

*Ισορροπία φάσεων σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν ελαφρείς υδρογονάνθρακες και παρεμποδιστές υδριτών.*

Πετροπούλου Ειρήνη

<b>Τυπικά στοιχεία διατριβής</b>	
<b>Τίτλος</b>	«Ανάπτυξη μίας καταστατικής εξίσωσης συνεισφοράς ομάδων με στόχο την πρόβλεψη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς μιγμάτων που περιέχουν ενώσεις οι οποίες αναπτύσσουν δεσμούς υδρογόνου»
<b>Ημερομηνία Έναρξης</b>	20 Ιουνίου 2012
<b>Συμβουλευτική επιτροπή</b>	Βουτσάς Επαμεινώνδας, Επίκουρος καθηγητής σχολής ΧΜ ΕΜΠ (επιβλέπων) Μαγουλάς Κωνσταντίνος, Καθηγητής σχολής ΧΜ ΕΜΠ Μπουντουβής Ανδρέας, Καθηγητής σχολής ΧΜ ΕΜΠ
<b>Προβλεπόμενος χρόνος ολοκλήρωσης</b>	Ιούνιος 2016

### Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια η χρήση του φυσικού αερίου αποκτά ιδιαίτερη σημασία σε σχέση με τα άλλα συμβατικά ορυκτά καύσιμα (πετρέλαιο, γαιάνθρακες) καθώς αποτελεί μία φιλικότερη προς το περιβάλλον ενεργειακή πηγή. Τα κοιτάσματα φυσικού αερίου είτε αυτά είναι μεμονωμένα είτε βρίσκονται πάνω από κοιτάσματα πετρελαίου βρίσκονται σε επαφή με νερό και κατά συνέπεια υπό κατάλληλες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης είναι δυνατή η δημιουργία υδριτών (hydrates). Οι υδρίτες είναι κρυσταλλικά στερεά τα οποία σχηματίζονται από μίγματα νερού με κατάλληλα μόρια (ελαφρείς υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο κλπ.) τα οποία παγιδεύονται σε κοιλότητες μεταξύ των μορίων του νερού οι οποίες σχηματίζονται λόγω δεσμών υδρογόνου. Η κρυσταλλική αυτή δομή είναι στερεή και σε αρκετά υψηλότερες θερμοκρασίες από το σημείο πήξης του καθαρού νερού προκαλώντας προβλήματα τόσο κατά την μεταφορά όσο και κατά την επεξεργασία του αερίου. Για την αποφυγή αυτού του προβλήματος, προστίθεται ποσότητα μορίων παρεμποδιστών υδριτών όπως είναι η μεθανόλη και οι γλυκόλες οι οποίοι έχουν την ιδιότητα να χαμηλώνουν την θερμοκρασία σχηματισμού των υδριτών. Οι υδρίτες βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία με την υγρή φάση των υδρογονανθράκων, την υγρή φάση του νερού και την ατμώδη φάση και κατά συνέπεια η αξιόπιστη περιγραφή της ισορροπίας φάσεων τόσο των μιγμάτων υδρογονανθράκων με παρεμποδιστές υδριτών όσο και των υδατικών τους μιγμάτων είναι εξέχουσας σημασίας. Τόσο η μεθανόλη ή οι γλυκόλες όσο και το νερό είναι μόρια τα οποία έχουν τη δυνατότητα σχηματισμού δεσμών υδρογόνου και κατά συνέπεια οι

κλασσικές κυβικές καταστατικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται κατά κόρον στην πετρελαϊκή βιομηχανία με τους κλασσικούς κανόνες ανάμειξης δεν είναι επαρκείς για την ακριβή περιγραφή της ισορροπίας φάσεων τέτοιων συστημάτων.<sup>[1]</sup> Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της ισορροπίας φάσεων σε συστήματα που περιέχουν ελαφρείς υδρογονάνθρακες, μεθανόλη και νερό με κυβικές καταστατικές εξισώσεις τόσο με τους κλασσικούς όσο και με εξελιγμένους κανόνες ανάμειξης. Επίσης, γίνεται σύγκριση με ένα θερμοδυναμικό μοντέλο που λαμβάνει υπόψιν του τις αλληλεπιδράσεις των δεσμών υδρογόνου με σκοπό την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με την επίδραση της συνεισφοράς των δεσμών υδρογόνου. Η μελέτη αυτή θα αποτελέσει τη βάση για την ανάπτυξη ενός νέου μοντέλου για την περιγραφή τέτοιων συστημάτων το οποίο αποτελεί και τον απώτερο στόχο της διατριβής.

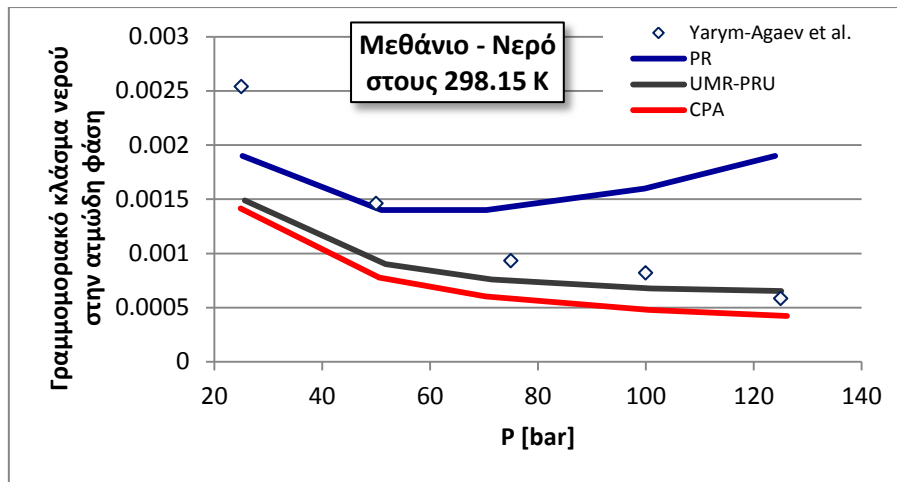
### Θερμοδυναμική Μοντελοποίηση

Η θερμοδυναμική ισορροπία φάσεων μιγμάτων υδρογονανθράκων παρουσία υδριτών εκφράζεται μέσω της εξίσωσης των τάσεων διαφυγής.

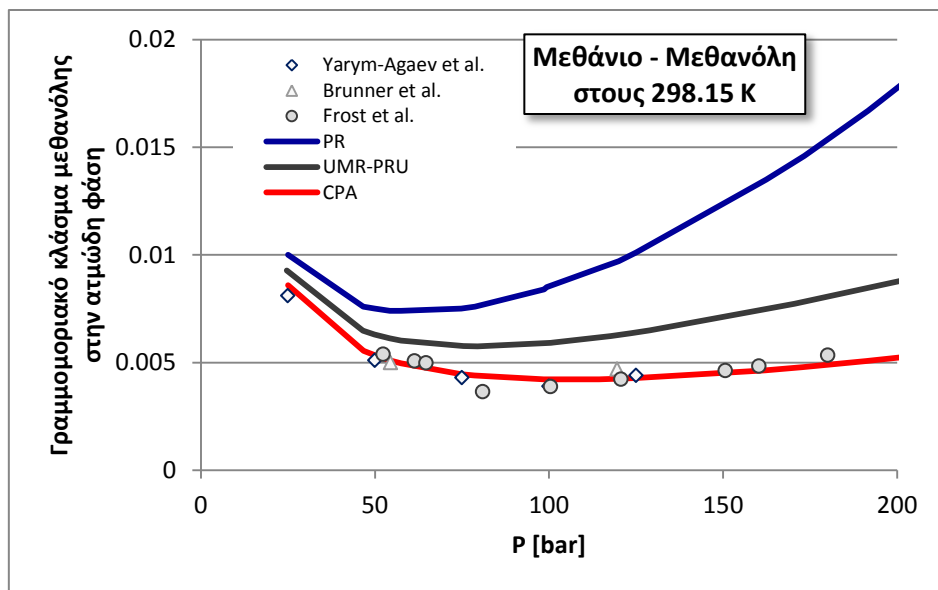
$$f^{LW} = f^{LH} = f^V = f^H \quad [\text{εξίσωση 1}]$$

όπου το LW αντιπροσωπεύει την υγρή υδατική φάση, το LH την υγρή φάση πλούσια σε υδρογονάνθρακες, το V την αέρια φάση και το H τη φάση των υδριτών. Η τάση διαφυγής της φάσης των υδριτών περιγράφεται μέσω του μοντέλου των van der Waals-Platteeuw<sup>[2]</sup>. Η τάση διαφυγής στην ατμόδη και τις υγρές φάσεις περιγράφεται μέσω καταστατικών εξισώσεων. Για το σκοπό αυτό, στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιούνται: (α) η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR)<sup>[3]</sup> με τους κλασσικούς κανόνες ανάμειξης van der Waals του ενός ρευστού, (β) το μοντέλο UMR-PRU<sup>[4]</sup> το οποίο συνδέει την καταστατική εξίσωση PR με το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων UNIFAC<sup>[5]</sup> μέσω των universal mixing rules (UMR) και (γ) η καταστατική εξίσωση CPA όπως τροποποιήθηκε από τους Voutsas et al.<sup>[6]</sup> η οποία συνυπολογίζει την επίδραση των δεσμών υδρογόνου με την προσθήκη του όρου του Wertheim<sup>[7]</sup> στην καταστατική εξίσωση PR.

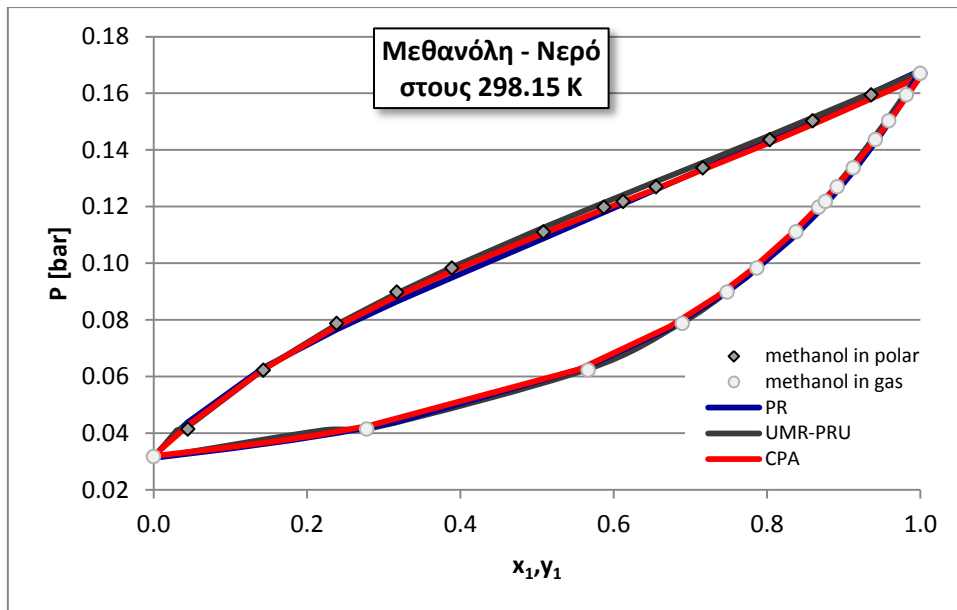
Για την επίτευξη μίας άμεσης και δίκαιης σύγκρισης μεταξύ των παραπάνω θερμοδυναμικών μοντέλων, εξάχθηκαν νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης από τα ίδια σετ πειραματικών δεδομένων για τα δυαδικά συστήματα μεθάνιο – νερό, μεθάνιο – μεθανόλη και μεθανόλη – νερό στη θερμοκρασία των 25°C (298.15K). Στη συνέχεια, οι παράμετροι αυτές χρησιμοποιήθηκαν για την πρόβλεψη της ισορροπίας φάσεων στο τριαδικό σύστημα μεθάνιο – μεθανόλη – νερό και ορισμένα ενδεικτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



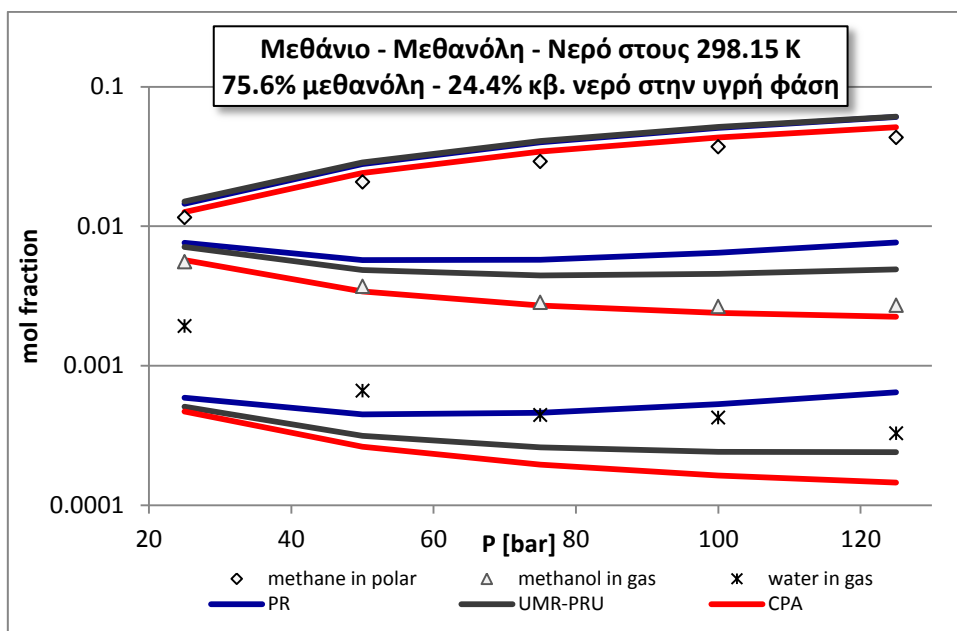
Διάγραμμα 1: Αποτελέσματα πρόρρησης της διαλυτότητας στην αέρια φάση για το δυαδικό σύστημα μεθάνιο – νερό στους 298.15 K με τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR, UMR-PRU και την CPA. Τα πειραματικά σημεία προέρχονται από τους Yarym-Agaev et al.<sup>[8]</sup>.



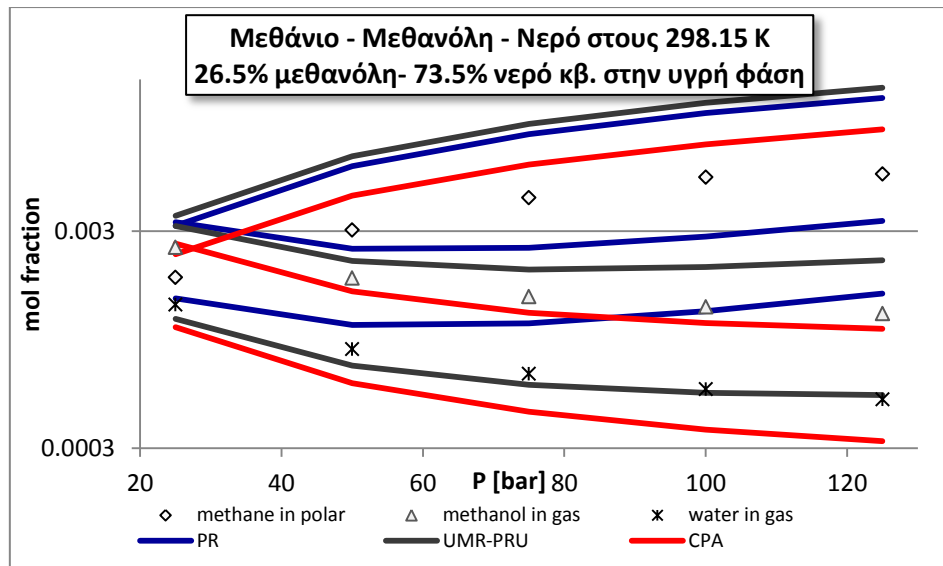
Διάγραμμα 2: Αποτελέσματα πρόρρησης της διαλυτότητας στην αέρια φάση για το δυαδικό σύστημα μεθάνιο – μεθανόλη στους 298.15 K με τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR, UMR-PRU και την CPA. Τα πειραματικά σημεία προέρχονται από τους Yarym-Agaev et al.<sup>[8]</sup>, Brunner et al.<sup>[9]</sup> and Frost et al.<sup>[10]</sup>



Διάγραμμα 3: Αποτελέσματα συσχετισμού της διαλυτότητας στην αέρια φάση για το δυαδικό σύστημα μεθανόλη - νερό στους 298.15 Κ με τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR, UMR-PRU και την CPA. Τα πειραματικά σημεία προέρχονται από τους Kooner et al.<sup>[11]</sup>.



Διάγραμμα 4: Αποτελέσματα πρόρρησης για το τριαδικό σύστημα μεθάνιο - μεθανόλη - νερό στους 298.15 Κ με τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR, UMR-PRU και CPA. Τα πειραματικά σημεία προέρχονται από τους Sinyavskaya et al.<sup>[24]</sup> για συγκέντρωση μεθανόλης στην τροφοδοσία 75.6% κ.β..



Διάγραμμα 5: Αποτελέσματα πρόρρησης για το τριαδικό σύστημα μεθάνιο - μεθανόλη - νερό στους 298.15 Κ με τα θερμοδυναμικά μοντέλα PR, UMR-PRU και CPA. Τα πειραματικά σημεία προέρχονται από τους Sinyavskaya et al.<sup>[12]</sup> για συγκέντρωση μεθανόλης στην τροφοδοσία 26.5% κ.β..

### Συζήτηση αποτελεσμάτων – Συμπεράσματα

- Και τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα περιγράφουν εξίσου καλά την υγρή φάση στα δυαδικά συστήματα.
- Στο δυαδικό σύστημα μεθάνιο – νερό, η καταστατική εξίσωση Peng – Robinson με τους κλασσικούς κανόνες ανάμειξης υπερεκτιμά τη διαλυτότητα του νερού στην ατμώδη φάση, υποεκτιμώντας την ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου στην υγρή φάση.
- Το UMR-PRU και κυρίως η CPA υπερεκτιμούν την επίδραση των δεσμών υδρογόνου υποτιμώντας τη διαλυτότητα του νερού στην ατμώδη φάση.
- Αυτή η συμπεριφορά γίνεται ακόμη πιο εμφανής στο δυαδικό σύστημα μεθάνιο – μεθανόλη, όπου η Peng – Robinson υπερεκτιμά σημαντικά τη διαλυτότητα της μεθανόλης στην ατμώδη φάση ενώ η χρήση των κανόνων ανάμειξης UMR μειώνει αυτή την υπερεκτίμηση. Τέλος, η CPA που λαμβάνει υπόψιν τους δεσμούς υδρογόνου συμπίπτει με τα πειραματικά σημεία.
- Στο τριαδικό σύστημα, είναι εμφανές το πλεονέκτημα της CPA έναντι των άλλων δύο θερμοδυναμικών μοντέλων, ενώ και πάλι οι νέοι κανόνες ανάμειξης έχουν βελτιώσει τα αποτελέσματα της PR.
- Η αύξηση του ποσοστού της μεθανόλης στην τροφοδοσία οδηγεί σε καλύτερη πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων και για τα τρία θερμοδυναμικά μοντέλα.
- Εν κατακλείδι, είναι εμφανές ότι οι κανόνες ανάμειξης παίζουν σημαντικό ρόλο στη μοντελοποίηση αυτών των συστημάτων, αλλά ο συνυπολογισμός των δεσμών υδρογόνου είναι υψίστης σημασίας, ειδικότερα στην περίπτωση της υγρής φάσης όπου εμφανίζονται και οι μεγαλύτερες αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά.

## Βιβλιογραφία

1. Ikonomidou G., Donohue M., AIChE Journal, Vol 32, No.10, October 1986
2. J. H. van Der Waals and J. C. Platteeuw, Clathrate solutions, *Adv. Chem. Phys.* 2 (1959) 2-57
3. D.Y. Peng, D.B. Robinson, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15 (1976) 59–64.
4. Louli V., Boukouvalas C., Voutsas E., Magoulas K., Tassios D., *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 351-358
5. A. Fredenslund, R. L. Jones and J.M. Prausnitz, “Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures”, *AIChE Journal*, vol. 21 (1975), p. 1086
6. E.C. Voutsas, C. Perakis, G. Pappa, D. Tassios, *Fluid Phase Equilibria* 261 (2007) 343–350
7. Stanley H. Huang and Maciej Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1990, 29, 2284-2294
8. N. L. Yarym-Agaev, R. P. Sínyavskaya, I.I. Koliushko and L. Ya. Levinton, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, Vol. 58, No. 1, pp 165 – 168, 1985
9. Brunner, E.; Hultenschmidt, W.; Schlichterle, G., *J. Chem. Thermodyn.* 1987, 19, 273-291
10. M. Frost, E. Karakatsani, N. von Solms, D. Richon, G.M. Kontogeorgis, *Vapor–Liquid Equilibrium of Methane with Water and Methanol: Measurements and Modeling*, *J. Chem. Eng. Data*, Article ASAP, December 2013
11. KOONER Z.S., PHUTELA R.C., FENBY D.V., *AUST. J. CHEM.* 33,9 (1980)
12. R P Sinyavskaya et al., *Gazovaya Promyshlennost*, Vol 1, 39 - 40 (1984)