.784097	0.004004			
		κλάσμα φάσης	0.289071	0.710929	0.292924	0.707076			
<u>89</u>									
			Προσομοιωτής		CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	
343.3	Προπυλένιο	0.110842	0	0.000239	0.15836	0	0.000239	0.15836	
	3,3- διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.145697	0	0.000002	0.208249	0	0.000002	0.208248	
P(MPa)	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.217623	0	0	0.311054	0	0	0.311054	
34.43	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.116321	0	0.002231	0.165603	0	0.002229	0.165603	
	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.108464	0	0	0.155031	0	0	0.155032	
	Νερό	0.185028	0	0.892158	0.001703	0	0.892155	0.001703	
	NaCl	0.116025	1	0.10537	0	1	0.105374	0	
		κλάσμα φάσης	0.094313	0.206058	0.699629	0.094313	0.206059	0.699629	
<u>90</u>									
			Προσομοιωτής		CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SI	Φάση Υδρ/κων	Υδρίτης SI			
277.94	Αιθάνιο	0.249009	0.300521	0.113982	0.300521	0.113982			
	Προπυλένιο	0.065355	0.090029	0.000678	0.090029	0.000678			
P(MPa)	Βενζένιο	0.241499	0.333628	0	0.333628	0			
37.52	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.199494	0.275599	0	0.275599	0			
	Νερό	0.244643	0.000223	0.88534	0.000223	0.88534			
		κλάσμα φάσης	0.723856	0.276144	0.723856	0.276144			
<u>91</u>									
			Προσομοιωτής		CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό CaCl2	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
367.67	Μεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.006646	0	0.000877	0.012135	Problems encountered with convergence			
	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.293743	0	0	0.546654				
P(MPa)	Νερό	0.108982	0	0.760266	0.00062				
24.3	Αιθανόλη	0.248732	0	0.083841	0.440591				
	CaCl2	0.341898	1	0.155016	0				
		κλάσμα φάσης	0.319744	0.142909	0.537347				
<u>92</u>									
			Προσομοιωτής		CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων	Φάση Υδρ/κων			
412.98	Μεθάνιο	0.431095	0.005495	0.462351	0.462351	0.005495			
	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.042952	0.021315	0.044541	0.044541	0.021315			
P(MPa)	Κυκλο-επτάνιο	0.016016	0.028315	0.015113	0.015113	0.028315			
0.36	cis-Ι,2- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.398812	0.942163	0.358908	0.358908	0.942163			
	Νερό	0.111125	0.002711	0.119087	0.119087	0.002711			
		κλάσμα φάσης	0.068415	0.931585	0.931585	0.068415			
<u>93</u>									
			Προσομοιωτής		CSMGem				
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων			
379.61	Προπυλένιο	0.230257	0.000943	0.405667	0.000943	0.405672			
	Νερό	0.387562	0.883185	0.008444	0.88317	0.008443			

P(MPa)	Αιθανόλη	0.382181	0.115873	0.58589	0.115887	0.585885				
26.71		κλάσμα φάσης	0.433407	0.566593	0.433414	0.566586				
<u>94</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Πάγος	Φάση Υδρ/κων	Πάγος	Φάση Υδρ/κων				
259.97	η -Βουτάνιο	0.308331	0	0.440728	0	0.440729				
	Βενζένιο	0.030341	0	0.04337	0	0.04337				
P(MPa)	αιθυλ-κυκλοεξάνιο	0.349585	0	0.499697	0	0.499697				
33.43	Άζωτο	0.011314	0	0.016172	0	0.016172				
	Νερό	0.30043	1	0.000032	1	0.000032				
		κλάσμα φάσης	0.300407	0.699593	0.300407	0.699593				
<u>95</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Στερεό NaCl	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων					
363.57	η-Εξάνιο	0.246061	0	0.000003	0.445606	Maximum number of iterations reached				
	cis-1,2- διμεθυλ- κυκλοεξάνιο	0.01526	0	0	0.027636					
P(MPa)	Διοξείδιο του άνθρακα	0.087194	0	0.004388	0.156583					
29.94	Ξένο	0.201193	0	0.001074	0.364029					
	Νερό	0.15076	0	0.885748	0.006146					
	NaCl	0.299532	1	0.108786	0					
		κλάσμα φάσης	0.281432	0.166375	0.552193					
<u>96</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
429.99	2,3-διμεθυλ-Ι-Βουτένιο	0.452937	0.000089	0.853004	0.00009	0.853022				
	Αιθυλ-κυκλοπεντάνιο	0.054585	0.000004	0.102804	0.000004	0.102807				
P(MPa)	Νερό	0.477142	0.992901	0.021496	0.992878	0.021496				
35.97	Αιθανόλη	0.015336	0.007007	0.022695	0.007028	0.022676				
		κλάσμα φάσης	0.469058	0.530942	0.46907	0.53093				
<u>97</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
305.77	Αιθυλένιο	0.291456	0.00176	0.383273	0.001761	0.38313				
	Προπάνιο	0.104409	0.000038	0.13749	0.000038	0.137438				
P(MPa)	η-Πεντάνιο	0.194355	0.000004	0.255954	0.000004	0.255858				
28.92	η-Εννιάνιο	0.104451	0	0.137556	0	0.137504				
	Υδροθείο	0.065919	0.005685	0.08501	0.004515	0.085351				
	Νερό	0.23941	0.992514	0.000717	0.993683	0.000719				
		κλάσμα φάσης	0.240667	0.759333	0.240383	0.759617				
<u>98</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
338.61	Μεθάνιο	0.161897	0.000839	0.178818	0.000839	0.178818				
	Προπιλένιο	0.136924	0.000232	0.151285	0.000232	0.151285				
P(MPa)	3,3- διμεθυλ-Ι- Βουτένιο	0.081437	0.000001	0.089992	0.000001	0.089993				
26.65	Κυκλο-επτάνιο	0.190252	0	0.21024	0	0.21024				
	η-Επτάνιο	0.332436	0	0.367361	0	0.367361				
	Νερό	0.097054	0.998928	0.002303	0.998928	0.002303				
		κλάσμα φάσης	0.095072	0.904928	0.095072	0.904928				

<u>99</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
439.6	n-Πεντάνιο	0.231952	0.000069	0.277419	0.00007	0.277419				
	3,3- διμεθυλ-l-Βουτένιο	0.175408	0.000041	0.209794	0.000042	0.209794				
P(MPa)	2 ,2-διμεθυλ-πεντάνιο	0.166754	0.000016	0.199447	0.000016	0.199447				
24.31	1,1- διμεθυλ-κυκλοεξάνιο	0.235535	0.000006	0.281717	0.000006	0.281718				
	Νερό	0.190351	0.999869	0.031623	0.999866	0.031622				
		κλάσμα φάσης	0.163933	0.836067	0.163934	0.836066				
<u>100</u>										
			<u>Προσομοιωτής</u>		<u>CSMGem</u>					
T(K)	Συστατικά	Τροφοδοσία	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων	Υδατική φάση	Φάση Υδρ/κων				
386.18	3,3- διμεθυλ-l-Βουτένιο	0.560968	0.000033	0.991097	0.000033	0.991097				
	Νερό	0.439032	0.999967	0.008903	0.999967	0.008903				
P(MPa)										
19.01		κλάσμα φάσης	0.434007	0.565993	0.434007	0.565993				

Πίνακας Π6.1: Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοιωτή με τα αντίστοιχα του προγράμματος CSMGem για 100 μείγματα νερού.

Α/Α	Συστατικά	Πειραματικές τιμές της βιβλιογραφίας				Αναλογία εκτίμησης της σύστασης κορεσμού / πειραματική τιμή
		Θερμοκρασία (K)	Πίεση (MPa)	Μοριακό κλάσμα συστατικού 1	Μοριακό κλάσμα συστατικού 2	
1						
	1. CH ₄	273	10	7.958E-04		1.258
		274	10	8.498E-04		1.251
		275	10	9.077E-04		1.244
		276	10	9.707E-04		1.236
		277	10	1.037E-03		1.229
		278	10	1.110E-03		1.220
		279	10	1.188E-03		1.211
		280	10	1.272E-03		1.202
		282	10	1.459E-03		1.185
		283	10	1.565E-03		1.174
		284	10	1.679E-03		1.163
		285	10	1.800E-03		1.154
		286	10	1.935E-03		1.142
2						
	1. CH ₄	276.2	5	1.330E-03		0.926
		277.9	5.1	1.590E-03		0.859
		276.4	10.1	1.330E-03		0.924
		278.7	10.2	1.590E-03		0.888
		280.1	10.2	1.750E-03		0.879
		280.7	10.2	1.860E-03		0.857
		276.7	12.7	1.330E-03		0.934
		278.9	12.7	1.590E-03		0.892
		280.4	12.7	1.750E-03		0.888
		281.1	12.7	1.860E-03		0.872
		276.9	14.3	1.330E-03		0.941
		279.2	14.4	1.590E-03		0.904
		280.6	14.3	1.750E-03		0.894
		281.7	14.3	1.880E-03		0.890
3						
	1. CO ₂	279.3	50.58	1.990E-02		1.124
		279.1	37.87	1.990E-02		1.104
		277.9	23.58	1.990E-02		1.014
		277.8	45.26	1.770E-02		1.143
		277.2	18	1.770E-02		1.086
		276.5	6.65	1.770E-02		1.032
		276.8	50.01	1.600E-02		1.189
		275.6	31.14	1.600E-02		1.087
		274	16.47	1.600E-02		0.969
4						
	1. CO ₂	277.05	2	1.810E-02		1.047

		275.95	2	1.730E-02		1.015
		273.95	2	1.640E-02		0.933
		277.05	3.7	1.960E-02		0.967
		274.15	3.7	1.580E-02		0.983
		281.65	3.7	2.450E-02		1.076
		278.15	4.2	1.980E-02		1.034
		274.05	4.2	1.560E-02		0.989
		274.05	5	1.630E-02		0.947
		278.05	5	1.980E-02		1.027
		282.85	5	2.750E-02		1.048
		274.25	6	1.630E-02		0.961
		276.45	6	1.920E-02		0.948
		282.95	6	2.810E-02		1.033
5						
	1. CO ₂	280.32	4.99	2.560E-02		0.934
		280.59	6.08	2.700E-02		0.903
		280.72	6.08	2.680E-02		0.918
		280.74	6.08	2.680E-02		0.919
		279.98	6.09	2.620E-02		0.890
		278.71	6.1	2.210E-02		0.964
		278.99	6.1	2.310E-02		0.941
		279.01	6.1	2.360E-02		0.922
		279.12	6.1	2.320E-02		0.945
		279.32	6.1	2.420E-02		0.919
		279.45	6.1	2.390E-02		0.939
		279.49	6.1	2.350E-02		0.958
		279.58	6.1	2.490E-02		0.910
		279.94	6.1	2.600E-02		0.894
		280.43	6.1	2.620E-02		0.919
		280.98	6.1	2.690E-02		0.932
		280.26	8.16	2.680E-02		0.887
		280.34	10.04	2.630E-02		0.909
		278.37	10.35	2.270E-02		0.916
		278.39	10.35	2.240E-02		0.930
		278.39	10.37	2.230E-02		0.934
		279.18	10.4	2.260E-02		0.974
		278.65	10.41	2.350E-02		0.903
		279.41	10.43	2.480E-02		0.902
		279.13	10.44	2.410E-02		0.910
		279.6	10.44	2.500E-02		0.907
		280.3	10.44	2.580E-02		0.924
		280.3	10.44	2.570E-02		0.928
		280.4	10.44	2.600E-02		0.923
		280	10.45	2.560E-02		0.911
		277.84	10.47	2.010E-02		0.998
		280.34	14.2	2.600E-02		0.919
6						

	1. CH ₄					
		298.15	44.402	4.170E-03		0.994
7						
	1. CH ₄	278.1	5.79	1.140E-03		1.210
		278.1	8.12	1.030E-03		1.330
		278.2	8.89	1.040E-03		1.322
		278.2	10.44	1.130E-03		1.212
		278.2	11.18	1.010E-03		1.353
		278.1	11.53	1.060E-03		1.280
		278.2	13.76	1.060E-03		1.279
		278.1	16.02	1.000E-03		1.339
		278.1	16.54	9.530E-04		1.402
		278.1	19.29	9.540E-04		1.389
		278.1	19.35	9.600E-04		1.381
		273.1	4.98	7.750E-04		1.307
		273.1	5.2	7.510E-04		1.348
		273.1	7.85	7.700E-04		1.316
		273.1	8.42	7.760E-04		1.303
		273.1	11.63	7.630E-04		1.315
		273.1	12.28	7.520E-04		1.332
		273.1	13.5	8.070E-04		1.237
		273.1	14.81	7.650E-04		1.300
8						
	1. CH ₄	274.35	3.5	1.170E-03		0.945
		275.45	3.5	1.203E-03		0.982
		274.15	5	1.190E-03		0.914
		277.35	5	1.360E-03		0.971
		275.25	6.5	1.201E-03		0.964
		280.15	6.5	1.567E-03		0.996
		282.05	6.5	1.850E-03		0.947
9						
	1. C ₂ H ₆	277.3	10.1	4.370E-04		0.899
		277.8	15.1	4.370E-04		0.918
		278.5	20.1	4.370E-04		0.952
10						
	1. CO ₂	274.42	23.449	1.630E-02		0.983
		274.25	16.217	1.630E-02		0.967
		274.2	9.655	1.630E-02		0.959
		274.13	5.449	1.630E-02		0.953
		274.06	3.595	1.630E-02		0.947
		274.1	1.874	1.630E-02		0.949
		275.41	20.443	1.690E-02		1.010
		274.95	10.533	1.690E-02		0.974
		274.8	8.751	1.690E-02		0.963

		274.76	6.704	1.690E-02		0.960
		276.38	23.139	1.790E-02		1.018
		276.05	16.354	1.790E-02		0.993
		275.94	9.344	1.790E-02		0.983
		275.92	5.031	1.790E-02		0.980
		275.86	3.099	1.790E-02		0.975
		277.22	21.997	1.870E-02		1.031
		277.18	14.127	1.870E-02		1.025
		276.77	7.722	1.870E-02		0.995
		276.6	5.659	1.870E-02		0.983
		278.78	23.242	2.000E-02		1.072
		278.47	16.085	2.000E-02		1.048
		278.27	9.293	2.000E-02		1.033
		278.01	3.282	2.000E-02		1.014
		277.98	2.502	2.000E-02		1.012
		279.51	21.973	2.180E-02		1.033
		279.29	14.658	2.180E-02		1.018
		279.05	8.032	2.180E-02		1.001
		278.96	5.957	2.180E-02		0.995
		281.08	23.598	2.420E-02		1.039
		280.86	15.088	2.420E-02		1.024
11						
	1. C ₂ H ₆	277.7	10.1	3.530E-04	0.000E+00	1.148
	2. NaCl	278.9	10.1	4.000E-04	0.000E+00	1.109
		280	10.1	4.500E-04	0.000E+00	1.072
		278.4	15.1	3.540E-04	0.000E+00	1.186
		279.5	15.1	3.970E-04	0.000E+00	1.149
		280.7	15.1	4.520E-04	0.000E+00	1.106
		278.5	10.1	3.380E-04	1.800E-02	1.634
		279.8	10.1	3.880E-04	1.800E-02	1.571
		280.7	10.1	4.340E-04	1.800E-02	1.505
		279.1	15.1	3.340E-04	1.800E-02	1.700
		280.3	15.1	3.870E-04	1.800E-02	1.606
		281.2	15.1	4.340E-04	1.800E-02	1.534
12						
	1. CO ₂	279.1	10.1	2.310E-02	0.000E+00	0.948
	2. NaCl	280.4	10.1	2.510E-02	0.000E+00	0.957
		281.1	10.1	2.710E-02	0.000E+00	0.932
		279.7	12.1	2.300E-02	0.000E+00	0.993
		280.8	12.1	2.510E-02	0.000E+00	0.984
		279.7	15.1	2.310E-02	0.000E+00	0.988
		280.8	15.1	2.510E-02	0.000E+00	0.983
		281.5	15.1	2.710E-02	0.000E+00	0.958
		279.5	20.1	2.270E-02	0.000E+00	0.992
		280.4	20.1	2.510E-02	0.000E+00	0.955
		278.9	10.1	2.310E-02	1.800E-02	1.210
		280	10.1	2.490E-02	1.800E-02	1.219

		279.3	15.1	2.310E-02	1.800E-02	1.244
		280.4	15.1	2.490E-02	1.800E-02	1.254
		278.8	20.1	2.310E-02	1.800E-02	1.198
		279.8	20.1	2.490E-02	1.800E-02	1.196
13						
	1. CH ₄	280.3	10.1	1.780E-03	0.000E+00	0.875
	2. NaCl	280.5	12.7	1.780E-03	0.000E+00	0.878
		280.8	14.3	1.780E-03	0.000E+00	0.890
		277.8	10.1	1.220E-03	1.800E-02	1.208
		279.6	10.1	1.410E-03	1.800E-02	1.165
		281.6	10.1	1.620E-03	1.800E-02	1.145
		283.2	10.1	1.780E-03	1.800E-02	1.149
		278.5	15.1	1.220E-03	1.800E-02	1.241
		280	15.1	1.410E-03	1.800E-02	1.175
		282.1	15.1	1.620E-03	1.800E-02	1.161
		283.7	15.1	1.780E-03	1.800E-02	1.164
14						
	1. CO ₂	273.6	8.149	9.000E-04	1.230E-02	0.784
	2. N ₂	273.6	11.943	1.800E-03	3.700E-03	1.003
		273.6	2.962	3.000E-04	1.230E-02	1.009
		274.6	2.543	2.000E-04	1.410E-02	1.009
		274.9	5.204	2.000E-04	2.770E-02	0.553
		275.2	2.29	1.000E-04	1.540E-02	1.021
		275.2	2.643	2.000E-04	1.480E-02	1.009
		275.2	3.256	3.000E-04	1.400E-02	1.004
		275.2	7.45	6.200E-03	1.390E-02	0.720
		275.2	8.246	1.100E-03	8.600E-03	1.008
		275.2	12.745	1.400E-03	1.100E-02	0.789
		275.6	2.714	2.000E-04	1.530E-02	1.008
		275.8	5.381	3.000E-04	3.590E-02	0.449
		276.1	2.5	1.000E-04	1.640E-02	1.022
		276.1	2.865	2.000E-04	1.770E-02	0.908
		276.1	3.703	3.000E-04	1.560E-02	0.971
		276.1	4.401	4.000E-04	1.500E-02	0.961
		276.1	8.58	1.100E-03	9.500E-03	1.006
		276.7	3.703	3.000E-04	1.560E-02	1.011
		277.1	2.706	1.000E-04	1.770E-02	1.019
		277.3	3.13	2.000E-04	1.850E-02	0.948
		277.8	6.159	5.700E-03	3.360E-02	0.461
		278.1	3.411	2.000E-04	1.850E-02	1.004
		278.1	4.194	3.000E-04	1.730E-02	1.015
		278.1	9.146	1.100E-03	1.210E-02	0.999
		278.1	14.26	1.700E-03	8.000E-03	1.009
		279.7	4.817	3.000E-04	1.670E-02	1.189
		279.7	10.021	8.300E-03	1.370E-02	1.265
		279.7	15.816	1.800E-03	9.500E-03	1.003
		281.2	17.628	1.800E-03	1.120E-02	1.007

		281.7	6.329	6.000E-04	2.070E-02	1.114
15						
	1. CH ₄	273.6	2.44	6.000E-04	5.500E-03	1.005
	2. CO ₂	273.6	1.844	3.000E-04	9.900E-03	0.989
		273.6	1.941	6.000E-04	6.200E-03	1.008
		273.6	2.048	3.000E-04	9.500E-03	1.018
		273.6	1.51	1.000E-04	1.270E-02	1.022
		273.6	1.607	1.000E-04	1.280E-02	1.015
		275.2	2.583	8.000E-04	7.100E-03	0.843
		275.2	2.766	9.000E-04	3.000E-03	1.010
		275.2	2.123	3.000E-04	1.080E-02	1.033
		275.2	2.22	6.000E-04	7.500E-03	1.012
		275.2	2.4	3.000E-04	1.080E-02	1.032
		275.2	1.792	2.000E-04	1.230E-02	1.040
		275.2	1.865	3.000E-04	1.130E-02	1.017
		276.1	2.813	7.000E-04	6.200E-03	1.020
		276.1	3.025	9.000E-04	3.400E-03	1.038
		276.1	3.027	7.000E-04	6.200E-03	1.020
		276.1	2.318	4.000E-04	1.130E-02	0.967
		276.1	2.503	4.000E-04	1.130E-02	0.967
		276.1	2.69	4.000E-04	1.130E-02	0.966
		276.1	1.985	2.000E-04	1.580E-02	0.903
		276.1	2.174	4.000E-04	1.140E-02	0.961
		278.1	3.416	2.100E-03	8.800E-03	0.675
		278.1	3.631	9.000E-04	7.400E-03	0.925
		278.1	3.802	8.000E-04	6.800E-03	1.027
		278.1	3.037	4.000E-04	1.240E-02	1.035
		278.1	3.319	4.000E-04	1.260E-02	1.024
		278.1	2.58	4.000E-04	1.370E-02	1.021
		279.2	3.565	9.000E-04	7.100E-03	1.197
		280.2	3.541	5.000E-04	1.460E-02	0.988
		280.2	4.109	5.000E-04	1.140E-02	1.152
		280.2	3.139	4.000E-04	1.670E-02	1.146
		280.2	3.481	2.000E-04	1.500E-02	1.241
		282.2	5.767	1.600E-03	6.500E-03	0.833
		284.2	7.19	1.200E-03	6.700E-03	1.153

Πίνακας Π6.2: Σύγκριση αποτελεσμάτων προσομοίωσης της σύστασης κορεσμού της υδατικής φάσης σε αέρια συστατικά με πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας. Οι τιμές στην πρώτη στήλη του πίνακα αντιστοιχούν στις βιβλιογραφικές αναφορές του πίνακα 7.1 στο Κεφάλαιο 7.1.

T (K)	Υδατική φάση					Αέρια φάση				
	Μοριακό κλάσμα C1 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C2 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C3 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης	Μοριακό κλάσμα C1	Μοριακό κλάσμα C2	Μοριακό κλάσμα C3	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης
273.2	0.70270	0.02055	0.00092	0.99928	0.66489					0
273.7	0.72344	0.02139	0.00095	0.99925	0.66586					0
274.2	0.74480	0.02227	0.00099	0.99923	0.66680					0
274.7	0.76677	0.02318	0.00103	0.99921	0.66773					0
275.2	0.78938	0.02413	0.00107	0.99919	0.66865					0
275.7	0.81266	0.02512	0.00111	0.99916	0.66954					0
276.2	0.83663	0.02614	0.00116	0.99914	0.67042					0
276.7	0.86130	0.02720	0.00120	0.99911	0.67128					0
277.2	0.88671	0.02831	0.00125	0.99908	0.67213					0
277.7	0.91288	0.02945	0.00130	0.99906	0.67296					0
278.2	0.93983	0.03065	0.00135	0.99903	0.67378					0
278.7	0.96760	0.03189	0.00140	0.99900	0.67458					0
279.2	0.99620	0.03318	0.00146	0.99897	0.67537					0
279.7	1.02567	0.03452	0.00151	0.99894	0.67615					0
280.2	1.05603	0.03592	0.00157	0.99891	0.67692					0
280.7	1.08732	0.03737	0.00163	0.99887	0.67768					0
281.2	1.11956	0.03888	0.00170	0.99884	0.67843					0
281.7	1.15279	0.04045	0.00177	0.99881	0.67917					0
282.2	1.18704	0.04208	0.00183	0.99877	0.67990					0
282.7	1.22234	0.04378	0.00191	0.99873	0.68062					0
283.2	1.25873	0.04554	0.00198	0.99869	0.68133					0
283.7	1.29625	0.04738	0.00206	0.99865	0.68204					0
284.2	1.33492	0.04930	0.00214	0.99861	0.68274					0
284.7	1.37479	0.05129	0.00223	0.99857	0.68343					0
285.2	1.41589	0.05337	0.00231	0.99853	0.68411					0
285.7	1.45827	0.05552	0.00241	0.99848	0.68480					0
286.2	1.50196	0.05777	0.00250	0.99844	0.68547					0
286.7	1.54700	0.06011	0.00260	0.99839	0.68615					0
287.2	1.59344	0.06255	0.00271	0.99834	0.68681					0
287.7	1.64132	0.06509	0.00281	0.99829	0.68748					0
288.2	1.69069	0.06773	0.00293	0.99824	0.68814					0
288.7	1.74159	0.07048	0.00304	0.99818	0.68880					0
289.2	1.79407	0.07335	0.00317	0.99813	0.68946					0
289.7	1.84820	0.07633	0.00329	0.99807	0.69012					0
290.2	1.90400	0.07944	0.00343	0.99801	0.69078					0
290.7	1.96151	0.08268	0.00357	0.99795	0.69144					0
291.2	2.02079	0.08606	0.00371	0.99789	0.69210					0
291.7	2.08196	0.08958	0.00386	0.99782	0.69276					0
292.2	2.14498	0.09325	0.00402	0.99776	0.69342					0
292.7	2.20998	0.09708	0.00418	0.99769	0.69408					0
293.2	2.27698	0.10107	0.00436	0.99762	0.69475					0
293.7	2.34606	0.10522	0.00453	0.99754	0.69542					0
294.2	2.41728	0.10956	0.00472	0.99747	0.69609					0
294.7	2.49069	0.11408	0.00492	0.99739	0.69677					0
295.2	2.56637	0.11880	0.00512	0.99731	0.69745					0
295.7	2.61315	0.12608	0.00548	0.99726	0.70275					0

296.2	2.52783	0.15385	0.00725	0.99731	0.73702					0
296.7	2.43729	0.18154	0.00984	0.99737	0.77462	0.83346	0.15127	0.01496	0.00031	0.00119
297.2	2.34811	0.20372	0.01418	0.99743	0.82061	0.79340	0.18222	0.02407	0.00032	0.00438
297.7	2.27862	0.21091	0.02077	0.99749	0.86844	0.76529	0.19481	0.03958	0.00032	0.00789
298.2	2.22891	0.20416	0.02931	0.99754	0.91248	0.74841	0.19089	0.06037	0.00033	0.01084
298.7	2.18994	0.18834	0.03946	0.99758	0.95684	0.73537	0.17798	0.08631	0.00034	0.01366
299.2	2.17539	0.18736	0.03918	0.99760	0.95682	0.73519	0.17738	0.08708	0.00035	0.01376
299.7	2.16113	0.18641	0.03891	0.99761	0.95681	0.73537	0.17727	0.08700	0.00036	0.01378
300.2	2.14717	0.18547	0.03865	0.99763	0.95679	0.73555	0.17716	0.08693	0.00037	0.01379
300.7	2.13349	0.18457	0.03840	0.99764	0.95678	0.73572	0.17704	0.08686	0.00038	0.01381
301.2	2.12009	0.18368	0.03815	0.99766	0.95676	0.73589	0.17694	0.08679	0.00039	0.01382
301.7	2.10697	0.18282	0.03790	0.99767	0.95675	0.73605	0.17683	0.08672	0.00040	0.01384
302.2	2.09411	0.18198	0.03766	0.99769	0.95673	0.73621	0.17672	0.08665	0.00041	0.01385
302.7	2.08152	0.18116	0.03743	0.99770	0.95672	0.73637	0.17662	0.08659	0.00042	0.01386
303.2	2.06918	0.18036	0.03721	0.99771	0.95671	0.73652	0.17652	0.08652	0.00043	0.01388
303.7	2.05710	0.17958	0.03698	0.99773	0.95669	0.73668	0.17642	0.08646	0.00044	0.01389
304.2	2.04527	0.17882	0.03677	0.99774	0.95668	0.73682	0.17632	0.08640	0.00045	0.01390
304.7	2.03368	0.17809	0.03656	0.99775	0.95667	0.73697	0.17623	0.08634	0.00047	0.01391
305.2	2.02233	0.17737	0.03636	0.99776	0.95666	0.73711	0.17613	0.08628	0.00048	0.01393
305.7	2.01121	0.17667	0.03616	0.99778	0.95664	0.73725	0.17604	0.08622	0.00049	0.01394
306.2	2.00032	0.17599	0.03596	0.99779	0.95663	0.73738	0.17595	0.08617	0.00050	0.01395
306.7	1.98966	0.17533	0.03577	0.99780	0.95662	0.73751	0.17586	0.08611	0.00051	0.01396
307.2	1.97922	0.17468	0.03559	0.99781	0.95661	0.73764	0.17578	0.08606	0.00053	0.01397
307.7	1.96899	0.17406	0.03541	0.99782	0.95660	0.73777	0.17569	0.08600	0.00054	0.01398
308.2	1.95898	0.17345	0.03523	0.99783	0.95659	0.73789	0.17561	0.08595	0.00055	0.01399
308.7	1.94918	0.17286	0.03506	0.99784	0.95658	0.73801	0.17552	0.08590	0.00057	0.01400
309.2	1.93959	0.17229	0.03490	0.99785	0.95657	0.73813	0.17544	0.08585	0.00058	0.01401
309.7	1.93019	0.17173	0.03474	0.99786	0.95656	0.73824	0.17536	0.08580	0.00060	0.01402
310.2	1.92100	0.17119	0.03458	0.99787	0.95655	0.73835	0.17528	0.08575	0.00061	0.01403
310.7	1.91200	0.17066	0.03443	0.99788	0.95654	0.73846	0.17521	0.08571	0.00062	0.01404
311.2	1.90319	0.17015	0.03428	0.99789	0.95653	0.73857	0.17513	0.08566	0.00064	0.01405
311.7	1.89457	0.16966	0.03413	0.99790	0.95652	0.73867	0.17506	0.08562	0.00066	0.01406
312.2	1.88614	0.16918	0.03399	0.99791	0.95651	0.73877	0.17498	0.08557	0.00067	0.01407
312.7	1.87789	0.16872	0.03385	0.99792	0.95650	0.73887	0.17491	0.08553	0.00069	0.01408
313.2	1.86982	0.16827	0.03372	0.99793	0.95649	0.73897	0.17484	0.08549	0.00070	0.01409

Πίνακας Π6.3: Αποτελέσματα προσομοιωτή (Κεφάλαιο 7.3.1) για τις συνθήκες των πειραμάτων του Κεφαλαίου 3.6.1. Ως σύσταση τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε μίγμα αποτελούμενο από 3.49% C₁, 0.705% C₂, 0.351% C₃ και 95.454% H₂O, σε μοριακή αναλογία Η πίεση είναι σταθερή και ίση με 20MPa.

T= 278.15K	Υδατική φάση					Αέρια φάση				
P(Mpa)	Μοριακό κλάσμα C1 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C2 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C3 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης	Μοριακό κλάσμα C1	Μοριακό κλάσμα C2	Μοριακό κλάσμα C3	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης
20.0	0.93983	0.03065	0.00135	0.99903	0.67378					0
19.5	0.94043	0.03076	0.00136	0.99903	0.67365					0
19.0	0.94102	0.03088	0.00136	0.99903	0.67352					0
18.5	0.94160	0.03100	0.00137	0.99903	0.67340					0
18.0	0.94218	0.03111	0.00138	0.99903	0.67327					0
17.5	0.94276	0.03123	0.00139	0.99902	0.67314					0
17.0	0.94334	0.03135	0.00140	0.99902	0.67301					0
16.5	0.94391	0.03147	0.00141	0.99902	0.67288					0
16.0	0.94448	0.03158	0.00142	0.99902	0.67275					0
15.5	0.94505	0.03170	0.00142	0.99902	0.67261					0
15.0	0.94561	0.03182	0.00143	0.99902	0.67248					0
14.5	0.94617	0.03194	0.00144	0.99902	0.67235					0
14.0	0.94672	0.03206	0.00145	0.99902	0.67221					0
13.5	0.94727	0.03218	0.00146	0.99902	0.67207					0
13.0	0.94782	0.03230	0.00147	0.99902	0.67193					0
12.5	0.94837	0.03242	0.00148	0.99902	0.67180					0
12.0	0.94891	0.03254	0.00149	0.99902	0.67166					0
11.5	0.94944	0.03266	0.00150	0.99902	0.67151					0
11.0	0.94998	0.03278	0.00150	0.99902	0.67137					0
10.5	0.95051	0.03291	0.00151	0.99902	0.67123					0
10.0	0.95103	0.03303	0.00152	0.99901	0.67108					0
9.5	0.95155	0.03315	0.00153	0.99901	0.67094					0
9.0	0.95207	0.03327	0.00154	0.99901	0.67079					0
8.5	0.95258	0.03340	0.00155	0.99901	0.67065					0
8.0	0.95309	0.03352	0.00156	0.99901	0.67050					0
7.5	0.95360	0.03364	0.00157	0.99901	0.67035					0
7.0	0.95410	0.03377	0.00158	0.99901	0.67020					0
6.5	0.95459	0.03389	0.00159	0.99901	0.67004					0
6.0	0.95509	0.03401	0.00160	0.99901	0.66989					0
5.5	0.95558	0.03414	0.00161	0.99901	0.66974					0
5.0	0.95606	0.03426	0.00162	0.99901	0.66958					0
4.5	0.95654	0.03439	0.00163	0.99901	0.66942					0
4.0	0.95701	0.03451	0.00164	0.99901	0.66926					0
3.5	0.95748	0.03464	0.00165	0.99901	0.66911					0
3.0	0.95795	0.03477	0.00166	0.99901	0.66894					0
2.5	0.82227	0.05152	0.00262	0.99912	0.72549	0.95006	0.04741	0.00212	0.00041	0
2.0	0.63678	0.08359	0.00529	0.99927	0.78679	0.90240	0.09208	0.00501	0.00050	0
T= 285.15K	Υδατική φάση					Αέρια φάση				
P(Mpa)	Μοριακό κλάσμα C1 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C2 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C3 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης	Μοριακό κλάσμα C1	Μοριακό κλάσμα C2	Μοριακό κλάσμα C3	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης
20.0	1.41586	0.05337	0.00231	0.99853	0.68411					0
19.5	1.41718	0.05359	0.00233	0.99853	0.68403					0
19.0	1.41846	0.05381	0.00235	0.99853	0.68395					0

18.5	1.41975	0.05403	0.00236	0.99852	0.68387					0
18.0	1.42103	0.05425	0.00238	0.99852	0.68378					0
17.5	1.42231	0.05447	0.00239	0.99852	0.68370					0
17.0	1.42359	0.05470	0.00241	0.99852	0.68361					0
16.5	1.42487	0.05492	0.00242	0.99852	0.68353					0
16.0	1.42614	0.05515	0.00244	0.99852	0.68344					0
15.5	1.42741	0.05538	0.00245	0.99851	0.68335					0
15.0	1.42868	0.05560	0.00247	0.99851	0.68326					0
14.5	1.42995	0.05583	0.00249	0.99851	0.68317					0
14.0	1.43121	0.05606	0.00250	0.99851	0.68309					0
13.5	1.43248	0.05629	0.00252	0.99851	0.68300					0
13.0	1.43374	0.05652	0.00254	0.99851	0.68290					0
12.5	1.43499	0.05675	0.00255	0.99851	0.68281					0
12.0	1.43625	0.05698	0.00257	0.99850	0.68272					0
11.5	1.43750	0.05722	0.00259	0.99850	0.68263					0
11.0	1.43875	0.05745	0.00260	0.99850	0.68254					0
10.5	1.43999	0.05768	0.00262	0.99850	0.68244					0
10.0	1.44124	0.05792	0.00264	0.99850	0.68235					0
9.5	1.44248	0.05815	0.00265	0.99850	0.68225					0
9.0	1.44371	0.05839	0.00267	0.99850	0.68216					0
8.5	1.44495	0.05863	0.00269	0.99849	0.68206					0
8.0	1.44618	0.05887	0.00271	0.99849	0.68196					0
7.5	1.44741	0.05911	0.00273	0.99849	0.68186					0
7.0	1.44863	0.05935	0.00274	0.99849	0.68176					0
6.5	1.44985	0.05959	0.00276	0.99849	0.68166					0
6.0	1.45107	0.05983	0.00278	0.99849	0.68156					0
5.5	1.36857	0.07051	0.00337	0.99856	0.70617	0.94813	0.04893	0.00260	0.00034	0
5.0	1.24239	0.08943	0.00456	0.99866	0.73836	0.93045	0.06554	0.00364	0.00036	0
4.5	1.10736	0.11362	0.00647	0.99877	0.77040	0.90529	0.08889	0.00542	0.00040	0
4.0	0.96371	0.14203	0.01011	0.99888	0.80811	0.87041	0.12016	0.00900	0.00043	0
3.5	0.82046	0.16249	0.01800	0.99900	0.85393	0.83136	0.15088	0.01728	0.00049	0
3.0	0.69000	0.15799	0.03307	0.99912	0.89777	0.80079	0.16393	0.03473	0.00055	0
2.5	0.56586	0.13248	0.05765	0.99924	0.94408	0.77353	0.15780	0.06802	0.00065	0
2.0	0.45681	0.10913	0.05644	0.99938	0.95510	0.76753	0.15461	0.07706	0.00080	0
T= 287.15K	Υδατική φάση					Αέρια φάση				
P(Mpa)	Μοριακό κλάσμα C1 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C2 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C3 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης	Μοριακό κλάσμα C1	Μοριακό κλάσμα C2	Μοριακό κλάσμα C3	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης
20.0	1.59343	0.06255	0.00271	0.99834	0.68681					0
19.5	1.59499	0.06281	0.00272	0.99834	0.68674					0
19.0	1.59655	0.06308	0.00274	0.99834	0.68667					0
18.5	1.59810	0.06334	0.00276	0.99834	0.68660					0
18.0	1.59965	0.06361	0.00278	0.99833	0.68652					0
17.5	1.60120	0.06387	0.00280	0.99833	0.68645					0
17.0	1.60275	0.06414	0.00282	0.99833	0.68637					0
16.5	1.60429	0.06441	0.00283	0.99833	0.68630					0
16.0	1.60584	0.06468	0.00285	0.99833	0.68622					0
15.5	1.60738	0.06495	0.00287	0.99832	0.68614					0

15.0	1.60892	0.06522	0.00289	0.99832	0.68607					0
14.5	1.61046	0.06550	0.00291	0.99832	0.68599					0
14.0	1.61200	0.06577	0.00293	0.99832	0.68591					0
13.5	1.61353	0.06605	0.00295	0.99832	0.68583					0
13.0	1.61506	0.06632	0.00297	0.99832	0.68575					0
12.5	1.61659	0.06660	0.00299	0.99831	0.68567					0
12.0	1.61812	0.06688	0.00301	0.99831	0.68559					0
11.5	1.61965	0.06716	0.00303	0.99831	0.68551					0
11.0	1.62117	0.06744	0.00305	0.99831	0.68543					0
10.5	1.62269	0.06772	0.00307	0.99831	0.68535					0
10.0	1.62421	0.06800	0.00309	0.99830	0.68526					0
9.5	1.62573	0.06828	0.00311	0.99830	0.68518					0
9.0	1.62724	0.06857	0.00313	0.99830	0.68510					0
8.5	1.62875	0.06885	0.00315	0.99830	0.68501					0
8.0	1.63026	0.06914	0.00317	0.99830	0.68493					0
7.5	1.63177	0.06942	0.00319	0.99830	0.68484					0
7.0	1.58774	0.07361	0.00343	0.99834	0.69461	0.94846	0.04847	0.00275	0.00032	0
6.5	1.47621	0.09118	0.00446	0.99843	0.72465	0.93382	0.06220	0.00364	0.00034	0
6.0	1.36033	0.11026	0.00578	0.99852	0.75056	0.91646	0.07835	0.00483	0.00036	0
5.5	1.23702	0.13328	0.00782	0.99862	0.77807	0.89347	0.09941	0.00674	0.00038	0
5.0	1.10737	0.15847	0.01138	0.99872	0.81044	0.86427	0.12511	0.01020	0.00041	0
4.5	0.97819	0.17733	0.01805	0.99883	0.84822	0.83303	0.14953	0.01699	0.00045	0
4.0	0.85801	0.17900	0.02954	0.99893	0.88513	0.80727	0.16284	0.02941	0.00049	0
3.5	0.74450	0.16397	0.04695	0.99904	0.92016	0.78617	0.16321	0.05007	0.00055	0
3.0	0.63426	0.13936	0.06640	0.99916	0.95531	0.76745	0.15471	0.07722	0.00063	0
2.5	0.53701	0.12211	0.05987	0.99928	0.95519	0.76745	0.15466	0.07715	0.00074	0
2.0	0.43652	0.10267	0.05178	0.99941	0.95506	0.76737	0.15462	0.07710	0.00091	0

T= 289.15K										
P(Mpa)	Υδατική φάση					Αέρια φάση				
	Μοριακό κλάσμα C1 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C2 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C3 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης	Μοριακό κλάσμα C1	Μοριακό κλάσμα C2	Μοριακό κλάσμα C3	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα φάσης
20.0	1.79404	0.07335	0.00317	0.99813	0.68946					0
19.5	1.79593	0.07366	0.00319	0.99813	0.68940					0
19.0	1.79779	0.07398	0.00321	0.99813	0.68934					0
18.5	1.79964	0.07429	0.00323	0.99812	0.68927					0
18.0	1.80150	0.07461	0.00325	0.99812	0.68921					0
17.5	1.80336	0.07493	0.00327	0.99812	0.68915					0
17.0	1.80521	0.07525	0.00330	0.99812	0.68908					0
16.5	1.80706	0.07557	0.00332	0.99811	0.68902					0
16.0	1.80891	0.07589	0.00334	0.99811	0.68895					0
15.5	1.81076	0.07621	0.00336	0.99811	0.68888					0
15.0	1.81261	0.07654	0.00339	0.99811	0.68882					0
14.5	1.81446	0.07687	0.00341	0.99811	0.68875					0
14.0	1.81630	0.07719	0.00343	0.99810	0.68868					0
13.5	1.81815	0.07752	0.00346	0.99810	0.68861					0
13.0	1.81999	0.07785	0.00348	0.99810	0.68854					0
12.5	1.82183	0.07818	0.00350	0.99810	0.68847					0
12.0	1.82367	0.07851	0.00353	0.99809	0.68840					0

11.5	1.82551	0.07885	0.00355	0.99809	0.68833					0
11.0	1.82735	0.07918	0.00357	0.99809	0.68826					0
10.5	1.82918	0.07952	0.00360	0.99809	0.68819					0
10.0	1.83102	0.07986	0.00362	0.99809	0.68812					0
9.5	1.83285	0.08020	0.00365	0.99808	0.68805					0
9.0	1.83289	0.08075	0.00368	0.99808	0.68842	0.94477	0.05172	0.00321	0.00031	0
8.5	1.74066	0.09325	0.00439	0.99816	0.71064	0.93492	0.06092	0.00384	0.00032	0
8.0	1.64352	0.10796	0.00532	0.99824	0.73191	0.92280	0.07219	0.00468	0.00033	0
7.5	1.54091	0.12526	0.00657	0.99833	0.75327	0.90774	0.08608	0.00584	0.00035	0
7.0	1.43251	0.14524	0.00838	0.99841	0.77614	0.88902	0.10305	0.00756	0.00036	0
6.5	1.31902	0.16683	0.01119	0.99850	0.80218	0.86646	0.12285	0.01031	0.00038	0
6.0	1.20398	0.18593	0.01580	0.99859	0.83209	0.84182	0.14284	0.01494	0.00040	0
5.5	1.09324	0.19585	0.02319	0.99869	0.86325	0.81922	0.15775	0.02260	0.00043	0
5.0	0.98882	0.19350	0.03404	0.99878	0.89239	0.80081	0.16442	0.03430	0.00046	0
4.5	0.88759	0.18061	0.04900	0.99888	0.92089	0.78468	0.16335	0.05147	0.00050	0
4.0	0.78566	0.15911	0.06952	0.99899	0.95495	0.76738	0.15504	0.07703	0.00055	0
3.5	0.69792	0.14622	0.06616	0.99909	0.95538	0.76724	0.15479	0.07734	0.00062	0
3.0	0.60758	0.13171	0.06131	0.99920	0.95527	0.76730	0.15473	0.07726	0.00071	0
2.5	0.51430	0.11530	0.05519	0.99932	0.95515	0.76730	0.15467	0.07719	0.00084	0
2.0	0.41795	0.09685	0.04765	0.99944	0.95503	0.76720	0.15463	0.07713	0.00103	0

Πίνακας Π6.4: Αποτελέσματα προσομοιωτή (Κεφάλαιο 7.3.2) για τις συνθήκες των πειραμάτων του Κεφαλαίου 3.6.1. Ως σύσταση τροφοδοσίας χρησιμοποιήθηκε μίγμα αποτελούμενο από 3.49% C_1 , 0.705% C_2 , 0.351% C_3 και 95.454% H_2O , σε μοριακή αναλογία .

Τροφοδοσία					Υδατική φάση				
Μοριακό κλάσμα C1	Μοριακό κλάσμα C2	Μοριακό κλάσμα C3	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα NaCl	Μοριακό κλάσμα C1 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C2 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C3 * 10 ³	Μοριακό κλάσμα H ₂ O	Μοριακό κλάσμα NaCl
0.00750	0.00161	0.00085	0.99004	0.00000	1.37839	0.08946	0.00424	0.99852	0.00000
0.00748	0.00161	0.00085	0.98801	0.00205	1.39139	0.09216	0.00433	0.99633	0.00218
0.00747	0.00160	0.00085	0.98600	0.00408	1.40366	0.09483	0.00442	0.99416	0.00434
0.00745	0.00160	0.00084	0.98399	0.00611	1.41560	0.09761	0.00451	0.99198	0.00650
0.00744	0.00160	0.00084	0.98199	0.00813	1.42757	0.10047	0.00460	0.98982	0.00865
0.00742	0.00159	0.00084	0.97999	0.01015	1.43969	0.10343	0.00470	0.98767	0.01079
0.00741	0.00159	0.00084	0.97801	0.01215	1.45205	0.10648	0.00480	0.98552	0.01291
0.00739	0.00159	0.00084	0.97603	0.01415	1.46472	0.10965	0.00490	0.98339	0.01503
0.00738	0.00158	0.00084	0.97406	0.01614	1.47770	0.11292	0.00501	0.98127	0.01713
0.00736	0.00158	0.00083	0.97210	0.01812	1.49106	0.11632	0.00511	0.97916	0.01923
0.00735	0.00158	0.00083	0.97015	0.02009	1.50480	0.11986	0.00523	0.97705	0.02132
0.00733	0.00157	0.00083	0.96821	0.02205	1.51894	0.12354	0.00535	0.97496	0.02340
0.00732	0.00157	0.00083	0.96627	0.02401	1.53349	0.12737	0.00547	0.97287	0.02546
0.00731	0.00157	0.00083	0.96434	0.02596	1.54856	0.13134	0.00560	0.97079	0.02752
0.00729	0.00157	0.00083	0.96242	0.02790	1.56413	0.13547	0.00573	0.96873	0.02957
0.00728	0.00156	0.00082	0.96050	0.02983	1.58021	0.13977	0.00587	0.96667	0.03161
0.00726	0.00156	0.00082	0.95860	0.03176	1.59687	0.14424	0.00601	0.96462	0.03363
0.00725	0.00156	0.00082	0.95670	0.03368	1.61405	0.14890	0.00616	0.96258	0.03565
0.00723	0.00155	0.00082	0.95481	0.03559	1.63184	0.15376	0.00632	0.96055	0.03766
0.00722	0.00155	0.00082	0.95292	0.03749	1.65026	0.15883	0.00648	0.95853	0.03966
0.00720	0.00155	0.00082	0.95105	0.03939	1.66933	0.16413	0.00666	0.95651	0.04165
0.00719	0.00154	0.00081	0.94918	0.04127	1.68912	0.16965	0.00684	0.95451	0.04363
0.00718	0.00154	0.00081	0.94732	0.04315	1.70967	0.17543	0.00702	0.95251	0.04560
0.00716	0.00154	0.00081	0.94546	0.04503	1.73099	0.18147	0.00722	0.95052	0.04756
0.00715	0.00153	0.00081	0.94361	0.04689	1.75315	0.18781	0.00743	0.94854	0.04951
0.00713	0.00153	0.00081	0.94177	0.04875	1.77623	0.19444	0.00765	0.94657	0.05145
0.00712	0.00153	0.00081	0.93994	0.05060	1.80026	0.20139	0.00788	0.94460	0.05339
0.00711	0.00153	0.00081	0.93811	0.05245	1.82533	0.20869	0.00813	0.94265	0.05531
0.00709	0.00152	0.00080	0.93630	0.05428	1.85149	0.21636	0.00839	0.94070	0.05722
0.00708	0.00152	0.00080	0.93448	0.05611	1.83970	0.23119	0.00937	0.93893	0.05899
0.00707	0.00152	0.00080	0.93268	0.05794	1.77377	0.25090	0.01206	0.93750	0.06046
0.00705	0.00151	0.00080	0.93088	0.05975	1.72316	0.25873	0.01563	0.93612	0.06188
0.00704	0.00151	0.00080	0.92909	0.06156	1.68502	0.25647	0.01994	0.93473	0.06331
0.00702	0.00151	0.00080	0.92731	0.06336	1.65423	0.24754	0.02487	0.93333	0.06474
0.00701	0.00151	0.00079	0.92553	0.06516	1.62788	0.23415	0.03029	0.93194	0.06617
0.00700	0.00150	0.00079	0.92376	0.06695	1.60470	0.21759	0.03608	0.93059	0.06756
0.00698	0.00150	0.00079	0.92200	0.06873	1.58405	0.21273	0.03713	0.92892	0.06924
0.00697	0.00150	0.00079	0.92024	0.07050	1.56386	0.21197	0.03666	0.92716	0.07103
0.00696	0.00149	0.00079	0.91849	0.07227	1.54393	0.21122	0.03621	0.92540	0.07281
0.00694	0.00149	0.00079	0.91675	0.07403	1.52424	0.21047	0.03576	0.92364	0.07459
0.00693	0.00149	0.00079	0.91501	0.07579	1.50480	0.20973	0.03532	0.92189	0.07636
0.00692	0.00149	0.00078	0.91328	0.07753	1.48559	0.20900	0.03488	0.92015	0.07812
0.00691	0.00148	0.00078	0.91155	0.07927	1.46662	0.20828	0.03445	0.91842	0.07987
0.00689	0.00148	0.00078	0.90984	0.08101	1.44788	0.20756	0.03402	0.91669	0.08162
0.00688	0.00148	0.00078	0.90813	0.08274	1.42938	0.20685	0.03360	0.91497	0.08336
0.00687	0.00147	0.00078	0.90642	0.08446	1.41110	0.20615	0.03319	0.91325	0.08510

0.00685	0.00147	0.00078	0.90472	0.08617	1.39305	0.20545	0.03278	0.91155	0.08682
0.00684	0.00147	0.00078	0.90303	0.08788	1.37523	0.20477	0.03237	0.90984	0.08855
0.00683	0.00147	0.00077	0.90135	0.08958	1.35763	0.20408	0.03198	0.90815	0.09026
0.00682	0.00146	0.00077	0.89967	0.09128	1.34025	0.20341	0.03158	0.90646	0.09197
0.00680	0.00146	0.00077	0.89800	0.09297	1.32308	0.20274	0.03119	0.90477	0.09367
0.00679	0.00146	0.00077	0.89633	0.09465	1.30613	0.20207	0.03081	0.90309	0.09537
0.00678	0.00146	0.00077	0.89467	0.09633	1.28940	0.20142	0.03044	0.90142	0.09706
0.00677	0.00145	0.00077	0.89301	0.09800	1.27287	0.20077	0.03006	0.89975	0.09874
0.00675	0.00145	0.00077	0.89137	0.09967	1.25655	0.20012	0.02970	0.89809	0.10042
0.00674	0.00145	0.00076	0.88972	0.10133	1.25568	0.20009	0.02968	0.89801	0.10051
0.00673	0.00144	0.00076	0.88809	0.10298	1.25568	0.20009	0.02968	0.89801	0.10051
0.00672	0.00144	0.00076	0.88646	0.10462	1.25568	0.20009	0.02968	0.89801	0.10051
0.00670	0.00144	0.00076	0.88483	0.10627	1.25568	0.20009	0.02968	0.89801	0.10051
0.00669	0.00144	0.00076	0.88321	0.10790	1.25568	0.20009	0.02968	0.89801	0.10051
0.00668	0.00143	0.00076	0.88160	0.10953	1.25568	0.20009	0.02968	0.89801	0.10051

Πίνακας Π6.5: Αποτελέσματα προσομοιωτή (Κεφάλαιο 7.3.3) για τις συνθήκες των πειραμάτων του Κεφαλαίου 3.6.2. Η θερμοκρασία είναι 287.15K και η πίεση 20 MPa.

T(K)	Υδατική φάση		
	Μοριακό κλάσμα C ₁ * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C ₂ * 10 ³	Μοριακό κλάσμα C ₃ * 10 ³
274.6	1.05735	0.04038	0.01251
275.7	0.98844	0.04675	0.01125
278.2	1.14125	0.05564	0.01076
278.3	1.33598	0.03783	0.01035
280.6	1.49732	0.04190	0.00603
283.0	1.78117	0.05974	0.01446
283.1	1.79246	0.07417	0.01923
285.3	1.75874	0.05996	0.00781
287.2	2.02781	0.06217	0.00605
288.1	2.25357	0.06746	0.00799
289.2	2.23998	0.08195	0.00939
289.2	2.29617	0.10830	0.01819
289.9	2.47255	0.09024	0.00988
291.0	2.74414	0.12182	0.02214
291.0	2.33133	0.08991	0.00839
292.3	2.47887	0.13326	0.01340
294.1	2.84771	0.14688	0.01225
295.1	2.76038	0.17205	0.01437
295.3	2.82420	0.20350	0.02540
296.1	2.44220	0.22247	0.03779
297.2	2.54335	0.24887	0.02940
299.1	2.37100	0.23115	0.04222

Πίνακας Π6.6: Πειραματικές συγκεντρώσεις των διαλυμένων στην υδατική φάση αερίων σε ισορροπία με υδρίτη υπό σταθερή πίεση 20 MPa και χωρίς την παρουσία άλατος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος στο Κεφάλαιο 3.6.1. Η σύσταση τροφοδοσίας εκτιμάται ότι είναι η ίδια με τον πίνακα Π6.3, δηλαδή 3.49% C₁, 0.705% C₂, 0.351% C₃ και 95.454% H₂O, σε μοριακή αναλογία.

T (K)	P(MPa)	Υδατική φάση		
		Μοριακό κλάσμα $C_1 \cdot 10^3$	Μοριακό κλάσμα $C_2 \cdot 10^3$	Μοριακό κλάσμα $C_3 \cdot 10^3$
278.08	8.23	1.08944	0.05172	0.00716
278.16	8.27	1.13470	0.04752	0.00757
278.21	12.22	1.17280	0.05576	0.01058
278.22	16.12	1.09923	0.05484	0.01039
278.26	19.65	1.18741	0.06411	0.01268
278.27	19.90	1.14125	0.05564	0.01076
285.08	6.22	1.65049	0.07798	0.00818
285.14	8.23	1.66010	0.08371	0.00939
285.16	9.22	1.86016	0.07878	0.01115
285.20	10.49	1.60449	0.08930	0.01490
285.22	12.04	1.95024	0.07302	0.01619
285.25	16.13	1.82357	0.08080	0.01773
285.39	20.10	1.75874	0.05996	0.00781
287.20	11.73	2.07216	0.11884	0.02660
287.20	15.85	1.74968	0.10375	0.00867
287.22	15.99	1.91196	0.09361	0.00968
287.23	16.08	1.88890	0.08566	0.01071
287.26	19.10	1.73413	0.08847	0.01027
287.38	20.10	2.02781	0.06217	0.00605
289.15	14.14	2.29617	0.10830	0.01819
289.19	16.12	2.37833	0.09328	0.01225
289.20	20.10	2.23998	0.08195	0.00939
289.21	20.10	2.05879	0.09410	0.00960

Πίνακας Π6.7: Πειραματικές συγκεντρώσεις των διαλυμένων στην υδατική φάση αερίων σε ισορροπία με υδρίτη υπό μεταβαλλόμενη πίεση για τέσσερις θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος στο Κεφάλαιο 3.6.1. Η σύσταση τροφοδοσίας εκτιμάται ότι είναι η ίδια με αυτήν του πίνακα Π6.4, δηλαδή 3.49% C_1 , 0.705% C_2 , 0.351% C_3 και 95.454% H_2O , σε μοριακή αναλογία.

Περιεκτικότητα % κ.β. σε NaCl στην υδατική φάση	Υδατική φάση		
	Μοριακό κλάσμα $C_1 \cdot 10^3$	Μοριακό κλάσμα $C_2 \cdot 10^3$	Μοριακό κλάσμα $C_3 \cdot 10^3$
0.00000	2.02781	0.08740	0.00605
0.04500	1.61236	0.12125	0.01388
0.15600	1.47582	0.13792	0.01680
0.20700	1.56803	0.11541	0.01290
0.25932	1.67314	0.14002	0.02744
0.32000	1.65075	0.11789	0.01444
0.47140	1.43286	0.12689	0.02305
0.52000	1.69046	0.09575	0.01000
0.81600	1.76015	0.10246	0.01704
1.24000	1.72497	0.11710	0.02674
1.36970	1.68526	0.11915	0.02284
1.83000	1.70837	0.14203	0.03438
2.17130	1.68526	0.11915	0.02284
2.32000	2.00263	0.12740	0.01582
2.88290	1.83562	0.14659	0.02040
4.00820	1.80497	0.13746	0.02001
4.02110	1.97997	0.14217	0.03065

Πίνακας Π6.8: Πειραματικές συγκεντρώσεις των διαλυμένων στην υδατική φάση αερίων σε ισορροπία με υδρίτη παρουσία αλάτος. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε μορφή διαγράμματος στο Κεφάλαιο 3.6.2. Η θερμοκρασία είναι 287.15K και η πίεση 20 MPa.