

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
“Γεωτεχνολογία & Περιβάλλον”

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ανάπτυξη πειραματικής διάταξης για τη μέτρηση του
συντελεστή απόκλισης πετρελαϊκών ρευστών σε
συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας και
σύγκριση με υπολογιστικά μοντέλα καταστατικών
εξισώσεων

RAMI MAHMOUD

XANIA 2013

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
“Γεωτεχνολογία & Περιβάλλον”

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Ανάπτυξη πειραματικής διάταξης για τη μέτρηση του
συντελεστή απόκλισης πετρελαϊκών ρευστών σε
συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας και
σύγκριση με υπολογιστικά μοντέλα καταστατικών
εξισώσεων

Συμβουλευτική Εξεταστική Επιτροπή

Καθηγητής: Βαρότσης Νικόλαος (επιβλέπων)

Αναπληρωτής Καθηγητής: Πασαδάκης Νικόλαος

Αναπληρωτής καθηγητής: Γαλετάκης Μιχαήλ

XANIA 2013

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	V
Περίληψη	9
1. Εισαγωγή	11
1.1. Γενικές παρατηρήσεις	11
1.2. Περιγραφή του προβλήματος	11
1.3. Υφιστάμενες μεθοδολογίες διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου των κυβικών καταστατικών εξισώσεων	12
1.3.1. Στόχος της διατριβής	15
2. Εξοπλισμός και Πειραματική Διάταξη	19
2.1. Πειραματική διάταξη	19
2.1.1. Βοηθητικός εξοπλισμός	20
2.1.1.1 Μανόμετρο	20
2.1.1.2 Θερμόμετρο	21
2.1.1.3 Κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων	21
2.1.1.4 Ηλεκτρονικός υπολογιστής	21
2.1.1.5 Βαλβίδες, σωλήνες και σύνδεσμοι (connectors)	21
2.1.1.6 Δοχείο φόρτωσης υγρών	21
2.1.1.7 Φιάλη φόρτωσης μεθανίου – ρυθμιστής εξόδου πίεσης (μανοεκτονωτής)	22
2.1.1.8 Συσκευή μέτρησης όγκου αερίων (gasometer)	22
2.1.1.9 Συσκευή Εκτόνωσης (flash)	22
2.1.1.10 Αέριος χρωματογράφος	22
2.2. Εκτίμηση ασφάλειας εργαστηριακής διάταξης και πειραματικής διαδικασίας	22
2.3. Έλεγχος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης	23
2.3.1. Καθαρισμός	23
2.3.2. Έλεγχος στεγανότητας	24
2.4. Βαθμονόμηση των οργάνων	26
2.4.1. Βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών και του κλιβάνου	27
2.4.2. Βαθμονόμηση του πυκνόμετρου	31
2.5. Ακρίβεια και επαναληψιμότητα των μετρήσεων	35
3. Σχεδιασμός Πειραμάτων	41
3.1. Φόρτωση υγρών υδρογονανθράκων	41

3.2. Φόρτωση αερίων υδρογονανθράκων.....	42
3.3. Συλλογή μετρήσεων	43
3.4. Προσδιορισμός της σύστασης του μείγματος	43
3.5. Μέτρηση της πυκνότητας.....	46
4. Θερμοδυναμικό μοντέλο διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου	49
4.1. Περιγραφή των επιμέρους σταδίων του Μοντέλου	49
4.1.1. Μοντελοποίηση ως προς τη σύσταση.....	49
4.1.2. Μοντελοποίηση ως προς την πίεση	51
4.1.3. Μοντελοποίηση ως προς τη θερμοκρασία.....	53
4.2. Γενίκευση του μοντέλου.....	54
5. Διενέργεια πειραματικών μετρήσεων	57
5.1. Γενικές παρατηρήσεις	57
5.2. Μετρήσεις σε μονοσυστατικά υγρά	57
5.2.1. Μεθάνιο.....	57
5.3. Εφαρμογή το μοντέλου στα μονοσυστατικά Ρευστά	63
5.3.1. Κανονικό επτάνιο	63
5.4. Εφαρμογή το μοντέλου στα δυαδικά μείγματα.....	66
5.4.1. Μείγμα 64% επτάνιο – 36% μεθάνιο	66
5.5. Σύγκριση με την βιβλιογραφία.....	69
6. Συμπεράσματα & προτάσεις	73
6.1. Συμπεράσματα.....	73
6.2. Προτάσεις	74
Βιβλιογραφία.....	75
Παράρτημα Ι.....	77
8.1. Χαρακτηριστικά του Πυκνόμετρου	77
8.2. Χαρακτηριστικά των αντλιών.....	77
8.3. Χαρακτηριστικά των αυτοκλείστων	77
8.4. Χαρακτηριστικά του εργαστηριακού κλιβάνου	78
8.5. Χαρακτηριστικά των Βαλβίδων & Σωλήνων και Συνδετήρων.....	78
8.6. Χαρακτηριστικά μανομέτρων	78
8.7. Χαρακτηριστικά του Θερμόμετρου.....	78

8.8. Κάρτα Ψηφιοποίησης Σημάτων.....	78
8.9. Χαρακτηριστικά του Δοχείου Φόρτωσης Υγρών.....	79
8.10. Περιγραφή του Lab VIEW – Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench:.....	79
8.10.1. Τα κύρια μέρη ενός VI.....	80
8.10.2. Η λήψη δεδομένων και η χρήση τους;.....	80
8.10.3. Τα οφέλη των αυτοματοποιημένων συστημάτων	80
8.11. Αέριος χρωματογράφος.....	80
8.11.1. Το σύστημα ανίχνευσης.....	81
8.12. Συσκευή Μέτρησης Όγκου Αερίων, Gasometer	82
8.12.1. Φιάλη Φόρτωσης Μεθανίου – Μανοεκτονωτής.....	82
8.12.2. Συσκευή Εκτόνωσης (flash)	82
Παράρτημα II	83
Παράρτημα III.....	87
Κατάλογος Πινάκων	119
Κατάλογος Σχημάτων	121
Κατάλογος Εικόνων	135

Περίληψη

Ένα από τα συνηθισμένα προβλήματα στην παραγωγή πετρελαϊκών ρευστών είναι ο προσδιορισμός του όγκου της υγρής και αέριας φάσης τόσο σε συνθήκες ταμειυτήρα όσο και σε συνθήκες επιφάνειας. Ο όγκος αυτός μπορεί να υπολογιστεί με χρήση κυβικών καταστατικών εξισώσεων EoS “Equation of State” με τιμές για τις αντίστοιχες παραμέτρους ανάλογα με τη σύσταση του ρευστού. Ωστόσο οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση στα αποτελέσματά τους ως προς τις πραγματικές τιμές των γραμμομοριακών όγκων των υγρών, καθώς επίσης και αερίων σε υψηλές πιέσεις .

Για τον ακριβή υπολογισμό του όγκου του υγρού είτε στον ταμειυτήρα είτε στην επιφάνεια απαιτείται η χρήση εξειδικευμένων σχέσεων διόρθωσης των αποτελεσμάτων των κυβικών καταστατικών εξισώσεων, όπως είναι ο Συντελεστής Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου (Volume Shift Factor), ο οποίος προστίθεται στο αποτέλεσμα του γραμμομοριακού όγκου των κυβικών καταστατικών εξισώσεων.

Η προτεινόμενη ερευνητική εργασία αποσκοπεί στην κατασκευή μιας μαθηματικής συσχέτισης, ικανού να προβλέπει το συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου (Volume Shift Factor) συναρτήσει της πίεσης, θερμοκρασίας, σύστασης και μοριακού βάρους). Για τον προσδιορισμό του συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου (Volume Shift Factor) χρησιμοποιήθηκαν πειραματικά δεδομένα δυαδικών μειγμάτων υδρογονανθράκων. Η διπλωματική διατριβή αποτελείται από τα εξής στάδια:

- Βιβλιογραφική ανασκόπηση των μεθόδων διόρθωσης των προβλέψεων του όγκου των ρευστών με βάση τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις.
- Σχεδιασμός εργαστηριακής διάταξης και διεξαγωγή πειραμάτων προσδιορισμού πυκνότητας σε καθαρά ρευστά και σε δυαδικά μείγματα υδρογονανθράκων γνωστής σύστασης
- Κατάστρωση της μαθηματικής συσχέτισης υπολογισμού του Volume Shift Factor με βάση τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων.
- Έλεγχος της μαθηματικής συσχέτισης με αντίστοιχα πειραματικά αποτελέσματα της βιβλιογραφίας.
- Σύγκριση της ακρίβειας του νέου μοντέλου σε σύγκριση με τον προσομοιωτή CMG ” Computer Modelling Group”.

1. Εισαγωγή

1.1. Γενικές παρατηρήσεις

Το πετρέλαιο είναι ζωτικός παράγοντας πολυποίκιλων εφαρμογών σε ουσιαστικές τομείς της καθημερινής ζωής όπως η παραγωγή ενέργειας, οι μεταφορές, η βιομηχανία, κλπ. Η παγκόσμια αύξηση της ζήτησης πετρελαίου οδηγεί σε εξάντληση των αποθεμάτων και σε ανάγκη εξεύρεσης νέων κοιτασμάτων σε απροσπέλαστες μέχρι πρότινος περιοχές, όπως ταμιευτήρες μεγάλου βάθους, απομακρυσμένες περιοχές της Αρκτικής, σχηματισμούς μεγάλου βάθους σε ερήμους. Το βάθος των γεωτρήσεων έχει αυξηθεί εντυπωσιακά με συνέπεια την αξιοποίηση ταμιευτήρων με υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις [1].

Λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και της πίεσης, καθώς αυξάνεται το βάθος του ταμιευτήρα, προκαλούνται σημαντικά σφάλματα στον υπολογισμό των θερμοδυναμικών μεγεθών ή των παραμέτρων που χρειάζονται για τον υπολογισμό του όγκου των υδρογονανθράκων που διαθέτει ο ταμιευτήρας. Ένα από τα μεγέθη είναι η πυκνότητα του φυσικού αερίου και του αργού πετρελαίου, η οποία σε συνθήκες ταμιευτήρα, είναι κρίσιμη και θεμελιώδης ιδιότητα διότι απαιτείται για την ακριβή εκτίμηση του ποσού του ανακτήσιμου όγκου πετρελαίου από τον ταμιευτήρα. Η πυκνότητα καθώς και άλλα μεγέθη χρησιμοποιούνται επίσης και για να σχεδιάσουμε κατάλληλο εξοπλισμό γεώτρησης και παραγωγής [1].

1.2. Περιγραφή του προβλήματος

Ο όγκος των ρευστών σε ένα ταμιευτήρα μπορεί να υπολογιστεί με βάση εργαστηριακές μετρήσεις σε δείγμα από τη γεώτρηση, ωστόσο η διαδικασία αυτή είναι χρονοβόρα και δεν καλύπτει το σύνολο των πιθανών καταστάσεων / συστάσεων των ρευστών. Για το λόγο αυτό, έχουν αναπτυχθεί μαθηματικά μοντέλα που μπορούν να δώσουν γρήγορη εκτίμηση του όγκου της κάθε φάσης του ταμιευτήρα σε οποιαδήποτε χρονική στιγμή της εκμετάλλευσης. Τέτοια μαθηματικά μοντέλα καλούνται καταστατικές εξισώσεις.

Μια καταστατική εξίσωση αποτελεί θερμοδυναμική σχέση, η οποία περιγράφει την κατάσταση των ρευστών σε συνάρτηση των θερμοδυναμικών μεταβλητών. Μέσω της καταστατικής εξίσωσης υπολογίζεται ο συντελεστής απόκλισης (Z). Ο συντελεστής απόκλισης αποτελεί συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης, είναι αδιάστατη παράμετρος και εκφράζει το μέτρο της απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου από την ιδανική κατάσταση, όπου αυτός ο συντελεστής είναι μονάδα. Ο συντελεστής απόκλισης σχετίζεται με τον προσδιορισμό του όγκου του ρευστού και κατά συνέπεια με την πυκνότητα του, ενώ αποτελεί ένα εξαιρετικά κρίσιμο μέγεθος τόσο για τη διαχείριση των κοιτασμάτων και την παραγωγή υδρογονανθράκων, όσο και για τη μεταφορά και την αποθήκευση του φυσικού αερίου.

Οι καταστατικές εξισώσεις αποτελούν θερμοδυναμικές σχέσεις οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση της ύλης σε δεδομένες συνθήκες, επομένως είναι χρήσιμες για την περιγραφή των ιδιοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών. Για μια συγκεκριμένη ποσότητα της ουσίας που περιέχεται σε ένα σύστημα, η πίεση, ο όγκος, και η θερμοκρασία συνδέονται με μια σχέση με τη γενική μορφή: $f(p, V, T) = 0$

Για την περίπτωση των πετρελαϊκών μιγμάτων, η καταστατική εξίσωση αποτελεί τη σχέση που συνδέει τον γραμμομοριακό όγκο ενός ρευστού με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

1.3. Υφιστάμενες μεθοδολογίες διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου των κυβικών καταστατικών εξισώσεων

Οι καταστατικές εξισώσεις EoS είναι πολλές σε αριθμό και βασίζονται στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Εμπειρικά αποδείχτηκε ότι οι καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σημαντικό σφάλμα στον υπολογισμό του όγκου του υγρού αλλά και του αερίου σε συνθήκες διάφορες των κανονικών. Αργότερα αναπτύχθηκαν κυβικές καταστατικές εξισώσεις βασιζόμενες στην εξίσωση του Van Der Waals, οι οποίες έδιναν πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα στον υπολογισμό του όγκου συγκριτικά με τις απλές. Έχουν συνήθως δύο [2] ή τρεις [3] παραμέτρους a, b, c , από τις οποίες η a εξαρτάται από την ελκτική δύναμη μεταξύ των μορίων, η b εξαρτάται από την απωστική δύναμη [4] μεταξύ των μορίων, ενώ η c είναι ο προσαρμοσμένος κρίσιμος παράγοντας συμπίεστότητας, που καθορίζεται από τις υπολογισμένες πυκνότητες ως προς τις μετρούμενες πυκνότητες του υγρού και συσχετίζεται με το συντελεστή εκκεντρότητας (acentric factor) [3]. Ωστόσο, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις CEoS, παρ'όλη την πολυπλοκότητά τους ως μαθηματικές σχέσεις δεν μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια το γραμμομοριακό όγκο των ρευστών, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση στον υπολογισμό των πυκνοτήτων των υγρών, καθώς και των αερίων σε υψηλές πιέσεις.

Για τον ακριβή υπολογισμό του όγκου των υγρών υδρογονανθράκων, είτε στον ταμιευτήρα είτε στην επιφάνεια, απαιτείται η χρήση συντελεστών διόρθωσης των τιμών που υπολογίζονται με τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις όπως είναι ο Συντελεστής Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου (Volume Shift Factor, or Volume Translation). Ο συντελεστής αυτός προστίθεται στον εκτιμώμενο γραμμομοριακό όγκο των κυβικών καταστατικών εξισώσεων για ρεαλιστικότερη πρόβλεψη του όγκου.

Οι πλέον διαδομένες κυβικές καταστατικές εξισώσεις στην πετρελαιοβιομηχανία είναι αυτές των Soave-Redlich-Kwong (SRK) και των Peng-Robinson (PR) (Peng και Robinson, 1976) [6]. Η καταστατική εξίσωση των Soave- Redlich-Kwong εκφράζεται από την:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2 + 2bV + b^2} \quad (1.1)$$

Όπου p είναι η πίεση, R η παγκόσμια σταθερά, T η θερμοκρασία, V είναι ο όγκος και

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{P_c}, \quad b = \frac{0,07780RT_c}{P_c}, \quad \alpha = [1 + m(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (1.2)$$

Και P_c είναι κρίσιμη πίεση, T_c κρίσιμη θερμοκρασία T_r είναι η ανηγμένη θερμοκρασία και

$$m = 0.37464 + 1.5226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (1.3)$$

και η εξίσωση Peng-Robinson αναπτύχθηκε το 1976 και είναι η κάτωθι.

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b) + b(v - b)} \quad (1.4)$$

όπου

$$a = 0,45724 \frac{R^2T_c^2}{P_c} \alpha, \quad b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c}, \quad \alpha = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad (1.5)$$

$$m = \begin{cases} \text{αν } \omega \leq 0,49 \Rightarrow m = 0.37464 + 1.5226 * \omega - 0,2699 * \omega^2 \\ \text{αν } \omega \geq 0,49 \Rightarrow m = 0.3796 + 1.485 * \omega - 0,164 * \omega^2 + 0,01667 * \omega^3 \end{cases} \quad (1.6)$$

Αν και η καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson είναι παρόμοια με την εξίσωση Soave-Redlich-Kwong, γενικά είναι καλύτερη στην πρόβλεψη της πυκνότητας υγρών πολλών μειγμάτων, ιδιαίτερα των μη πολικών, όπως των υδρογονανθράκων. Οι μεθοδολογίες που θα παρουσιαστούν αφορούν τη διόρθωση των αποτελεσμάτων γραμμομοριακού όγκου των υγρών με βάση τις παραπάνω καταστατικές εξισώσεις.

Ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου VSF είναι μια προσθετική διόρθωση επί του όγκου που κανονικά θα προέβλεπε μία συγκεκριμένη καταστατική εξίσωση (PR). Η τεχνική αυτή διόρθωση εφαρμόστηκε αρχικά από τον Peneloux και αργότερα από τον Martin [5], ο οποίος πρότεινε μια νέα εκδοχή της πειραματικής μελέτης και μοντελοποίησης του συντελεστή.

Οι Peneloux et al. (1982) [6] πρότειναν μια σταθερή διόρθωση στον όγκο αυτό (γνωστή ως ειδική διόρθωση του όγκου “ VSF”) για την κυβική καταστατική εξίσωση των Soave-Redlich-Kwong (SRK EoS) (Soave, 1972) [7]. Η διόρθωση που πρότειναν απαιτεί ειδική τιμή για κάθε συστατικό ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία. Οι Peneloux et al. [6] ήταν οι πρώτοι που εισήγαγαν την έννοια του Volume Shift, δηλαδή την διόρθωση του όγκου, και το εφάρμοσαν στην καταστατική εξίσωση του SRK,

$$V^{Cor} = v - c \quad (1.7)$$

όπου V^{Cor} είναι ο διορθωμένος γραμμομοριακός όγκος, και c είναι ο όρος της διόρθωσης που προσδιορίζεται σε σχέση με το μετρούμενο και τον εκτιμώμενο όγκο του υγρού σε με ανηγμένη θερμοκρασία $Tr = 0.7$. Ο συντελεστής του volume shift βελτιώνει τον υπολογισμό της πυκνότητας του υγρού με βάση της κυβικές καταστατικές εξισώσεις ενώ έχει ελάχιστη επίδραση στην πυκνότητα των αερίων σε χαμηλές και μέτριες πιέσεις, καθώς είναι μικρός σε σχέση με τους γραμμομοριακούς όγκους των αερίων σε αυτές τις συνθήκες. Στις περιπτώσεις των υψηλών πιέσεων, η συμπερίληψη της παραμέτρου c δε δύναται να βελτιώσει την εκτιμώμενη πυκνότητα αερίου καθώς η συγκεκριμένη παράμετρος είναι απλά ένας όρος διόρθωσης για την πυκνότητα υγρού. Μολαταύτα, καθίσταται σκόπιμο να ρυθμιστεί ο όγκος της αέριας φάσεως από την τρίτη παράμετρο της κυβικής καταστατικής εξίσωσης η οποία δίνεται στην Εξίσωση 1.8 ώστε να διατηρηθεί η συνοχή, ιδιαίτερα κοντά στο κρίσιμο σημείο όπου οι ιδιότητες των δύο φάσεων είναι πολύ όμοιες. Οι Peneloux et al. [6] εκφράζουν την παράμετρο c ως,

$$c = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{p_c} \quad (1.8)$$

όπου c ο όρος της διόρθωσης (cm^3), R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων η οποία παίρνει διάφορες τιμές ανάλογα τις μονάδες (πχ. $R = 8.3145 \text{ cm}^3 \text{ Mpa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T_c και p_c είναι η κρίσιμη θερμοκρασία και κρίσιμη πίεση (Mpa και Kelvin “K”) αντίστοιχα και Z_{RA} είναι ο συντελεστής συμπίεστικότητας του Rackett όπως έχει τροποποιηθεί από τον Spencer και Danner [8] στην ακόλουθη τροποποιημένη μορφή,

$$v^s = (RT_c/p_c) Z_{RA}^{[i+(1-Tr)^{2/7}]} \quad (1.9)$$

Το πρώτο μοντέλο που έγινε ευρέως αποδεκτό για τον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου υγρού και της πυκνότητάς του ήταν η τροποποιημένη εξίσωση του Rackett (Spencer και Danner, 1972) και του Costald (Hankinson και Thomson, 1979) [9], η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πρόβλεψη της πυκνότητας του υγρού με βάση τις εκτιμήσεις της PR εμφανίζοντας απόκλιση έως 1%. Εντούτοις, εφαρμόζεται κυρίως σε συνθήκες εντός φακέλου φάσεων και μακριά από την κρίσιμη περιοχή, καθώς κοντά στις κρίσιμες συνθήκες παρουσιάζει σημαντική απόκλιση στον υπολογισμό του γραμμομοριακού όγκου.

Ο B. Hoyos [10] προσπάθησε να γενικεύσει τις σταθερές που χρησιμοποιούνται στην εξίσωση των Peng Robinson (PR) και εισήγαγε στη διόρθωση το συντελεστή συμπίεστότητας του Rackett, Z_{RA} . Η διαδικασία λειτούργησε αρκετά καλά στην περίπτωση των υδρογονανθράκων (με αποκλίσεις κάτω του 5%), όταν η θερμοκρασία είναι μακριά από το κρίσιμο σημείο, απέτυχε όμως για ανηγμένες θερμοκρασίες υψηλότερες από $0.65 T_c$, το οποίο οφείλεται στη σημαντική αύξηση της απόκλισης του γραμμομοριακού όγκου, που εκτιμήθηκε με την εξίσωση των Soave-Redlich-Kwong (SRK), καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται (Hoyos, 2000) [10]. Οι Watson et al. (1986) [11] πρότειναν μια διόρθωση για το γραμμομοριακό όγκο των υγρών που υπολογίζεται από την κυβική καταστατική των Peng-Robinson (PR) (Peng και Robinson, 1976) [6]. Η διόρθωση είναι μια εκθετική συνάρτηση της θερμοκρασίας που χρησιμοποιείται στην περιοχή κοντά στο κρίσιμο σημείο. Σήμερα, οι πετρελαϊκές εταιρείες χρησιμοποιούν συσχετίσεις που βασίζονται σε βάσεις δεδομένων για χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις, οι οποίες όμως εμφανίζουν μη ικανοποιητικές προβλέψεις με σφάλμα ακόμα και 50% σε περιπτώσεις ακραίων συνθηκών [1].

Οι Jhaveri και Youngren [12], παρόμοια με τους Peneloux et al. [6], εφάρμοσαν την ιδέα του volume shift στην εξίσωση του PR, και τη συσχέτιση c με την παράμετρο b , ορίζοντας μια αδιάστατη διορθωτική παράμετρο S_E ,

$$S_E = c/b \quad (1.10)$$

η τιμή της S_E , προσδιορίστηκε με την αντιστοίχιση των υπολογισμένων και μετρουμένων γραμμομοριακών όγκων για διάφορους υδρογονάνθρακες. Οι τιμές S_E για ελαφρά συστατικά δίνονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Οι τιμές της παράμετρου S_E που χρησιμοποιούνται στη εξίσωση των PR [13]

Component	C1	C2	C3	iC4	nC4	iC5	nC5	C6
SE	-0.1540	-0.1002	-0.08501	-0.07935	-0.06413	-0.04350	-0.04183	-0.01478

Οι συγγραφείς συσχετίζουν την παράμετρο S_E με το μοριακό βάρος έως,

$$S_E = 1 - \psi/M^\chi \quad (1.11)$$

όπου Ψ και χ είναι θετικές σταθερές. Προτεινόμενες τιμές για αυτές τις δυο σταθερές δίνονται στον Πίνακα 1.2:

Πίνακας 1.2 Οι συντελεστές της παράμετρου S_E , (Εξίσωση 1.11) [13]

Component Type	Ψ	χ
Paraffins	2.258	0.1823
Naphthenes	3.004	0.2324
Aromatics	2.516	0.2008

η τιμή του X για τα βαρέα κλάσματα ρευστών του ταμιευτήρα προσδιορίζεται συνήθως με βάση πειραματικές τιμές πυκνότητας του κορεσμένου υγρού.

Αν και τα τελευταία χρόνια έχουν εμφανιστεί πολλές άλλες εξισώσεις για τον υπολογισμό της διόρθωσης του όγκου (volume translation) Mathias et al., 1989 [14]; Monnery et al., 1998 [15]; Ana Sant 'et al., 1999 [16] και οι οποίες λειτουργούν αρκετά καλά στην περιοχή από το τριπλό σημείο μέχρι το κρίσιμο σημείο, είναι ωστόσο λιγότερο ελκυστικές για γρήγορο υπολογισμό, καθώς απαιτούν δύο ή τρεις επιπλέον παραμέτρους για κάθε συστατικό όπου στις περισσότερες περιπτώσεις πρέπει να προσδιοριστούν πειραματικά.

Οι Mathias et al. [14] επισήμαναν ότι η εφαρμογή της τροποποίησης στην PR αυξάνει τη τιμή του εκτιμώμενου όγκου του υγρού πάνω από την πειραματική τιμή για σχεδόν όλα τα εξεταζόμενα καθαρά συστατικά ειδικά πάνω μια ανηγμένη θερμοκρασία περίπου 0,85, και η απόκλιση φθάνει στη μέγιστη τιμή της στο κρίσιμο σημείο. Συνεπώς χρησιμοποιείται ένας πρόσθετος όρος διόρθωσης όγκου δ_c ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν στο κρίσιμο σημείο.

$$v^{cor} = v - c + \delta_c \left(\frac{\xi}{\xi + \lambda} \right) \quad (1.12)$$

όπου δ_c είναι μία συμπληρωματική διόρθωση του όρου c , η οποία χρησιμοποιείται για να διορθώσει τον όγκο κοντά στο κρίσιμο σημείο που εκτιμάται από την EoS. Η προαναφερθείσα διόρθωση προσδιορίστηκε με βάση πειραματικά δεδομένα. λ είναι η αδιάστατη παράμετρος η οποία εκφράζει την απόκλιση από το κρίσιμο σημείο [13]. Η σταθερά ξ προσδιορίζεται με ανάλυση παλινδρόμησης των αποκλίσεων των πραγματικών τιμών όγκου για κορεσμένο αέριο και υγρό σε σχέση με τις εκτιμώμενες τιμές, και βρέθηκε ότι για την περίπτωση της PR κυβικής καταστατικής εξίσωσης είναι ίση 0.41. Η αδιάστατη απόκλιση λ , σχετίζεται με την κλίση της πίεσης ως προς την ισοθερμοκρασιακή πυκνότητα ως εξής:

$$\lambda = (1/RT_c)(\partial p / \partial \rho)_T \quad (1.13)$$

Μια παρόμοια προσέγγιση προτείνουν οι Chou και Prausnitz [17], οι οποίοι βρήκαν ότι η τιμή για το ξ είναι 0,35 για την καταστατική εξίσωση SRK. Η μέθοδος των Chou και Prausnitz επεκτάθηκε σε δυαδικά ρευστά με ένα επιπρόσθετο όρο που σχετίζεται με τις παράγωγους της μοριακής ενέργειας Helmholtz. Και το συμπέρασμα είναι ότι κοντά στη κρίσιμη περιοχή δεν επηρεάζονται σημαντικά τα αποτελέσματα για τα μείγματα στις περισσότερες περιπτώσεις [13].

Βάσει των παραπάνω, είναι προφανές ότι έχουν ήδη γίνει πολλές προσπάθειες για τη βελτίωση της εκτιμώμενης πυκνότητας με βάση τις εκτιμήσεις που δίνουν οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις. Παρόλο που οι προσπάθειες αυτές μείωσαν σημαντικά τις αποκλίσεις των εκτιμώμενων τιμών όγκου από τις πραγματικές, απαιτούν πολλές παραμέτρους για τη διόρθωση του όγκου, ενώ παρατηρούνται γενικά σημαντικά σφάλματα στις περιπτώσεις μειγμάτων.

1.3.1. Στόχος της διατριβής

Για να αποφευχθούν τα παραπάνω προβλήματα προτείνεται στην παρούσα μελέτη μια νέα διόρθωση για τον προσδιορισμό του γραμμομοριακού όγκου των υγρών υδρογονανθράκων, η οποία δεν απαιτεί πρόσθετες παραμέτρους για κάθε συστατικό και δύναται να εφαρμοστεί σε ευρύ φάσμα

θερμοκρασιών σε πετρελαϊκά ρευστά. Για την αναλυτική σχέση της προτεινόμενης διόρθωσης έγιναν πειράματα στο εργαστήριο σε δυαδικά μείγματα υδρογονανθράκων.

Για την υλοποίηση της παρούσας έρευνας κατασκευάστηκε πειραματική διάταξη με την οποία διεξήχθησαν οι μετρήσεις στα δυαδικά μείγματα. Μετά την κατασκευή ακολούθησε η βαθμονόμηση των οργάνων της εργαστηριακής διάταξης με βάση μετρήσεις σε καθαρά συστατικά και σύγκριση με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει το σχεδιασμό της διάταξης, τη συναρμολόγηση του επιμέρους εξοπλισμού, καθώς και τους απαραίτητους ελέγχους (προδιαγραφές των εξαρτημάτων και των οργάνων που χρησιμοποιούνται και παρουσιάζεται στο παραρτήματα που επισυνάπτονται στο τέλος της διατριβής). Σε αυτό το στάδιο, είναι πολύ σημαντική η διευθέτηση των ζητημάτων ασφάλειας που προκύπτουν λόγω των υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, των εύφλεκτων υλικών που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων, καθώς και η συνύπαρξη εντός της πειραματικής διάταξης του ηλεκτρικού ρεύματος και του νερού. Ακολούθως, παρουσιάζεται η βαθμονόμηση των οργάνων, που είναι επίσης σημαντική προκειμένου να ληφθούν ακριβείς μετρήσεις.

Μελετήθηκαν πειραματικά αέρια και υγρά υδρογονανθράκων, τόσο σε μονοφασική, όσο και σε διφασική κατάσταση ισορροπίας. Τα ρευστά που μελετήθηκαν χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει καθαρά συστατικά, όπως καθαρό μεθάνιο (αέριο συστατικό) επτάνιο, τολουένιο και νερό (υγρά συστατικά). Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει δυαδικά μείγματα υδρογονανθράκων επτανίου-μεθανίου, τολουενίου-μεθανίου.

Η μεταπτυχιακή διατριβή διακρίνεται σε έξι επιμέρους κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται σύντομη βιβλιογραφική και ιστορική ανασκόπηση των προβλημάτων του υπολογισμού του μοριακού όγκου στην πετρελαιοβιομηχανία αλλά και γενικά περί των κυβικών καταστατικών εξισώσεων και πως αυτές συσχετίζονται με την παρούσα εργασία. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται διεξοδικά η συνδεσμολογία και ο τρόπος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης και του απαιτούμενου εξοπλισμού. Γίνεται αναφορά στον έλεγχο στεγανότητας της διάταξης, καθώς και στις διαδικασίες βαθμονόμησης των οργάνων. Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στις διορθώσεις που πρέπει να ληφθούν υπ'όψιν, ως προς τη βαθμονόμηση των οργάνων και περιγράφονται αναλυτικά οι διαδικασίες φόρτωσης του υγρού και του αερίου, όσο και οι διαδικασίες μέτρησης της πυκνότητας και η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται ο σχεδιασμός των πειραμάτων και οι διαδικασίες φόρτωσης των υδρογονανθράκων (αέρια – υγρή φάση) καθώς επίσης και η διαδικασία προσδιορισμού του συστήματος και ο έλεγχος του αριθμού των φάσεων. Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται αναλυτική περιγραφή κατάστροφησης του μαθηματικού μοντέλου διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται σύγκριση με αντίστοιχες μετρήσεις που υπάρχουν στη βιβλιογραφία και με τις προβλέψεις της κυβικής καταστατικής εξίσωσης των Peng–Robinson. Τέλος στο έκτο κεφάλαιο έχουν καταγραφεί τα συμπεράσματα και προτάσεις για περεταίρω μελέτη του αντικείμενου.

2. Εξοπλισμός και Πειραματική Διάταξη

2.1. Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διαδικασία έχει ως στόχο τη μέτρηση της πυκνότητας ρευστών υδρογονανθράκων, σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας. Για το σκοπό αυτό, σχεδιάστηκε η πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο Σχήμα 2.1 και η οποία αποτελείται από τον ακόλουθο κύριο εξοπλισμό:

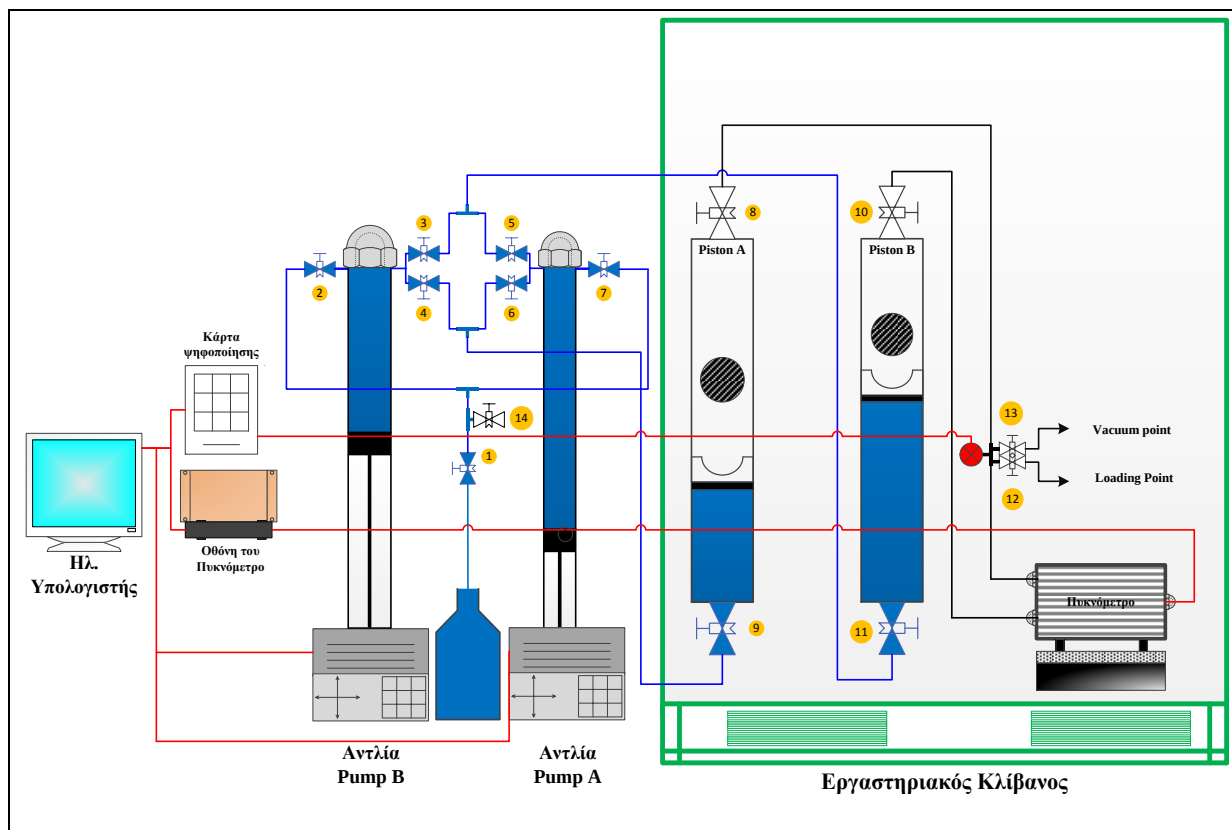
- I. Δύο αντλίες (Α και Β), μέσω των οποίων εφαρμόζονται οι συνθήκες πίεσης στα ρευστά. Επιπλέον, μέσω των αντλιών επιτυγχάνεται η μεταφορά των ρευστών μεταξύ των εμβολοφόρων κυλίνδρων και διαμέσου του πυκνομέτρου με στόχο τη μέτρηση της πυκνότητας σε δύο φάσεις ταυτόχρονα στις περιπτώσεις διφασικής ισορροπίας. Περισσότερες πληροφορίες για τις αντλίες βρίσκονται στην παράγραφο 8.2 του παραρτήματος I.
- II. Τον εργαστηριακό κλίβανο με τον οποίο ρυθμίζεται η θερμοκρασία του υπό εξέταση ρευστού. Περισσότερες πληροφορίες βρίσκονται στην παράγραφο 8.4 του παραρτήματος I.
- III. Δύο εμβολοφόρους κυλίνδρους - αυτόκλειστα (piston cells), οι οποίοι τοποθετούνται μέσα στον κλίβανο. Μέσα στους κυλίνδρους τοποθετούνται τα υπό μελέτη ρευστά και εφαρμόζονται οι πειραματικές συνθήκες. Οι κύλινδροι συνδέονται τόσο μεταξύ τους όσο και με το πυκνόμετρο, μέσω κατάλληλων βαλβίδων και σωλήνων. Περισσότερες πληροφορίες βρίσκονται στην παράγραφο 8.3 του παραρτήματος I.
- IV. Το πυκνόμετρο υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, με το οποίο μετράται η πυκνότητα στις συνθήκες των πειραμάτων. Ο εν λόγω εξοπλισμός τοποθετείται μέσα στον εργαστηριακό κλίβανο. Περισσότερες πληροφορίες βρίσκονται στην παράγραφο 8.1 του παραρτήματος I.

Οι αντλίες που χρησιμοποιούνται είναι εμβολοφόρες ογκομετρικές αντλίες (Positive Displacement Volumetric Pump) της εταιρείας Teledyne ISCO. Το έμβολο κινείται εντός του κυλίνδρου της αντλίας με τη βοήθεια ενός κοχλία (spindle). Οι αντλίες είναι εξοπλισμένες με όργανα ακριβείας για τη μέτρηση της πίεσης και του όγκου του ρευστού που απομένει στον κύλινδρο της αντλίας σε κάθε χρονική στιγμή. Οι κύλινδροι των δύο αντλιών είναι γεμάτοι με απιονισμένο νερό, το οποίο χρησιμοποιείται σαν μέσο μετάδοσης της πίεσης στο υπό μελέτη ρευστό. Το νερό θεωρήθηκε κατάλληλο ως ρευστό μετάδοσης της πίεσης στην εργαστηριακή διάταξη λόγω της μικρής (και γνωστής) συμπιεστότητάς του, του χαμηλού του κόστους καθώς επίσης και των περιορισμένων επιπτώσεων που θα έχει σε περίπτωση διαρροής σε σύγκριση με τον υδράργυρο, ο οποίος χρησιμοποιούταν στο παρελθόν (για περιβαλλοντικούς και για λόγους υγιεινής της εργασίας). Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές των δύο αντλιών παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα I στην παράγραφο 8.2.

Ο κλίβανος που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου λουτρού αέρος (air bath), με θερμοστάτη, για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του συστήματος σε σταθερή τιμή. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές του εργαστηριακού κλιβάνου παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα I στην παράγραφο 8.4.

Τα δυο αυτόκλειστα είναι κύλινδροι, ο κάθε ένας από τους οποίους χωρίζεται σε δυο θαλάμους (άνω και κάτω θάλαμος) μέσω ενός εμβόλου. Στον άνω θάλαμο βρίσκεται το υπομελέτη ρευστό και από την κάτω πλευρά (κάτω θάλαμος) βρίσκεται το νερό, το οποίο λειτουργεί ως μέσο εφαρμογής

πίεσης στο ρευστό. Η αύξηση της πίεσης μέσα στα αυτόκλειστα επιταχύνεται με εισπύση απιονισμένου νερού στους κάτω θαλάμους, μέσω του συστήματος των δυο αντλιών. Οι προδιαγραφές των δύο κυλίνδρων παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.3. Οι δύο κύλινδροι τοποθετούνται στον κλίβανο και αναδεύονται χρησιμοποιώντας κατάλληλο μηχανισμό. Με χρήση κατάλληλων σωλήνων, το πυκνόμετρο συνδέεται με τους άνω θαλάμους των δυο κυλίνδρων, δημιουργώντας έτσι ένα ενιαίο χώρο.



Σχήμα 2.1: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης μελέτης των πειραμάτων

Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιείται είναι της εταιρείας Anton Paar. Αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα όργανα για τα εργαστήρια PVT, καθώς μπορεί να μετράει την πυκνότητα των ρευστών σε πραγματικές συνθήκες ταμειντήρα, συντομεύοντας έτσι τη διαδικασία συλλογής μετρήσεων και αυξάνοντας την ακρίβεια τους. Μέσω των μετρούμενων τιμών της πυκνότητας υπολογίζεται στη συγκεκριμένη πειραματική εργασία ο γραμμομοριακός όγκος των ρευστών. Περισσότερες πληροφορίες για το πυκνόμετρο παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.

2.1.1. Βοηθητικός εξοπλισμός

2.1.1.1 Μανόμετρο

Το μανόμετρο που χρησιμοποιείται στη διάταξη είναι τύπου PX 4200B, της εταιρείας OMEGA Engineering INC. Το όργανο αυτό τοποθετείται εντός του κλιβάνου και χρησιμοποιείται για τη μέτρηση της πίεσης στα ενδιάμεσα τμήματα των άνω θαλάμων των εμβολοφόρων κυλίνδρων. Το μανόμετρο καταγράφει την μέτρηση με τη μορφή αναλογικού σήματος, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται σε ψηφιακό με τη βοήθεια κάρτας ψηφιοποίησης και αποθηκεύεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Πριν τη έναρξη των πειραμάτων, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του μανομέτρου, χρησιμοποιώντας μανόμετρα αυξημένης ακριβείας, τα οποία διαθέτουν πιστοποιητικό βαθμονόμησης, της σειράς PX01

Series και εύρους λειτουργίας από ατμοσφαιρική πίεση έως 5000 psi και από 15 έως 71°C . Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές των μανομέτρων παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.6.

2.1.1.2 Θερμόμετρο

Το θερμόμετρο που χρησιμοποιείται είναι τύπου P600, της εταιρείας Dostamann electronic, με ακρίβεια $\pm 0,03$ °C με δυνατότητα μέτρησης σε θερμοκρασιακό εύρος από -200°C έως +850°C. Το θερμόμετρο P600 διαθέτει δυο κανάλια και κάθε κανάλι είναι συνδεδεμένο με έναν αισθητήρα. Οι αισθητήρες τοποθετούνται σε διαφορετικά σημεία, δίνοντας έτσι την δυνατότητα μέτρησης της θερμοκρασίας σε δύο διαφορετικές περιοχές. Στην συγκεκριμένη διάταξη πραγματοποιείται μέτρηση των θερμοκρασιών του περιβάλλοντος και του κλιβάνου και οι μετρήσεις καταγράφονται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές του θερμομέτρου παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.7.

2.1.1.3 Κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων

Η κάρτα ψηφιοποίησης αναλογικών σημάτων χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του αναλογικού σήματος του μανομέτρου σε ψηφιακό. Για το σκοπό αυτό συνδέεται με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω κατάλληλου καλωδίου για μεταφορά σημάτων. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές της κάρτας ψηφιοποίησης παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.8.

2.1.1.4 Ηλεκτρονικός υπολογιστής

Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής χρησιμοποιείται για τη συλλογή και την αποθήκευση των πειραματικών μετρήσεων. Για το σκοπό αυτό συνδέονται με την κάρτα ψηφιοποίησης, το πυκνόμετρο, το θερμόμετρο και οι αντλίες. Ο έλεγχος των οργάνων, η αποθήκευση και η επεξεργασία των μετρήσεων πραγματοποιούνται στον υπολογιστή με τη βοήθεια του λογισμικού Lab VIEW (Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench). Περισσότερες πληροφορίες προδιαγραφών παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.10.

2.1.1.5 Βαλβίδες, σωλήνες και σύνδεσμοι (connectors)

Οι βαλβίδες που χρησιμοποιούνται στην διάταξη έχουν μεγάλη αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία (1000 bar και 453 K αντίστοιχα). Η τοποθέτησή τους στη διάταξη δίνει τη δυνατότητα ελέγχου κάθε γραμμής ξεχωριστά και ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες.

Οι σωλήνες και οι σύνδεσμοι που χρησιμοποιήθηκαν στη διάταξη είναι σωλήνες διαμέτρου 1/8 in και χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά της πίεσης με χρήση αποσταγμένου νερού και τη φόρτωση των υδρογονανθράκων. Έχουν παρόμοια αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία με εκείνη των βαλβίδων και είναι φτιαγμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα SS 3.16. Οι συνδετήρες έχουν σπείρωμα κατάλληλο για τη συναρμολόγηση, και μεγάλη αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές τους παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.5.

2.1.1.6 Δοχείο φόρτωσης υγρών

Το δοχείο φόρτωσης υγρών χρησιμοποιείται για τη φόρτωση των υγρών φάσεων στους εμβολοφόρους κυλίνδρους. Διαθέτει αντοχή στις μεγάλες πιέσεις και είναι κατασκευασμένο από

ανθεκτικό μέταλλο. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές του δοχείου παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.9.

2.1.1.7 Φιάλη φόρτωσης μεθανίου – ρυθμιστής εξόδου πίεσης (μανοεκτονωτής)

Η φόρτωση του μεθανίου στο αυτόκλειστο πραγματοποιείται με τη χρήση του μανοεκτονωτή. Το μεθάνιο αρχικά βρίσκεται σε φιάλη μεγάλης πίεσης και έχει 99.7% κατά mole καθαρότητα αερίου. Ο μανοεκτονωτής συνδέεται με τη φιάλη και πραγματοποιείται φόρτωση του μεθανίου στο αυτόκλειστο, η φόρτωση περιγράφεται αναλυτικά στο επόμενο κεφάλαιο. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές της φιάλης παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.12.1

2.1.1.8 Συσκευή μέτρησης όγκου αερίων (gasometer)

Η συσκευή μέτρησης του όγκου των αερίων χρησιμοποιείται για την μέτρηση της ποσότητας του εκλύμενου αερίου(mole, όγκος) κατά τη διάρκεια της εκτόνωσης. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές της συσκευής παραθέτονται στο επισυναπτόμενο Παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.12.

2.1.1.9 Συσκευή Εκτόνωσης (flash)

Η συσκευή εκτόνωσης (flash) χρησιμοποιείται στη διάταξη για την διεξαγωγή της διαδικασίας του εκτόνωσης (flash), στο τέλος κάθε πειράματος. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές της συσκευής εκτόνωσης παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.12.2.

2.1.1.10 Αέριος χρωματογράφος

Ο αέριος χρωματογράφος χρησιμοποιείται για την ανάλυση της αέριας φάσης που προκύπτει από την εκτόνωση του ρευστού, στο τέλος κάθε πειράματος. Περισσότερες πληροφορίες για τις προδιαγραφές του φασματογράφου παραθέτονται στο επισυναπτόμενο παράρτημα Ι στην παράγραφο 8.11.

2.2. Εκτίμηση ασφάλειας εργαστηριακής διάταξης και πειραματικής διαδικασίας

Ο σχεδιασμός και η συναρμολόγηση της πειραματικής διάταξης πραγματοποιούνται ακολουθώντας αυστηρούς κανόνες ασφαλείας. Οι κυριότεροι παράγοντες που θέτουν προβλήματα ασφαλείας είναι οι εξής:

- Η χρήση του ηλεκτρικού ρεύματος σε συνδυασμό με την παρουσία νερού εντός της πειραματικής διάταξης.
- Η υψηλή πίεση των ρευστών.
- Η υψηλή θερμοκρασία.

Τα μέτρα ασφαλείας που λαμβάνονται όσον αφορά το ηλεκτρικό ρεύμα είναι:

- Τοποθέτηση των δοχείων του αποσταγμένου νερού και των υγρών υδρογονανθράκων σε απόσταση ασφαλείας από τα καλώδια σύνδεσης του ηλεκτρικού ρεύματος, τον ηλεκτρονικό υπολογιστή και τις κονσόλες των αντλιών.

- Τοποθέτηση όλων των καλωδίων στο πίσω μέρος του πάγκου εργασίας σε απόσταση ασφαλείας από τις πηγές αποσταγμένου νερού και από τον κλίβανο.

Τα μέτρα ασφαλείας που λαμβάνονται όσον αφορά την υψηλή πίεση:

- Κατάλληλος σχεδιασμός της διάταξης ούτως ώστε να υπάρχουν μόνο δυο κλάδοι υψηλής πίεσης συνδεδεμένοι με τις αντλίες, ελαχιστοποιώντας έτσι την πιθανότητα τυχόν διαρροής και εξασφαλίζοντας καλύτερο έλεγχο της όλης διάταξης.
- Τοποθέτηση των βαλβίδων υψηλής πίεσης και των συνδέσμων τους σε απόσταση ασφαλείας από τα καλώδια παροχής ρεύματος.
- Τοποθέτηση της φιάλης του μεθανίου σε απόσταση ασφαλείας από την υπόλοιπη διάταξη.

Τα μέτρα ασφαλείας που λαμβάνονται όσον αφορά την υψηλή θερμοκρασία:

Όσον αφορά την υψηλή θερμοκρασία, δεν απαιτούνται επιπλέον μέτρα ασφαλείας καθώς η υψηλή θερμοκρασία ελέγχεται και περιορίζεται μέσα στον αεροθάλαμο του κλιβάνου. Λόγω των υψηλών θερμοκρασιών πραγματοποιείται επίσης ενδεδειγμένος έλεγχος των προδιαγραφών των σωλήνων, των οργάνων, των βαλβίδων, του θερμομέτρου, των καλωδίων ρεύματος και των μανομέτρων.

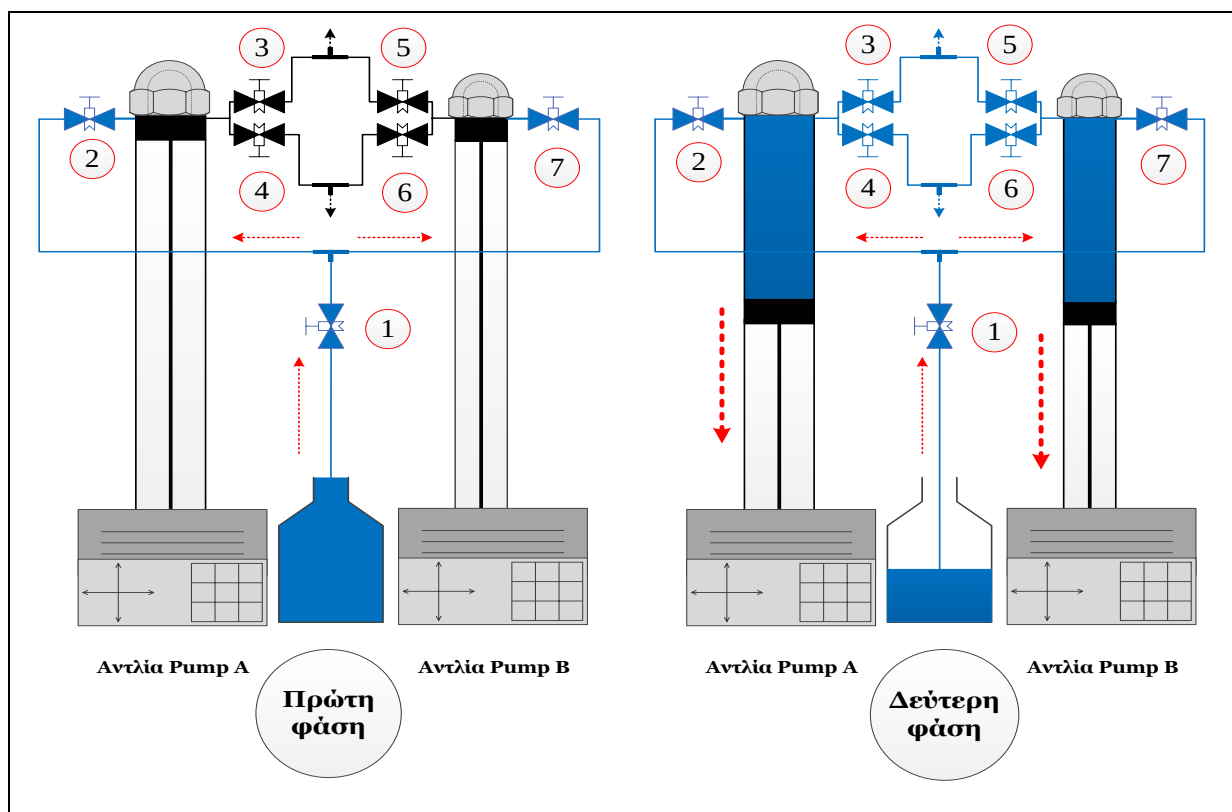
2.3. Έλεγχος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης

2.3.1. Καθαρισμός

Πριν την έναρξη των πειραμάτων πραγματοποιείται ο καθαρισμός της διάταξης με απιονισμένο νερό και ο έλεγχος της λειτουργίας της. Η χωρητικότητα των αντλιών Α και Β είναι 266 cm³ και 507 cm³ αντίστοιχα. Ιδιαίτερη προσοχή δίνεται στην απομάκρυνση του αέρα από τους θαλάμους των αντλιών για την αποφυγή λανθασμένων μετρήσεων της πίεσης. Για την πλήρωση των αντλιών με νερό ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα (βλ. Σχήμα 2.2):

- Μετακίνηση των εμβόλων των αντλιών έως το ανώτερο τους σημείο, και απομάκρυνση του αέρα από το μπροστινό τμήμα του εμβόλου.
- Κλείσιμο των βαλβίδων σύνδεσης των αντλιών με τα αυτόκλειστα (3,4,5,6,7).
- Σύνδεση του δοχείου του αποσταγμένου νερού με τις αντλίες μέσω των βαλβίδων 1,2 και 3.
- Πλήρωση των αντλιών με νερό ούτως ώστε να μετακινηθούν τα έμβολα από το ανώτερο στο κατώτερο σημείο, δημιουργώντας υποπίεση, με σκοπό να πληρούνται οι θάλαμοι των αντλιών με νερό.
- Έναρξη λειτουργίας της αντλίας (ή και των δύο αντλιών) ώστε να αρχίσει να ανεβαίνει το έμβολο και να αφαιρεθεί ο αέρας που ενδεχομένως υπήρχε στο κύκλωμα.
- Κλείσιμο της βαλβίδας 1 τη στιγμή που παρατηρείται έξοδος αποσταγμένου νερού από τους σωλήνες που συνδέουν τις αντλίες με το δοχείο του υγρού.
- Παύση της λειτουργίας της αντλίας τη στιγμή που η πίεση φθάνει στα 10 bar.

Ο έλεγχος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης περιλαμβάνει επίσης τον έλεγχο της στεγανότητας και τη βαθμονόμηση.



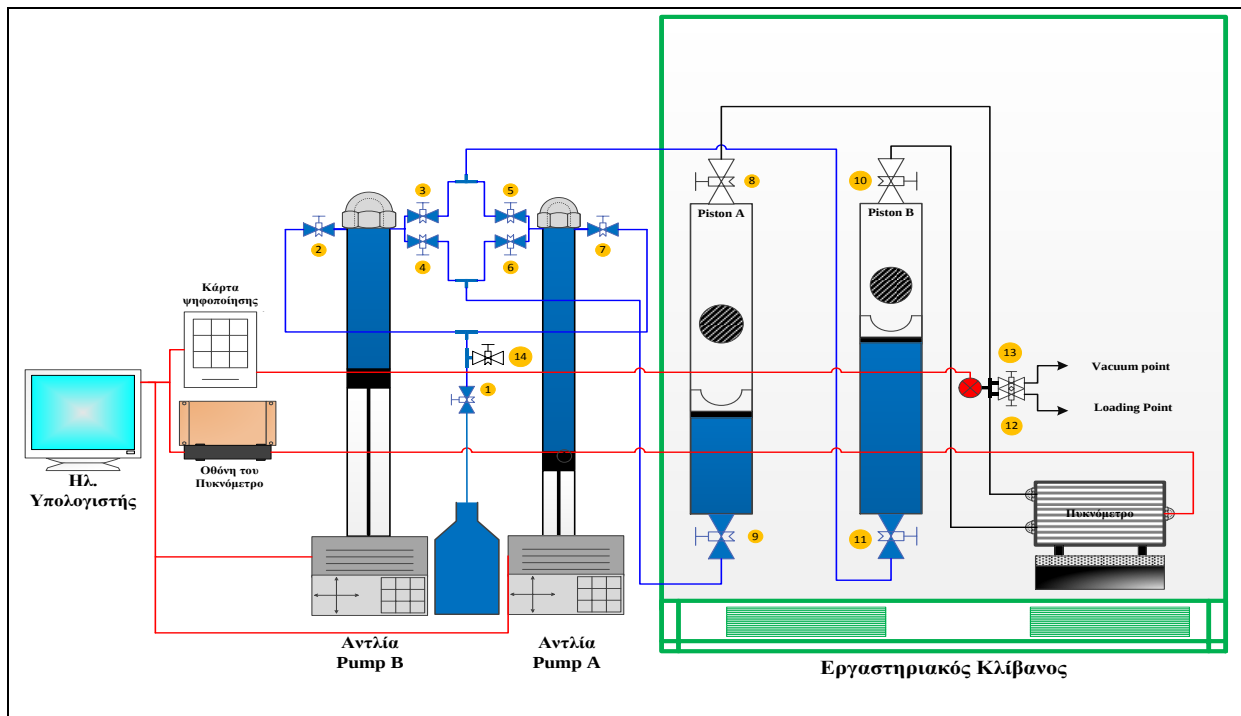
Σχήμα 2.2: Διαδικασία πλήρωσης της αντλίας με νερό

2.3.2. Έλεγχος στεγανότητας

Ο έλεγχος της στεγανότητας πραγματοποιήθηκε εισπίζοντας νερό σε όλους τους κλάδους της διάταξης ακόμα και στους κλάδους στους οποίους θα φορτωθεί το εξεταζόμενο ρευστό. Αρχικά πραγματοποιήθηκε έλεγχος για τιμές πίεσης 50 και 100 bar σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με σκοπό να εντοπισθούν οπτικά τυχόν διαρροές υγρού ή αερίου στη διάταξη. Έπειτα, η τιμή της πίεσης αυξήθηκε σταδιακά έως τα 500 bar σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με σκοπό να ελεγχθεί η αντοχή της διάταξης σε υψηλές πιέσεις, καθώς και ο εντοπισμός μικροδιαρροών που δεν μπορούν να ανιχνευθούν οπτικά. Η διαδικασία ελέγχου στεγανότητας έως την πίεση των 100 bar είναι η εξής:

A. Στον βρόγχο που συνδέει τις αντλίες με τους κάτω θαλάμους αυτοκλείστων (Σχήμα 2.3) ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Εφαρμογή κενού μέσω της βαλβίδας 14 και άνοιγμα των βαλβίδων 2,3,4,5,6,7,9 και 11. Η βαλβίδα 1 και οι υπόλοιπες βαλβίδες παραμένουν κλειστές. Διατήρηση των βαλβίδων υπό κενό για χρονικό διάστημα άνω των 6 ωρών με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν πτητικών συστατικών.
- Πλήρωση των αντλιών με νερό. Το βήμα αυτό πραγματοποιείται εφόσον το κενό που εφαρμόστηκε διατηρήθηκε κατά τη διάρκεια του απαιτούμενου χρόνου
- Έναρξη λειτουργίας των αντλιών (είτε μόνο της μιας αντλίας είτε και των δύο) και εισπίεση απιονισμένου νερού μέχρι πλήρωσης του βρόγχου, αρχικά στα 50 bar και έπειτα στα 100 bar.
- Οπτικός έλεγχος των συνδέσμων για τυχόν διαρροή για περίπου 10 λεπτά.
- Μείωση της πίεσης του βρόγχου στα 10 bar, για λόγους ασφαλείας.



Σχήμα 2.3: Η Πλήρωση όλη τη διάταξη με νερό για εξέταση διαρροής

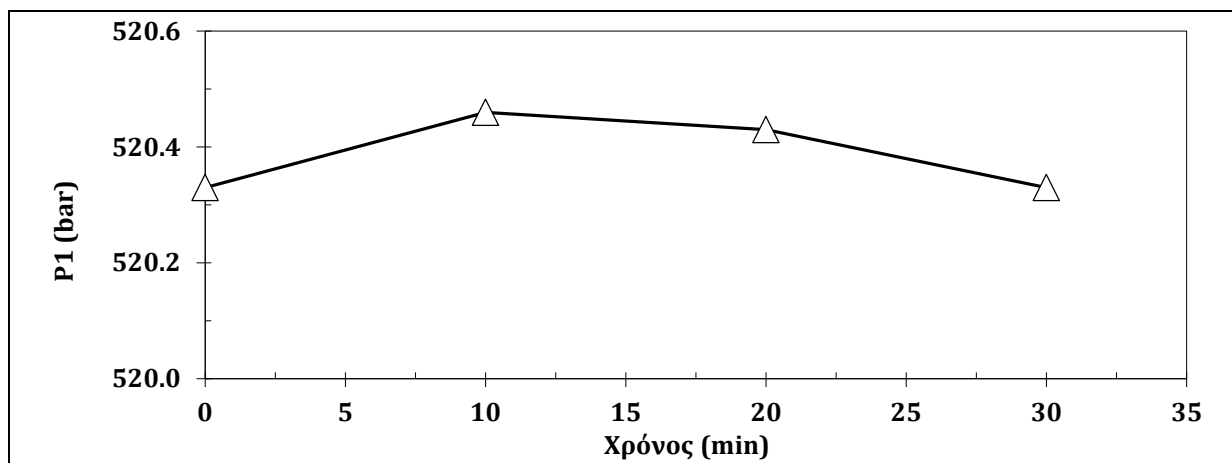
Β. Στον βρόγχο που συνδέει τους άνω θαλάμους των αυτοκλείστων με το πυκνόμετρο (Σχήμα 2.3) ακολουθείται η εξής διαδικασία:

- Εφαρμογή κενού μέσω της βαλβίδας 13 και άνοιγμα των βαλβίδων 8 και 10 (οι υπόλοιπες βαλβίδες παραμένουν κλειστές). Διατήρηση των βαλβίδων υπό κενό για χρονικό διάστημα άνω των 6 ωρών.
- Κλείσιμο της βαλβίδας 13 και εισπίεση αποσταγμένου νερού μέχρι πλήρωσης στους κλάδους του βρόγχου μέσω της βαλβίδας 12, αρχικά με πίεση 50 bar και έπειτα 100 bar. Το βήμα αυτό πραγματοποιείται εφόσον το κενό που εφαρμόστηκε διατηρήθηκε κατά τη διάρκεια του απαιτούμενου χρόνου.
- Έλεγχος των συνδέσεων για τυχόν διαρροή για περίπου 10 λεπτά.
- Μείωση της πίεσης του βρόγχου στα 10 bar για λόγους ασφαλείας.

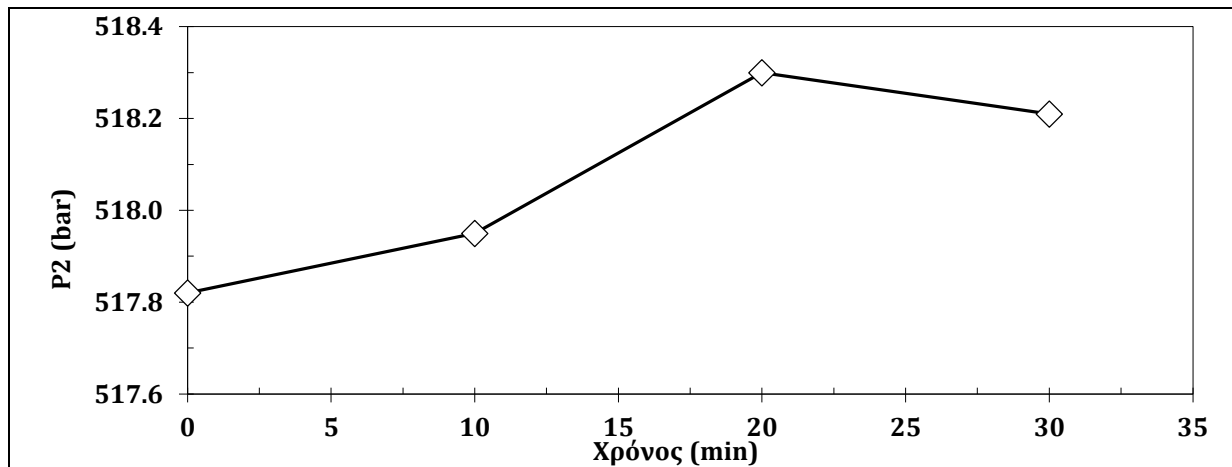
Γ. Έλεγχος της στεγανότητας και της αντοχής του εμβόλου έως την πίεση των 500 bar με χρήση απιονισμένου νερού και ακολούθως με αέρα. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

- Άνοιγμα των βαλβίδων 2,3,4,5,6,7,8,9,10,11 και 12 (πληρώνονται με απιονισμένο νερό). Οι βαλβίδες 13 και 14 παραμένουν κλειστές (Σχήμα 2.3).
- Εφαρμογή πίεσης η οποία σταδιακά αυξάνεται στις εξής τιμές: 60, 180, 250, 350, και 500 bar.
- Διατήρηση της πίεσης σε κάθε μια από της παραπάνω τιμές σταθερή για δέκα λεπτά και εντοπισμός διαρροών.
- Μείωση της πίεσης του απιονισμένου νερού στα 10 bar για λόγους ασφαλείας.
- Στην περίπτωση που απαιτείται επαναπλήρωση των αντλιών με επιπλέον νερό, χρησιμοποιείται η βαλβίδα 1.
- Εισπίεση αέρα μέσω των βαλβίδων 13 και 14, χρησιμοποιώντας την παροχή πεπιεσμένου αέρα του εργαστηρίου.

- Κλείσιμο των βαλβίδων 13 και 14.
- Εφαρμογή πίεσης στα κάτω μέρη των αυτοκλείστων με την βοήθεια των αντλιών. Η πίεση αυξάνεται σταδιακά μέχρι τα 500 bar.
- Άνοιγμα των βαλβίδων 8, 9, 10 και 11 για την επικοινωνία με τους θαλάμους των αυτοκλείστων.
- Έλεγχος απώλειας αερίων με χρήση μείγματος νερού και σαπουνιού στους συνδέσμους για περίπου πέντε λεπτά. Για επιβεβαίωση επαναλαμβάνεται το τελευταίο βήμα ακόμα μια φορά. Το Σχήμα 2.4 αναφέρεται στον έλεγχο της στεγανότητας.



Σχήμα 2.4: Μεταβολή της πίεσης με την πάροδο του χρόνου για το βρόγχο που συνδέει τις αντλίες με τους πάνω θαλάμους των αυτοκλείστων.



Σχήμα 2.5: Μεταβολή της πίεσης με την πάροδο του χρόνου για το βρόγχο που συνδέει τις αντλίες με τους κάτω θαλάμους των αυτοκλείστων.

Από το Σχήμα 2.4 συμπεραίνεται ότι δεν εμφανίζεται διαρροή σε κανέναν από τους δυο βρόγχους της διάταξης, καθώς το εύρος των αυξομειώσεων της πίεσης είναι πολύ μικρό και οφείλεται ενδεχομένως στις μικρές μεταβολές της θερμοκρασίας του εργαστηρίου κατά τη διάρκεια του ελέγχου της στεγανότητας.

2.4. Βαθμονόμηση των οργάνων

Βαθμονόμηση ενός μετρητικού οργάνου είναι η ρύθμιση που πραγματοποιεί ο χειριστής πριν από μια μέτρηση με σκοπό να εξασφαλίσει ακρίβεια στην τιμή του μετρούμενου μεγέθους. Κατά τη

βαθμονόμηση καταγράφεται η μετρητική συμπεριφορά των μανομέτρων με τη μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας, ώστε να υπολογιστούν οι αποκλίσεις στις τιμές της μετρούμενης πίεσης από τις αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από τα μανόμετρα αναφοράς (ακριβείας). Καταγράφεται επίσης η συμπεριφορά του εμβόλου του αυτοκλείστου και συγκεκριμένα υπολογίζεται η ελάχιστη διαφορά πίεσης (ΔP) που χρειάζεται για να κινηθεί το έμβολο, σε κάθε πίεση και θερμοκρασία.

Τα πειράματα βαθμονόμησης της πειραματικής διάταξης έγιναν για τρεις διαφορετικές τιμές της θερμοκρασίας: 300, 334 και 363K. Η διαδικασία της βαθμονόμησης περιλαμβάνει τη βαθμονόμηση του θερμόμετρου, των μανομέτρων και του πυκνομέτρου και πραγματοποιείται μετά τον έλεγχο στεγανότητας με τα αυτόκλειστα πληρωμένα με νερό, έχοντας προηγουμένως αφαιρέσει τον αέρα από την πειραματική διάταξη.

Το θερμόμετρο της πειραματικής διάταξης θεωρείται αρκετά αξιόπιστο και για το λόγο αυτό δεν βαθμονομήθηκε κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, ενώ οι τιμές της θερμοκρασίας που κατέγραφε ταυτίζονταν σε κάθε περίπτωση με τις αντίστοιχες τιμές που κατέγραφε το θερμόμετρο που είναι ενσωματωμένο στο πυκνόμετρο.

2.4.1. Βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών και του κλιβάνου

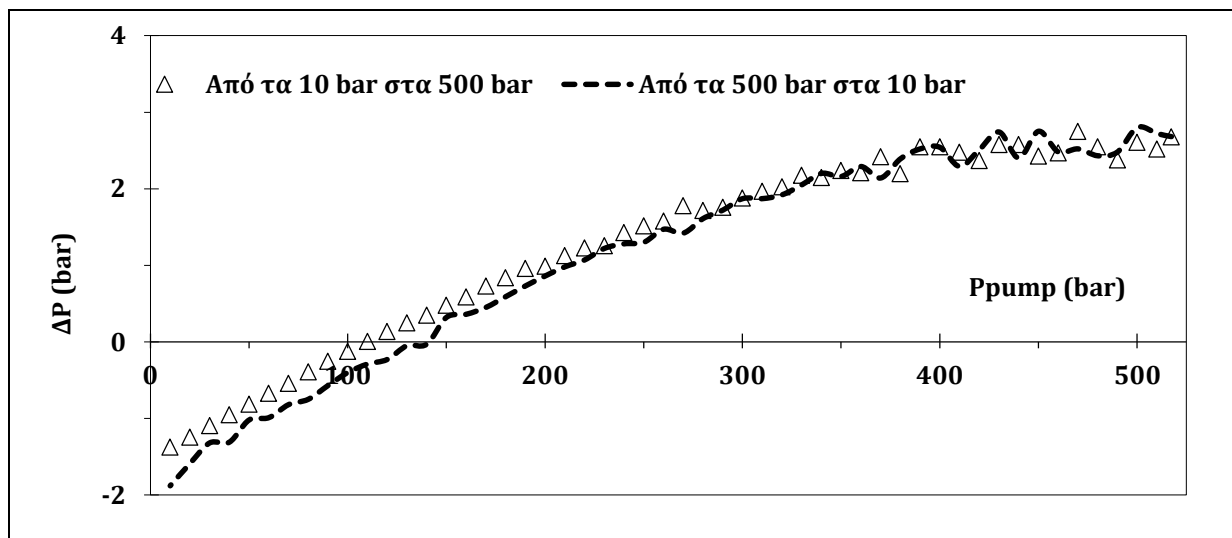
Η βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών με το μανόμετρο αυξημένης ακριβείας είχε πραγματοποιηθεί μικρό χρονικό διάστημα προτού ξεκινήσουν τα πειράματα και για αυτό το λόγο δεν επαναλήφθηκε. Τα μανόμετρα των δυο αντλιών θεωρούνται ότι δίνουν πιο αξιόπιστες τιμές σε σχέση με το μανόμετρο του κλιβάνου (τύπου OMEGA) (βλ. παράρτημα I στην παράγραφο 8.6) καθώς τα μανόμετρα των δυο αντλιών βρίσκονται πάντα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ το άλλο μανόμετρο βρίσκεται μέσα στον κλίβανο και σε υψηλές θερμοκρασίες. Η απόκλιση των μανομέτρων των αντλιών σε σχέση με το μανόμετρο ακριβείας έχει μετρηθεί ότι είναι περίπου 2 bar σε χαμηλές πιέσεις, ενώ όσο η πίεση αυξάνεται η απόκλιση μειώνεται σταδιακά και τείνει στο μηδέν κοντά στα 500 bar.

Η βαθμονόμηση του μανομέτρου του κλιβάνου πραγματοποιείται με βάση τις μετρήσεις των μανομέτρων των δύο αντλιών, σε θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K. Αρχικά ο κλίβανος ρυθμίζεται ώστε να έχει την επιθυμητή θερμοκρασία, στην οποία σταθεροποιείται μετά από τρεις ώρες. Οι βάνες 10 και 11 (Σχήμα 2.3) κλείνουν και εφαρμόζεται πίεση στους βρόγχους καταγράφοντας τις ενδείξεις της πίεσης του μανομέτρου που βρίσκεται εντός του κλιβάνου και των μανομέτρων στις αντλίες. Για να εξεταστεί αν υπάρχει βρόχος υστέρησης του μανομέτρου μέσα στον κλίβανο, πραγματοποιούνται δυο σειρές μετρήσεων. Κατά την πρώτη σειρά, η πίεση αυξάνεται από τα 10 bar έως τα 500 bar, ανά 50 bar, ενώ αντίστροφα, κατά τη δεύτερη σειρά, η πίεση μειώνεται από τα 500 bar έως τα 10 bar. Η απόκλιση της μετρούμενης πίεσης από το μανόμετρο του κλιβάνου σε σχέση με την μετρούμενη πίεση από το μανόμετρο της αντλίας υπολογίζεται όπως δίνεται στην Εξίσωση (2.1).

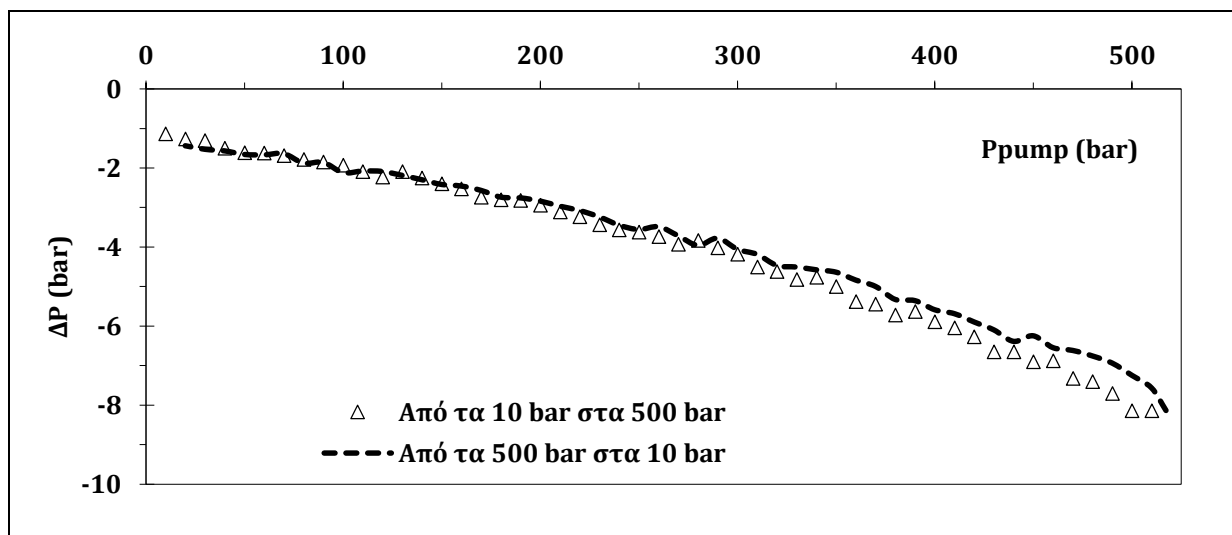
$$\Delta P = P \uparrow - P_{\text{pump}} \text{ και } \Delta P' = P \downarrow - P_{\text{pump}} \quad (2.1)$$

Όπου ΔP η διαφορά της μετρούμενης πίεσης, $P \uparrow$ η καταγραφή της πίεσης από το μανόμετρο του κλιβάνου κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων (το βέλος συμβολίζει την αύξουσα τιμή πίεσης), $P \downarrow$ η καταγραφή της πίεσης από το μανόμετρο του κλιβάνου κατά την δεύτερη σειρά μετρήσεων (ελάττωση πίεσης) και P_{pump} η μετρούμενη πίεση από το μανόμετρο της μιας αντλίας.

Στα Σχήματα 2.6 , 2.7 και 2.8 απεικονίζεται ο βρόγχος υστέρησης του μανόμετρου του κλιβάνου, στις διαφορετικές θερμοκρασίες του πειράματος. Από το Σχήμα 2.6 παρατηρείται ότι από τα 0-300 bar υπάρχει βρόγχος υστέρησης περίπου 0,2 bar.



Σχήμα 2.6: Βρόγχος υστέρησης για το μανόμετρο στους 300 K

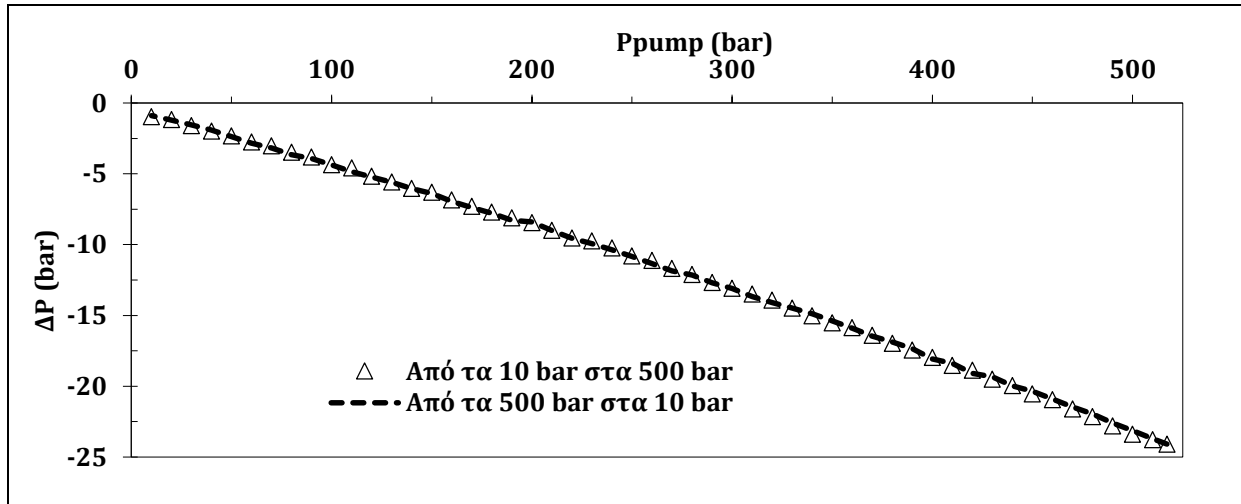


Σχήμα 2.7: Βρόγχος υστέρησης για το μανόμετρο στους 334 K

Από το Σχήμα 2.7 παρατηρείται ότι από τα 350–450 bar υπάρχει βρόγχος υστέρησης περίπου 0,2 bar, ενώ από τα 450-500 ο βρόγχος υστέρησης αυξάνεται στα 0,4 bar. Παρατηρείται επίσης ότι η απόκλιση της μετρούμενης πίεσης στο μανόμετρο του κλιβάνου από την "πραγματική" τιμή έχει μεγάλο εύρος (από -1 έως -8), κάτι το οποίο οφείλεται στη αύξηση της θερμοκρασίας. Στο Σχήμα 2.8 ουσιαστικά δεν παρατηρείται βρόγχος υστέρησης.

Μετά τη βαθμονόμηση, πραγματοποιείται η διόρθωση της μετρούμενης από τα μανόμετρα πίεσης. Για το σκοπό αυτό, αναπτύχθηκε ένα μοντέλο κυβικής εξίσωσης γράφεται στα Σχήματα 2.9 , 2.10 και 2.11 , διαφορετικό για την κάθε θερμοκρασία, το οποίο παρέχει τις απαραίτητες διορθώσεις στην ένδειξη της πίεσης των μανομέτρων. Μετά την καταγραφή των ενδείξεων της πίεσης από τα μανόμετρα του κλιβάνου και της αντλίας κατά τις δύο σειρές μετρήσεων (αύξηση πίεσης από 10 bar

σε 500 bar και μείωση πίεσης από 500 bar σε 10 bar) υπολογίζεται μέσω της Εξίσωσης (2.2) το P_{avg} και το ΔP .



Σχήμα 2.8: Βρόχος υστέρησης για το μανόμετρο στους 363 K

$$P_{1avg} = \frac{P_1 \uparrow + P_1 \downarrow}{2} \quad (2.2)$$

Όπου P_{avg} η μέση τιμή των καταγραφόμενων πιέσεων από το μανόμετρο του κλιβάνου, $P^\uparrow$ η καταγραφόμενη πίεση κατά την πρώτη σειρά μετρήσεων (αύξηση πίεσης), $P^\downarrow$ η καταγραφόμενη πίεση κατά την δεύτερη σειρά μετρήσεων (ελάττωση πίεσης). Οι απαιτούμενες διορθώσεις της μέτρησης της πίεσης δίνονται από την Εξίσωση (2.3).

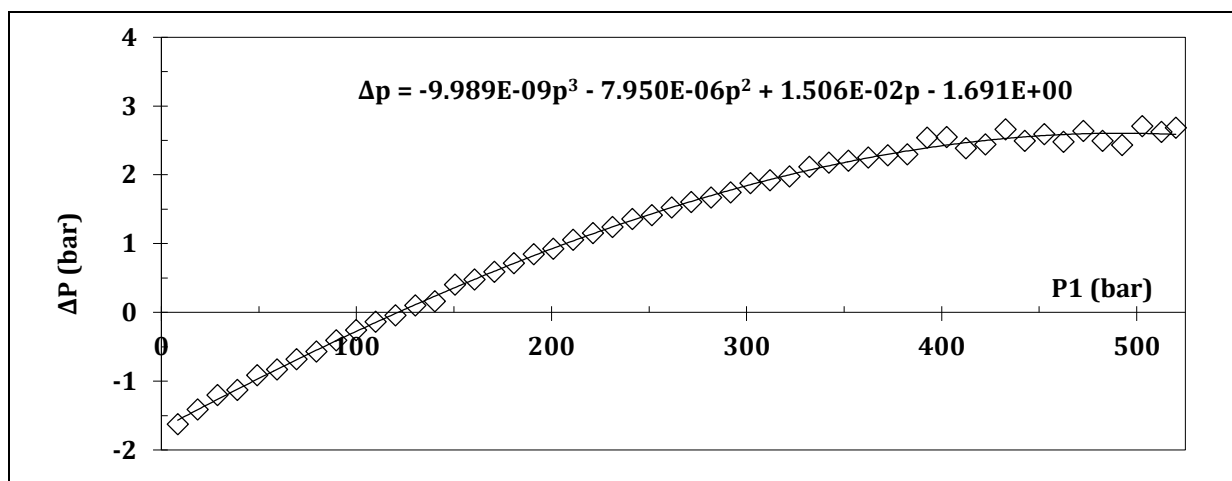
$$\Delta p = P_{1avg} - P_{pump} \quad (2.3)$$

όπου Δp η διαφορά πίεσης μεταξύ της πίεσης του μανομέτρου (P_{avg}) και της ένδειξης της πίεσης της αντλίας (P_{pump}). Επιλέχθηκε κυβική πολυωνυμική εξίσωση με βάση την καμπύλη του διαγράμματος του ΔP συναρτήσει της πίεσης P και έγινε προσαρμογή της κυβικής εξίσωσης στα πειραματικά σημεία. Εισάγοντας στην κυβική εξίσωση τις ενδείξεις της πίεσης του μανομέτρου, υπολογίζεται το ΔP και από εκεί αφαιρώντας από την αρχική τιμή της πίεσης του μανομέτρου το ΔP προκύπτει η διορθωμένη πίεση σύμφωνα με την Εξίσωση (2.4).

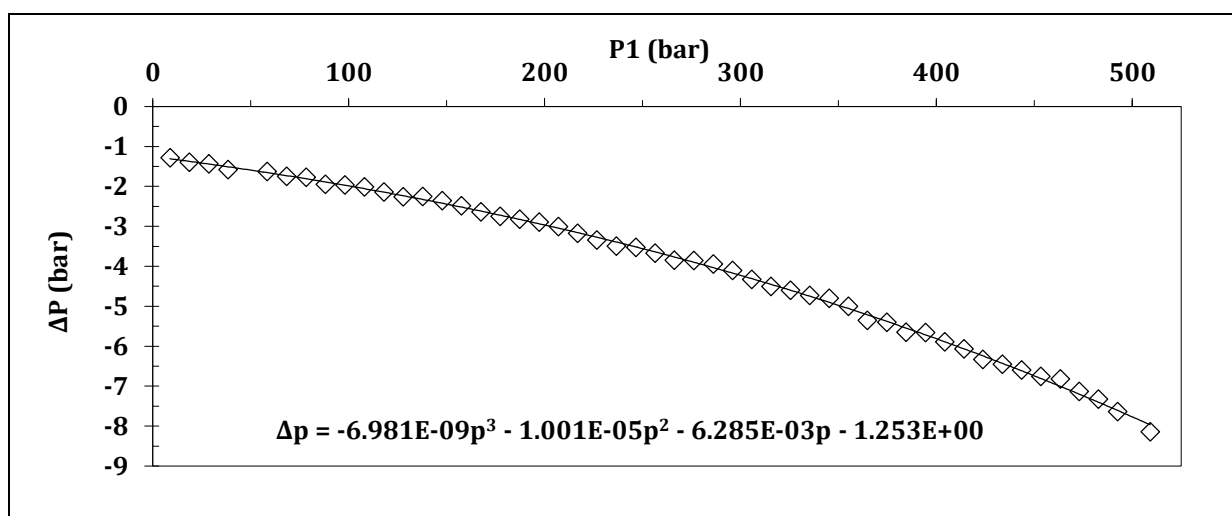
$$P_{\text{μανομέτρου διορθωμένη}} = P_{\text{μανομέτρου αρχική}} - \Delta P + 1 \text{ (atm)} \quad (2.4)$$

Λόγω του ότι το μανόμετρο μετρά σχετική και όχι απόλυτη πίεση, στην Εξίσωση (2.5) προστίθεται 1 ατμόσφαιρα. Η κυβική εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για το μανόμετρο σε κάθε θερμοκρασία του πειράματος (300, 334 και 363 K) παρατίθεται στα διαγράμματα μοντελοποίησης της απόκλισης της πίεσης (Σχήματα 2.9, 2.10 και 2.11).

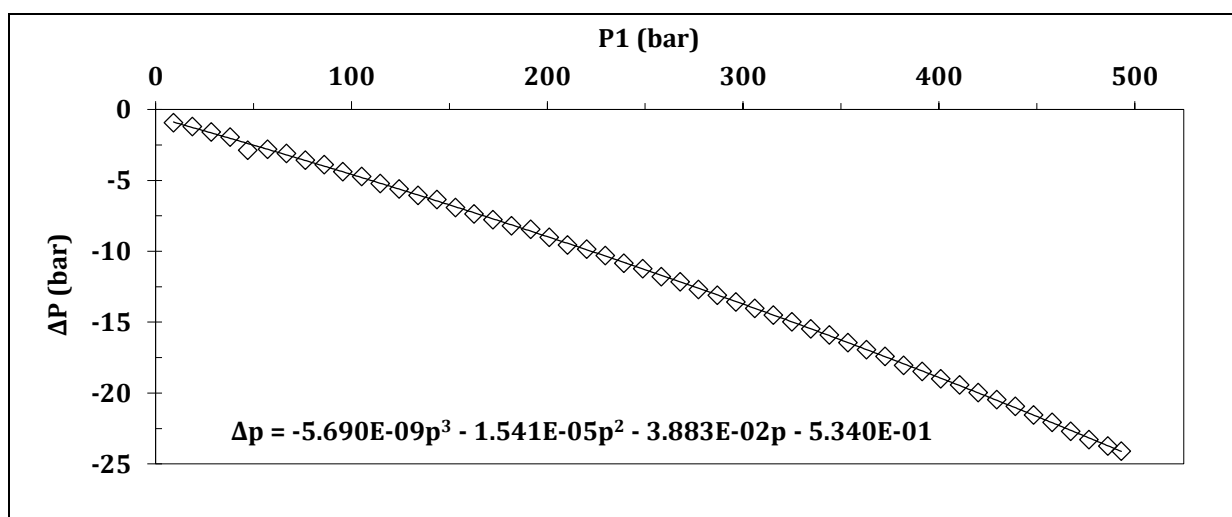
$$P_{\text{μανομέτρου διορθωμένη}} = P_{\text{μανομέτρου αρχική}} - \Delta P + 1 \text{ (atm)} \quad (2.5)$$



Σχήμα 2.9: Μοντελοποίηση της απόκλισης της πίεσης του μανομέτρου στους 300 K



Σχήμα 2.10: Μοντελοποίηση της απόκλισης της πίεσης του μανομέτρου τους 334 K



Σχήμα 2.11: Μοντελοποίηση της απόκλισης της πίεσης του μανομέτρου στους 363 K

Από τα διαγράμματα παρατηρείται ότι στις χαμηλές πιέσεις, η απόκλιση της ένδειξης της πίεσης της αντλίας από το μανόμετρο ακριβείας μειώνεται. Συγκεκριμένα, σε εύρος πιέσεων από 10 bar έως 250 bar, η απόκλιση στις χαμηλές πιέσεις είναι 2 bar ενώ στις υψηλές τείνει στο μηδέν.

Ο λόγος που χρησιμοποιείται το μανόμετρο για τη μέτρηση της πίεσης στους άνω θαλάμους των δύο αυτοκλείστων αλλά και στο πυκνόμετρο, είναι ότι κατά τη διαδικασία διεξαγωγής των πειραμάτων η αντλία είναι σε άμεση υδραυλική επαφή μόνο με τους κάτω θαλάμους των δύο αυτοκλείστων. Οι άνω θάλαμοι των δυο αυτοκλείστων δεν έχουν άμεση υδραυλική επαφή με την αντλία και βέβαια υπεισέρχεται και η τριβή του εμβόλου. Αν η τριβή του εμβόλου ήταν μεγάλη θα παρατηρούταν σημαντική διαφορά πίεσης στους δυο θαλάμους του αυτοκλείστου.

Συγκεκριμένα, διαπιστώθηκε ότι η τριβή των εμβόλων ήταν πιο αισθητή στις χαμηλές πιέσεις των 10 bar από ότι στις υψηλές πιέσεις των 500 bar. Η τριβή των εμβόλων ήταν της τάξεως του 0,1 bar και αυτό διαπιστώθηκε λαμβάνοντας διάφορες τιμές της πίεσης στους άνω και κάτω θαλάμους των δυο αυτοκλείστων. Το σφάλμα στις χαμηλές πιέσεις είναι μεγαλύτερο από ότι στις υψηλές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα στα 10 bar και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η τριβή του εμβόλου είναι 0,1 bar, συνεπώς το σφάλμα στη μέτρηση της πίεσης είναι 1%. Στα 500 bar και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η τριβή των δυο εμβόλων είναι 0,1 bar, συνεπώς το σφάλμα στη μέτρηση της πίεσης είναι 0,02%. Συμπεραίνεται με βάση τα παραπάνω ότι η τριβή των εμβόλων είναι αμελητέα για το εύρος των πιέσεων που ασχοληθήκαμε και έτσι δε λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς.

2.4.2. Βαθμονόμηση του πυκνόμετρου

Η βαθμονόμηση του πυκνόμετρου είναι πιο πολύπλοκη διαδικασία από την αντίστοιχη των μανόμετρων, διότι η πυκνότητα ως μετρούμενο μέγεθος εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία και τη τιμή της πυκνότητας του εξεταζόμενου ρευστού. Για αυτό το λόγο σχεδιάστηκε μια σειρά πειραμάτων μέτρησης πυκνότητας επιλέγοντας τέσσερα διαφορετικά καθαρά συστατικά σε υγρή και αέρια μορφή, τα οποία να καλύπτουν το εύρος των πιθανών πυκνοτήτων που θα μετρηθούν από το όργανο κατά τη διάρκεια του κύριου μέρους των πειραμάτων. Για τα καθαρά συστατικά χρησιμοποιήθηκαν οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές πυκνότητας για τις ίδιες συνθήκες με αυτές του πειράματος, δημιουργώντας μια σειρά τιμών του λόγου **πειραματικής πυκνότητας/βιβλιογραφικής πυκνότητας**.

Επιλέχθηκαν τέσσερα διαφορετικά καθαρά συστατικά, που διαφέρουν σημαντικά τόσο ως προς τη φύση τους, όσο και ως προς την πυκνότητά τους.

- Το μεθάνιο, το απλούστερο αλκάνιο συστατικό. Για περισσότερες πληροφορίες βλέπε τον Πίνακα 6.1 του παραρτήματος II.
- Το επτάνιο, είναι υγρό αλκάνιο ευθείας αλύσου χαμηλής πυκνότητας. Για περισσότερες πληροφορίες βλέπε τον Πίνακα 6.1 του παραρτήματος II.
- Το τολουένιο, είναι υγρό ενδιάμεσης πυκνότητας και ανήκει στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Για περισσότερες πληροφορίες βλέπε τον Πίνακα 6.1 του παραρτήματος II.
- Το νερό, είναι υψηλής πυκνότητας και εντελώς διαφορετικής μορφής υγρό από τους υδρογονάνθρακες.

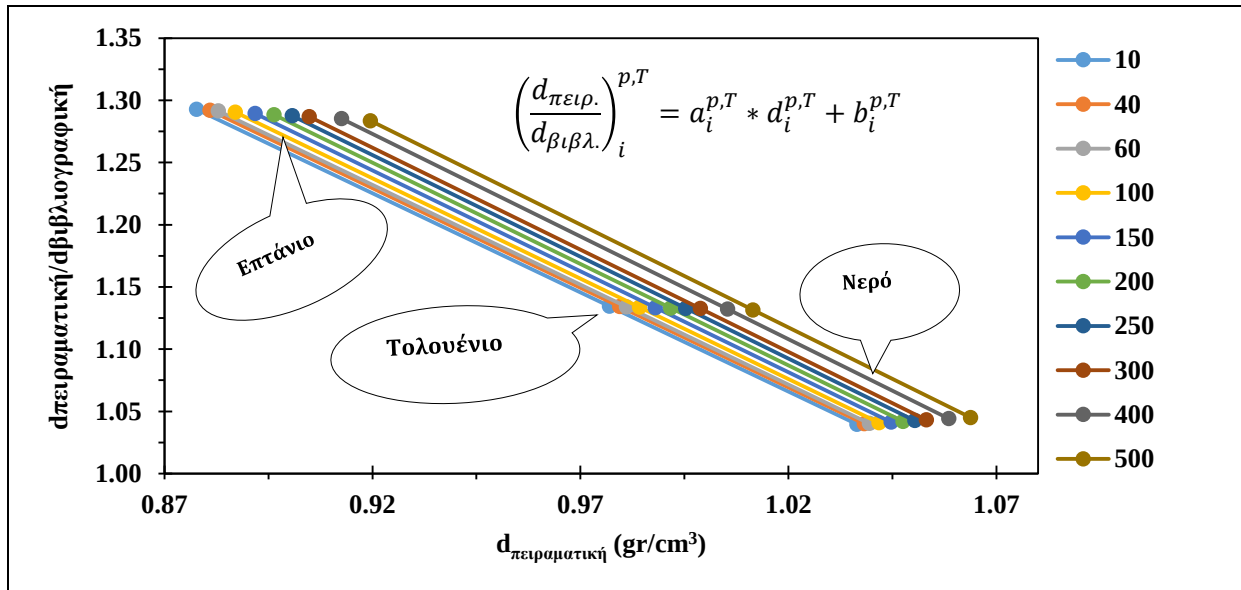
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα μέτρησης της πυκνότητας για τα τέσσερα συστατικά σε θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 300 K και 363 K και για εύρος πίεσης από 10 έως 500 bar. Επομένως για κάθε τιμή πίεσης και θερμοκρασίας έχουμε τέσσερες πειραματικές τιμές πυκνότητας που αντιστοιχούν σε κάθε ένα από τα συστατικά.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων προέκυψαν δυο σειρές διορθώσεων: Μία για τα υγρά συστατικά και άλλη για τα αέρια.

Α. Διόρθωση της πυκνότητας στην υγρή φάση

Διορθώσεις έγιναν ως προς τρεις παραμέτρους: την "πραγματική" πυκνότητα των συστατικών, την πίεση και τη θερμοκρασία. Για τη διόρθωση ως προς την "πραγματική" πυκνότητα των συστατικών χρησιμοποιείται γραμμικό μοντέλο το οποίο δίνεται στην Εξίσωση (2.6) και παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 2.12. Το γραμμικό μοντέλο συσχετίζει το λόγο των πυκνοτήτων (πειραματική προς βιβλιογραφική [18]) με τη μετρούμενη πυκνότητα του κάθε συστατικού σε θερμοκρασιακό εύρος 300 – 363 K και εύρος πιέσεων από 10 – 500 bar.

$$\left(\frac{d_{\text{πειραματική}}}{d_{\text{βιβλιογραφική}}} \right)_i^{p,T} = a_i^{p,T} * d_i^{p,T} + b_i^{p,T} \quad (2.6)$$



Σχήμα 2.12: Η σχέση μεταξύ του λόγου της μετρούμενης και της βιβλιογραφικής πυκνότητας [18] ως προς τη μετρούμενη πυκνότητα για κάθε συστατικό στη θερμοκρασίες 300 K (υγρά). Τα διαγράμματα του λόγου για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες βρίσκονται στο Παράρτημα III.

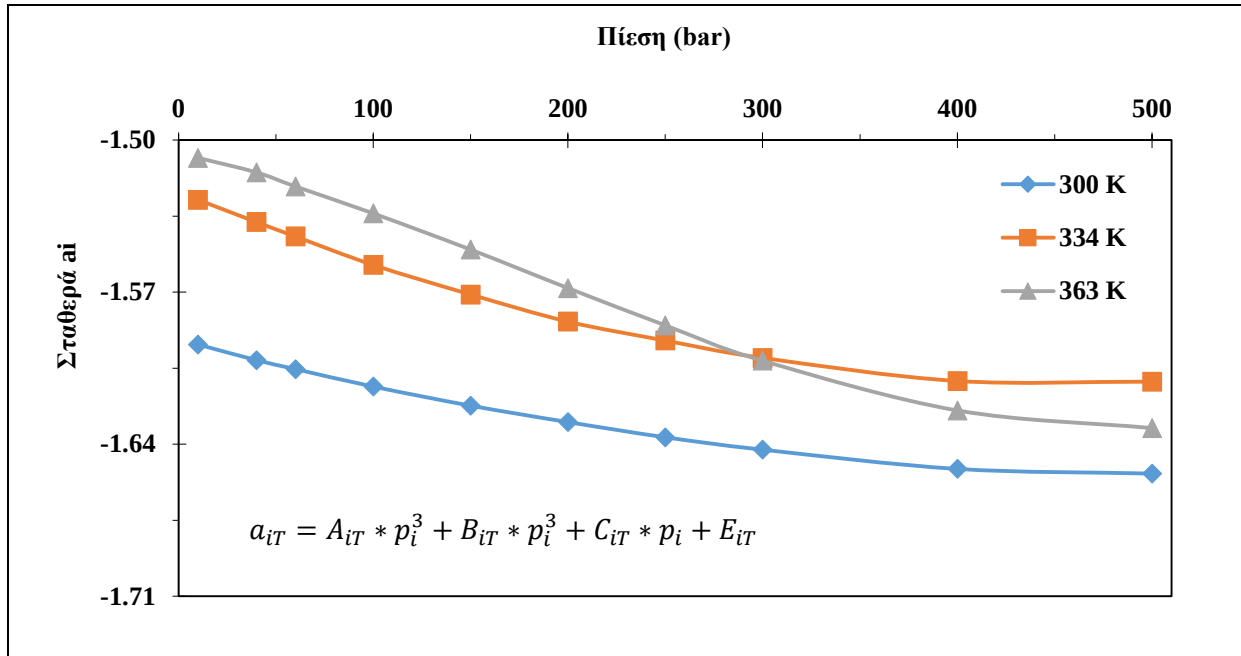
Όπου $d_i^{p,T}$ είναι η μετρούμενη πυκνότητα, a_i και b_i συντελεστές με τιμές που εξαρτώνται από τις εκάστοτε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Επομένως για κάθε τιμή πίεσης και θερμοκρασίας έχουμε μια τιμή a_i και αντίστοιχη b_i . Η σχέση των σταθερών a_i και b_i με την πίεση παρουσιάζεται στα Σχήματα 2.13 και 2.14 και δίνεται από την Εξίσωση(2.7).

$$a_{iT} = A_{iT}p_i^3 + B_{iT}p_i^2 + C_{iT}p_i + E_{iT}, b_{iT} = A'_{iT}p_i^3 + B'_{iT}p_i^2 + C'_{iT}p_i + E'_{iT} \quad (2.7)$$

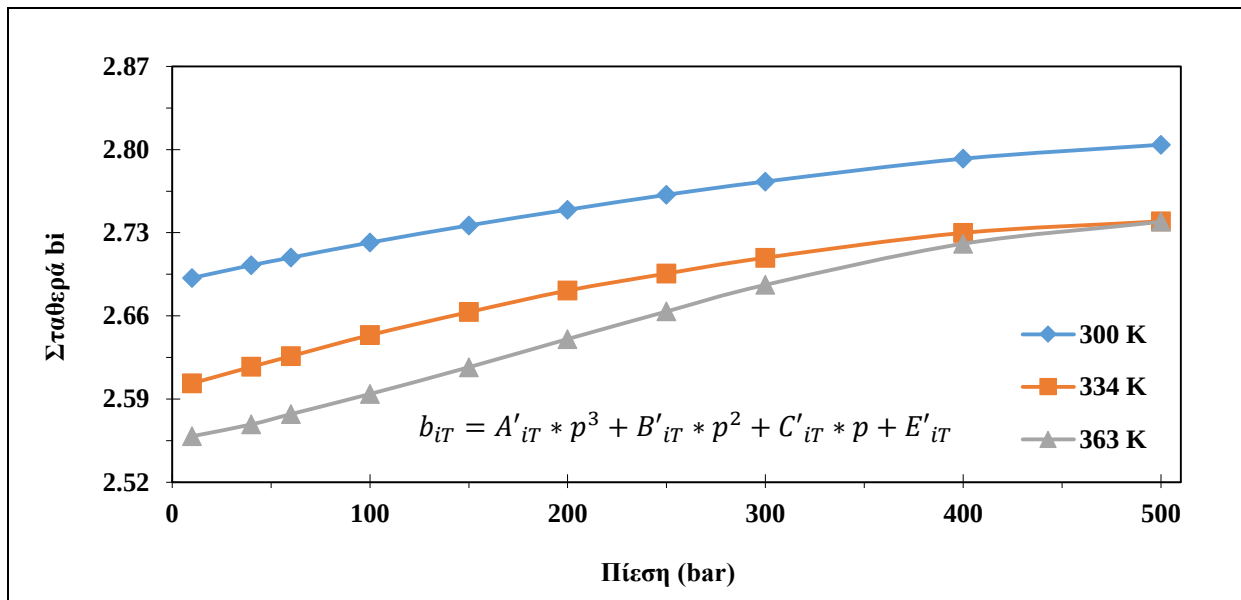
Όπου p_i είναι πίεση και A_{iT}, B_{iT}, C_{iT} και E_{iT} αντίστοιχα $A'_{iT}, B'_{iT}, C'_{iT}$ και E'_{iT} είναι σταθερές που εξαρτώνται από την πίεση και για τις τρεις θερμοκρασίες που μελετήθηκαν. Οι σταθερές

του τριτοβάθμιου πολυωνύμου μπορούν να εκφραστούν ως προς τη θερμοκρασία, με γραμμική σχέση, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.14 και στην Εξίσωση (2.8).

$$A_{iT} = a'_i T_i + a''_i, B_{iT} = b'_i T_i + b''_i, C_{iT} = c'_i T_i + c''_i, E_{iT} = e'_i T_i + e''_i \quad (2.8)$$



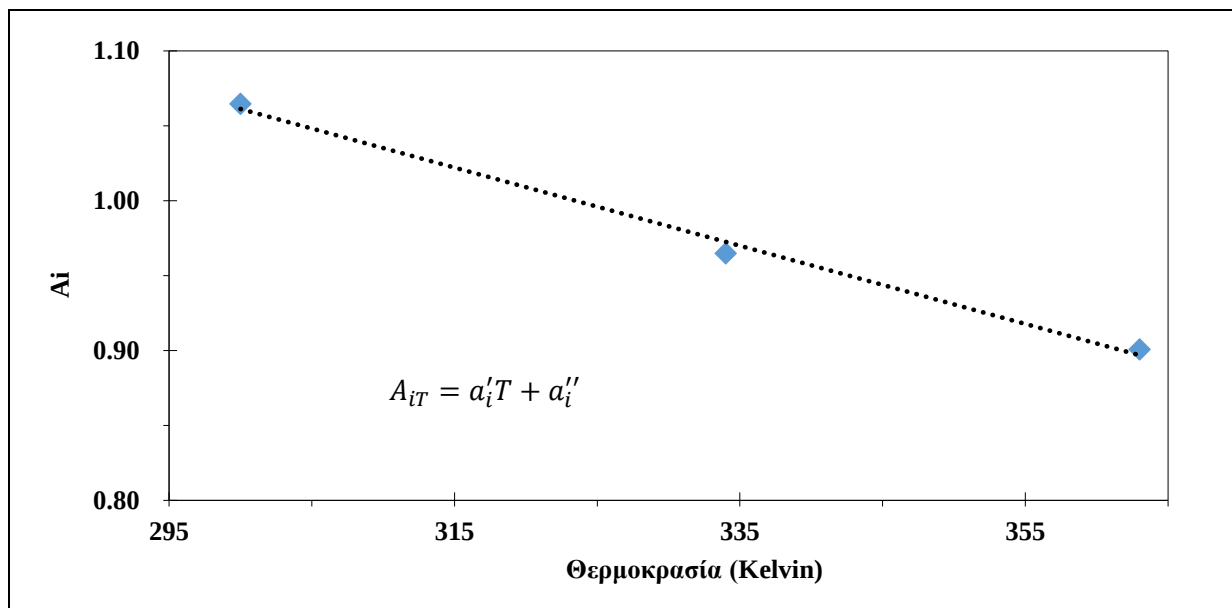
Σχήμα 2.13: Ο συντελεστής a_i του γραμμικού μοντέλου ως προς την πίεση σε τρεις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K (υγρά).



Σχήμα 2.14: Ο συντελεστής b_i του γραμμικού μοντέλου ως προς της πίεσης σε τρεις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K (υγρά).

Όπου T_i είναι η θερμοκρασία, και $a'_i, a''_i, b'_i, b''_i, c'_i, c''_i, e'_i$ και e''_i είναι σταθερές που εκφράζουν την γραμμική σχέση με τη θερμοκρασία.

Οι διορθώσεις που έγιναν ως προς την πυκνότητα, την πίεση και τη θερμοκρασία ενσωματώθηκαν και συμπεριλήφθηκαν σε ένα γενικό μοντέλο διόρθωσης των μετρήσεων του πυκνομέτρου που δίνεται στην Εξίσωση (2.6).



Σχήμα 2.15: Ο συντελεστής A του πολωνύμου τρίτου βαθμού ως προς τη θερμοκρασία. (υγρά). Διαγράμματα των υπολοίπων συντελεστών παρατίθενται στο παράρτημα ΙΙΙ.

Β. Διόρθωση της πυκνότητας στην αέρια φάση

Για την αέρια φάση επιλέχθηκε να μετρηθεί το καθαρό μεθάνιο και έγιναν διορθώσεις ως προς την πίεση και τη θερμοκρασία με παρόμοια διαδικασία με αυτή που εφαρμόστηκε στη διόρθωση των υγρών.

Διόρθωση της πυκνότητας της αέριας φάσης ως προς την πίεση

Αφαιρέθηκε τιμή της βιβλιογραφικής πυκνότητας [18] από την μετρούμενη πυκνότητα. Έπειτα (Δd_i^T), εκφράζεται η διαφορά πυκνοτήτων ως προς την πίεση για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.16. Το πολωνυμικό μοντέλο που βρέθηκε ότι ταιριάζει περισσότερο στις μετρούμενες τιμές είναι δευτέρου βαθμού, όπως φαίνεται και στην Εξίσωση (2.9).

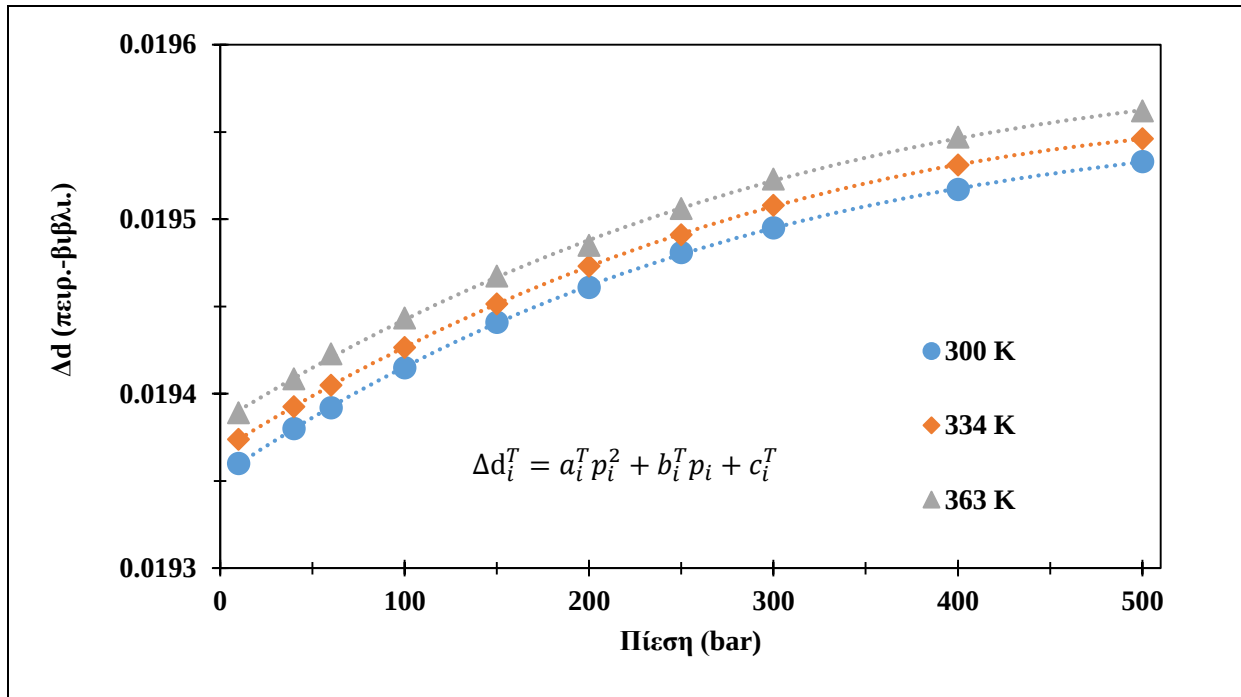
$$\Delta d_i^T = a_i^T p_i^2 + b_i^T p_i + c_i^T \quad (2.9)$$

Όπου οι σταθερές του πολωνύμου a_i^T , b_i^T και c_i^T είναι συναρτήσεις μόνο της θερμοκρασίας, ενώ p_i είναι τιμή της πίεσης στην οποία έγινε η μέτρηση της πυκνότητας.

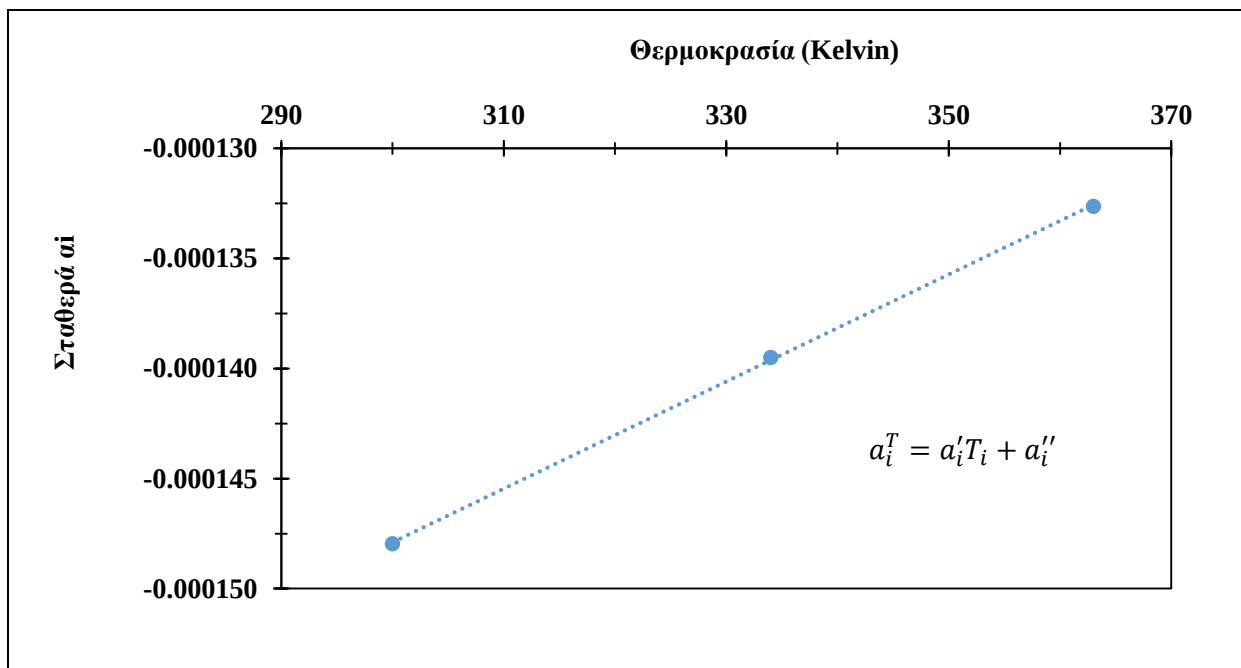
Διόρθωση της πυκνότητας στην αέρια φάση ως προς τη θερμοκρασία

Οι τρεις συντελεστές a_i^T , b_i^T και c_i^T στην Εξίσωση (2.9) εκφράζονται συναρτήσει της θερμοκρασίας σε γραμμικό μοντέλο το οποίο δίνεται στην Εξίσωση (2.10) και παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 2.17, a'_i , a''_i είναι οι σταθερές που εκφράζουν τη σχέση με τη θερμοκρασία για την παράμετρο του a_i^T και αντίστοιχα για τις υπόλοιπες παραμέτρους, ενώ T είναι η θερμοκρασία σε μονάδες Kelvin.

$$a_i^T = a_i' T_i + a_i'', b_i^T = b_i' T_i + b_i'', c_i^T = c_i' T_i + c_i'' \quad (2.10)$$



Σχήμα 2.16: Πολυωνυμικό μοντέλο δευτέρου βαθμού που εκφράζει τη διαφορά πυκνοτήτων (μετρούμενη – βιβλιογραφική [18]) με την πίεση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (μεθάνιο).



Σχήμα 2.17: Ο συντελεστής a του πολυωνύμου πέμπτου βαθμού ως προς τη θερμοκρασία. (αέρια). Διαγράμματα των υπολοίπων σταθερών παρατίθενται στο Παράρτημα ΙΙΙ.

2.5. Ακρίβεια και επαναληψιμότητα των μετρήσεων

Δuo όροι που χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε σχέση με την εν γένει ποιότητα των πειραματικών δεδομένων είναι η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα της κάθε μετρητικής διαδικασίας. Η ακρίβεια περιγράφει την ορθότητα ενός πειραματικού αποτελέσματος και εκφράζεται ως μέσο σφάλμα ή ως

μέσο απόλυτο σφάλμα αλλά και ως μέσο απόλυτο σχετικό σφάλμα. Το μέσο σφάλμα E_μ ορίζεται στην Εξίσωση (2.11).

$$E_\mu = \sum_{i=1}^N \frac{x_i - x_i^r}{N} \quad (2.11)$$

όπου: N είναι ο αριθμός των μετρήσεων, x_i είναι η πειραματική τιμή, x_i^r είναι η πραγματική τιμή. Το μέσο σφάλμα δείχνει πόσο συμμετρικά κατανεμημένες είναι οι μετρήσεις ως προς το μηδέν. Το απόλυτο σφάλμα $E_{\mu.a.}$ της μέσης τιμής $\bar{x}$ ενός αριθμού επαναλαμβανόμενων μετρήσεων δίνεται από την Εξίσωση (2.12).

$$E_{\mu.a.} = \sum_{i=1}^N \frac{|x_i - x_i^r|}{N} \quad (2.12)$$

Το απόλυτο σφάλμα υπολογίζεται μέσω Εξίσωσης (2.12) και δείχνει πόσο απέχουν οι μετρήσεις από την πραγματική τιμή. Συχνά, η ακρίβεια εκφράζεται με το αντίστοιχο απόλυτο σχετικό σφάλμα δηλαδή την ποσότητα.

$$E_{\mu.a.s.} = \sum \left| \frac{x_i - x_i^r}{x_i^r} \right| * 100\% \quad (2.13)$$

Ενώ το απόλυτο σχετικό σφάλμα υπολογίζεται μέσω Εξίσωσης (2.13) και δείχνει πόσο μεγάλη είναι - κατά μέσο όρο - η απόκλιση από τη σωστή τιμή, χρησιμοποιείται όταν οι μετρήσεις δεν είναι κοντά στο μηδέν καθώς διαφορετικά θα γιγαντώνεται το σφάλμα.

Είναι προφανές ότι το μέσο σφάλμα διαθέτει πρόσημο που υποδηλώνει ότι το μετρούμενο μέγεθος είναι μεγαλύτερο ή μικρότερο από το πραγματικό. Αντιθέτως, το απόλυτο σφάλμα και το απόλυτο σχετικό σφάλμα είναι πάντα θετικό. Η μέση τιμή ορίζεται από την Εξίσωση (2.14).

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N} \quad (2.14)$$

Η τυπική απόκλιση (s) δείγματος δίνεται από την Εξίσωση (2.15).

$$s = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^{N-1} (x_i - \bar{x})^2}{N - 1} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

Η επαναληψιμότητα (ή πιστότητα ή αξιοπιστία) είναι μια έννοια που περιγράφει το βαθμό συγκέντρωσης των διαδοχικών μετρήσεων σε ίδιες συνθήκες γύρω από μια κεντρική τιμή, ή με άλλα λόγια, το βαθμό συμφωνίας μεταξύ των αριθμητικών τιμών για δυο ή και περισσότερες επαναλαμβανόμενες μετρήσεις που έχουν όμως ληφθεί υπό τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες. Καλή επαναληψιμότητα έχουμε όταν η διασπορά των μετρήσεων είναι μικρή, δηλαδή τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές μετρήσεων επαναληψιμότητας της πυκνότητας καθαρού κανονικού επτανίου για τις θερμοκρασίες των πειραμάτων. Η πρώτη σειρά μετρήσεων πραγματοποιήθηκε από τα 10 bar έως και τα 500 bar, η δεύτερη πραγματοποιήθηκε από τα 500 bar έως

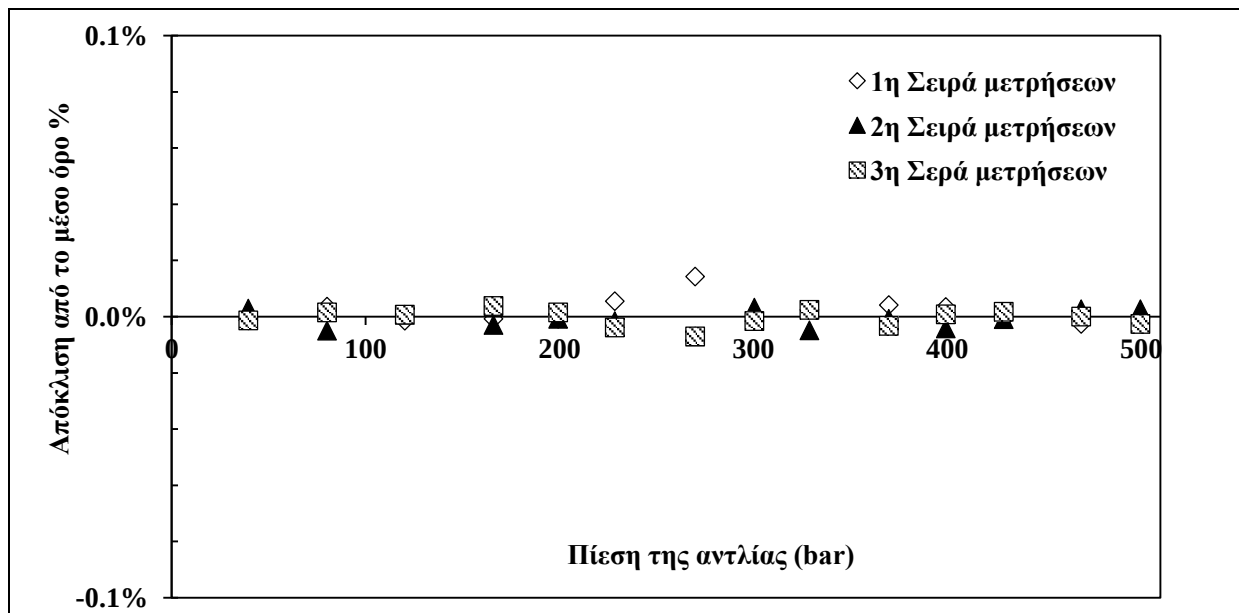
και τα 10 bar και η τρίτη πραγματοποιήθηκε ξανά από τα 10 bar έως και τα 500 bar. Από τις ενδείξεις της πυκνότητας του κανονικού επτανίου στο πυκνόμετρο ορίζεται το σχετικό σφάλμα μέσω της Εξίσωσης (2.16).

$$\frac{d_m - d_{average}}{d_{average}} * 100\% \quad (2.16)$$

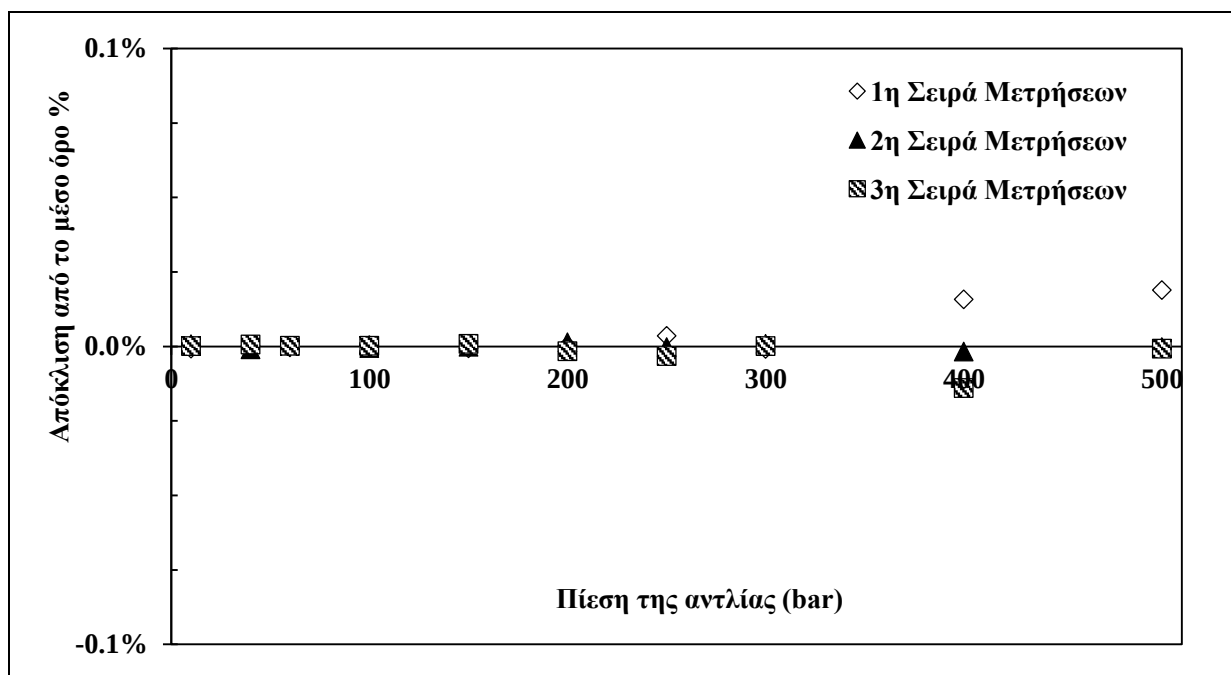
Όπου d_m είναι η μετρούμενη πυκνότητα και $d_{average}$ είναι το μέσο όρων των επαναλήψεων της πυκνότητας.

Στα Σχήματα 2.18, 2.19 και 2.20 παρουσιάζεται στον κάθετο άξονα το σχετικό σφάλμα % για τις μετρήσεις σε κανονικό επτάνιο και στον οριζόντιο άξονα η πίεση της αντλίας σε (bar), για τις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K αντίστοιχα. Στα ίδια διαγράμματα παρουσιάζεται και το σχετικό σφάλμα των μετρήσεων. Στα παραπάνω σχήματα παρατηρούμε ότι το σχετικό σφάλμα και για τις τρεις σειρές μετρήσεων δεν υπερβαίνει το 0,005%.

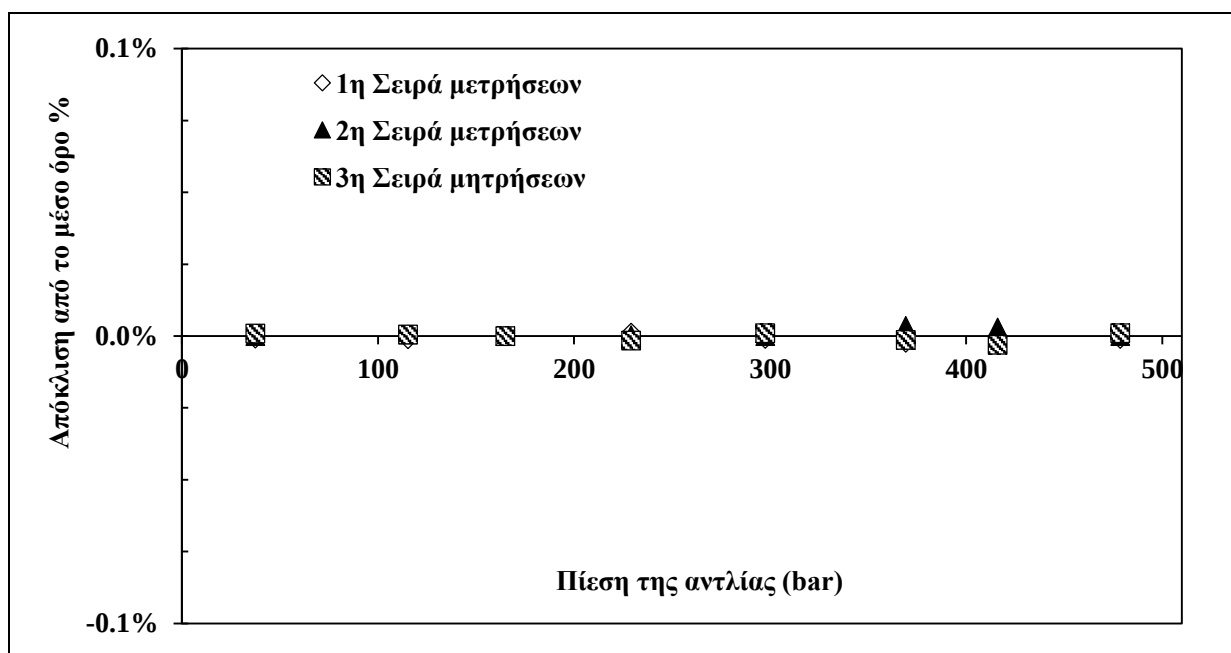
Οι αποκλίσεις στις μετρήσεις είναι μεγάλες στις χαμηλές πιέσεις εξαιτίας της τριβής του εμβόλου στα αυτόκλειστα. Το έμβολο για να κινηθεί απαιτείται μια διαφορά πίεσης π.χ. 0,1 bar. Η απόκλιση στα 10 bar οφείλεται στη τριβή του εμβόλου, ενώ η απόκλιση στη μέγιστη πίεση στα 517 bar οφείλεται στο ότι ο ρυθμιστής της αντλίας δε ρυθμίζει αποτελεσματικά στη μέγιστη πίεση με άλλα λόγια λόγω μεγάλης τιμής πίεσης ο ρυθμιστής της πίεσης γίνεται ευαίσθητος στην παραμικρή αλλαγή της πίεσης. Δεδομένων των μεγάλων αποκλίσεων στις πολύ χαμηλές και πολύ υψηλές πιέσεις, η επεξεργασία των μετρήσεων έγινε με βάση το εύρος από 30 μέχρι 500 bar. Από τα Σχήματα 2.18, 2.19 και 2.20 επιβεβαιώνεται ότι οι μετρήσεις της πειραματικής διάταξης παρουσιάζουν καλή επαναληψιμότητα.



Σχήμα 2.18: Επαναληψιμότητα των μετρήσεων του κανονικού πεντανίου στους 300 K.



Σχήμα 2.19: Επαναληψιμότητα των μετρήσεων του κανονικού πεντανίου στους 343 K.



Σχήμα 2.20: Επαναληψιμότητα των μετρήσεων του κανονικού πεντανίου στους 363 K.

3. Σχεδιασμός Πειραμάτων

3.1. Φόρτωση υγρών υδρογονανθράκων

Πριν από τη φόρτωση των υδρογονανθράκων πρέπει να καθαριστούν από το νερό οι άνω θάλαμοι των αυτοκλείστων, το πυκνόμετρο και οι σωληνώσεις που τους συνδέουν. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται εισπιέζοντας νερό στους κάτω θαλάμους των αυτοκλείστων μέσω των αντλιών και ακολούθως εφαρμόζεται κενό για αρκετή ώρα σε όλα τα τμήματα του εξοπλισμού που καθαρίστηκαν από το νερό, μέσω της βαλβίδας 13, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.

Οι υγροί υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή ήταν το επτάνιο και το τολουένιο. Τα μείγματα που μελετήθηκαν ήταν συνδυασμός των παραπάνω καθαρών συστατικών με μεθάνιο, σύστασης 64% επτανίου – 36% μεθάνιο και 34% επτανίου – 66% μεθάνιο κατά mole. Οι μετρήσεις της πυκνότητας διεξήχθησαν σε θερμοκρασίες 300K, 334K και 363K.

Η ποσότητα του εκάστοτε υγρού που θα φορτωνόταν στο αυτόκλειστο υπολογίστηκε με βάση τη χωρητικότητα των δυο αυτοκλείστων, τη μέγιστη ποσότητα αερίου που θα απαιτούνταν για τη δημιουργία του μείγματος (64% επτάνιο – 36% μεθάνιο κατά mole) και τη μέγιστη δυνατή πίεση φόρτωσης του αερίου (90 – 100 bar). Από τα moles του υγρού που θα φορτώνονταν στην πειραματική διάταξη υπολογίστηκε η μάζα που καταλαμβάνουν τα moles του υγρού με την Εξίσωση (3.1).

$$m = n \cdot MW \quad (3.1)$$

όπου: **m** η μάζα του υγρού, **n** τα moles του υγρού, **MW** το μοριακό βάρος του υγρού (καθαρό συστατικό). Ο όγκος που καταλαμβάνει η μάζα του υγρού που μεταφέρθηκε στο αυτόκλειστο υπολογίστηκε από την Εξίσωση (3.2).

$$V = \frac{m}{d} \quad (3.2)$$

Όπου: **V** ο όγκος του υγρού, **m** η μάζα του υγρού, **d** η πυκνότητα του υγρού.

Το υγρό τοποθετήθηκε στο δοχείο φόρτωσης υγρού, στη συνέχεια μεταφέρθηκε στους άνω θαλάμους των αυτοκλείστων χρησιμοποιώντας πεπιεσμένο αέρα, εφόσον το έμβολο έχει κατεβεί στο επιθυμητό σημείο αφήνοντας μπροστά του τον απαιτούμενο χώρο για την ποσότητα που έχει προϋπολογιστεί. Καταγράφηκε η ένδειξη της πίεσης της αντλίας και των μανομέτρων καθώς και η ένδειξη του όγκου αποσταγμένου νερού που υπήρχε στο θάλαμο της αντλίας. Όταν ολοκληρωθεί η φόρτωση του υγρού εφαρμόζεται για λίγη ώρα το κενό στο αυτόκλειστο και έπειτα αυξάνεται η πίεση αλλά η βαλβίδα 13 στο Σχήμα 3.1 παραμένει ανοικτή για να αφαιρεθεί ο αέρας στην περίπτωση ύπαρξής του. Η φόρτωση των υγρών έγινε στη θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Η διαδικασία φόρτωσης του καθαρού συστατικού γίνεται ως εξής:

- Το δοχείο του υγρού έχει καθαριστεί και έχει τοποθετηθεί μέσα του υγρό (βλ. Σχήμα 3.1).
- Η αντλία τίθεται σε πίεση 4 bar.
- Τα έμβολα των αυτοκλείστων φτάνουν στην ανώτερη θέση όπου και καταγράφεται η ένδειξη του όγκου της αντλίας.

- Από τη βαλβίδα 12 εισπνέζεται αέρας με αποτέλεσμα τα έμβολα να κατεβαίνουν μέχρι την επιθυμητή θέση, όπου και σταματάει η αντλία. Έπειτα εφαρμόζεται και πάλι κενό μέσω της βαλβίδας 13 για να απομακρυνθεί ο αέρας.
- Ανοίγουν οι βαλβίδες 8, 10, 12 και 16 .
- Με τη βοήθεια του πεπιεσμένου αέρα εισπνέζεται αέρας από τη βαλβίδα 15 στο δοχείο φόρτωσης έτσι ώστε να διοχετευθεί το υγρό στο επάνω μέρος των αυτοκλείστων και μέσω της βαλβίδας 16.
- Κλείνουν οι βαλβίδες 15 και 16, απομακρύνεται ο αέρας από τα αυτόκλειστα με τη βοήθεια της αντλίας και καταγράφεται η τελική ένδειξη του όγκου του νερού που παραμένει στην αντλία.

3.2. Φόρτωση αερίων υδρογονανθράκων

Ακολούθως, πραγματοποιήθηκε η μεταφορά του αερίου. Για την εύρεση της αναγκαίας ποσότητας του αερίου, έτσι ώστε να σχηματιστεί μείγμα στην επιθυμητή σύσταση, έγιναν οι ακόλουθοι υπολογισμοί.

Για παράδειγμα, για τη δημιουργία του μείγματος με αναλογία 64% υγρό – 36% αέριο, κατά mole ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Με βάση την πυκνότητα του υγρού, το μοριακό του βάρος και τον όγκο που καταλαμβάνει το υγρό στο αυτόκλειστο εκτιμούνται τα moles του υγρού.
- Υπολογίζονται τα moles του αερίου που πρέπει να φορτωθούν για να προκύψει η επιθυμητή σύσταση.
- Δεδομένης της πίεσης φόρτωσης του αερίου και του αριθμού των απαιτούμενων moles, υπολογίζεται ο όγκος του αερίου που πρέπει να φορτωθεί. Ο υπολογισμός του όγκου αυτού γίνεται με την χρήση της καταστατικής εξίσωσης των πραγματικών αερίων, όπως δίνεται στην Εξίσωση (3.3).

$$V = \frac{nZRT}{p} \quad (3.3)$$

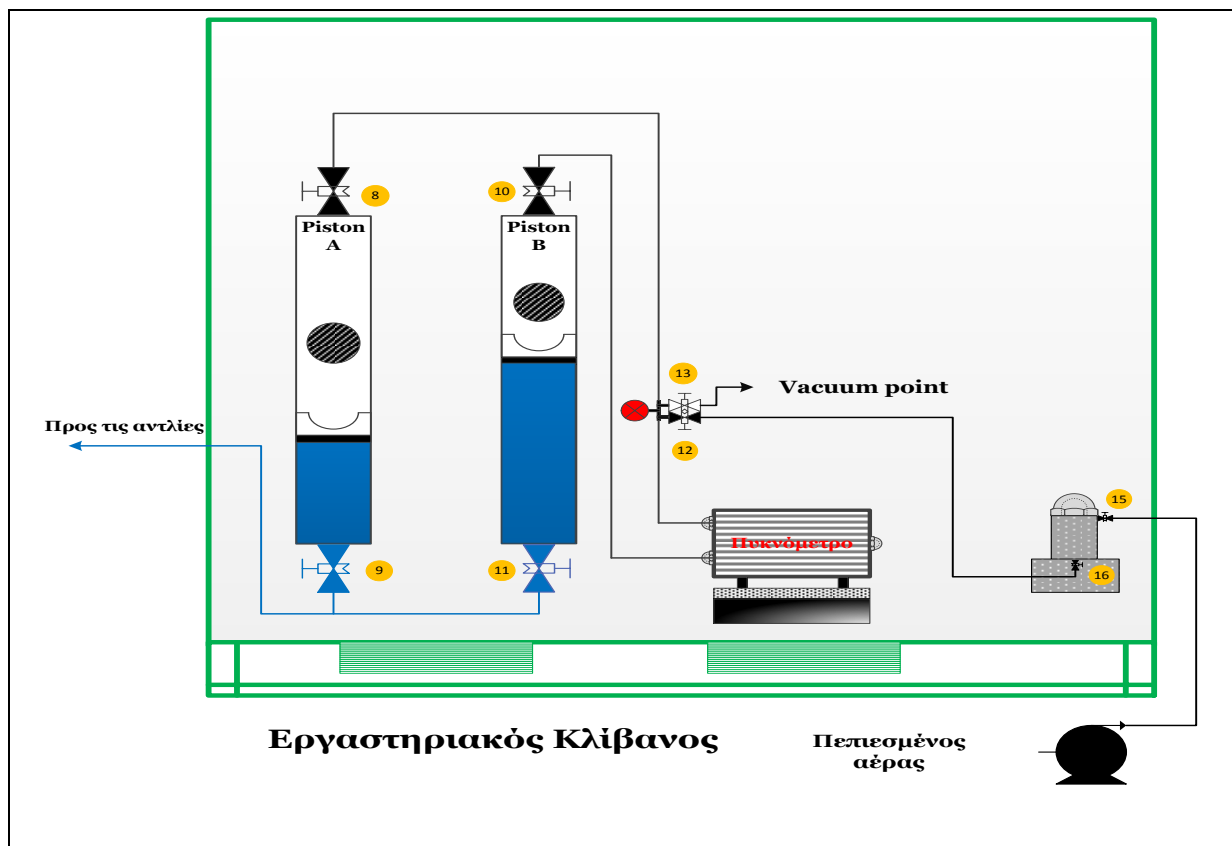
Όπου n τα moles του αερίου που θα μεταφερθούν, Z ο συντελεστής απόκλισης του καθαρού αερίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος το οποίο βρίσκεται βιβλιογραφικά ή γίνεται μια πρόχειρη εκτίμηση και στην πίεση που θα γίνει η μεταφορά, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, T η θερμοκρασία περιβάλλοντος και p η πίεση στην οποία θα γίνει η μεταφορά του αερίου.

Η διαδικασία φόρτωσης του αερίου είναι η ακόλουθη:

- Αρχικά, συνδέεται η φιάλη που περιέχει το μεθάνιο με την πειραματική διάταξη, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2 και ρυθμίζεται η πίεση φόρτωσης μέσω του μανοεκτονωτή.
- Μετακινείται το έμβολο του αυτοκλείστου με τη βοήθεια της αντλίας στη επιθυμητή θέση η οποία είναι προκαθορισμένη έτσι ώστε να εξασφαλιστεί ο χώρος για την απαιτούμενη ποσότητα που θα φορτωθεί. Ανοίγονται οι βαλβίδες 8, 10 και 12 καθώς και η βαλβίδα του αερίου. Έτσι, εισέρχεται στα αυτόκλειστα η ποσότητα αερίου που έχει προϋπολογιστεί.
- Φορτώνεται το αέριο μέχρι να φτάσει η πίεση στα 100 bar. Σημειώνεται η αντίστοιχη τιμή του όγκου του νερού της αντλίας.

- Όταν φτάσει η πίεση του αερίου μέσα στα αυτόκλειστα στην επιθυμητή τιμή, κλείνει η βαλβίδα φόρτωσης.
- Τέλος, όλες οι βαλβίδες είναι κλειστές και απομακρύνεται η φιάλη μεταφοράς αερίου.

Η μεταφορά του αερίου έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετά τη μεταφορά του αερίου στα αυτόκλειστα παρατηρήθηκε ότι η ένδειξη της πίεσης σιγά – σιγά έπεφτε διότι μέρος του αερίου διαλύονταν στο υγρό.



Σχήμα 3.1: Διαδικασία φόρτωσης του υγρού

3.3. Συλλογή μετρήσεων

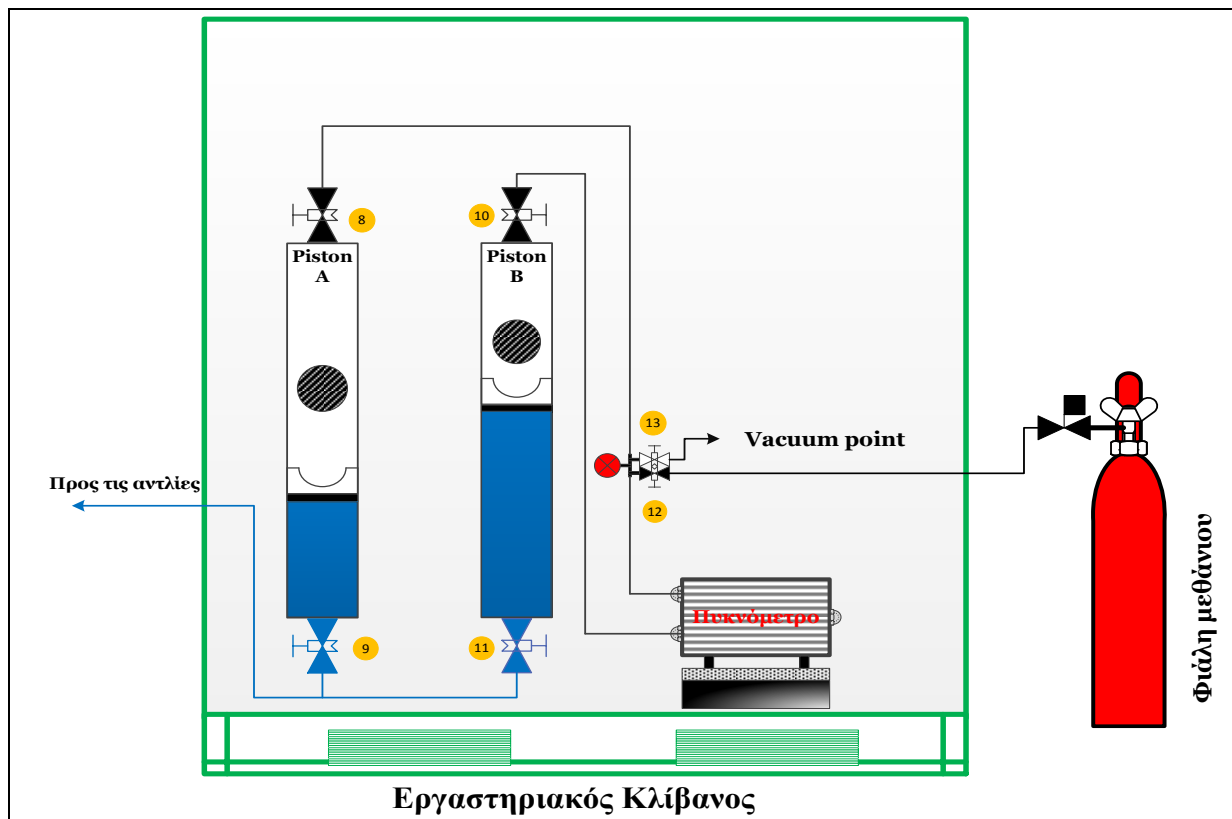
Στον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος LabVIEW καταγράφηκαν οι τιμές της πυκνότητας, των πιέσεων από το μανόμετρο του κλιβάνου και των αντλιών και η θερμοκρασία του κλιβάνου. Οι μετρήσεις ελήφθησαν όταν το σύστημα ισορρόπησε.

Η συλλογή των μετρήσεων ξεκίνησε από τα 10 bar και έφτασε έως τα 500 bar. Οι πιέσεις που μετρήθηκαν ήταν 20/40/60/80/100/150/200/250/300/400 και 500bar. Αφού έγιναν οι απαραίτητες διορθώσεις στις τιμές της πίεσης και της πυκνότητας απεικονίστηκαν σε διάγραμμα πίεσης - πυκνότητας.

3.4. Προσδιορισμός της σύστασης του μείγματος

Ο προσδιορισμός της σύστασης του μείγματος πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία της εκτόνωσης ενός μέρους του μονοφασικού ρευστού από την πίεση και θερμοκρασία που βρισκόταν μέσα στα αυτόκλειστα σε συνθήκες περιβάλλοντος παρουσιάζεται γραφικά στο Σχήμα 3.3.

Η συσκευή εκτόνωσης ουσιαστικά είναι συνδεσμολογία που αποτελείται από ένα φιαλίδιο που έχει μία είσοδο από την οποία εισέρχεται το μονοφασικό ρευστό και συλλέγεται η υγρή φάση και από μία έξοδο από την οποία συλλέγεται και μετριέται το αέριο με τη συσκευή gasometer (περισσότερες πληροφορίες περί της συσκευής περιγράφονται στην παράγραφο 8.12.2.



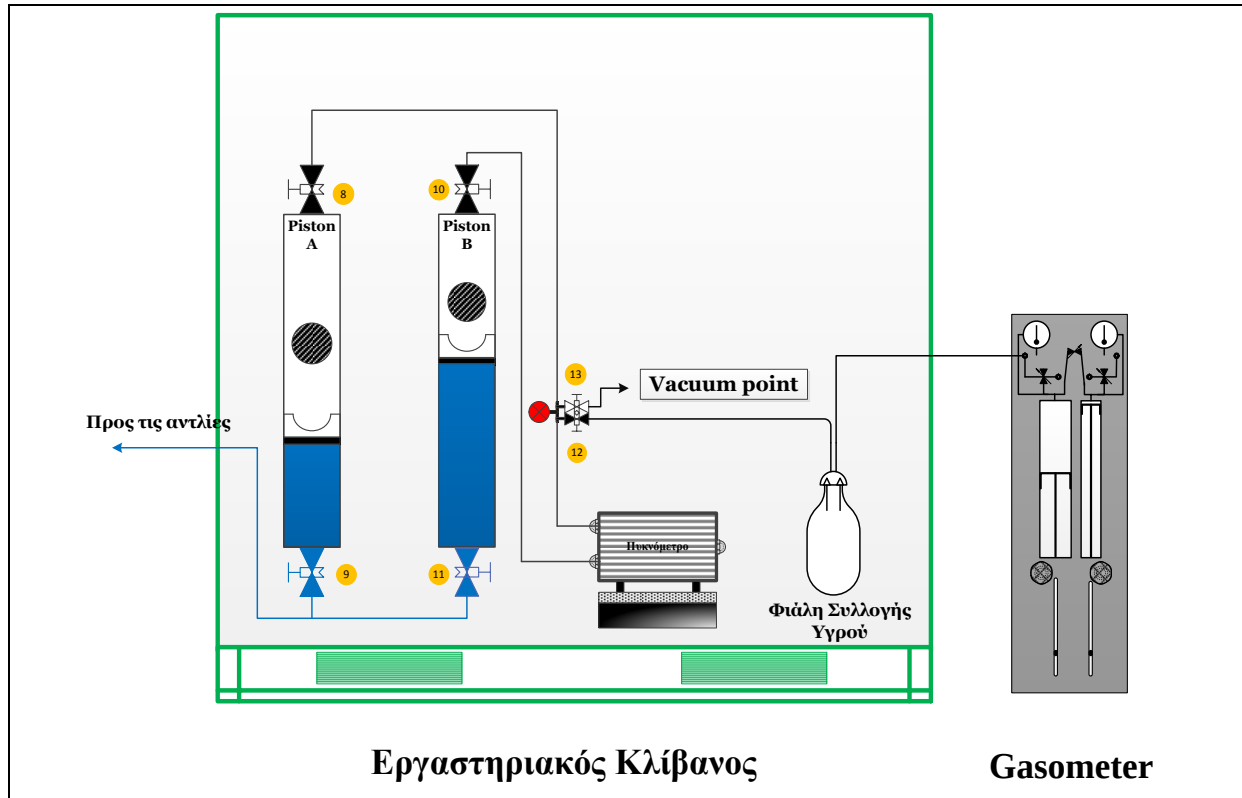
Σχήμα 3.2: Διαδικασία φόρτωσης του αερίου

Η διαδικασία της εκτόνωσης έχει ως εξής:

- Αρχικά, ζυγίζεται το απόβαρο της γυάλινης φιάλης.
- Έπειτα, συνδέεται η συσκευή εκτόνωσης flash με τη διάταξη μέσω της βαλβίδας 12, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.3.
- Καταγράφονται οι αρχικές ενδείξεις των εμβόλων της συσκευής μέτρησης όγκου αερίων (gasometer) πριν από την είσοδο του αερίου.
- Η γυάλινη φιάλη και η συσκευή gasometer συνδέονται στη βαλβίδα 12 για τη συλλογή της υγρής και της αέριας φάσης, αντίστοιχα.
- Η βαλβίδα 12 ανοίγει με πολύ αργό ρυθμό και με μεγάλη προσοχή έτσι ώστε να προλάβει να έρθει σε θερμική ισορροπία το ρευστό που βγαίνει από τη μέγιστη πίεση των πειραμάτων, όπου βρίσκεται σε μονοφασική κατάσταση, στις συνθήκες περιβάλλοντος και σε διφασική κατάσταση.
- Ζυγίζεται η γυάλινη φιάλη με το ρευστό που έχει συλλεχθεί.
- Καταγράφονται οι ενδείξεις των εμβόλων της συσκευής gasometer με το αέριο.

Η διαδικασία προσδιορισμού της σύστασης του μείγματος στο αυτόκλειστο επιτυγχάνεται εφόσον γίνεται η εκτόνωση στις ατμοσφαιρικές συνθήκες. Για την αέρια φάση, αφού προηγηθεί ανάλυσή της από αέριο χρωματογράφο, προσδιορίζεται το ποσοστό του μεθανίου και του επτάνιου. Τα

μοριακά κλάσματα του μεθανίου και επτανίου υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις Εξισώσεις 3.4 και 3.5 αντίστοιχα.



Σχήμα 3.3: Απεικόνιση διαδικασίας του flash

$$y_{C_1}^{\text{αέρια φάση}} = \frac{\frac{FID_{(C_1)}}{MW_{(C_1)}}}{\frac{FID_{(C_1)}}{MW_{(C_1)}} + \frac{FID_{(C_7)}}{MW_{(C_7)}}} \quad (3.4)$$

$$y_{C_7}^{\text{αέρια φάση}} = \frac{\frac{FID_{(C_7)}}{MW_{(C_7)}}}{\frac{FID_{(C_1)}}{MW_{(C_1)}} + \frac{FID_{(C_7)}}{MW_{(C_7)}}} \quad (3.5)$$

Όπου $y_{C_1}^{\text{αέρια φάση}}$ είναι το μοριακό κλάσμα του μεθανίου στην αέρια φάση, αντίστοιχα $y_{C_7}^{\text{αέρια φάση}}$ είναι το μοριακό κλάσμα του επτανίου στην αέρια φάση, $FID_{(C_1)}$ και $FID_{(C_7)}$ είναι εμβαδόν επιφάνειας του (FID) του αναλύτη του χρωματογράφου για κάθε συστατικό. Ενώ $MW_{(C_1)}$ και $MW_{(C_7)}$ τα μοριακά βάρη του μεθανίου και του επτανίου αντίστοιχα. Επειδή σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, θεωρείται ότι ο συντελεστής συμπίεστικότητας $Z=1$, από τον όγκο του εκτονωμένου αερίου μπορεί να υπολογιστούν τα moles του αερίου που εκτονώθηκαν στην συσκευή Gasometer όπως δίνεται στην Εξίσωση 3.6.

$$n_{\text{αέριο}} = \frac{pv}{ZRT} \quad (3.6)$$

Επομένως, υπολογίζονται τα moles του μεθανίου τα οποία ήταν στα αυτόκλειστα πολλαπλασιάζοντας με το μοριακό κλάσμα του μεθανίου που έχει προκύψει από την Εξίσωση 3.4.

Για την υγρή φάση, θεωρείται ότι η σύστασή της αποτελείται από 100% επτανίο λόγω των συνθηκών που βρίσκεται το εκτονωμένο υγρό (ατμοσφαιρικές συνθήκες). Υπολογίζονται τα moles (n) του εκτονωμένου επτανίου χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 3.7.

$$n_{\text{εκτονώμενο } C_7} = \frac{M_{\text{εκτονώμενο υγρού}}}{MW_{C_7}} \quad (3.7)$$

Τα moles του επτανίου που βρίσκονται στην αέρια φάση υπολογίζονται πολλαπλασιάζοντας τα moles του εκτονωμένου αερίου με το μοριακό κλάσμα του επτανίου στην αέρια φάση που έχει υπολογιστεί μέσω Εξίσωσης 3.5. Τα συνολικά moles του επτανίου που είναι στο εκτονωμένο μείγμα (αέρια και υγρή φάση) είναι το άθροισμα των moles του επτανίου στην αέρια και στην υγρή φάση.

Κατά συνέπεια, εφόσον υπολογιστεί η τιμή των moles του εκτονωμένου δείγματος (υγρού και αερίου), υπολογίζεται η σύσταση του μείγματος που βρίσκεται εντός της πειραματικής διάταξης με τις Εξισώσεις 3.8 και 3.9.

$$z_{C_1}^{\text{συνολικά}} = \frac{n_{C_1}^{\text{αέρια φάση}}}{n_{C_1}^{\text{αέρια φάση}} + n_{C_7}^{\text{αέρια φάση}} + n_{C_7}^{\text{υγρή φάση}}} \quad (3.8)$$

$$z_{C_7}^{\text{συνολικά}} = \frac{n_{C_7}^{\text{αέρια φάση}} + n_{C_7}^{\text{υγρή φάση}}}{n_{C_1}^{\text{αέρια φάση}} + n_{C_7}^{\text{αέρια φάση}} + n_{C_7}^{\text{υγρή φάση}}} \quad (3.9)$$

3.5. Μέτρηση της πυκνότητας

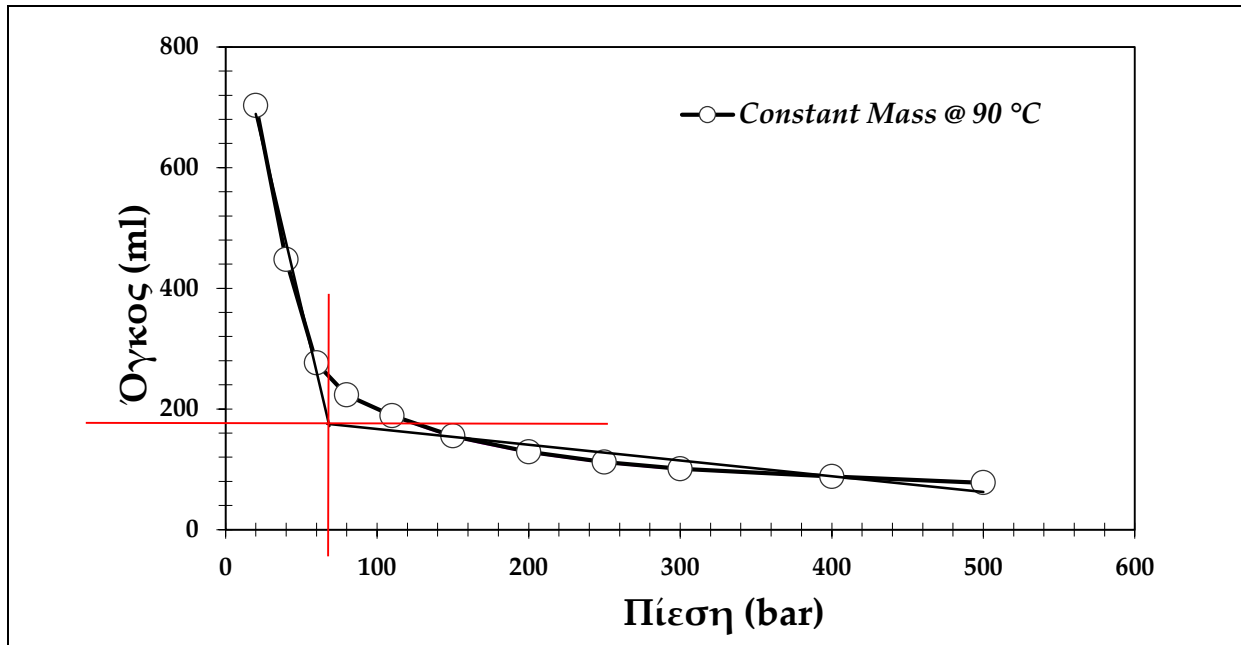
Μετρήθηκε η πυκνότητα των ρευστών που εμπεριέχονται στους θαλάμους των δυο αυτόκλειστων σε μεγάλο εύρος τιμών πίεσης και θερμοκρασίας, είτε στην αέρια είτε στην υγρή φάση. Η καταγραφή των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε από τη μέγιστη πίεση που ήταν τα 500 bar προς τη χαμηλότερη που ήταν τα 10 bar στους 300, 334 και 363 K. Σε κάθε μέτρηση γινόταν ανάδευση του μείγματος με σκοπό να βοηθηθεί η ισορροπία του ρευστού.

Η καταγραφή των μετρήσεων περιλαμβάνει και συνθήκες της διφασικής περιοχής. Η αλλαγή από τη μονοφασική στη διφασική κατάσταση γινόταν εμφανής από δύο ενδείξεις: Από την αλλαγή στη μεταβολή της πυκνότητας του υγρού σε σχέση με την πτώση πίεσης, σύμφωνα με τις ενδείξεις του πυκνομέτρου, καθώς και από την αλλαγή του ρυθμού μείωσης της πίεσης με την αύξηση του όγκου όπως παρουσιάζεται σε ένα διάγραμμα p-V στο Σχήμα 3.4.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία μέτρησης της πυκνότητας είναι η ακόλουθη:

- Καταγράφονται οι τιμές πίεσης και θερμοκρασίας.
- Για κάθε μέτρηση γίνεται καλή ανάδευση του συστήματος χρησιμοποιώντας το μηχανισμό ανάδευσης. Έπειτα, μεταφέρεται το μείγμα στο πυκνόμετρο με τη χρήση των δυο αντλιών. Αξίζει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση που έχει σχηματιστεί το διφασικό μείγμα θα πρέπει να μεταφερθεί η κάθε φάση ξεχωριστά στο πυκνόμετρο για να μετρηθεί η πυκνότητα της κάθε φάσης.

- Η μεταφορά της κάθε φάσης στο πυκνόμετρο πρέπει να γίνει ισοβαρώς για να μη διαταράζεται η θερμοδυναμική ισορροπία και για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται και οι δυο αντλίες της διάταξης. Η μεταφορά επιταχύνεται θέτοντας την πρώτη αντλία να εισπιέζει και την άλλη να απομακρύνει το νερό από τη διάταξη με πολύ μικρή διαφορά πίεσης ως προς την αντλία εισπίεσης.



Σχήμα 3.4: Η απότομη αλλαγή του όγκου συνάρτηση της πίεσης (πείραμα σταθερής μάζας)

4. Θερμοδυναμικό μοντέλο διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου

Εκτός από τις πειραματικές μετρήσεις που έχουν ήδη περιγραφεί στα προηγούμενα κεφάλαια, η παρούσα διατριβή επεκτάθηκε και στην ανάπτυξη μιας μαθηματικής συσχέτισης για διόρθωση των αποτελεσμάτων γραμμομοριακού όγκου της PR. Η μαθηματική συσχέτιση αυτή ονομάστηκε T.U.C, η οποία διορθώνει τις τιμές πυκνότητας σε υγρά και αέρια τόσο σε περιπτώσεις καθαρών συστατικών όσο και σε περιπτώσεις μειγμάτων υδρογονανθράκων που προκύπτουν από την επίλυση της κυβικής καταστατικής εξίσωσης των PR. Η μαθηματική συσχέτιση αυτή είναι ουσιαστικά μια μορφή μαθηματικού μοντέλου ή μαθηματικού πρότυπου που μπορεί να υπολογίζει το συντελεστή διόρθωσης της τιμής του γραμμομοριακού όγκου που προκύπτει από την επίλυση της PR σε μεγάλο εύρος συνθηκών, τόσο σε καθαρά συστατικά όσο και μειγμάτων υδρογονανθράκων. Το μαθηματικό πρότυπο T.U.C, στηρίζεται στα πειραματικά δεδομένα που έχουν προκύψει από το εργαστηριακό μέρος της μεταπτυχιακής διατριβής.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται αναλυτικά η μαθηματική συσχέτισης προσομοίωσης T.U.C που αναπτύχθηκε στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας και το οποίο χρησιμοποιεί τις τιμές πίεσης, θερμοκρασίας και μοριακών κλασμάτων για τον υπολογισμό του συντελεστή διόρθωσης.

4.1. Περιγραφή των επιμέρους σταδίων του Μοντέλου

Για την υλοποίηση του μοντέλου, πραγματοποιήθηκαν πειραματικές μετρήσεις σε διφασικά μείγματα δύο συστατικών (επτανιο-μεθάνιο, τολουένιο-μεθάνιο) σε τέσσερις διαφορετικές αναλογίες συστατικών, για το κάθε μείγμα. Ακολουθώς, λαμβάνονται ισάριθμες εκτιμήσεις της πυκνότητας από την κυβική καταστατική εξίσωση των PR για κάθε μείγμα στις αντίστοιχες συνθήκες χρησιμοποιώντας το εμπορικό λογισμικό πακέτο CMG.

4.1.1. Μοντελοποίηση ως προς τη σύσταση

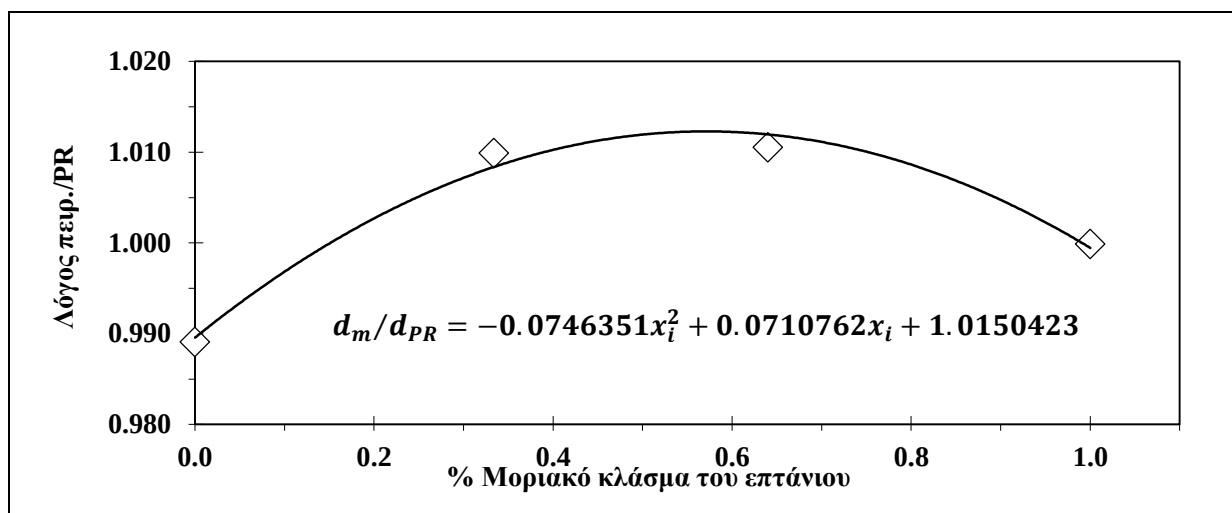
Για κάθε τιμή πίεσης και θερμοκρασίας εκφράζεται ο λόγος της πειραματικής μέτρησης της πυκνότητας ως προς την εκτιμώμενη τιμή βάσει της εξίσωσης PR, συναρτήσεως του μοριακού κλάσματος του εκάστοτε μείγματος όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1.

Παρατηρείται ότι η σχέση μεταξύ του μοριακού κλάσματος και του λόγου των πυκνοτήτων για δεδομένη πίεση και θερμοκρασία μπορεί να προσεγγιστεί από μια πολυωνυμική εξίσωση δευτέρου βαθμού:

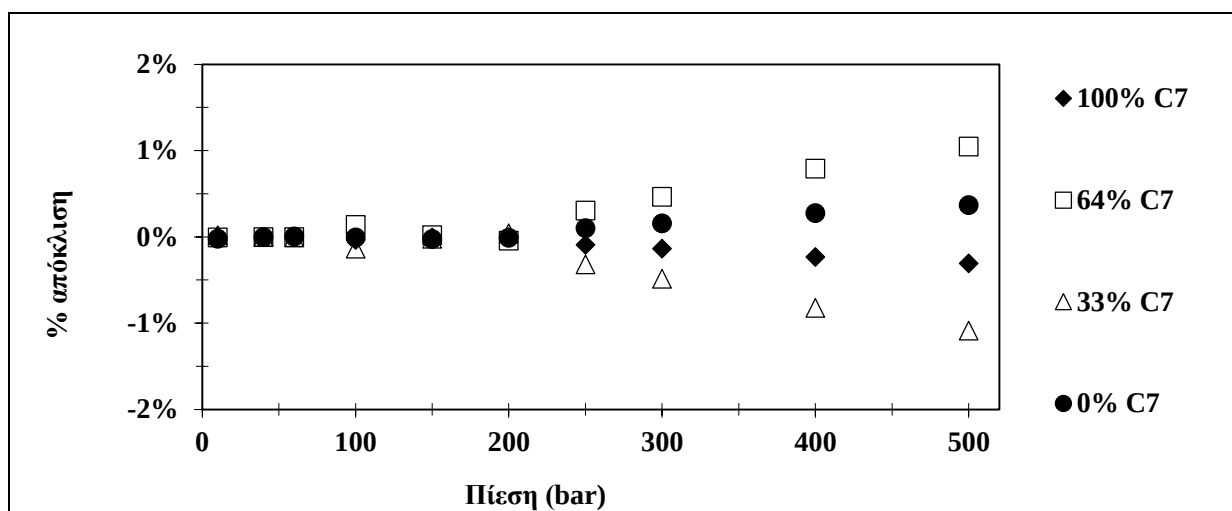
$$\left(\frac{d_m}{d_{PR}}\right)_{p,T,z} = a_{p,T}x_i^2 + b_{p,T}x_i + c_{p,T} \quad (4.1)$$

Όπου d_m είναι η πειραματικά μετρημένη πυκνότητα, d_{PR} είναι η αντίστοιχη πυκνότητα των PR όπως υπολογίστηκε από το λογισμικό CMG, x_i είναι το μοριακό κλάσμα του επτανίου στην εκάστοτε φάση (για το συγκεκριμένο δυαδικό μείγμα το οποίο είναι μείγμα επτανίου - μεθανίου) και $a_{p,T}, b_{p,T}, c_{p,T}$ είναι οι σταθερές του πολυωνύμου, οι οποίες είναι συναρτήσεις της θερμοκρασίας και της πίεσης.

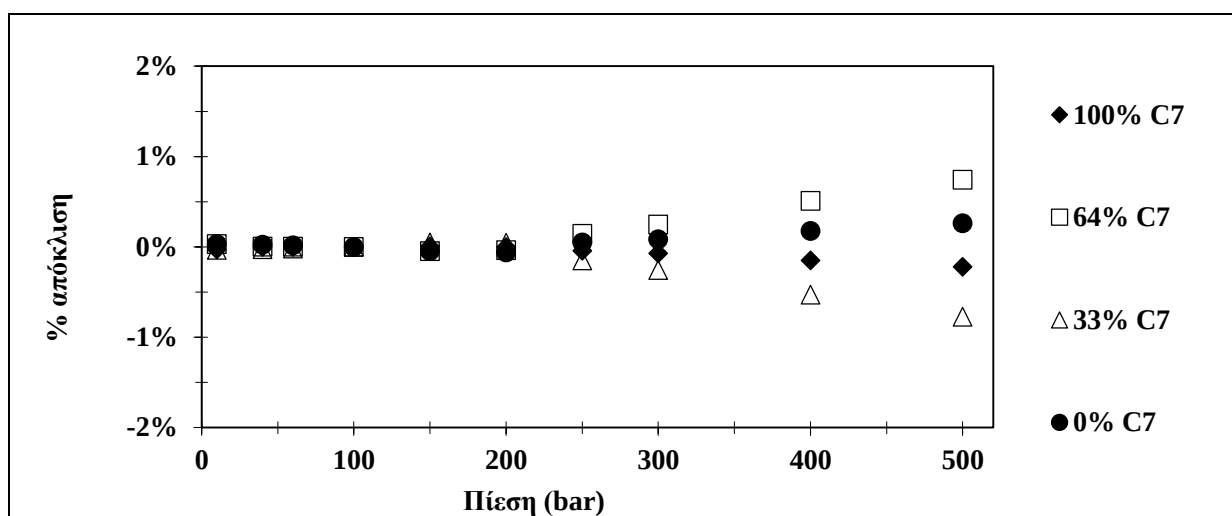
Χρησιμοποιώντας το πολυώνυμο μπορεί να υπολογιστεί ο λόγος των πυκνοτήτων με σχετικό σφάλμα που δεν υπερβαίνει το 1% όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.2, 4.3 και 4.4.



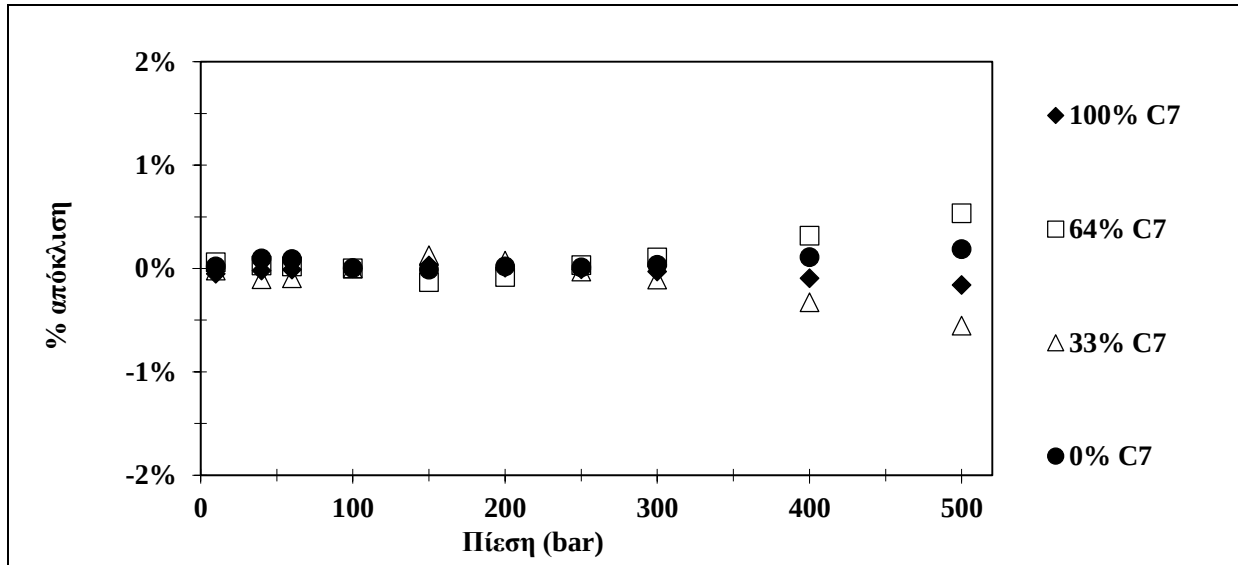
Σχήμα 4.1: Έκφραση του λόγου πυκνοτήτων σε συνάρτηση του μοριακού κλάσματος σε πίεση 250 bar και θερμοκρασία 334 K (διαγράμματα σε άλλες αναλογίες επισυνάπτονται στο Παράρτημα III).



Σχήμα 4.2: Απόκλιση του υπολογισμού του λόγου των πυκνοτήτων (μέσω πολυωνύμου δευτέρου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 300K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο).



Σχήμα 4.3: Απόκλιση του υπολογισμού του λόγου των πυκνοτήτων (μέσω πολυωνύμου δευτέρου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 334K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο).



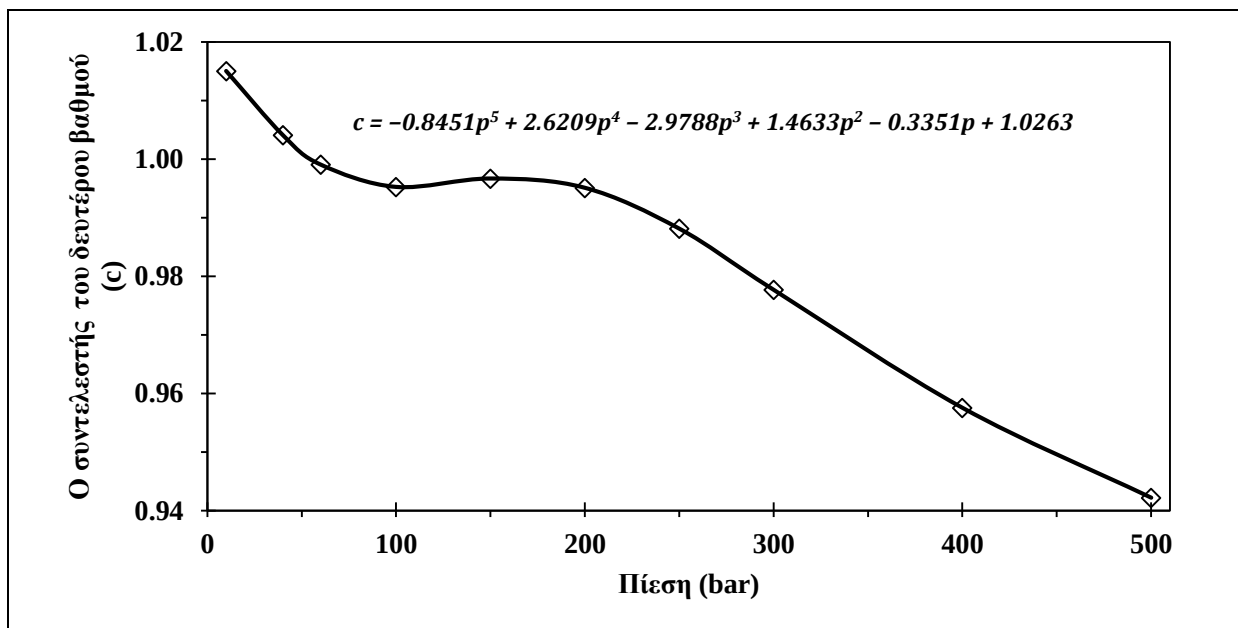
Σχήμα 4.4: Απόκλιση του υπολογισμού του λόγου των πυκνοτήτων (μέσω πολωνύμου δευτέρου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 363K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο).

4.1.2. Μοντελοποίηση ως προς την πίεση

Η μοντελοποίηση ως προς την πίεση των συντελεστών $a_{p,T}$, $b_{p,T}$, $c_{p,T}$ που έχουν προκύψει από την Εξίσωση 4.1 για κάθε σετ πίεσης θερμοκρασίας, υπολογίστηκαν ξεχωριστά για κάθε μια από τις τρεις θερμοκρασίες ως πολωνυμικές εξισώσεις 5^{ου} βαθμού όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5.

Όπου p είναι η πίεση και $a_{1 \rightarrow 6}^T$, $b_{1 \rightarrow 6}^T$, $c_{1 \rightarrow 6}^T$ οι συντελεστές του πολωνύμου πέμπτου βαθμού για τη δεδομένη θερμοκρασία T .

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζονται οι τιμές των συντελεστών που προκύπτουν από τις Εξίσωση 4.4 ως προς την πίεση για την περίπτωση του συντελεστή c στους 334K.



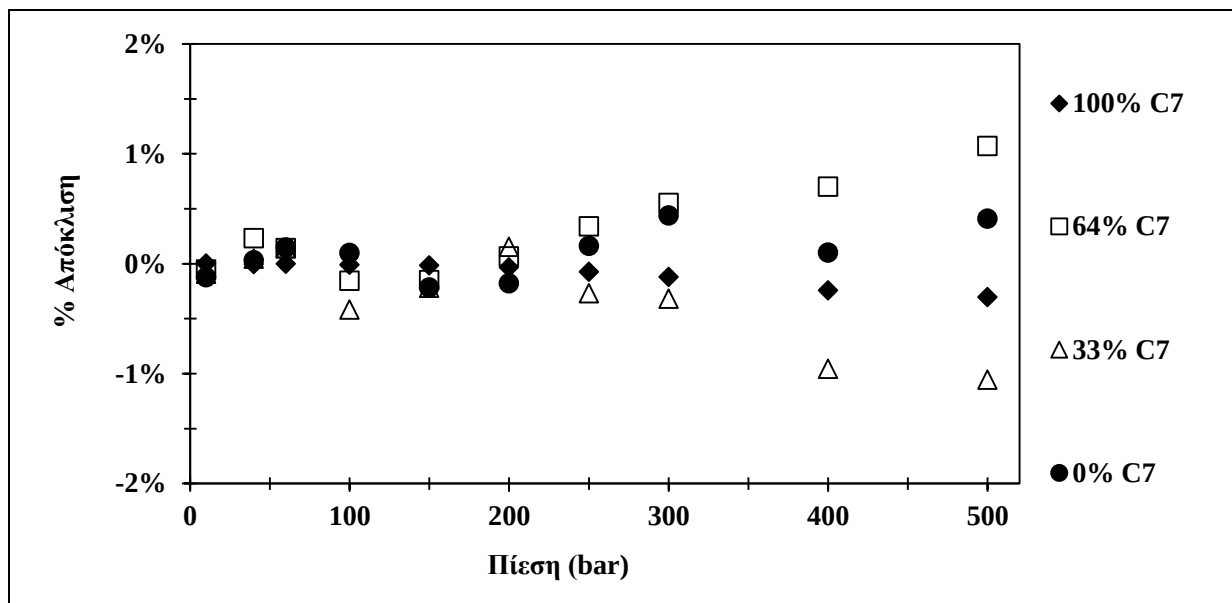
Σχήμα 4.5: Η πολωνυμική προσέγγιση του συντελεστή c_1^T ως προς την πίεση στους 334K (τα αντίστοιχα διαγράμματα στις άλλες θερμοκρασίες επισυνάπτονται στο Παράρτημα ΙΙΙ).

$$a_{p,T} = a_1^T p_i^5 + a_2^T p_i^4 + a_3^T p_i^3 + a_4^T p_i^2 + a_5^T p_i + a_6^T \quad (4.2)$$

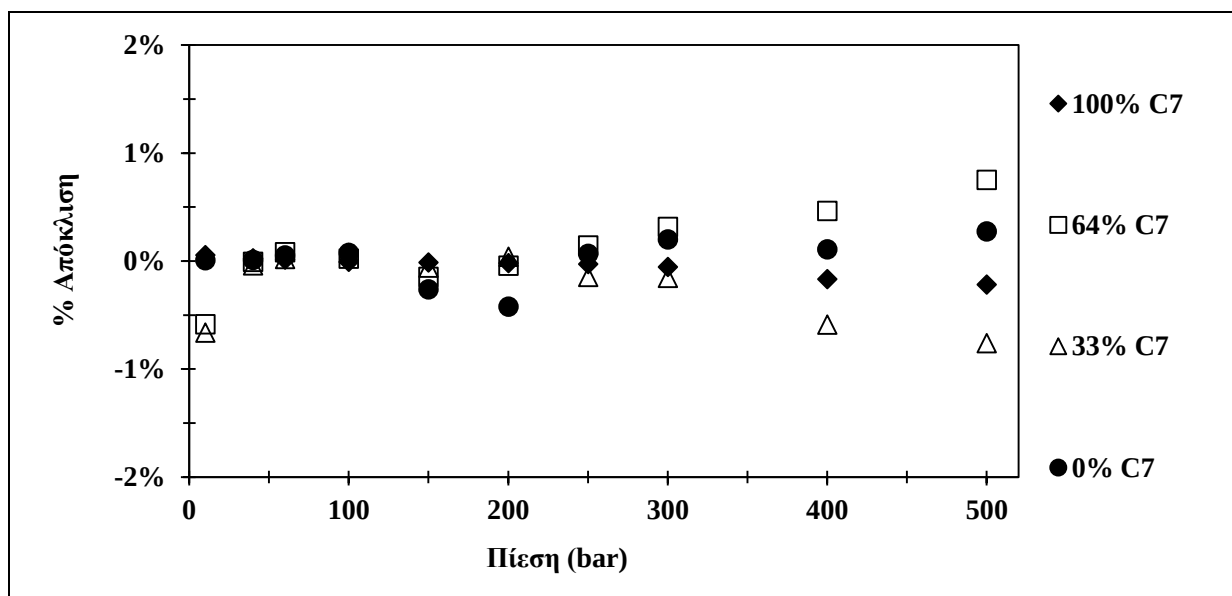
$$b_{p,T} = b_1^T p_i^5 + b_2^T p_i^4 + b_3^T p_i^3 + b_4^T p_i^2 + b_5^T p_i + b_6^T \quad (4.3)$$

$$c_{p,T} = c_1^T p_i^5 + c_2^T p_i^4 + c_3^T p_i^3 + c_4^T p_i^2 + c_5^T p_i + c_6^T \quad (4.4)$$

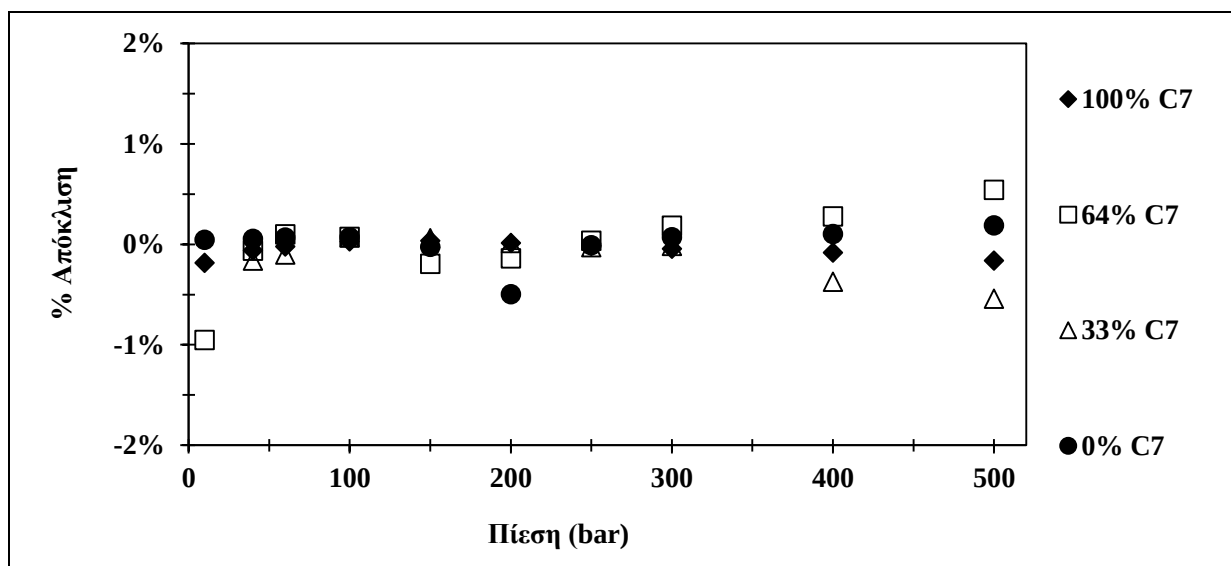
Χρησιμοποιώντας τα πολυώνυμα ως προς την πίεση μπορεί να υπολογιστεί ο λόγος των πυκνοτήτων για κάθε μείγμα και σε οποιαδήποτε πίεση με σχετικό σφάλμα που δεν υπερβαίνει το 1% όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.6, 4.7 και 4.8.



Σχήμα 4.6: Σχετική απόκλιση του εκτιμώμενου λόγου πυκνοτήτων (μέσω πολυωνύμου πέμπτου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 300K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο) ως προς τη πίεση.



Σχήμα 4.7: Σχετική απόκλιση του εκτιμώμενου λόγου πυκνοτήτων (μέσω πολυωνύμου πέμπτου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 334K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο) ως προς τη πίεση.

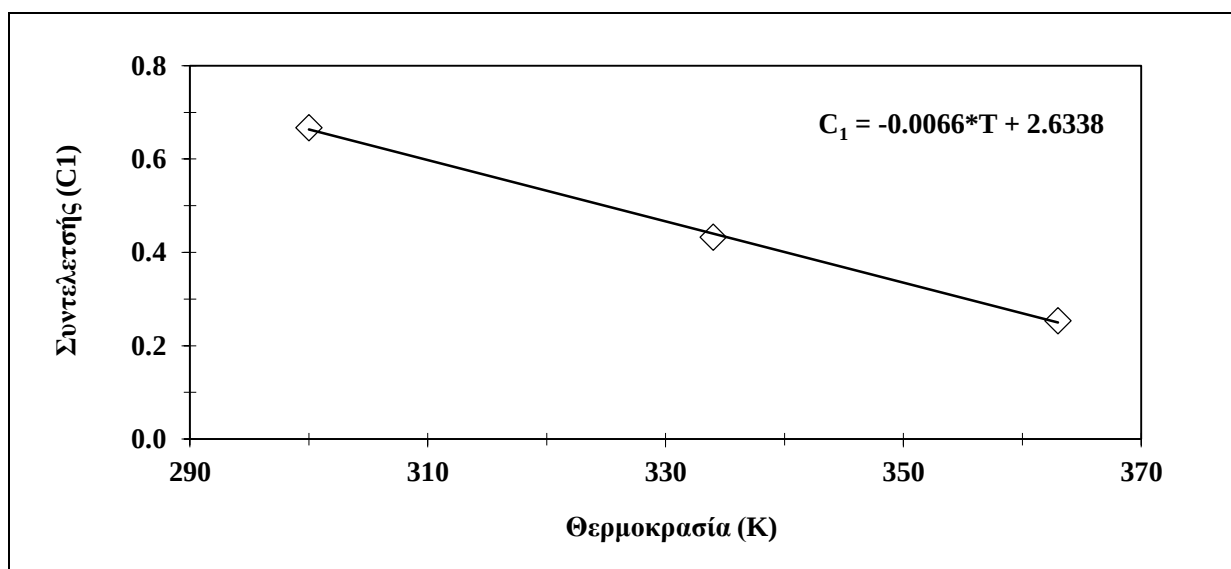


Σχήμα 4.8: Σχετική απόκλιση του εκτιμώμενου λόγου πυκνοτήτων (μέσω πολυωνύμου πέμπτου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 300K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο) ως προς τη πίεση.

4.1.3. Μοντελοποίηση ως προς τη θερμοκρασία

Η μοντελοποίηση έγινε με παρόμοιο τρόπο με αυτόν ως προς την πίεση, εκφράζοντας δηλαδή τους συντελεστές (σταθερές) που προκύπτουν από το πολυώνυμο πέμπτου βαθμού στις Εξισώσεις 4.2, 4.3 και 4.4 συναρτήσει της θερμοκρασίας. Έτσι, για κάθε ένα συντελεστή από τα τρία σετ $a_{1 \rightarrow 6}^T$, $b_{1 \rightarrow 6}^T$, $c_{1 \rightarrow 6}^T$ στις Εξισώσεις 4.2, 4.3 και 4.4 υπάρχουν τρεις διαφορετικές τιμές που αντιστοιχούν στις θερμοκρασίες των 300, 334 και 363K. Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η έκφραση της σταθεράς C_1 ως προς τη θερμοκρασία.

Παρατηρήθηκε ότι η έκφραση που επικρατεί για όλες τις σταθερές στην περίπτωση των μειγμάτων του επτάνιου αλλά και των μειγμάτων του τολουένιου, είναι γραμμική και δίνεται στην Εξίσωση 4.5.



Σχήμα 4.9: Οι τιμές του συντελεστή C_1 συναρτήσει της θερμοκρασίας. (Τα διαγράμματα για τις υπόλοιπες σταθερές επισυνάπτονται στο Παράρτημα ΙΙΙ).

$$a_i^T = A_i * T + A'_i$$

$$b_i^T = B_i * T + B'_i \quad (4.5)$$

$$c_i^T = C_i * T + C'_i$$

Χρησιμοποιώντας τις Εξισώσεις 4.2, 4.3 και 4.4 και αντικαθιστώντας τους συντελεστές ανάλογα τη θερμοκρασία, υπολογίζεται ο λόγος των πυκνοτήτων με σφάλμα που δεν υπερβαίνει το 1.1% για κάθε πίεση και μοριακή σύσταση, όπως παρουσιάζεται στα Σχήματα 4.10, 4.11 και 4.12.

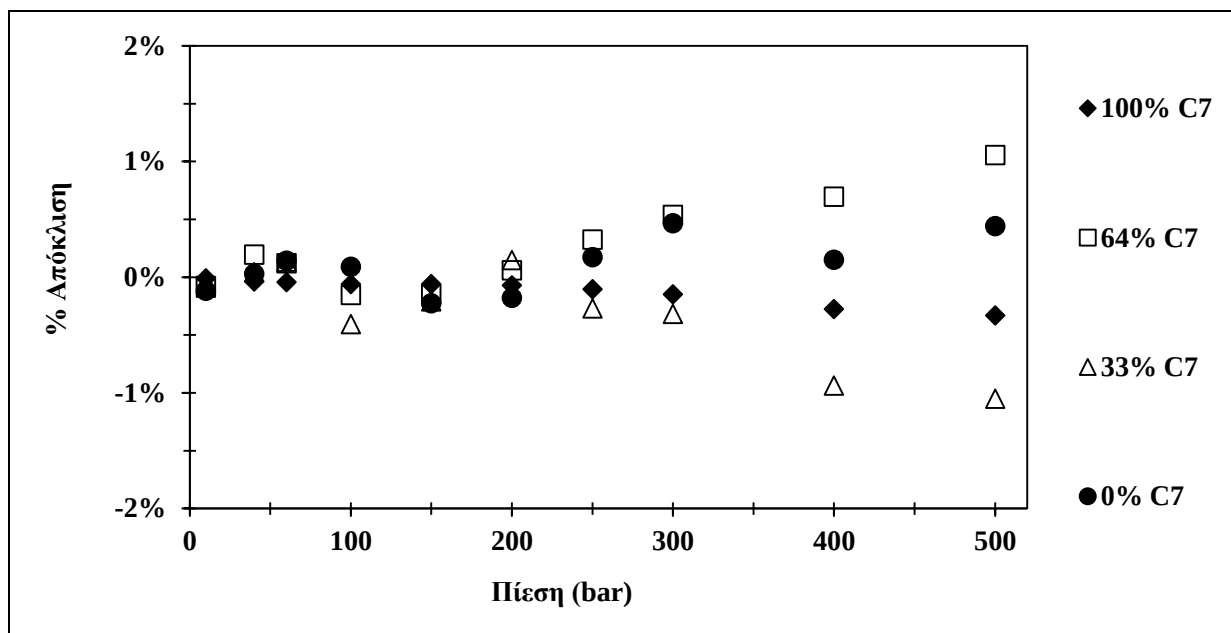
4.2. Γενίκευση του μοντέλου

Έως τώρα, έχουν δημιουργηθεί 6 σετ συντελεστών διόρθωσης πυκνότητας που αντιστοιχούν σε τέσσερες τιμές του μοριακού κλάσματος της υγρής φάσης, με θερμοκρασιακό εύρος μεταξύ 300 και 363 K και εύρος πίεσης μεταξύ 10 έως 500 Bar.

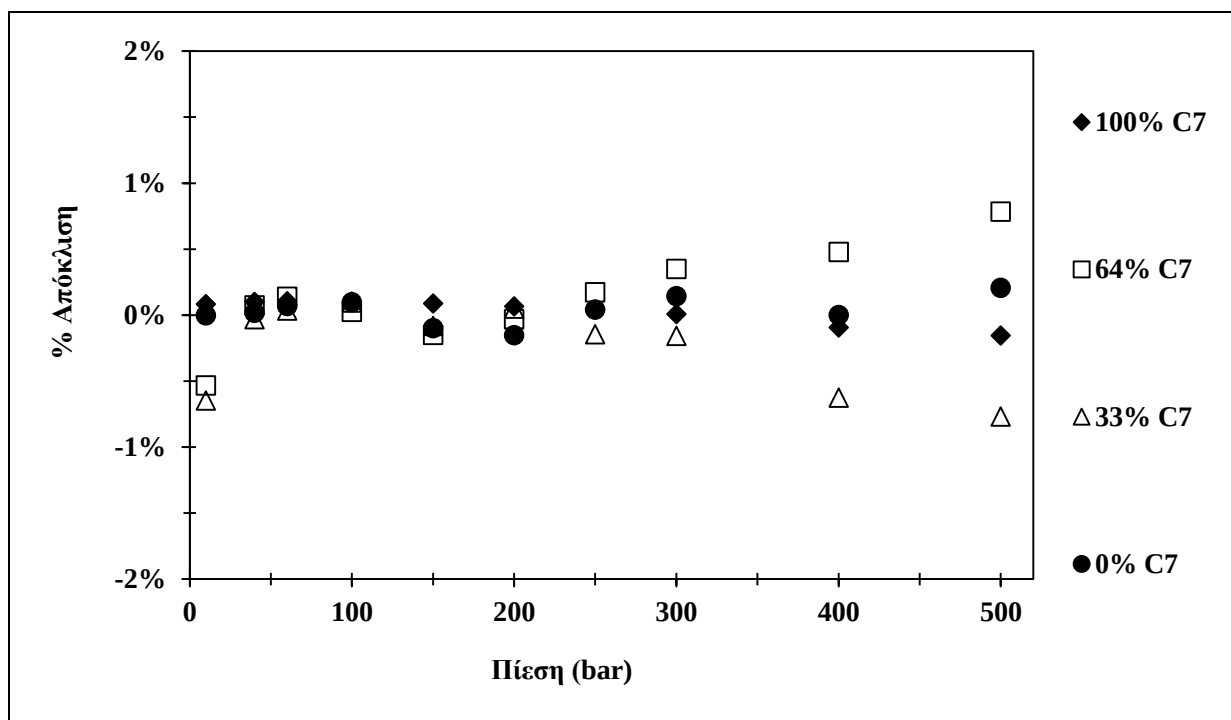
Παρατηρείται ότι τα σετ αυτά δεν έχουν μεγάλες διακυμάνσεις των τιμών τους σε σχέση με τη θερμοκρασία και το μοριακό κλάσμα. Για το λόγο αυτό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ο μέσος όρος των τιμών των σταθερών $a_{p,T}, b_{p,T}, c_{p,T}$, για όλο το θερμοκρασιακό εύρος της μελέτης καθώς και για οποιαδήποτε αναλογία των συστατικών των εν λόγω μειγμάτων.

Το γενικό μοντέλο για τη διόρθωση του λόγου πυκνοτήτων που προκύπτει με τον τρόπο αυτό είναι μια πολυωνμική εξίσωση δευτέρου βαθμού, ως προς το μοριακό κλάσμα του βαρύτερου συστατικού και τρεις σταθερές $A=0.003486$, $B=0.0129858$ και $C=0.96794$ οι οποίες συμπεριλαμβάνουν στη τιμή τους τη διόρθωση ως προς την πίεση και ως προς την θερμοκρασία. Το γενικευμένο μοντέλο δίνεται στην Εξίσωση 4.6.

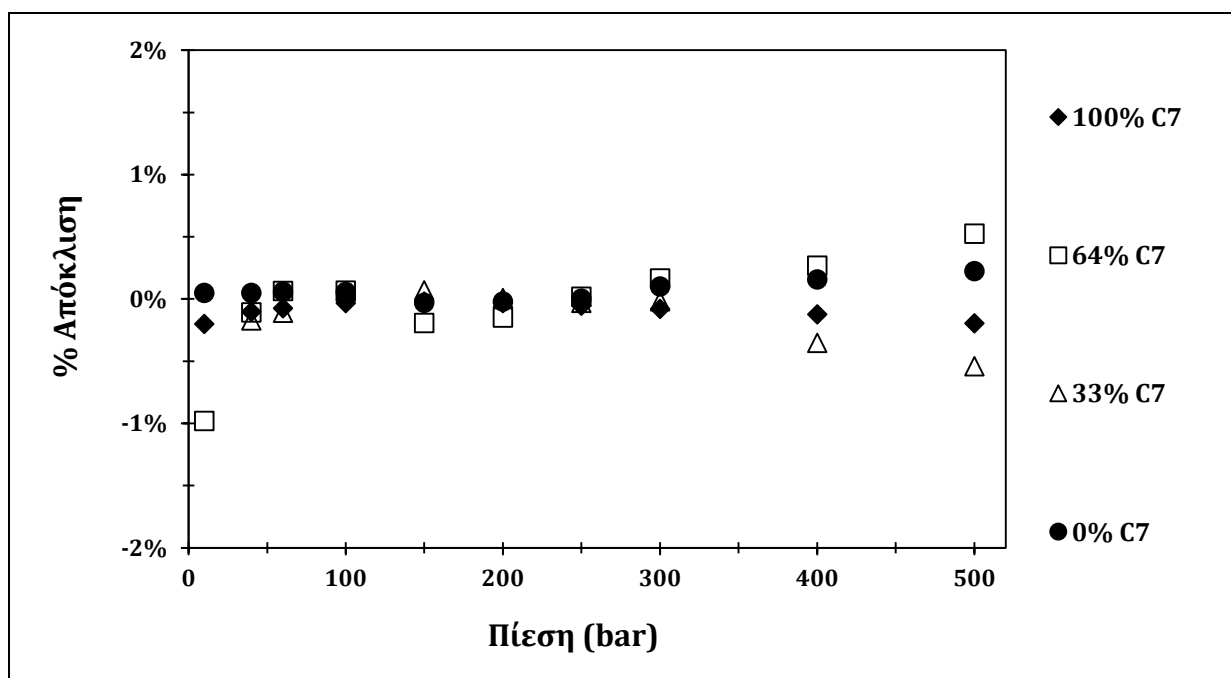
$$d_{p,T,z} = d_{PR} * 0.003486x_i^2 + 0.039258x_i + 0.96794 \quad (4.6)$$



Σχήμα 4.10: Σχετική απόκλιση στους υπολογισμούς του λόγου των πυκνοτήτων στους 300 K και για κάθε πίεση σε μείγματα επτάνιου – μεθάνιου.



Σχήμα 4.11: Σχετική απόκλιση στους υπολογισμούς του λόγου των πυκνοτήτων στους 334 K και για κάθε πίεση σε μείγματα επτάνιου – μεθάνιου.



Σχήμα 4.12: Σχετική απόκλιση στους υπολογισμούς του λόγου των πυκνοτήτων στους 363 K και για κάθε πίεση σε μείγματα επτάνιου – μεθάνιου.

5. Διενέργεια πειραματικών μετρήσεων

5.1. Γενικές παρατηρήσεις

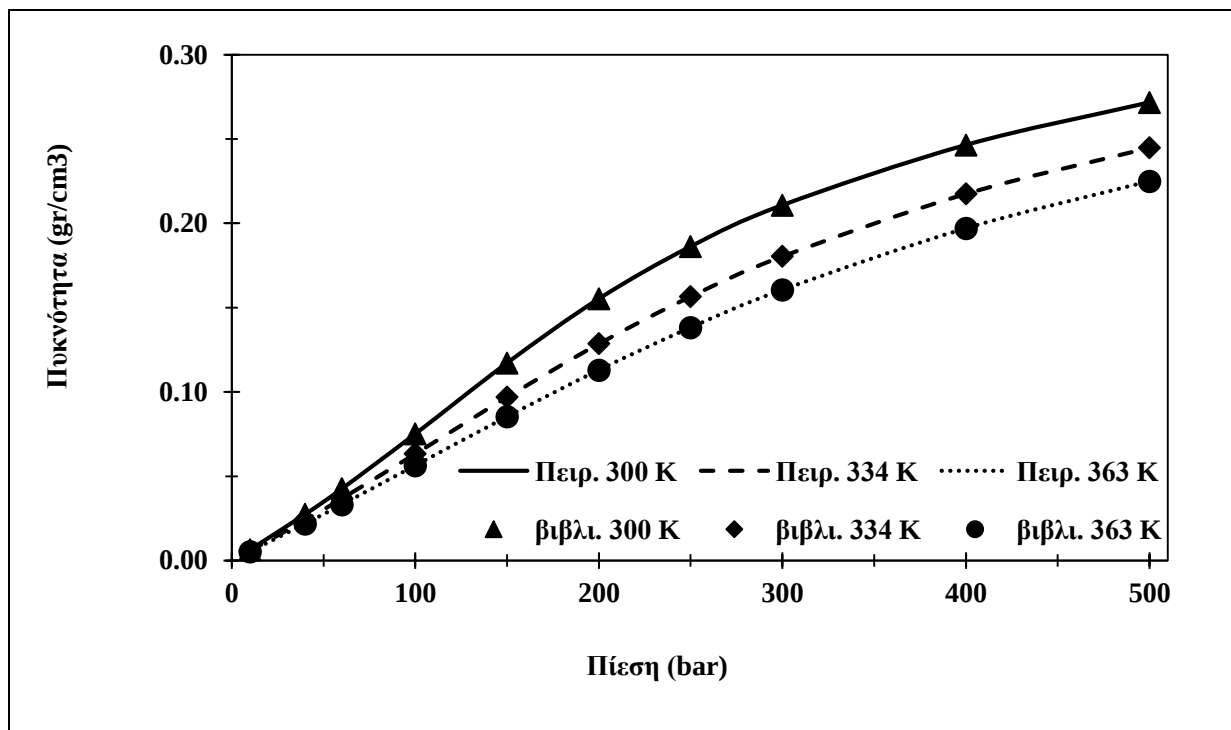
Οι υγροί υδρογονάνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν για τις πειραματικές μετρήσεις όπως αναφέρθηκε προηγουμένως ήταν το κανονικό επτάνιο και το τολουένιο. Τα πειράματα διεξήχθησαν στους 300, 334 και 363 K και για κάθε συστατικό μελετήθηκαν δύο μείγματα του με μεθάνιο σύστασης 36% και 66.6% κατά mole σε μεθάνιο.

Επιλέχθηκε το μεθάνιο σαν ένα από τα συστατικά των μειγμάτων διότι υπάρχει πληθώρα πειραματικών δεδομένων στη βιβλιογραφία [18] για σύγκριση με τα αποτελέσματα των πειραμάτων και γιατί είναι ο υδρογονάνθρακας που απαντάται συχνότερα στη φύση.

5.2. Μετρήσεις σε μονοσυστατικά υγρά

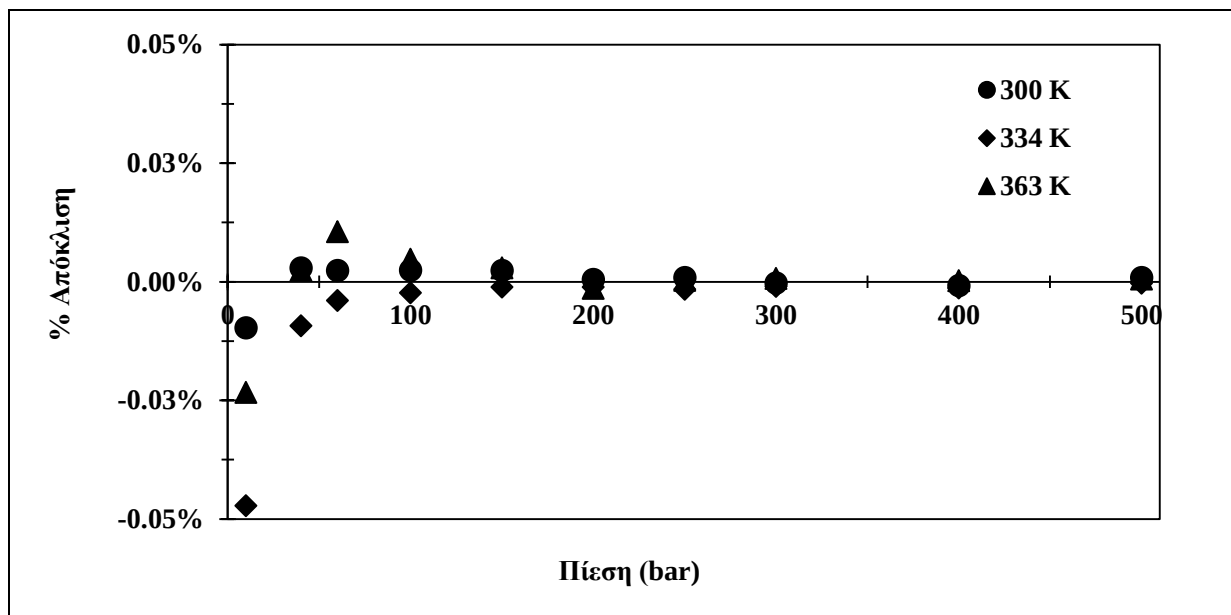
5.2.1. Μεθάνιο

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές της πυκνότητας που μετρήθηκαν στο εργαστήριο και οι βιβλιογραφικές [18] τιμές της πυκνότητας του μεθανίου συναρτήσει της πίεσης για θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K. Στα Σχήματα 5.3, 5.4 και 5.5 παρουσιάζεται η πυκνότητα του μεθανίου σε θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K για εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], όπως προκύπτουν από την EoS PR μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Οι τιμές της πυκνότητας που υπολογίζονται μέσω CMG αφορούν τρεις περιπτώσεις: Στην πρώτη είναι όπως προκύπτει από την PR, στη δεύτερη εφαρμόζεται διόρθωση του Jhaveri et al [12] ενώ στην τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19].

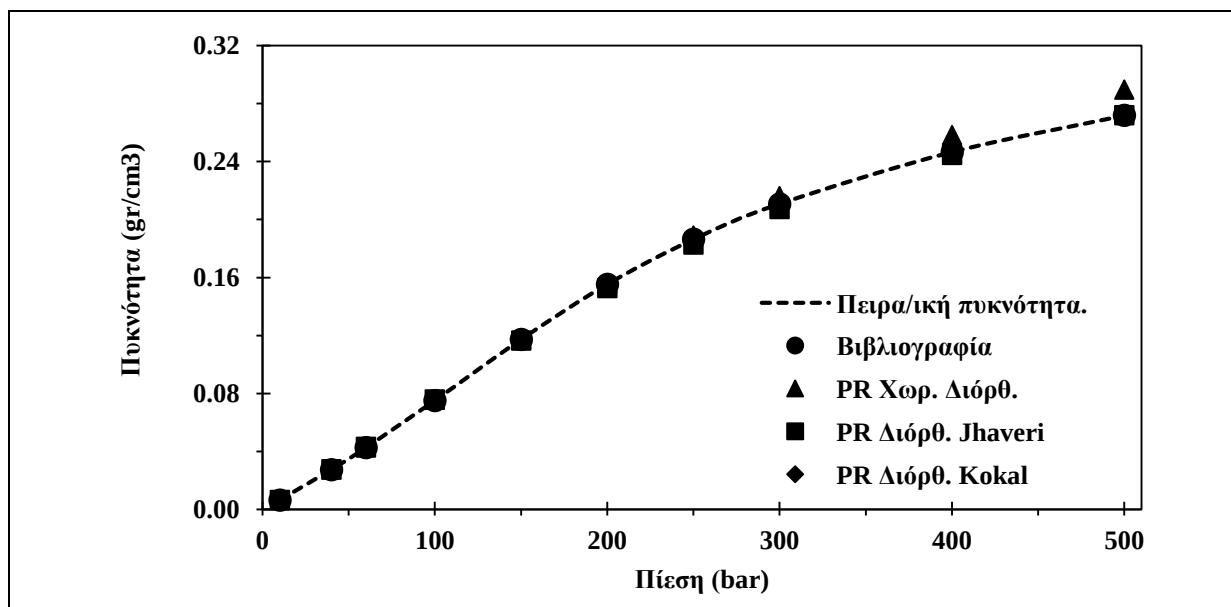


Σχήμα 5.1: Πειραματική πυκνότητα το καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές [18] σε εύρος πίεσης 10 - 500 bar.

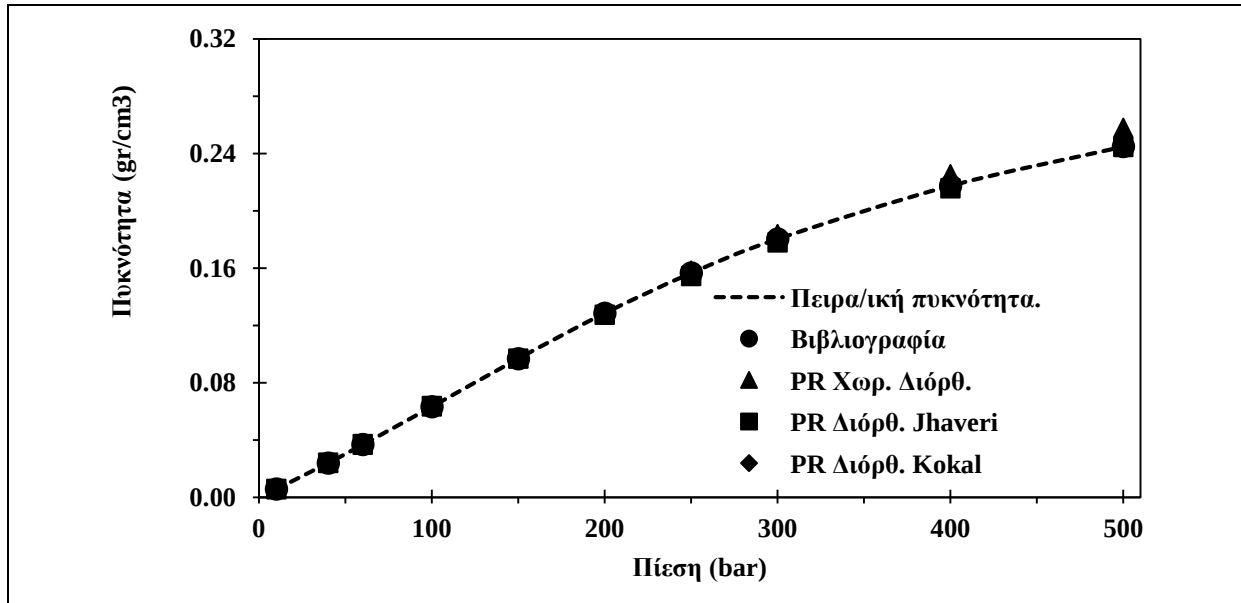
Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας του μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με την αντίστοιχη βιβλιογραφική τιμή [18] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιών 300 - 363 K. Σε χαμηλή πίεση φαίνεται ότι η τιμή του σφάλματος είναι μεγαλύτερη, ενώ όσο αυξάνει η πίεση μειώνεται η τιμή του σφάλματος. Επίσης, η μεγαλύτερη τιμή του σφάλματος παρουσιάζεται στη θερμοκρασία των 334 K.



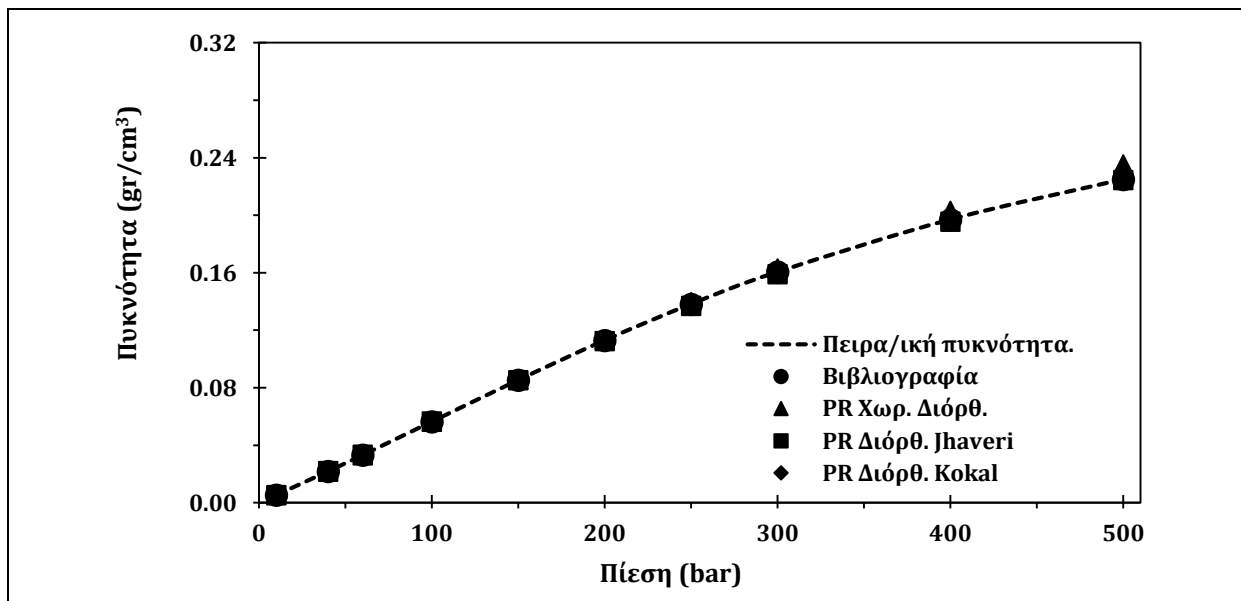
Σχήμα 5.2: Το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας συναρτήσει της πίεσης συγκριτικά με τις βιβλιογραφικές τιμές [18] για το μεθάνιο σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



Σχήμα 5.3: Η πυκνότητα του καθαρού μεθανίου σε θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πιέσεων μεταξύ 10 - 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διορθώση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διορθώση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.

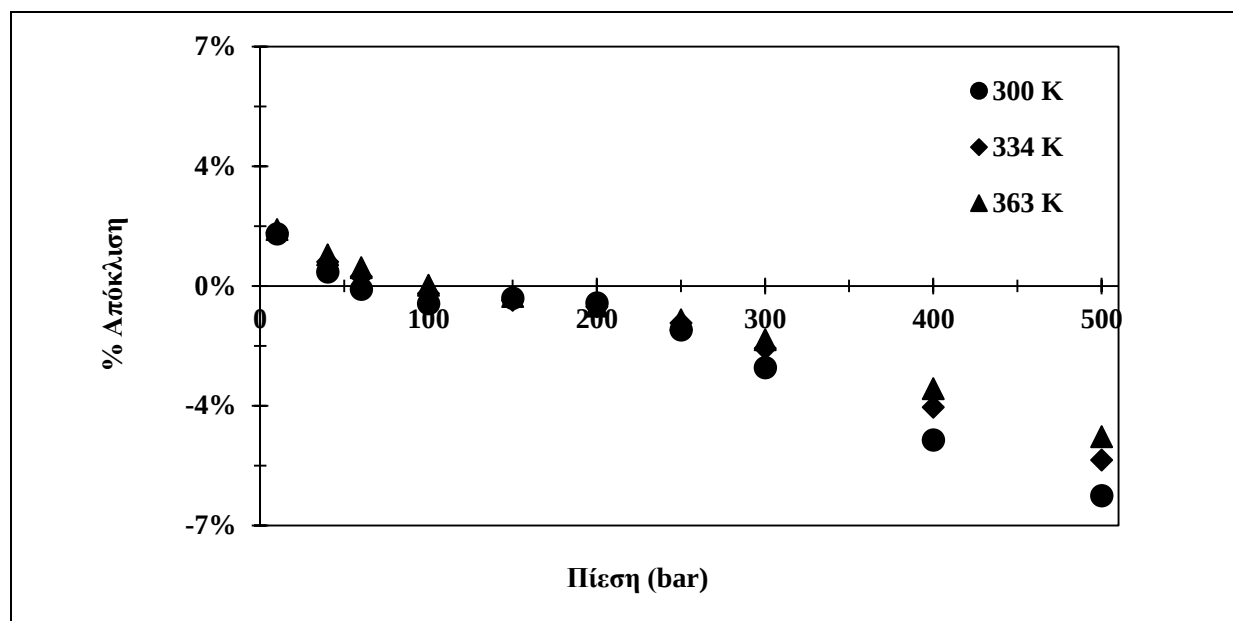


Σχήμα 5.4: Η πυκνότητα του καθαρού μεθανίου σε θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al. [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



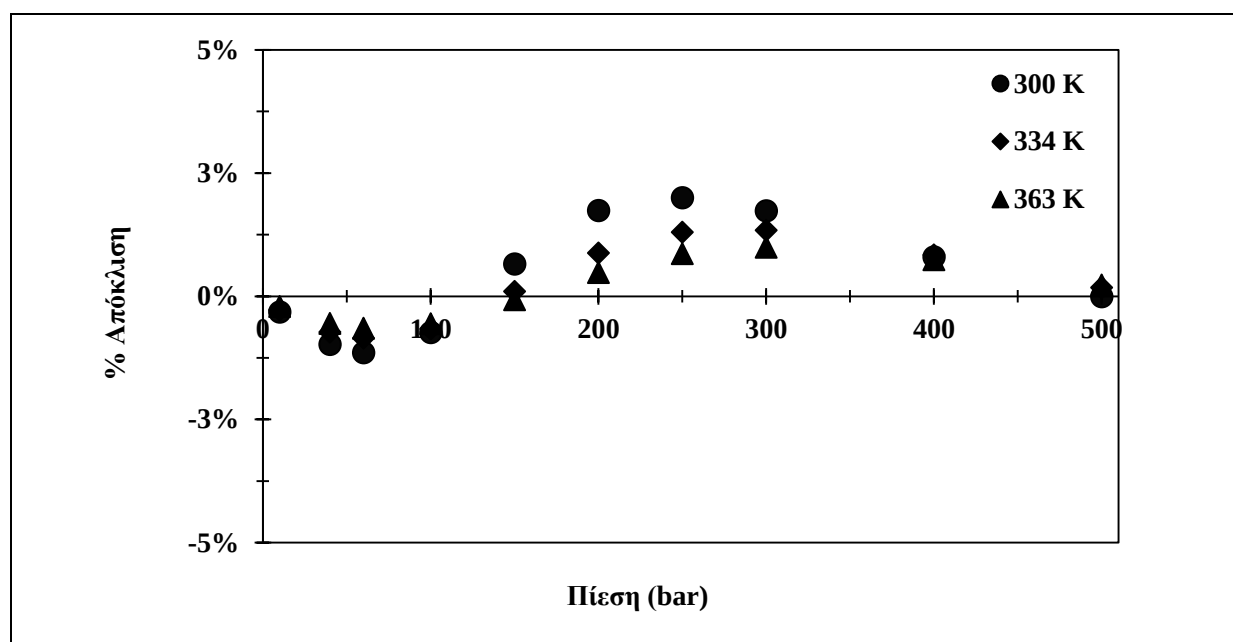
Σχήμα 5.5: Η πυκνότητα του καθαρού μεθανίου σε θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.

Στο Σχήμα 5.6 παρουσιάζεται η % σχετική απόκλιση της πυκνότητας της PR για το μεθάνιο σε σχέση με τις πειραματικές τιμές και χωρίς καμία διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου σε πιέσεις 10 - 500 bar και θερμοκρασίες 300 - 363 K. Η απόκλιση στις τιμές φτάνει μέχρι και το 7%.



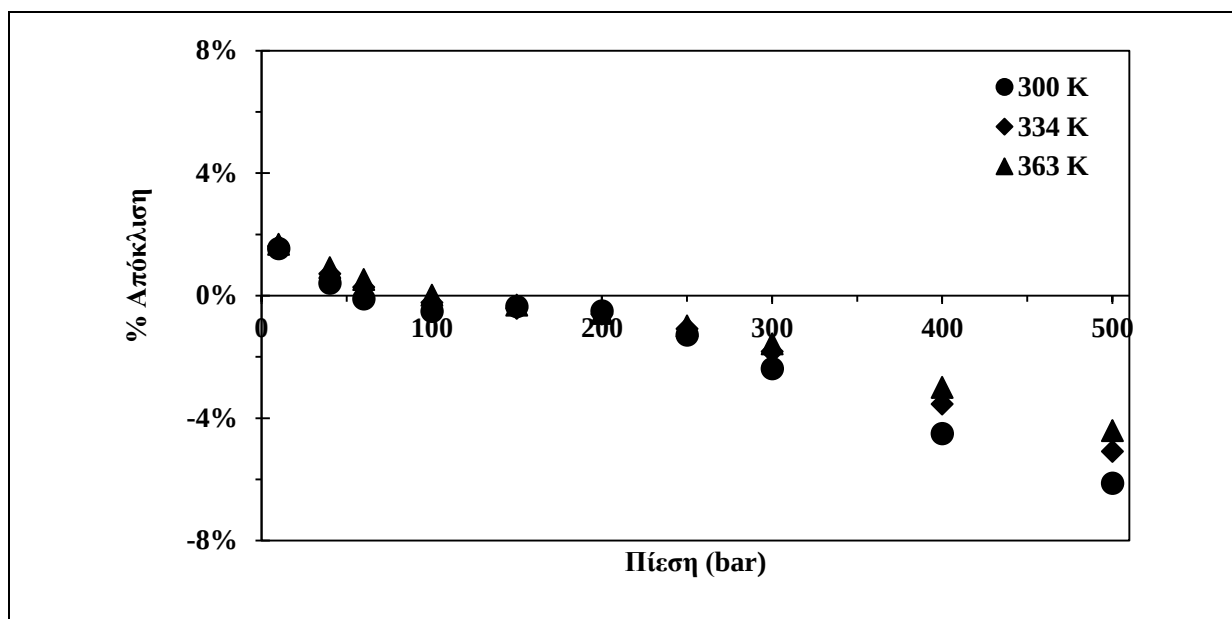
Σχήμα 5.6: Η % σχετική απόκλιση της EoS πρόβλεψης της πυκνότητας χωρίς καμία διόρθωση του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές, σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η % σχετική απόκλιση της πυκνότητας της PR για το μεθάνιο σε σχέση με τις πειραματικές τιμές προσθέτοντας στις τιμές από την PR τη διόρθωση του Jhaveri et al [12] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K. Η απόκλιση φτάνει μέχρι 2.5%.



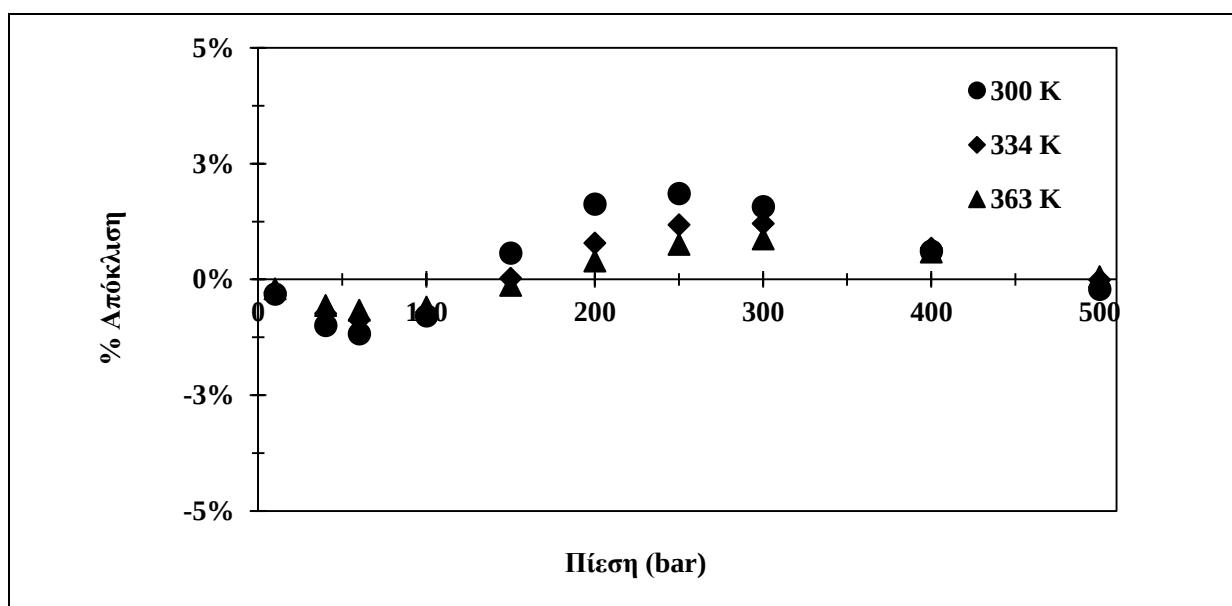
Σχήμα 5.7: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές, σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η % σχετική απόκλιση της πυκνότητας της PR για το μεθάνιο σε σχέση με τις πειραματικές τιμές προσθέτοντας στις τιμές από την PR τη διόρθωση του Jhaveri et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 Bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K. Παρατηρείται ότι η απόκλιση στις τιμές φτάνει μέχρι περίπου 3%.



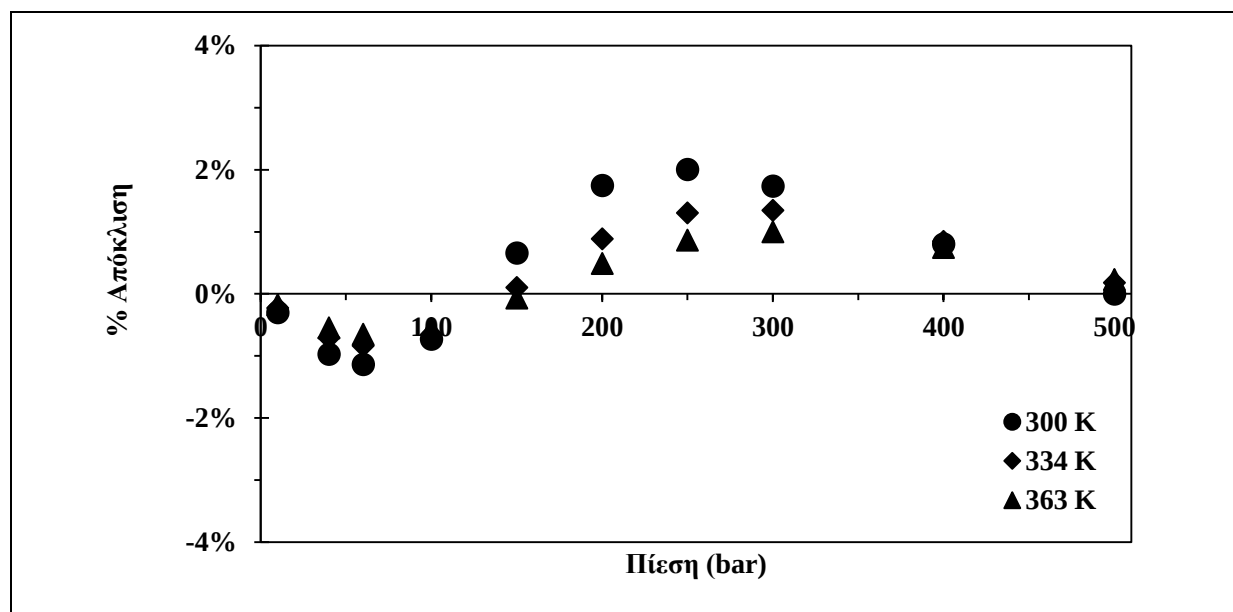
Σχήμα 5.8: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας με τη διόρθωση του Kokal et al [19] του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές, σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η % σχετική απόκλιση της πυκνότητας της PR για το μεθάνιο σε σχέση με τις βιβλιογραφικές τιμές χωρίς καμία διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου, σε πιέσεις 10 - 500 bar και θερμοκρασίες 300 - 363 K. Παρατηρείται ότι η απόκλιση φτάνει μέχρι περίπου 7%.



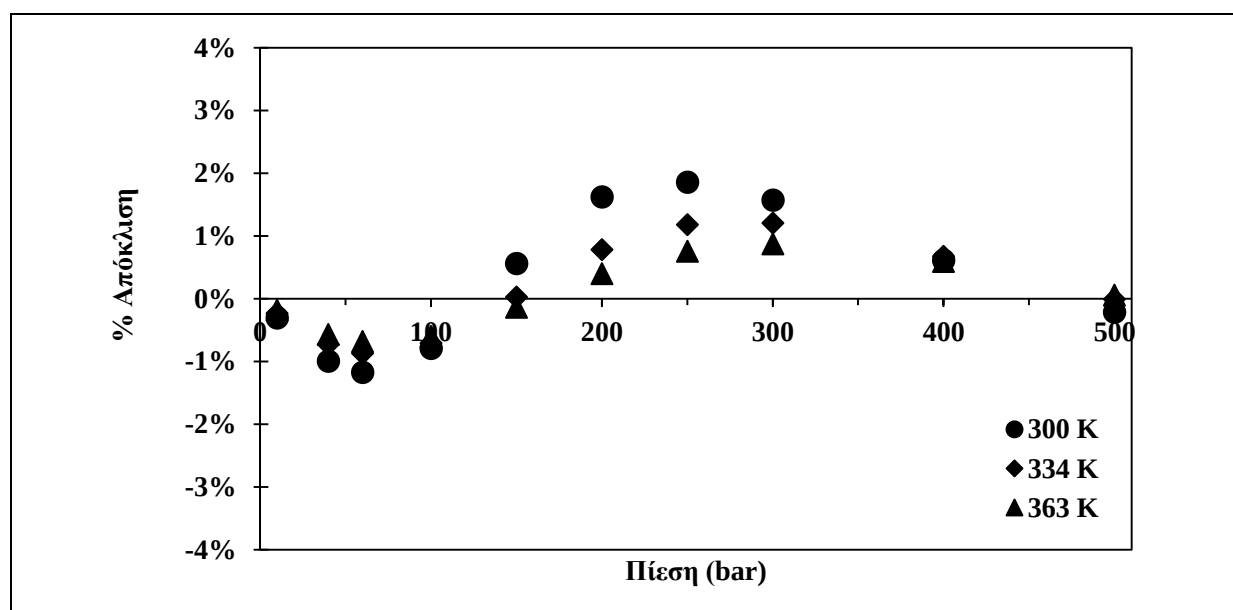
Σχήμα 5.9: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας χωρίς καμία διόρθωση του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές [18], σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.

Στο Σχήμα 5.10 παρουσιάζεται η % σχετική απόκλιση της πυκνότητας της PR για το μεθάνιο σε σχέση με τις βιβλιογραφικές τιμές προσθέτοντας στις τιμές από την PR τη διόρθωση του Jhaveri et al [12] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιών 300 - 363 K. Παρατηρείται ότι η απόκλιση φτάνει μέχρι περίπου 3%.



Σχήμα 5.10: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές [18], σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η % σχετική απόκλιση της πυκνότητας της PR για το μεθάνιο σε σχέση με τις βιβλιογραφικές τιμές προσθέτοντας στις τιμές από την PR τη διόρθωση του Jhaveri et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιών 300 - 363 K. Παρατηρείται ότι η απόκλιση φτάνει μέχρι περίπου 2.8%.



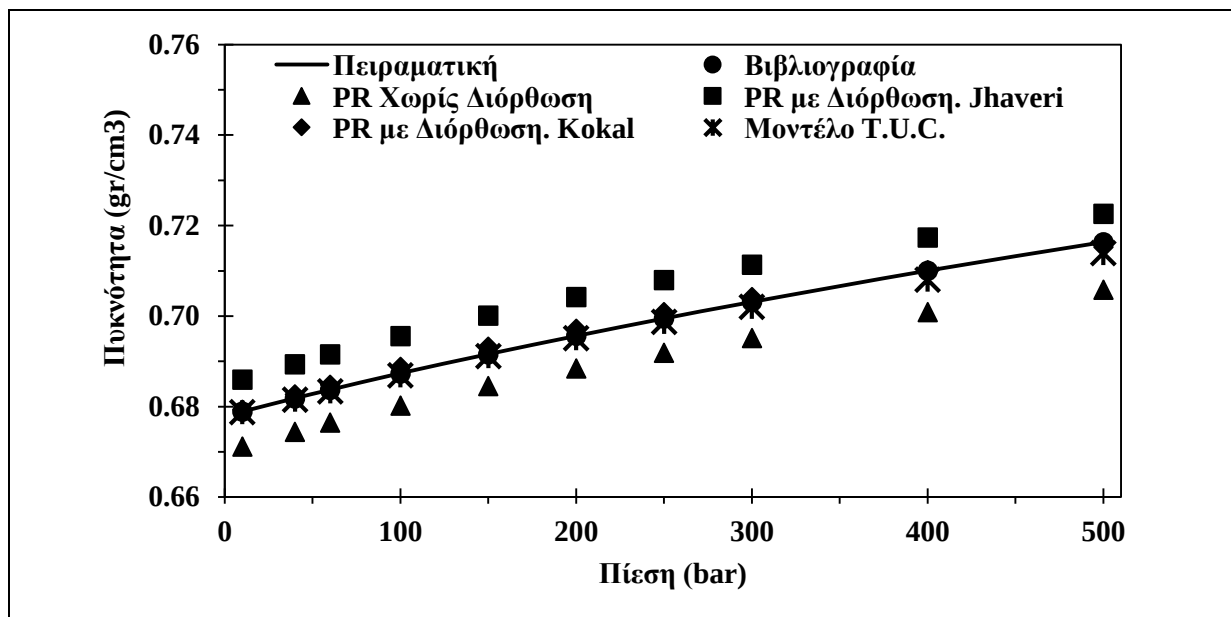
Σχήμα 5.11: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας με τη διόρθωση του Kokal et al [19] του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές [18], σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.

Τα αντίστοιχα σχήματα για τα άλλα καθαρά (επάνιο, τολουένιο και νερό) συστατικά επισυνάπτονται στο Παράρτημα III στο τέλος της διατριβής.

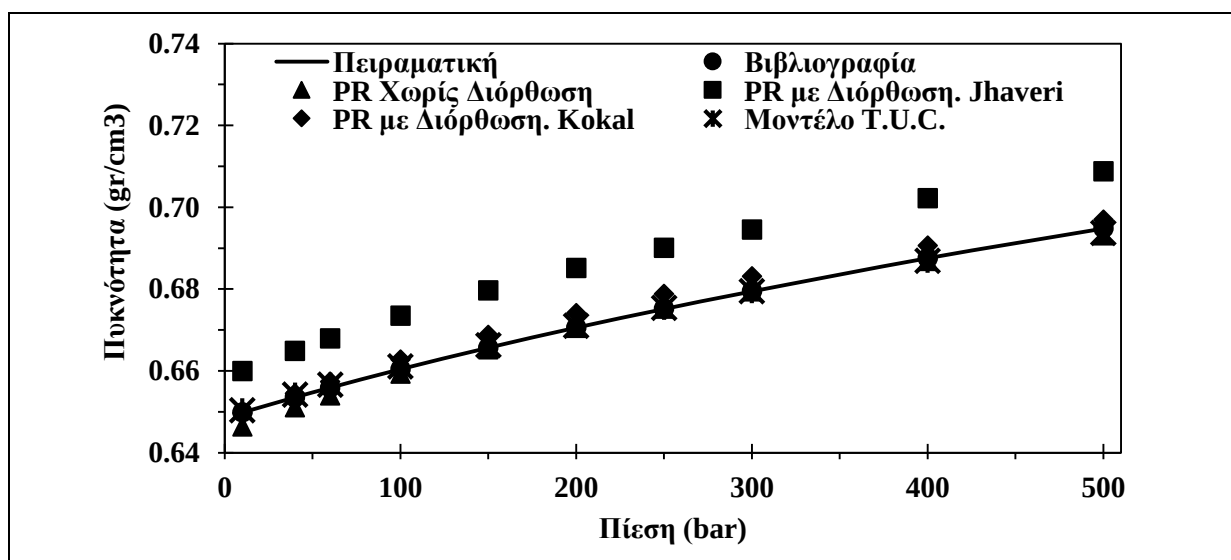
5.3. Εφαρμογή το μοντέλου στα μονοσυστατικά Ρευστά

5.3.1. Κανονικό επτάνιο

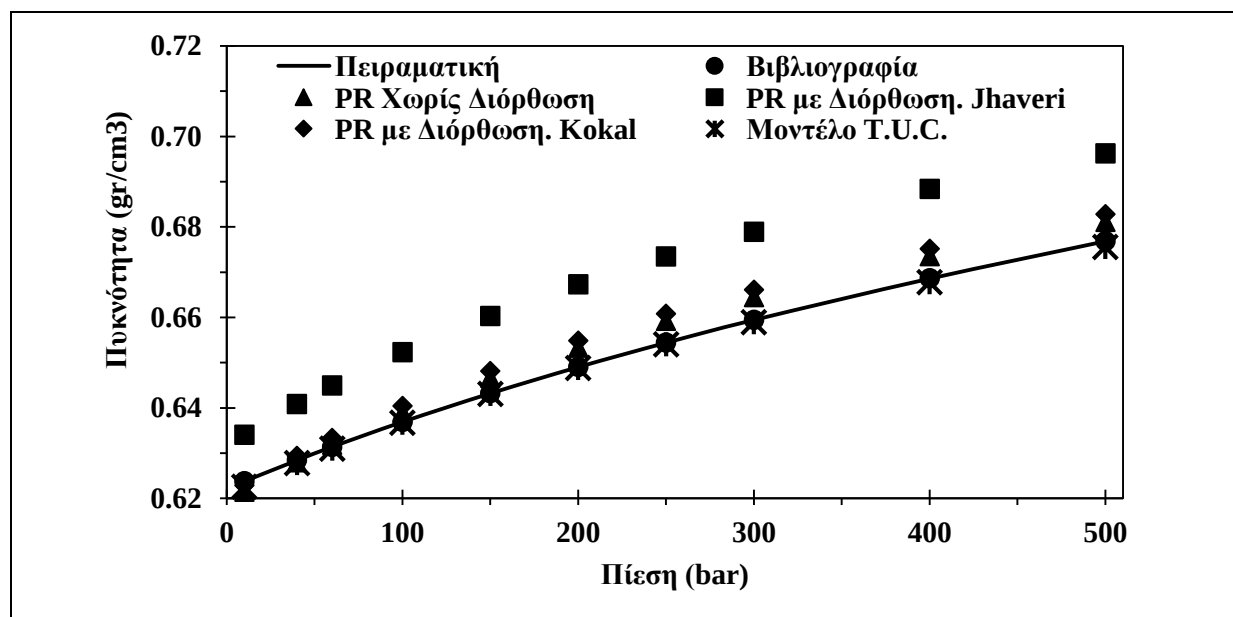
Στα Σχήματα 5.12, 5.13 και 5.14 παρουσιάζεται η πυκνότητα του επτανίου στις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K και για εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS RP μέσω λογισμικού CMG σε τρεις περιπτώσεις: EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C. που έχει προγραφτεί στο τέταρτο κεφάλαιο).



Σχήμα 5.12: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.

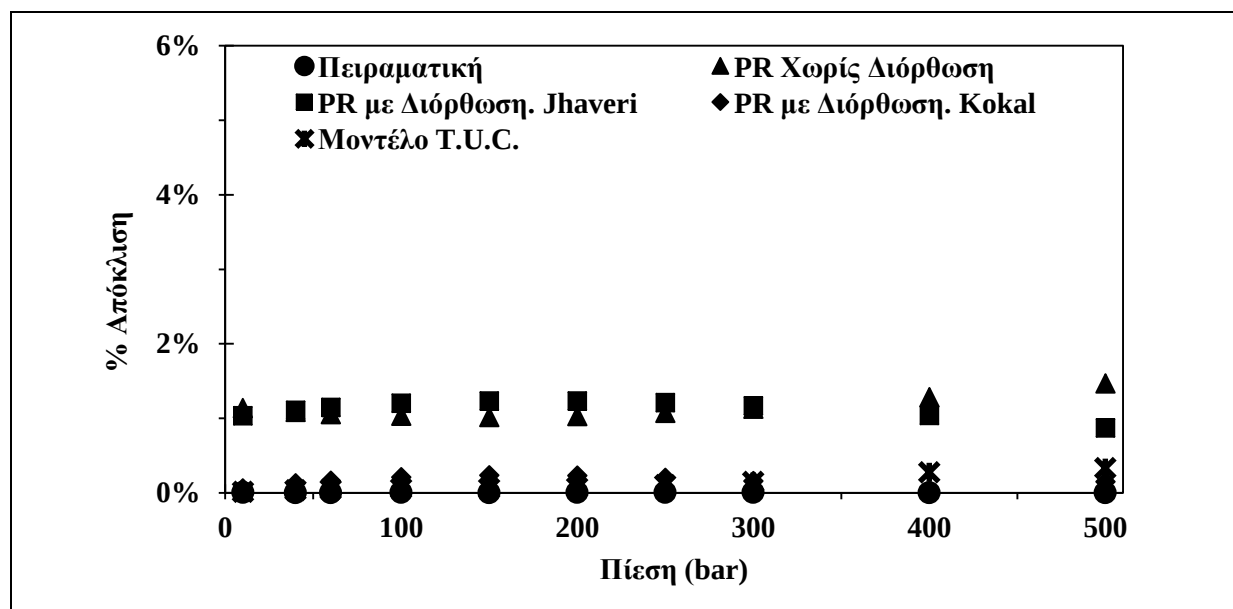


Σχήμα 5.13: Η πυκνότητα επτανίου στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.

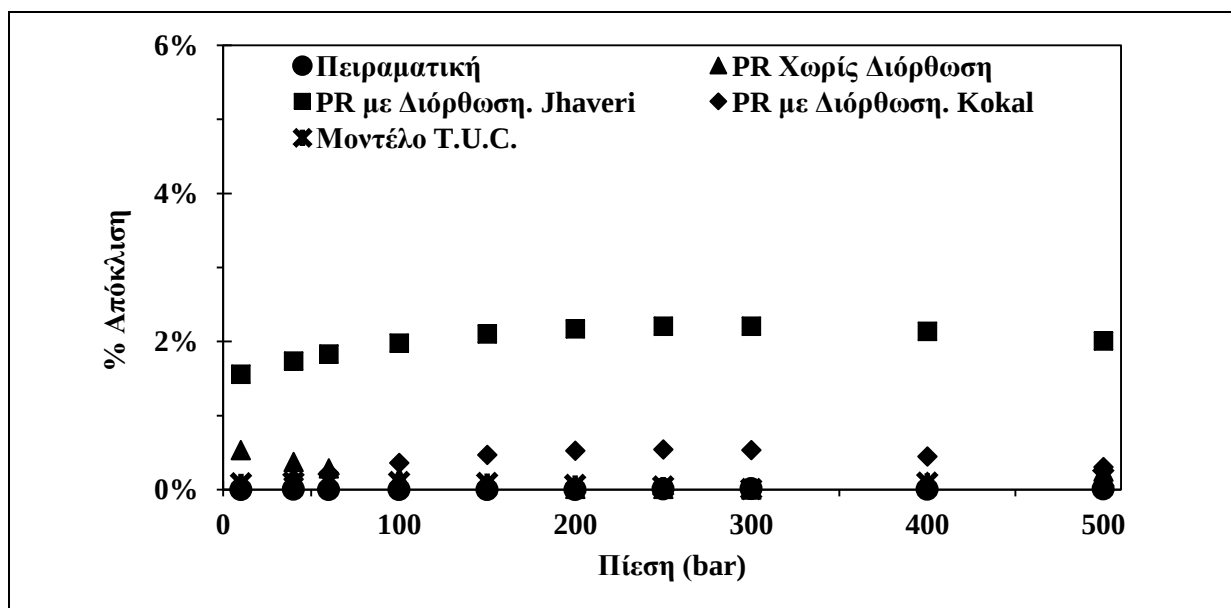


Σχήμα 5.14: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], CMG χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], CMG με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.

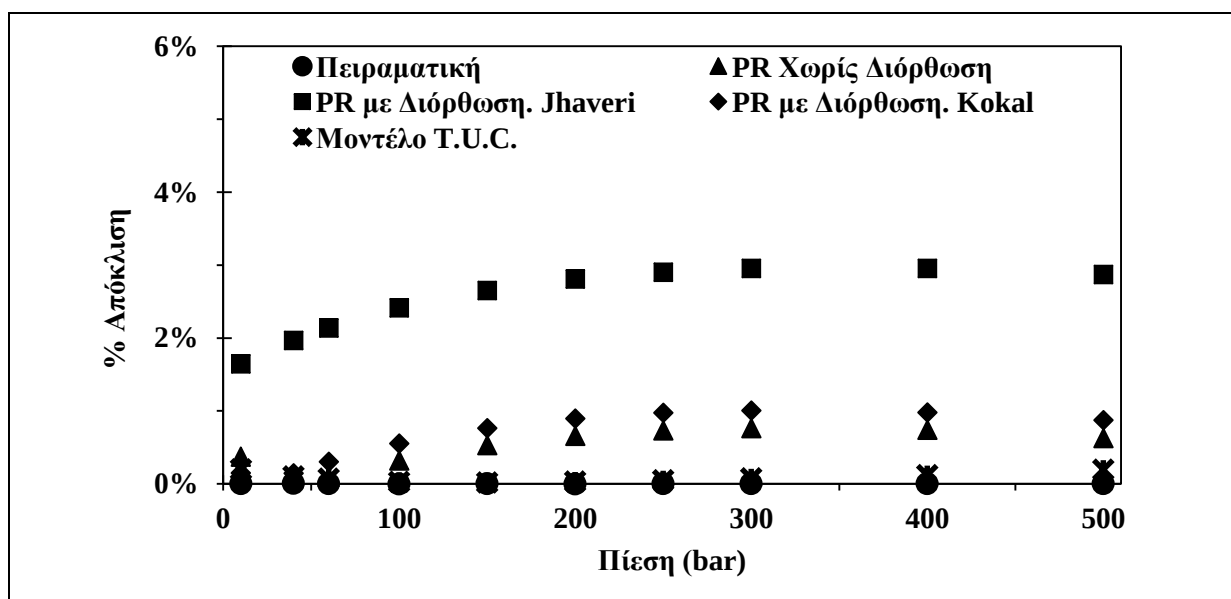
Αντίστοιχα, στα Σχήματα 5.15, 5.16 και 5.17 παρουσιάζεται η % σχετική απόλυτη απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS RP μέσω λογισμικού CMG σε τρεις περιπτώσεις: EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



Σχήμα 5.15: % σχετική απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές [18] στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



Σχήμα 5.16: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], CMG χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], CMG με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



Σχήμα 5.17: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).

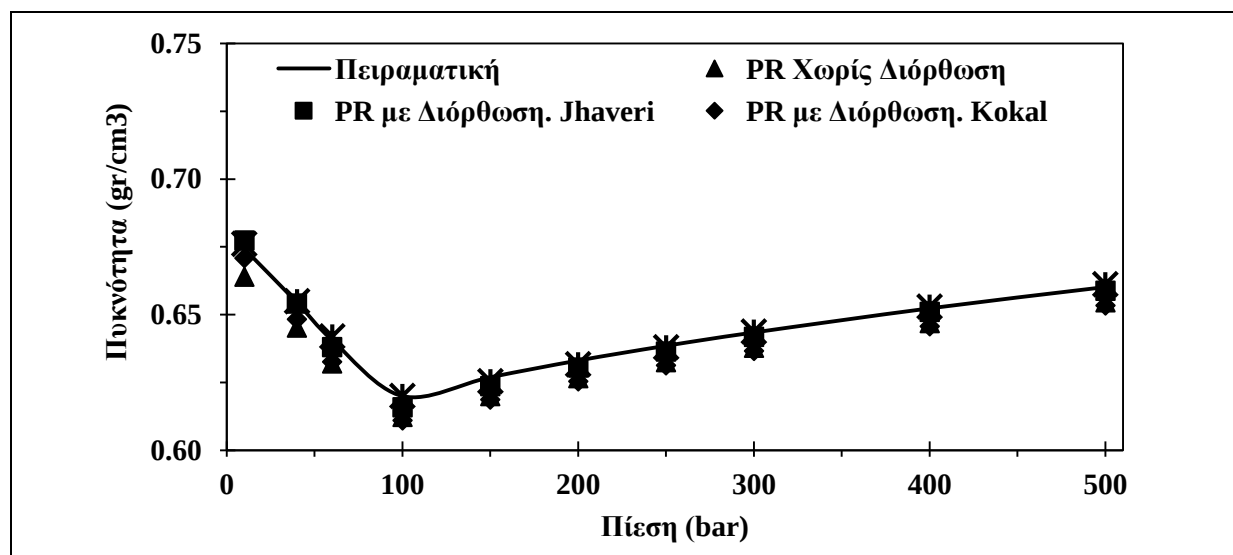
Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι η μαθηματική συσχέτιση T.U.C. έχει την καλύτερη απόδοση στον υπολογισμό της πυκνότητας του μείγματος σε όλο το εύρος των πιέσεων και θερμοκρασιών όπου γίνεται η μελέτη. Στις θερμοκρασίες 300 και 334 K, η απόδοση της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C. είναι κοντά στην απόδοση της διόρθωσης του Kokal et al [19] για τις χαμηλές και υψηλές πιέσεις. Στις ενδιάμεσες πιέσεις, ενώ μεγαλώνει η απόκλιση που παρουσιάζει η διόρθωση του Kokal et al [19], η απόκλιση της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C. παραμένει σχεδόν σταθερή.

Τα αντίστοιχα σχήματα για τα άλλα καθαρά συστατικά (μεθάνιο και τολουένιο) επισυνάπτονται στο Παράρτημα III στο τέλος της διατριβής.

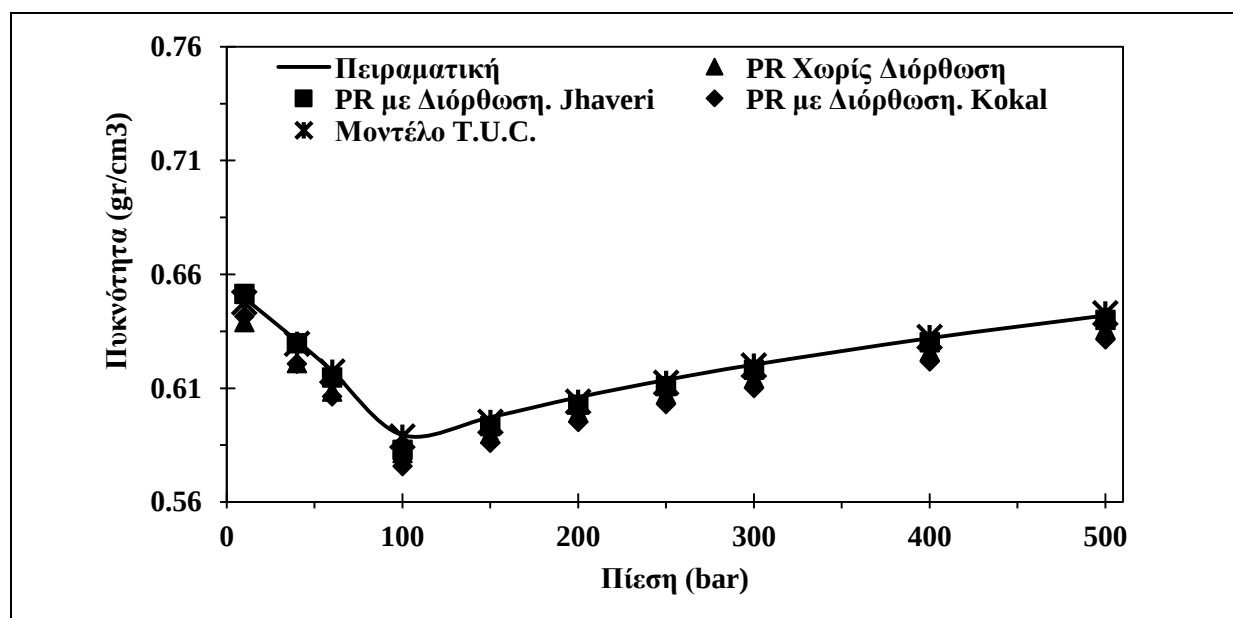
5.4. Εφαρμογή το μοντέλου στα δυαδικά μείγματα

5.4.1. Μείγμα 64% επτάνιο – 36% μεθάνιο

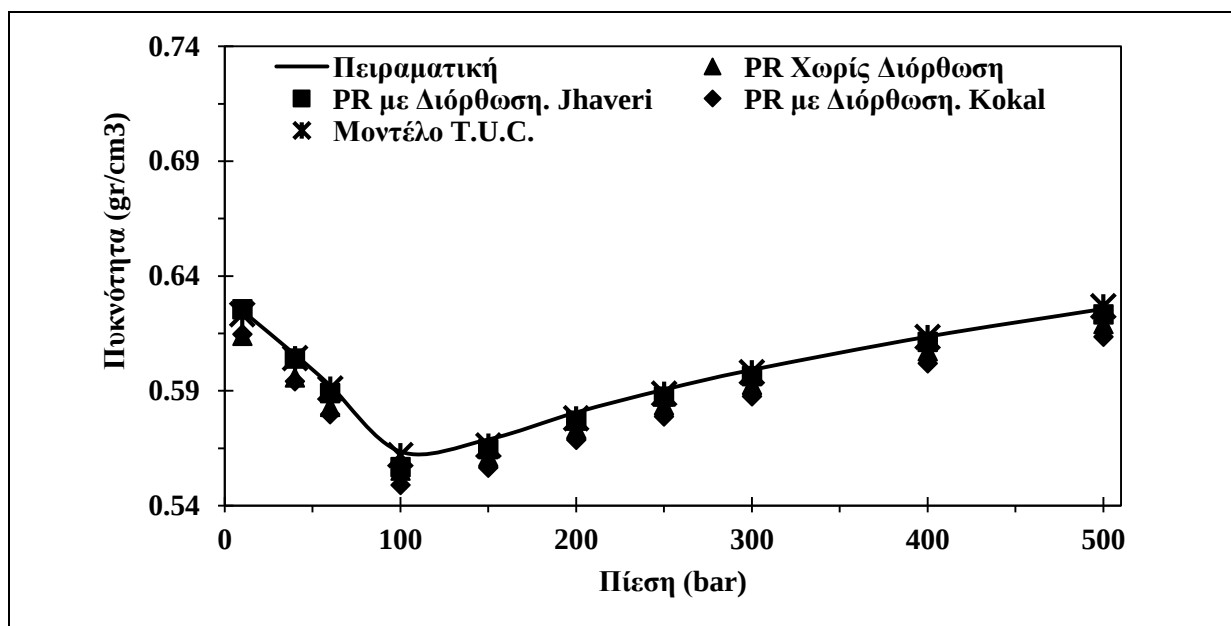
Στα Σχήματα 5.18, 5.19 και 5.20 παρουσιάζονται οι τιμές της πυκνότητας του μείγματος (64% επτάνιο – 36% μεθάνιο) στις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K αντίστοιχα και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS RP μέσω λογισμικού CMG σε τρεις περιπτώσεις: EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



Σχήμα 5.18: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.

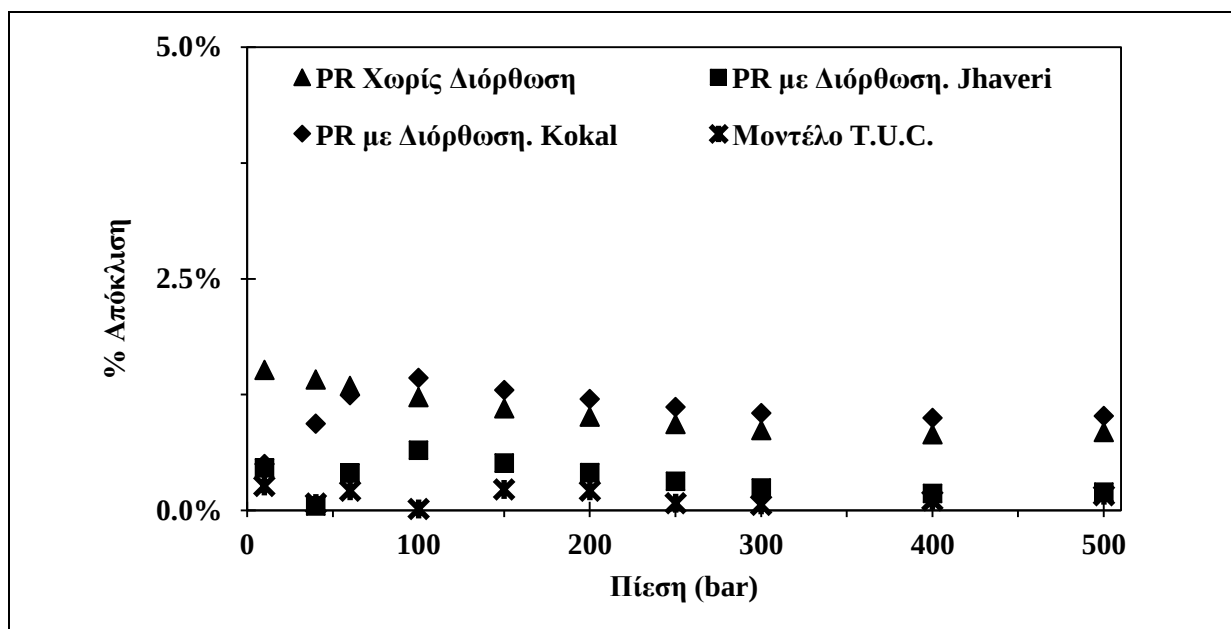


Σχήμα 5.19: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.

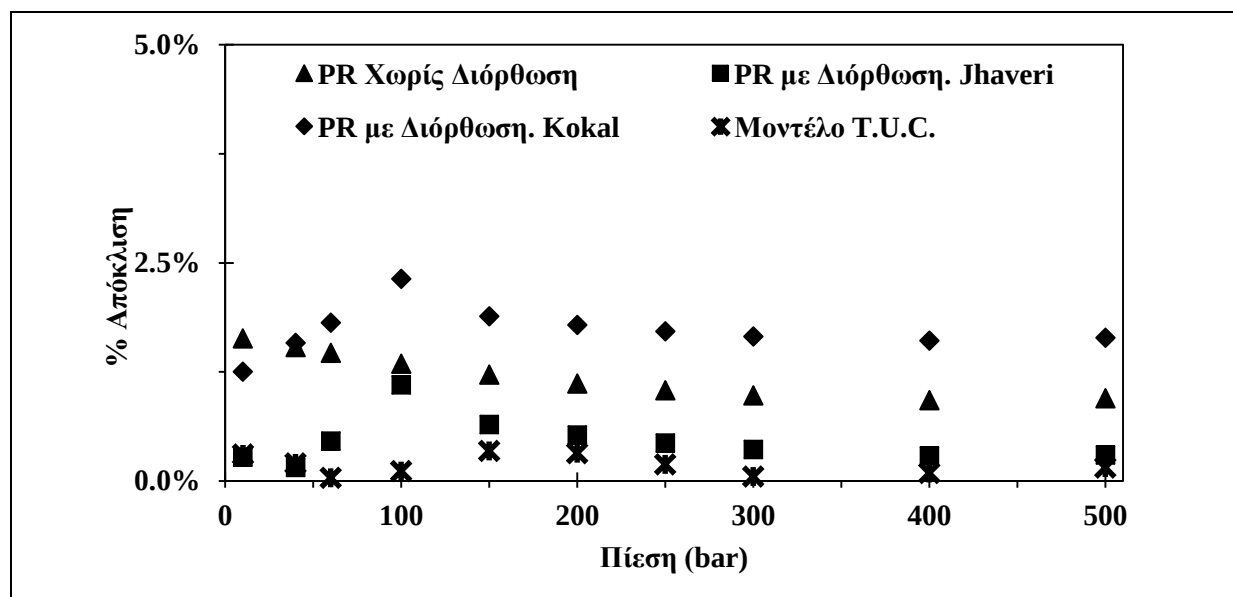


Σχήμα 5.20: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.

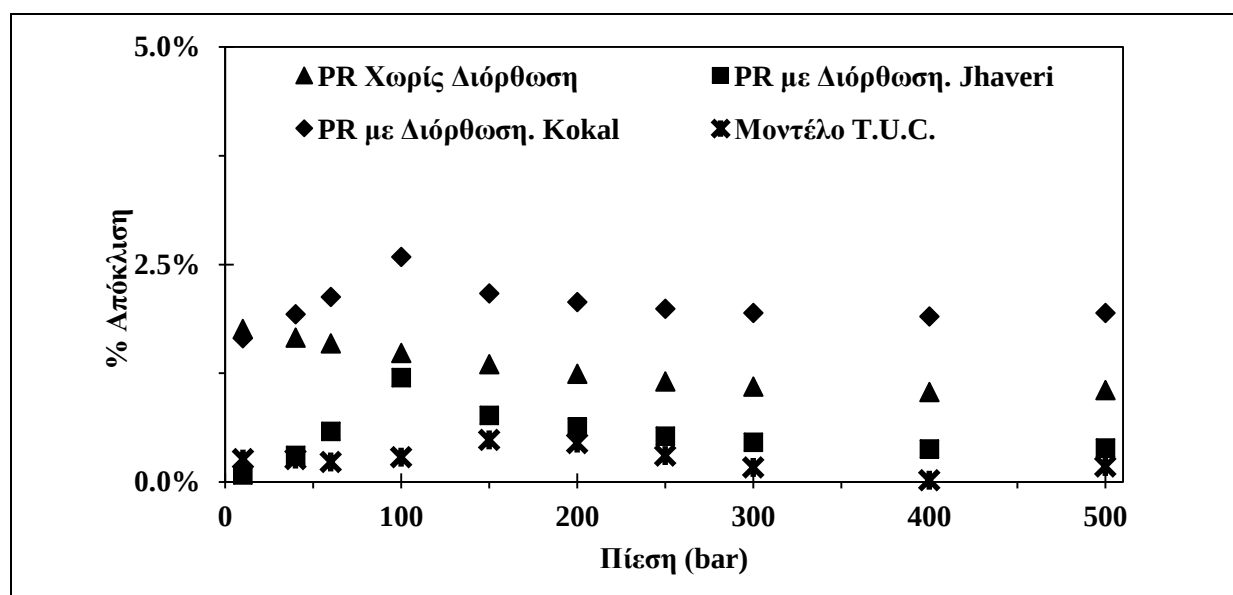
Αντίστοιχα, στα Σχήματα 5.21, 5.22 και 5.23 παρουσιάζεται η % σχετική απόλυτη απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (64% επτάνιο – 36% μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K αντίστοιχα, και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (Πειραματική, EoS RP μέσω λογισμικού CMG σε τρεις περιπτώσεις: EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



Σχήμα 5.21: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



Σχήμα 5.22: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 334K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η Εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



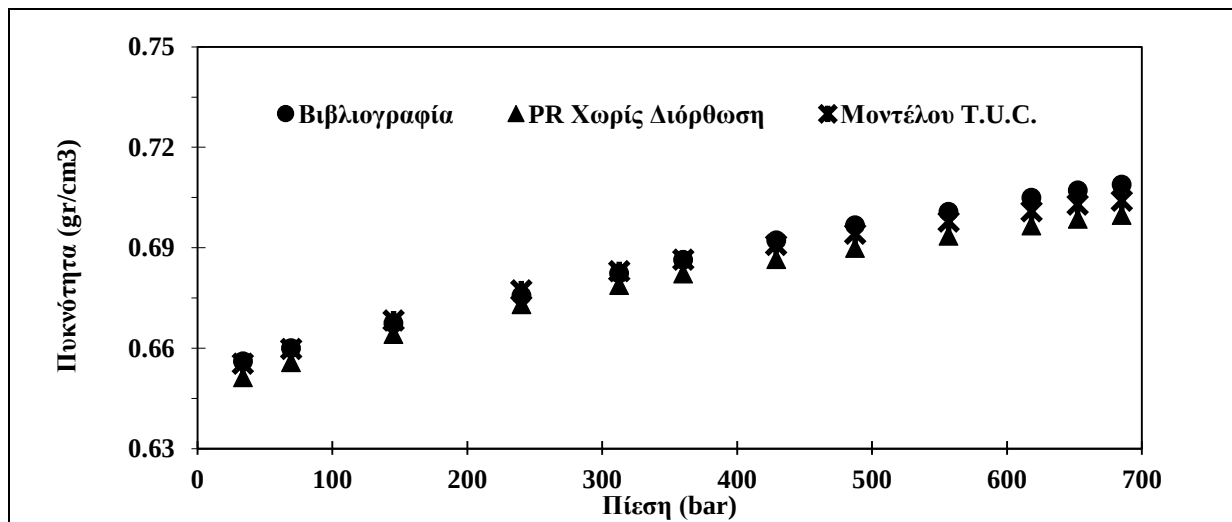
Σχήμα 5.23: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι μαθηματική συσχέτιση T.U.C. έχει καλύτερη απόδοση στον υπολογισμό της πυκνότητας του μείγματος σε όλο το εύρος των πιέσεων και θερμοκρασιών που γίνεται η μελέτη. Η διόρθωση του Jhaveri et al [15] και των Kokal et al [19] στις χαμηλές πιέσεις δίνουν σχετικά ικανοποιητικό αποτέλεσμα, ενώ όσο αυξάνεται η πίεση τόσο αυξάνεται η απόκλιση της υπολογιζόμενης πυκνότητας από τις πειραματικές τιμές. η μαθηματική συσχέτιση T.U.C. δίνει τις μικρότερες αποκλίσεις σε όλο το εύρος της μελέτης.

Τα αντίστοιχα σχήματα για τα άλλα μείγματα υδρογονάνθρακες (34% επτανίου – 66 μεθανίου, 88% τολουενίου – 12% μεθανίου και 44% τολουενίου – 56% μεθανίου) επισυνάπτονται στο Παράρτημα ΙΙΙ στο τέλος της διατριβής.

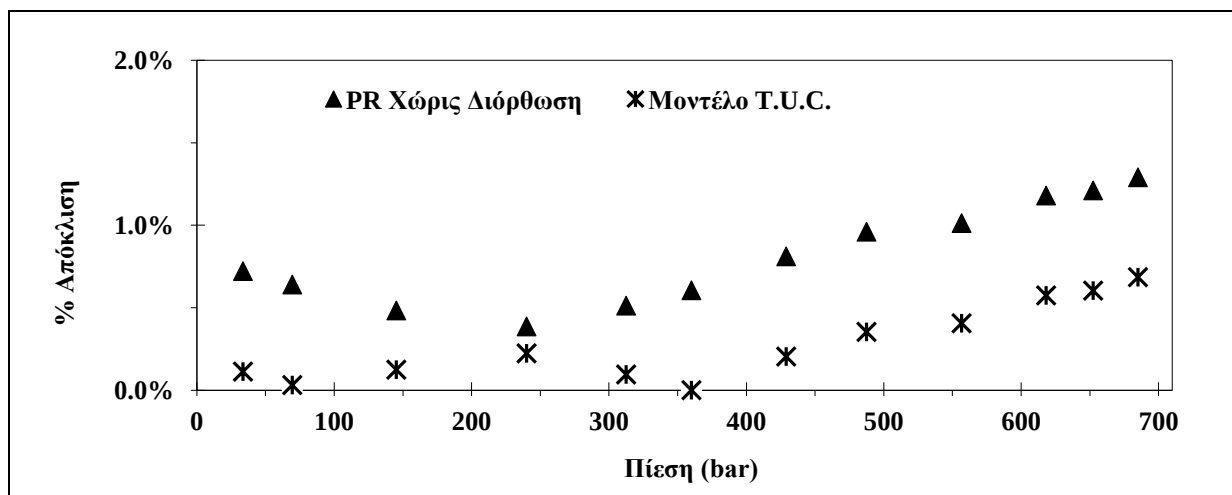
5.5. Σύγκριση με την βιβλιογραφία

Στο Σχήμα 5.24 παρουσιάζεται η πυκνότητα του μείγματος (90% επτάνιο – 10% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 30 – 700 bar (βιβλιογραφική [20], EOS χωρίς καμία διόρθωση και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



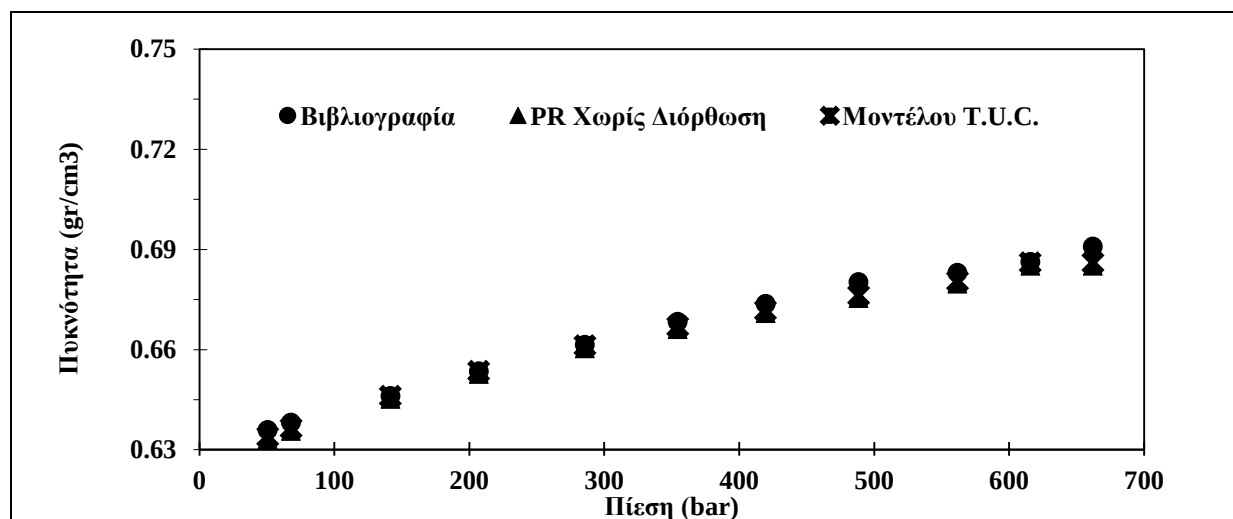
Σχήμα 5.24: Η πυκνότητα για μείγμα (90% επτάνιο – 10% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 30 – 700 bar (βιβλιογραφική [23], EoS χωρίς διόρθωση και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).

Στο Σχήμα 5.25 παρουσιάζεται η % απόλυτη σχετική απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (90% επτάνιο – 10% μεθάνιο) από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 310K, και σε εύρος πίεσης μεταξύ 50 – 700 bar (EoS χωρίς καμία διόρθωση και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). από τα παραπάνω παρατηρείται ότι το μοντέλο γενικά δίνει μικρότερη απόκλιση σε όλο το εύρος της πίεσης.



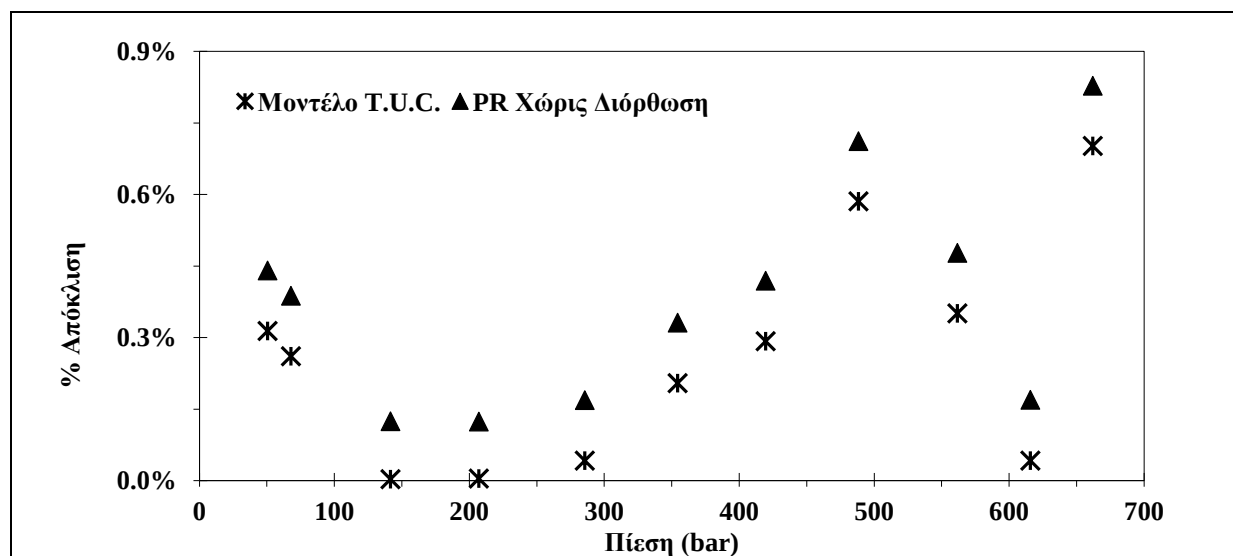
Σχήμα 5.25: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (90% επτάνιο – 10% μεθάνιο) από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 50 – 700 bar (EoS χωρίς διόρθωση και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).

Στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζεται η πυκνότητα του μείγματος (80% επτάνιο – 20% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 310K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 50 – 700 bar (βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς καμία διόρθωση και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).



Σχήμα 5.26: Η πυκνότητα για μείγμα (80% επτάνιο – 20% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 30 – 700 bar (βιβλιογραφική [23], EoS χωρίς διόρθωση και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).

Στο Σχήμα 5.27 παρουσιάζεται η % απόλυτη σχετική απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (80% επτάνιο – 20% μεθάνιο) από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 310K, και σε εύρος πίεσης μεταξύ 30 – 700 bar (EoS χωρίς καμία διόρθωση και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). από τα παραπάνω σχήμα παρατηρείται ότι το μοντέλο γενικά δίνει μικρότερη απόκλιση σε όλο το εύρος της πίεσης.



Σχήμα 5.27: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (80% επτάνιο – 20% μεθάνιο) από τις βιβλιογραφικές τιμές [23] στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 30 – 700 bar (EoS χωρίς διόρθωση και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω του μοντέλου T.U.C.).

6. Συμπεράσματα & προτάσεις

6.1. Συμπεράσματα

Από την πειραματική και θεωρητική μελέτη των πυκνοτήτων μειγμάτων υγρών υδρογονανθράκων με μεθάνιο προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Κατά τη διάρκεια των πειραματικών μετρήσεων πυκνότητας διαφασικής ισορροπίας παρατηρήθηκε ότι κατά την αντικατάσταση της υγρής φάσης από την αέρια, στο θάλαμο του πυκνόμετρου παρέμενε συχνά μικρή ποσότητα από την υγρή φάση με αποτέλεσμα την λήψη εσφαλμένων μετρήσεων πυκνότητας για την αέρια φάση και την επανάληψη της διαδικασίας μετρήσεων και για τις δύο φάσεις. Επιπλέον, το πυκνόμετρο παρουσίαζε ιδιαίτερη ευαισθησία σε διαταραχές του περιβάλλοντος όπως ήταν π.χ. δονήσεις προερχόμενες είτε από διπλανά όργανα ή από οποιαδήποτε άλλη πηγή. Επομένως, για τη λήψη αξιόπιστων πειραματικών μετρήσεων, είναι απαραίτητη, η ιδιαίτερη προσοχή και εξοικείωση με τη λειτουργία της πειραματικής διάταξης.
- Για τη βαθμονόμηση του πυκνομέτρου απαιτήθηκαν εκτεταμένες μετρήσεις πυκνότητας σε καθαρά υγρά και αέρια. Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων και τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας χρησιμοποιήθηκε σύστημα πολυωνυμικών εξισώσεων διόρθωσης των τιμών του πυκνομέτρου. Το σύστημα αποτελείται από τρεις ανεξάρτητες μεταξύ τους εξισώσεις οι οποίες υπολογίζουν την πειραματική πυκνότητα των υγρών με βάση την πίεση, τη θερμοκρασία και την ένδειξη του πυκνομέτρου. Για τη βαθμονόμηση ως προς τις ενδείξεις του πυκνομέτρου υπο σταθερές συνθήκες χρησιμοποιήθηκε γραμμική σχέση. Στη συνέχεια, το αποτέλεσμα της γραμμικής σχέσης διορθώθηκε ως προς την πίεση μέσω πολυωνύμου τρίτου βαθμού ως προς την πίεση, ενώ για τη διόρθωση ως προς τη θερμοκρασία εφαρμόστηκε μια καινούργια γραμμική εξίσωση. Διαπιστώθηκε ότι το σύστημα βαθμονόμησης των ενδείξεων του πυκνομέτρου αποδίδει αποτελέσματα πυκνότητας για τις υγρές φάσεις, τα οποία είναι πολύ κοντά στις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές, με μέγιστη σχετική απόκλιση 0.02%.
- Επειδή το παραπάνω σύστημα βαθμονόμησης των ενδείξεων του πυκνομέτρου δε λειτούργησε ικανοποιητικά για τα αέρια, κατασκευάστηκε ένα νέο αποκλειστικά για τη διόρθωση των ενδείξεων πυκνότητας του αερίου. Το σύστημα υπολόγιζε τις πειραματικές τιμές πυκνότητας του αερίου με βάση τις ενδείξεις του οργάνου χρησιμοποιώντας μια δευτεροβάθμια εξίσωση διόρθωσης ως προς την πίεση και μια γραμμική εξίσωση διόρθωσης ως προς τη θερμοκρασία, με μέγιστη απόκλιση μετρήσεων σε σχέση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές 0.05% για την περίπτωση του καθαρού μεθανίου.

Από τις πειραματικές τιμές πυκνότητας για τα μείγματα των υδρογονανθράκων που εξετάστηκαν και τις αντίστοιχες τιμές της PR κατασκευάστηκε μαθηματική συσχέτιση διόρθωσης των αποτελεσμάτων γραμμομοριακού όγκου της PR. Η συσχέτιση αυτή ονομάστηκε T.U.C. και χρησιμοποιήθηκε σε υγρά και αέρια τόσο σε περιπτώσεις καθαρών συστατικών όσο και σε περιπτώσεις μειγμάτων υδρογονανθράκων. Η T.U.C. συνδυάζει τις διορθώσεις που πρέπει να γίνουν στα αποτελέσματα της PR ως προς την πίεση και τη θερμοκρασία σε μια δευτεροβάθμια πολυωνυμική εξίσωση:

$$d_{\text{εκτιμώμενη}} = d_{PR} * 0.003486 \chi_{p,T}^2 + 0.039258 \chi_{p,T} + 0.96794 \quad (6.1)$$

όπου $d_{\text{εκτιμώμενη}}$ είναι η εκτιμώμενη ως πραγματική πυκνότητα του ρευστού (υγρού ή αερίου), d_{PR} είναι η πυκνότητα του ρευστού όπως προκύπτει από την επίλυση της καταστατικής εξίσωσης των PR και χ είναι το μοριακό κλάσμα του βαρύτερου συστατικού του εξεταζόμενου ρευστού.

Εφαρμόζοντας τη μαθηματική συσχέτιση (T.U.C.) τόσο στα μονοσυστατικά υγρά και αέρια, όσο και στα δυαδικά μείγματα υδρογονανθράκων και συγκρίνοντας τα αποτελέσματά του με ήδη υπάρχουσες αντίστοιχες διορθώσεις (Jhaveri. et. al. [15] και Kokal. et. al. [19]) προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Η μαθηματική συσχέτιση διόρθωσης (T.U.C.) απέδωσε πολύ καλά τόσο στα καθαρά ρευστά όσο και στα αντίστοιχα μείγματα είτε είναι αέρια είτε υγρά, όπου στα μείγματα επτανίου – μεθανίου, η μαθηματική συσχέτιση T.U.C. παρουσιάζει απόκλιση στην εκτίμηση της πυκνότητας από τις πειραματικές τιμές που προσεγγίζει μόλις 1% ενώ απόκλιση στην εκτίμηση της πυκνότητας που παρουσιάζει το μοντέλο του Jhaveri. et. al. [15] προσεγγίζει 3.5%, αντίστοιχα, η απόκλιση στην εκτίμηση της πυκνότητας που παρουσιάζει το μοντέλο του Kokal. et. al. [19] προσεγγίζει σε μερικά σημεία 4.2%. στα μείγματα τολουενίου – μεθανίου, η T.U.C. παρουσιάζει απόκλιση στην εκτίμηση της πυκνότητας από τις πειραματικές τιμές που προσεγγίζει μόλις 0.8% και απόκλιση στην εκτίμηση της πυκνότητας που παρουσιάζει το μοντέλο του Jhaveri. et. al. [15] προσεγγίζει 3%, αντίστοιχα, η απόκλιση στην εκτίμηση της πυκνότητας που παρουσιάζει το μοντέλο του Kokal. et. al. [19] προσεγγίζει σε μερικά σημεία 3.6%

Η (T.U.C.) εφαρμόστηκε σε δύο πετρελαϊκά ρευστά, τα οποία αποτελείται από (N₂, CO₂, H₂S, C₁~C₁₁ και C₁₂+) όπου τα μοριακά βάρη του βαρέως κλάσματος (C₁₂+) είναι 259 και 309 g/mol, στις θερμοκρασία 450 και 443K και σε πιέσεις σημείου βρασμού (pb) 48.2 και 50.4 bar αντίστοιχα. Από τα αποτελέσματά που έδωσε φαίνεται ότι δούλεψε ικανοποιητικά σε αυτά τα δύο ρευστά σχέση με τα άλλα μοντέλα των Jhaveri. et. al και Kokal. et. al. [19].

6.2. Προτάσεις

Ως προς την πειραματική διάταξη θα μπορούσαν να προταθεί χρήση εμβολοφόρου αντλίας που να συνδέεται με το αυτόκλειστό με μηχανικό τρόπο αντί υφισταμένου υδραυλικού τρόπου έτσι ώστε να αποφευχθεί το θέμα της συμπίεστικότητας του ρευστού μετάδοσης της πίεσης από την αντλία προς το έμβολο του αυτοκλείστου, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τα πιθανά σφάλματα μετρήσεων.

Ως προς τη μελέτη της προσομοίωσης της πυκνότητας των υγρών υδρογονανθράκων παρατηρήθηκε ότι η πρόβλεψη της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C. σχέση με τις τιμές της εξίσωσης των PR παρουσιάζει μια σχεδόν σταθερή απόκλιση, η οποία πιθανόν να οφείλεται στις σταθερές τιμές παραμέτρων που χρησιμοποιεί η συσχέτιση T.U.C. σε στο πολυώνυμο δευτέρου βαθμού για τη διόρθωση των αποτελεσμάτων πυκνότητας από την καταστατική εξίσωση των PR. Στα ελαφριά πετρελαϊκά ρευστά που μελετήθηκαν παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο υπο-εκτιμάει την πυκνότητα της υγρής φάσης σε αντίθεση με τα βαριά πετρελαϊκά ρευστά. Μια συσχέτιση των παραμέτρων του μοντέλου με το μοριακό βάρος του υγρού θα επέτρεπε ενδεχομένως μια καλύτερη εκτίμηση της πυκνότητας σε περιπτώσεις ελαφριών πετρελαϊκών υγρών.

Βιβλιογραφία

- [1] T. Deepak, R. Enick, M. McHugh, I. K. Gamwo and M. Bryan, “High temperature, High pressure equation of state density correlations and viscosity correlations,” NETL-TRS-1-2012, Virginia, 2012.
- [2] Redlich Otto and Knwong JN., “On the thermodynamics of solutions; an equation of state; fugacities of gaseous solutions,” *Chemical Review*, vol. 44, no. 1, pp. 233-244, 1949.
- [3] Navin C. Patel and Amyn S. Teja, “A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluids Mixtures,” *Chemical Engineering Science*, vol. 37, no. 3, pp. 463-473, 1982.
- [4] Marcelo S. Zabaloy and Estaeban A. Brignole, “Special Algebraic Properties of Two-Parameter Equations of State,” *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, no. 5, pp. 1598-1612, 1998.
- [5] Joseph J. Martin, “Cubic Equations of State—Which?,” *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 18, no. 2, pp. 81 -97, 1979.
- [6] André Péneloux, Evelyne Rauzy and Richard Fréze, “A Consistent Correction for Redlich-Kwong- Soave Volumes,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 8, no. 1, pp. 7-23, 1982.
- [7] Giorgio Soave, “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State,” *Chemical Engineering Science*, vol. 27, no. 6, pp. 1197-1203, 1972.
- [8] Calvin F. Spencer and Stanley B. Adler, “A Critical Review of Equations for Predicting Saturated Liquid Density,” *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 23, no. 1, pp. 82-89, 1978.
- [9] Risdon W. Hankinson and Gorgre H. Thomson, “A New Correlation for Saturated Liquid Densities of Liquids and Their Mixtures,” *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 25, no. 4, pp. 653-66, 1979.
- [10] B. Hoyos, “Generalized liquid volume shifts for the pengrobinson equation of state for the pengrobinson equation of state for C1 to C8 hydrocarbons,” *Latin American Applied Researc*, vol. 34, pp. 83-89, 2004.
- [11] Patrick Watson, Mark Cascella, David May, Salvatore Salerno and Dimitrios Tassios, “Prediction of Vapor Pressures and Saturated Molar Volumes with a Simple Equation of State,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 27, pp. 35-52, 1986.

- [12] Jhaveri, Bharat S., Youngren and Gray K., "Three-parameter modification of the Peng Robinson equation of state to improve volumetric predictions To Improve Volumetric Predictions," *SPE Reservoir Engineering*, vol. 3, pp. 1033-1040, 1988.
- [13] A. Danesh, *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Shannon, Singapore, Tokyo: Elsevier, 1998.
- [14] Paul M. Mathias, Tarik Naheiri and Edwin M. Oh, "A Density Correction for the Peng-Robinson Equation of State," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 47, no. 1, pp. 77-87, 1989.
- [15] Wayne D. Monnery, William Y. Svrcek and Marco A. Stayro, "Gaussian-Like Volume Shifts for the Peng-Robinson Equation of State," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 37, no. 5, pp. 1663-1672, 1998.
- [16] H. B. de Sant'Ana, P. Ungerer and J. C. de Hemptinne, "Evaluation of an Improved Volume Translation for the Prediction of Hydrocarbon Volumetric Properties," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 154, no. 2, pp. 193-204, 1999.
- [17] Grace F. Chou and Jhon M. Prausitz, "A Phenomenological Correction to an Equation of State for the Critical Region," *American Institute of Chemical Engineers*, vol. 35, no. 9, pp. 1487-1496, 1989.
- [18] U. D. o. Commerce, "Thermophysical Properties of Fluid Systems," Public and Business Affairs, 1 January 1901. [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid>. [Accessed 22 December 2012].
- [19] S. L. Kokal and S. G. Sayegh, "Gas-saturated bitumen density predictions using the volume-translated Peng-Robinson equation of state," *Chemical and Petroleum Technology*, vol. 29, pp. 77-82, 1990.
- [20] H. H. Reamer, B. H. Sage and W.N. Lacey, "Phase Equilibria in Hydrocarbon Systems. Volumetric and Phase Behavior of the Methane-n-Heptane System," *Chemical and Engineering Data*, vol. 1, no. 1, pp. 29-42, 1956.

Παράρτημα I

8.1. Χαρακτηριστικά του Πυκνόμετρου

Το εργαστηριακό όργανο μέτρησης πυκνότητας (πυκνόμετρο) Anton Paar που παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.2 και τα χαρακτηριστικά του στον Πίνακα 6.1 έχει τη δυνατότητα μέτρησης της πυκνότητας υγρών-αερίων με ακρίβεια και ευκολία σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Ένα μεγάλο πλεονέκτημα που το κάνει πολύ χρήσιμο είναι ότι χρειάζεται μικρή ποσότητα δείγματος (μόνο 2 mL) για να μετρήσει την πυκνότητα.

Το πυκνόμετρο Anton Paar αποτελείται από τρία βασικά μέρη, εξωτερικό κελί, μονάδα συλλογής μετρήσεων mPDS 2000V3 και την μονάδα παροχής και μετατροπής (μετασχηματισμός) ρεύματος. Το εξωτερικό κελί μέτρησης Cell DMA HPM επεξεργάζεται και διαβάσει την τιμή της πυκνότητας (το ειδικό βάρος) σε εύρος πιέσεων 1 έως 1400 bar και θερμοκρασία από -10 έως 200 °C. Οι τιμές της πυκνότητας μεταφέρονται μέσω καλωδίων σε μορφή σήματος από τη μονάδα συλλογής μετρήσεων mPDS 2000V3 στο εξωτερικό κελί προκειμένου να διαβαστούν και να συλλεχτούν. Το εξωτερικό κάλυμμα του κελίου DMA HPM είναι δακτυλιοειδές έτσι ώστε να υπάρχει κενός χώρος που χρησιμοποιείται για να κυκλοφορεί ένα θερμό ή ψυχρό ρευστό με σκοπό να ρυθμίζεται το σύστημα στη επιθυμητή θερμοκρασία.

8.2. Χαρακτηριστικά των αντλιών

Ο κεντρικός κοχλίας της αντλίας περιστρέφεται με ηλεκτρικό κινητήρα. Ο όγκος του αποσταγμένου νερού που εξέρχεται ή εισέρχεται στον κύλινδρο υπολογίζεται από τη διαφορά της θέσης του εμβόλου και εμφανίζεται στην οθόνη της αντλίας. Τα όρια λειτουργίας των αντλιών που διατίθενται στο εμπόριο φθάνουν μέχρι και 50.000 psi (350 MPa), με ακρίβεια στη μέτρηση του όγκου από 0,001 έως 0,04 cm³. Τα χαρακτηριστικά των δύο αντλιών (Εικόνα 6.3) που χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων δίνονται στους Πίνακες 6.2 και 6.5.

8.3. Χαρακτηριστικά των αυτοκλείστων

Το μοντέλο που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο για την εκτέλεση των πειραμάτων είναι το SAMPLE RECEIVER ProLight – Ti 690 – 100 MB. Στον Πίνακα 6.3 παρουσιάζονται τα κύρια χαρακτηριστικά του τύπου αυτοκλείστων που χρησιμοποιούνται στη διάταξη. Η χωρητικότητα των δύο συγκεκριμένων αυτοκλείστων είναι περίπου 615 cc. Η μεταλλική μπίλια ανάμεσα στο πάνω μέρος του πιστονιού (πάνω θάλαμος) και το έμβολο χρησιμοποιείται για να επιτευχθεί καλή ανάμειξη του ρευστού μέσα στο κελί, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.5. Μετά από κάθε μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας, το ρευστό μέσα στο κελί μπορεί να είναι διφασικό όποτε πρέπει να γίνει καλή ανάμειξη του υγρού με τη βοήθεια της μπίλιας του εμβόλου (Εικόνα 6.4) για αρκετό χρονικό διάστημα, ώστε να εξασφαλίζεται η θερμοδυναμική ισορροπία ανάμεσα στις δύο φάσεις. Εάν το σύστημα είναι μονοφασικό, τότε η ανάμειξη δεν είναι απαραίτητη.

Στην Εικόνα 6.5 παρουσιάζεται ένα από τα δύο αυτόκλειστα που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων που είναι της εταιρείας Proserv το δε μοντέλο είναι PROLIGHT TS-75704. Τα αυτόκλειστα είναι κατασκευασμένα από τιτάνιο που είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό υλικό και το οποίο αντέχει σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες ενώ έχει σημαντικά χαμηλότερη πυκνότητα από το χάλυβα με αποτέλεσμα να είναι πολύ ελαφρύτερο.

8.4. Χαρακτηριστικά του εργαστηριακού κλίβανου

Στην Εικόνα 6.6 παρουσιάζεται ο εργαστηριακός κλίβανος που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο ενώ στον Πίνακα 6.4 περιγράφονται τα κύρια χαρακτηριστικά του. Ο εργαστηριακός κλίβανος είναι μοντέλο LAC 2-18-4 της εταιρίας TEMCO Inc με θερμοστάτη για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και τη διατήρησή της σε σταθερή τιμή με ακρίβεια $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του είναι 260°C και η ακρίβεια του θερμοστάτη είναι $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Επειδή η ακρίβεια μέτρησης του θερμοστάτη δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή, για να εξασφαλιστεί υψηλή ακρίβεια μετρήσεων, τοποθετήθηκε ένα επιπρόσθετο θερμόμετρο μέσα στον κλίβανο.

8.5. Χαρακτηριστικά των Βαλβίδων & Σωλήνων και Συνδετήρων

Στην Εικόνα 6.10 παρουσιάζεται ένα ειδικό εργαλείο Swagelok tubing binder το οποίο χρησιμοποιείται για τη διαμόρφωση των σωλήνων σε κατάλληλες γωνίες για την τοποθέτηση.

Στους Πίνακες 6.6 και 6.8 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των βαλβίδων και συνδέσμων που χρησιμοποιούνται στην διάταξη. Οι βαλβίδες αυτές έχουν υψηλές προδιαγραφές αντοχής στην πίεση και τη θερμοκρασία και χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες και παρουσιάζονται στην Εικόνα 6.7, Autoclave Engineers, Nova Swiss καθώς και οι βαλβίδες που χρησιμοποιούνται στα αυτόκλειστα οι οποίες είναι Nova Swiss.

Στις Εικόνες 6.8 και 6.9 παρουσιάζονται διάφορα είδη εξαρτημάτων που χρησιμοποιήθηκαν όπως: Σωλήνας, συνδετήρας, συνδετήρας (μοντέλου T), τάπες και fittings. Οι σωλήνες και οι συνδετήρες που χρησιμοποιήθηκαν στη διάταξη είναι των εταιριών Swagelok, Nova και Autoclave.

8.6. Χαρακτηριστικά μανομέτρων

Για τη βαθμονόμηση του μανομέτρου της αντλίας, χρησιμοποιήθηκε μανόμετρο αυξημένης ακριβείας. Είναι της σειράς PX01 Series με εύρος λειτουργίας από ατμοσφαιρική πίεση έως 5076 psi και από 15 έως 71°C (60 έως 160°F) και συνοδεύεται με πιστοποιητικό βαθμονόμησης όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 6.7 και στην Εικόνα 6.14. Η βαθμονόμηση είχε ήδη γίνει λίγο προτού ξεκινήσουν τα πειράματα της παρούσας εργασίας και για αυτό δεν επαναλήφθηκε.

8.7. Χαρακτηριστικά του Θερμόμετρου

Το θερμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στη σειρά P600 της εταιρείας Dostmann electronic (Εικόνα 6.13) με ακρίβεια $\pm 0,03^{\circ}\text{C}$. Το θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο μετράει είναι από -200°C έως $+850^{\circ}\text{C}$. Συνδέεται μέσω καλωδίου με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή.

8.8. Κάρτα Ψηφιοποίησης Σημάτων

Η κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων ανήκει στη σειρά BNC-2110 (Εικόνα 6.12). Συνδέεται με τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω καλωδίου και μετατρέπει το αναλογικό σήμα των μανομέτρων, που βρίσκονται εντός του κλιβάνου, σε ψηφιακό. Η κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων εμπεριέχει φίλτρο μειώνοντας το θόρυβο των σημάτων.

Ο θόρυβος των σημάτων αυξάνει με το μήκος του καλωδίου από τα όργανα (π.χ. μανόμετρα) έως την κάρτα ψηφιοποίησης αλλά και από παρεμβολές και οφείλεται στους εξής παράγοντες:

- Στη θερμοκρασία, καθώς αυξάνει η θερμοκρασία αυξάνει και η αντίσταση.

- Από τον νόμο του Ohm: $V=I \cdot R$ που συνδέει την τάση, το ρεύμα και την αντίσταση αν κρατήσουμε σταθερό το ρεύμα (I) τότε αλλάζει η τάση (V).
- Στα επαγωγικά ρεύματα, τα οποία προκαλούνται από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία του περιβάλλοντος και επηρεάζουν το ρεύμα (I) καθώς η αντίσταση παραμένει η ίδια.

Από τον νόμο του Ohm: $V=I \cdot R$ που συνδέει την τάση, το ρεύμα και την αντίσταση αν κρατήσουμε σταθερό την αντίσταση (R) τότε αλλάζει η τάση (V). Λεπτομέρειες βρίσκονται στο επισυναπτόμενο παραρτήματα II και II.

8.9. Χαρακτηριστικά του Δοχείου Φόρτωσης Υγρών

Το δοχείο φόρτωσης υγρού χρησιμοποιήθηκε για τη φόρτωση των υγρών φάσεων στο αυτόκλειστο είναι ιδιοκατασκευή και παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.13. Κατασκευαζόμενο από ανθεκτικό μέταλλο έχει αντοχή στις μεγάλες πιέσεις. Το δοχείο έχει μια βαλβίδα εισόδου (στο πλαϊνό μέρος και προς το πάνω) που χρησιμοποιείται για εισπίεση αέρα, και άλλη μια βαλβίδα εξόδου (στο κατώτερο σημείο στο πυθμένα του) για να μετατοπιστεί το υγρό προς το αυτόκλειστο. Στο πάνω του μέρος υπάρχει ένα καπάκι για φόρτωση το δοχείο με υγρό, αυτό το καπάκι ανοιγοκλείνει μέσω σπειρώματος και έχει στούπωμα (τσιμούχα) για στεγανοποίηση. Λειτουργία του είναι αρκετά απλή όπου μετά που φορτώνεται με υγρό, κλείνει το στούπωμα, συνδέεται με το πεπιεσμένο αέρα μέσω της βαλβίδας εισόδου, έπειτα ανοίγει η βαλβίδα εξόδου έτσι ώστε να μετακινηθεί το ρευστό λόγω διαφορά πίεσης προς το αυτόκλειστο που θα έχει χαμηλότερη πίεση.

8.10. Περιγραφή του Lab VIEW – Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench:

Στην Εικόνα 6.11 παρουσιάζεται ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με μια χαρακτηριστική εικόνα του λογισμικού LabVIEW. Το λογισμικό LabVIEW ουσιαστικά είναι μια γραφική γλώσσα προγραμματισμού που επιτρέπει να φτιαχτεί ένα πρόγραμμα για τον έλεγχο των οργάνων, τη λήψη δεδομένων και την επεξεργασία τους κατά τη διάρκεια του πειράματος αλλά και μετά τη λήψη τους. Τα προγράμματα που δημιουργούνται με το λογισμικό LabVIEW καλούνται τα εικονικά όργανα, ή (Virtual Instruments) VIs λόγω της εμφάνισης και της λειτουργίας τους μιμούνται τα φυσικά όργανα, όπως παλμογράφοι και πολύμετρα. Το LabVIEW περιέχει ένα περιεκτικό σύνολο εργαλείων για απόκτηση, ανάλυση, προβολή και αποθήκευση των δεδομένων, καθώς επίσης και τα εργαλεία που βοηθούν να ανιχνευτούν τα λάθη στον κώδικά του προγράμματος που δημιουργείται. Στο LabVIEW, χτίζεται ένα περιβάλλον χρήστη, ή front panel, με τους ελέγχους (controls) και τις ενδείξεις (indicators). Οι έλεγχοι είναι περιστροφικοί διακόπτες, κουμπιά ώθησης, πίνακες, και άλλες συσκευές εισόδου. Οι ενδείξεις είναι γραφικές παραστάσεις, LEDs, και άλλες παραστάσεις. Χρησιμοποιείται το LabVIEW για επικοινωνία με το κομμάτι του προγράμματος όπως η απόκτηση στοιχείων, προβολής και συσκευές ελέγχου κινήσεων και με άλλα είδη προγραμμάτων όπως GPIB, PXI, VXI, RS- 232.

Το LabVIEW στηρίζεται σε γραφικά σύμβολα και όχι σε κείμενο (όπως οι κλασικές Γ.Π.) για να περιγράψει διάφορες ενέργειες του προγράμματος. Η αρχή της ροής δεδομένων, κατά την οποία διάφορες λειτουργίες εκτελούνται μόνο μετά τη λήψη απαραίτητων δεδομένων, ελέγχει την εκτέλεση κατά απλό τρόπο. Τα προγράμματα στο LabVIEW ονομάζονται: Virtual Instruments (VIs) επειδή η εμφάνιση και η λειτουργία τους μιμούνται πραγματικά όργανα. Εντούτοις, είναι ανάλογα με τα κύρια προγράμματα, τις λειτουργίες και τις υπορουτίνες που ανήκουν σε δημοφιλείς γλώσσες

προγραμματισμού όπως η C, FORTRAN, PASCAL. Με το LabVIEW μπορεί να δημιουργηθούν ή να χρησιμοποιηθούν τα "εικονικά όργανα" (VI) για την λήψη δεδομένων. Ένα VI επιτρέπει στην οθόνη του H/Y να ενεργήσει ως πραγματικό εργαστηριακό όργανο με χαρακτηριστικά προσαρμοσμένα στις ιδιαίτερες ανάγκες.

8.10.1. Τα κύρια μέρη ενός VI

Ένα VI έχει τρία κύρια μέρη:

A. Τον κεντρικό πίνακα (Front Panel):

Είναι το ενδιαμέσο αλληλοεπίδρασης με τον χρήστη, ενός VI, που ονομάζεται έτσι επειδή εξομοιώνει τον κεντρικό πίνακα ενός φυσικού οργάνου. Με απλά λόγια, ο κεντρικός πίνακας είναι το παράθυρο μέσω του οποίου ο χρήστης αλληλοεπιδρά με το πρόγραμμα.

B. Το διάγραμμα καλωδίωσης (Block Diagram):

Είναι ο πρωτογενής κώδικας του VI, που κατασκευάζεται στη γραφική γλώσσα προγραμματισμού του LabVIEW, G. Ουσιαστικά, είναι το πραγματικό εκτελέσιμο πρόγραμμα. Το παράθυρο διαγράμματος της καλωδίωσης (block diagram) περιέχει το γραφικό πρωτογενή κώδικα ενός LabVIEW VI - είναι ο πραγματικός εκτελέσιμος κώδικας

Γ. Τα Εικονίδια/καλώδια

Είναι τα επιμέρους τερματικά στοιχεία ενός διαγράμματος καλωδίωσης.

8.10.2. Η λήψη δεδομένων και η χρήση τους;

Κλασικά πειράματα - τα σήματα από τους αισθητήρες των οργάνων στέλλονται στους αναλογικά ή ψηφιακά σήματα, που διαβάζονται από τον πειραματιστή, και καταγράφονται με το χέρι ή στον H/Y.

- Αυτοματοποιημένα συστήματα λήψης δεδομένων που οι αισθητήρες διαβιβάζουν μια τάση ή ένα τρέχον σήμα άμεσα σε έναν υπολογιστή μέσω ενός πίνακα λήψης δεδομένων.
- Λογισμικά όπως το LabVIEW ελέγχουν την λήψη και την επεξεργασία τέτοιων δεδομένων

8.10.3. Τα οφέλη των αυτοματοποιημένων συστημάτων

- Η βελτιωμένη ακρίβεια της καταγραφής.
- Αύξηση της συχνότητας με την οποία οι μετρήσεις μπορούν να ληφθούν.
- Δυνατότητα να αυτοματοποιηθεί η επεξεργασία πριν και μετά και να ενσωματωθεί ποιοτικός έλεγχος.

8.11. Αέριος χρωματογράφος

Η χρωματογραφία είναι μια από τις πλέον διαδεδομένες μεθόδους ανάλυσης, με ευρύτατη εφαρμογή τόσο σε εργαστήρια όσο και σε βιομηχανικό επίπεδο. Στόχο έχει το διαχωρισμό ενός μίγματος, υγρού ή αερίου, στα συστατικά του και τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους. Στηρίζεται στην ικανότητα των μορίων διαφορετικών ενώσεων να κατανέμονται άνισα ποσοτικά ανάμεσα σε δυο μη αναμίξιμες φάσεις. Αυτό συμβαίνει λόγω της διαφορετικής ισχύος των διαμοριακών δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια των ενώσεων του μίγματος και εκείνων

της στάσιμης φάσης του χρωματογραφικού συστήματος. Τα βασικά φυσικοχημικά φαινόμενα που εξασφαλίζουν αυτό τον διαχωρισμό είναι η προσρόφηση και η διαφανική ισορροπία.

Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός απαιτεί την ύπαρξη δύο τουλάχιστον μη αναμίξιμων μεταξύ τους φάσεων. Ανάλογα με την κινητική τους κατάσταση, οι φάσεις αυτές διακρίνονται στη στάσιμη, που κατακρατεί τα επιμέρους συστατικά ενός μίγματος για να τα αποδώσει στη συνέχεια διαχωρισμένα και στην κινούμενη, η οποία ρέει σε επαφή με την πρώτη μεταφέροντας το μίγμα που πρόκειται να αναλυθεί. Οι τυπικές στάσιμες φάσεις στη χρωματογραφία είναι:

- Κλίνη πορώδους στερεού ικανού να προσροφά συστατικά του προς ανάλυση μίγματος
- Κλίνη αδρανούς υλικού επικαλυμμένου με υγρό ικανό να διαλύει συστατικά του μίγματος.
- Φιλμ υγρού πάνω στα εσωτερικά τοιχώματα σωλήνα μικρής διαμέτρου συνήθως τροχοειδούς.

Ο βασικός φυσικοχημικός μηχανισμός της αέριας χρωματογραφίας είναι οι αλληπάλληλες προσροφήσεις και εκροφήσεις των συστατικών ενός μείγματος πάνω σε ένα στερεό προσροφητή.

Ο διαχωρισμός ενός συστατικού μείγματος επιτυγχάνεται λόγω του διαφορετικού και μοναδικού για το συστατικό χρόνου που δαπανά για να διαπεράσει μια χρωματογραφική στήλη. Ο χρόνος αυτός ονομάζεται απόλυτος χρόνος συγκράτησης t_R . Αποτελείται από το χρονικό διάστημα που το συστατικό κινείται στον ελεύθερο όγκο της στήλης και εκείνο κατά τον οποίο βρίσκεται προσροφημένο πάνω στη στάσιμη φάση. Ο χρόνος που δαπανάται για την κίνηση στον ελεύθερο όγκο είναι πρακτικά ίδιος για όλα τα συστατικά ενός μείγματος αλλά και για το φέρον αέριο. Αυτός ο χρόνος ονομάζεται “νεκρός χρόνος” t_m , και υπολογίζεται με βάση το χρόνο εξόδου από την στήλη ενός συστατικού που δεν συγκρατείται καθόλου από αυτή. Έτσι προκύπτει ο διορθωμένος χρόνος συγκράτησης t'_R : $t'_R = t_R - t_m$

8.11.1. Το σύστημα ανίχνευσης

Στο εργαστήριο χρησιμοποιείται χρωματογράφος PERKIN-ELMER 8700. Υπάρχουν δύο ανιχνευτές συνδεδεμένοι σε σειρά:

- Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector) TDC Εικόνα 6.17.
- Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector) FID Εικόνα 6.17.

Το κριτήριο για την επιλογή του συστήματος ανίχνευσης του χρωματογράφου είναι η ικανότητα του να βλέπει και να δέχεται κάποιο σήμα από τα συστατικά του μείγματος που επιθυμούμε να αναλύσουμε, άλλα και η ευαισθησία, η ταχύτητα, η γραμμικότητα της απόκρισης του κ.λπ.

Οι ανιχνευτές θερμικής αγωγιμότητας αποτελούνται από μια κυψελίδα, μέσω της οποίας διέρχεται το αέριο ρεύμα της χρωματογραφικής στήλης και μια άλλη από την οποία διέρχεται μόνιμα ένα ρεύμα φέροντος αερίου. Εντός των κυψελών υπάρχουν αντιστάσεις ή ημιαγωγοί που συγκροτούν μια γέφυρα Wheatstone.

Όταν από τη στήλη του χρωματογράφου εξέρχεται μόνο το φέρον αέριο η γέφυρα βρίσκεται σε ισορροπία λόγω της σταθερής θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στις αντιστάσεις και δίνει μηδενικό σήμα, τη γραμμή βάσης ή baseline.

Με την εμφάνιση κάποιου συστατικού στο ρεύμα της στήλης, η αγωγιμότητα του αερίου αλλάζει –άρα και η θερμοκρασία των αντιστάσεων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού

στα άκρα της γέφυρας. Το σήμα ενισχύεται και καταγράφεται (οθόνη, καταγραφέας, ηλεκτρονική μνήμη).

Η λειτουργία του ανιχνευτή FID στηρίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μια φλόγας υδρογόνου, στην όποια καίγονται τα συστατικά του μείγματος μετά από την έξοδο τους από τη στήλη. Όταν καίγεται μόνο H_2 , το ρεύμα που δημιουργείται αποτελεί τη γραμμή βάσης (baseline), ενώ όταν περάσει ένας υδρογονάνθρακας η αγωγιμότητα της φλόγας αυξάνει. Το ρεύμα που δημιουργείται ενισχύεται και καταγράφεται.

8.12. Συσκευή Μέτρησης Όγκου Αερίων, Gasometer

Η συσκευή μέτρησης όγκου αερίων που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι μοντέλο No 2331-801 της εταιρείας RUSKA (Εικόνα 6.15). Αποτελείται από δυο γυάλινους κυλίνδρους (pyrex chambers) χωρητικότητας 1000 cm^3 και 2000 cm^3 , στο εσωτερικό των οποίων κινούνται δυο έμβολα από teflon. Το αέριο εισερχόμενο στον κύλινδρο μετατοπίζει το έμβολο, από τη θέση του οποίου πάνω σε μια βαθμολογημένη κλίμακα προσδιορίζεται ο όγκος σε συνθήκες (P,T) περιβάλλοντος. Η ακρίβεια της μέτρησης είναι 0.2% του ολικού όγκου του κυλίνδρου και η μέγιστη πίεση λειτουργίας είναι $1 \pm 0,147\text{ atm}$.

8.12.1. Φιάλη Φόρτωσης Μεθανίου – Μανοεκτονωτής

Η φιάλη του μεθανίου που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας εργασίας είχε 99.7% κατά mole καθαρότητα αερίου. Το μεθάνιο βρίσκεται στη φιάλη υπό μεγάλη πίεση. Ο μανοεκτονωτής συνδέεται στη βαλβίδα της φιάλης για τον έλεγχο της πίεσης (Εικόνα 6.15).

8.12.2. Συσκευή Εκτόνωσης (flash)

Στη Εικόνα 6.16 παρουσιάζεται μια γραφική απεικόνιση της συσκευής flash που χρησιμοποιείται στη διάταξη, που αποτελείται κατά κύριο λόγο από μια γυάλινη φιάλη με ένα πώμα μέσα στο οποίο περνάνε δυο σωλήνες, ένας σωλήνας καταλήγει στη συσκευή μέτρησης όγκου αερίων, και ο άλλος σωλήνας έρχεται από την βαλβίδα που οριστεί για το flash. Η λειτουργία της συσκευής είναι αρκετά απλή. Αφού συνδέεται η συσκευή κατάλληλα με τη διάταξη, ανοίγει η βαλβίδα του flash και εισέρχεται το ρευστό στη γυάλινη φιάλη. Στη διάταξη επικρατούν συνθήκες μονοφασικού ρευστού ενώ στη γυάλινη φιάλη ατμοσφαιρικές συνθήκες. Καθώς μεταφέρεται το ρευστό από τη διάταξη στη γυάλινη φιάλη λόγω διαφοράς πίεσης, γίνεται διαχωρισμός φάσεων στη γυάλινη φιάλη όπου συλλέγεται το υγρό και παραμένει στη φιάλη ενώ το αέριο συνεχίζει και εξέρχεται μέσω του δευτέρου σωλήνα και συλλέγεται στη συσκευή μέτρησης όγκου αερίων.

Παράρτημα Π

Πίνακας 6.1: Προδιαγραφές του πυκνόμετρου

Εύρος μετρήσεων	
Πυκνότητα	0 to 3 g/cm ³
Πίεση	0 to 1400 bar (0 to 20,300 psi)
Θερμοκρασία	-10 to +200 °C (14 to 392 °F)
Ακρίβεια	
Πυκνότητα	Up to 0.0001 g/cm ³
Επαναληπτικότητα s.d.	
Πυκνότητα	Up to 0.00001 g/cm ³
Ανάλυση	
Πυκνότητα	0.00001 g/cm ³
Επιπρόσθετες πληροφορίες	
Μέταλλο του κελίου	Hastelloy C-276
Ο όγκος που απαιτείται για την μέτρηση	approx. 2 mL
Διαστάσεις (L x W x H)	
DMA HPM (κελί)	210 x 78 x 86 mm (8.3 x 3.1 x 3.4 inches)
Μονάδα επεξεργασίας	220 x 120 x 80 mm (8.7 x 4.7 x 3.1 inches)
Βάρος	
DMA HPM(κελί)	8.3 kg (18.3 lbs)
Μονάδα επεξεργασίας	1.5 kg (3.3 lbs)
Τρόπος συνδέσμου	Pressure fittings for metal tubes with 1/4" outer diameter

Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικά της αντλίας 260D

260D Pump Module	
Χωρητικότητα:	266 ml
Παροχή (ml/min):	0.001 - 107
Ακρίβεια της παροχής:	0.5% of set point
Displacement Resolution:	16.6 nl
Motor Stability:	± 0.001% per year
Μέγιστη πίεση (psi):	7,500 (517 bar)
Standard Pressure Accuracy:	0.5% FS
Optional Pressure Accuracy:	0.1% FS
Wetted Materials (standard):	Nitronic 50, PTFE, Hastelloy C-276
Plumbing Ports:	1/8" Valco
Operating Temperature:	5 - 40° C
Power required:	234 Vac, 50/60 Hz
Dimensions (HxWxD, cm):	103 x 27 x 45
Weight:	Pump module - 33 kg; controller - 3 kg

Πίνακας 6.3: Προδιαγραφές αυτοκλείστου

Μέγιστη πίεση	600 bar
Μέγιστη θερμοκρασία	149 °C
Χωρητικότητα	616 cc

Πίνακας 6.4: Προδιαγραφές κλιβάνου

Μέγιστη θερμοκρασία	260 °C
Ισχύς	240V – IPH -60Hz
Ακρίβεια θερμοστάτη	± 0.5°C

Πίνακας 6.5: Χαρακτηριστικά της αντλίας 500D

500D Pump Module	
Χωρητικότητα:	507 ml
Παροχή (ml/min):	0.001 - 204
Ακρίβεια της παροχής:	0.5% of set point
Displacement Resolution:	31.71 nl
Motor Stability:	± 0.001% per year
Μέγιστη πίεση (psi):	10 - 3,750
Standard Pressure Accuracy:	0.5% FS
Optional Pressure Accuracy:	0.1% FS
Wetted Materials (standard):	Nitronic 50, PTFE, Hastelloy C-276
Plumbing Ports:	1/8" Valco
Operating Temperature:	5 - 40° C
Power required:	234 Vac, 50/60 Hz
Dimensions (HxWxD, cm):	103 x 27 x 45
Weight:	Pump module - 33 kg; controller - 3 kg

Πίνακας 6.6: Προδιαγραφές των βαλβίδων

	Autoclave Engineers				Nova Swiss	
Μοντέλο	10V2075		BTV 2F2P4		SN 989	SN 4793
Μέγιστη πίεση (psi)	15.000	14.385	10.000	9.600	1000	1000
Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	65	149	65	149	-	-
Εξωτερική διάμετρος σωλήνα (inch)	1/8				1/8	

Πίνακας 6.7: Χαρακτηριστικά του μανομέτρου

PX01Series Excitation	24 to 32 Vdc
Output	0 to 5 Vdc ±0.03 Vdc
Linearity	0.05% FSO
Hysteresis	0.05% FSO
Repeatability	±0.05% FSO
Zero Balance	0 V ±0.01 Vdc
Agency Approvals	Standard FM Intrinsically Safe
Sensing Element	4-active-arm bridge, using thick-film
Shunt Calibration Value	80% FS
Operating Temp Range	-46 to 121°C (-50 to 250°F)
Compensated Temp Range	16 to 71°C (60 to 160°F)
Proof Pressure	150% of rated pressure
Burst Pressure	300% of rated pressure

Πίνακας 6.8: Προδιαγραφές συνδέσμων υψηλών πιέσεων

	NOVA SWISS	SWAGELOK	AUTOCLAVE
Μέγιστη πίεση	1000 bar	720 bar	1035 bar
Μέγιστη θερμοκρασία	200 ° C	204 ° C	-

Πίνακας 6.9: Προδιαγραφές μανομέτρων

Εύρος πιέσεων	0 – 10.000 psi
Εύρος θερμοκρασίας	0 °C - 150 °C
Εύρος τάσης	0 – 100 mV
Ακρίβεια	0,25 Full Scale εμπεριέχοντας τη γραμμικότητα και την υστέρηση

Πίνακας 6.10: Γενικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες του τολουενίου

Τολουένιο	
Χημικά αναγνωριστικά	
Χημικός τύπος	C_7H_8
Μοριακή μάζα	92,14 amu
Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο τήξης	-93°C
Σημείο βρασμού	110,6°C
Πυκνότητα	866,9 kg/m ³
Διαλυτότητα στο νερό	0,47 kg/m ³ (20-25°C)
Ιξώδες	0,590 cP (20°C)
<u>Διπολική ροπή</u>	0,36 D
Κρίσιμη πίεση	4,109 MPa
Κρίσιμη θερμοκρασία	318,64 °C
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό
Χημικές ιδιότητες	
Σημείο ανάφλεξης	4°C
Σημείο αυτανάφλεξης	536 °C
Επικινδυνότητα	
Σταθερότητα	Σταθερό. Ιδιαίτερα εύφλεκτο. Υγροσκοπικό.
Προσωπική προστασία	Γυαλιά ασφάλειας. Αποτελεσματικός εξαερισμός.
	Πολύ Εύφλεκτο (F), Τοξικό (T)

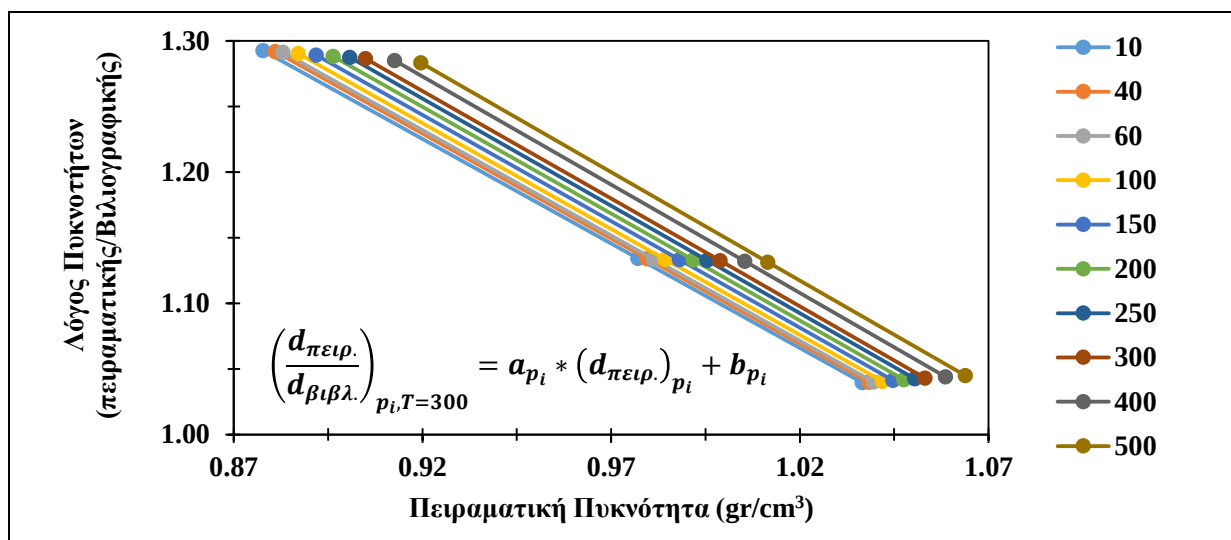
Πίνακας 6.11: Γενικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες του μεθανίου

Μεθάνιο	
Χημικά αναγνωριστικά	
Χημικός τύπος	CH_4
Μοριακή μάζα	16,043 amu
Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο τήξης	-182,5 °C
Σημείο βρασμού	-161,6 °C
Πυκνότητα	0,717 kg/m ³
Διαλυτότητα στο νερό	35 g/m ³ (17 °C)
Κρίσιμη πίεση	45,3984703 atm
Κρίσιμη θερμοκρασία	-82,6 °C
Χημικές ιδιότητες	
Σημείο αυτανάφλεξης	595 °C
Επικινδυνότητα	
Προσωπική προστασία	Γυαλιά ασφάλειας. Αποτελεσματικός εξαερισμός.
	Εύφλεκτος (F), Επιβλαβής (Xn),

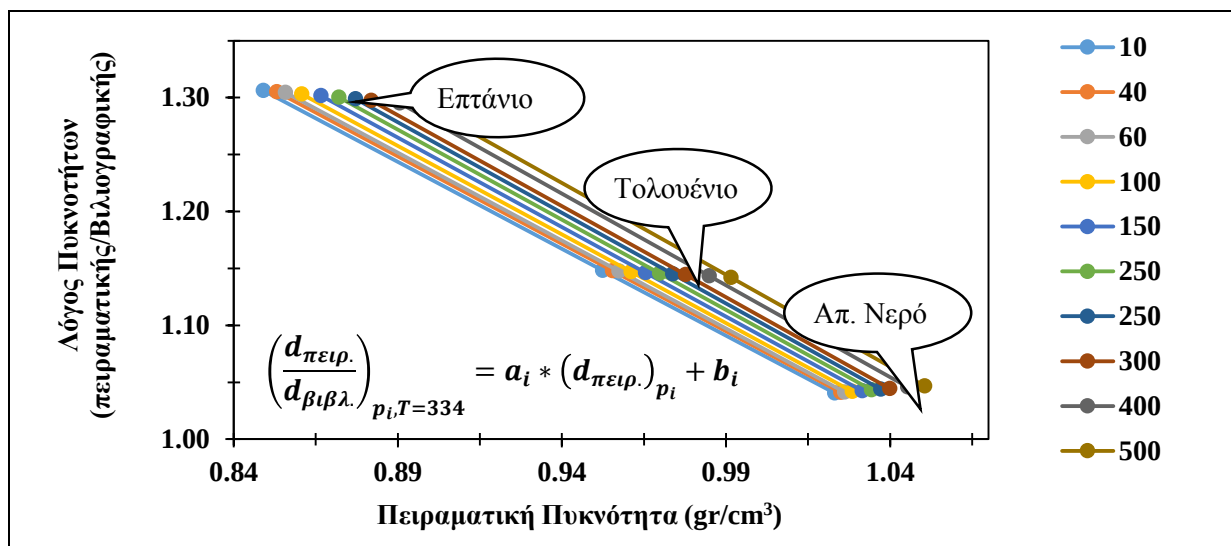
Πίνακας 6.12: Τα κύρια χαρακτηριστικά του επτανίου

Επτάνιο	
Χημικά αναγνωριστικά	
Χημικός τύπος	C_7H_{16}
Μοριακή μάζα	100,21 amu
Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο τήξης	-90,61°C
Σημείο βρασμού	98.42°C
Πυκνότητα	684 kg/m ³
Ιξώδες	0.386 cP (20°C)
Κρίσιμη πίεση	27.0 atm
Κρίσιμη θερμοκρασία	267 °C
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό
Χημικές ιδιότητες	
Σημείο αυτανάφλεξης	285 °C
Επικινδυνότητα	
Σταθερότητα	Σταθερό. Ιδιαίτερα εύφλεκτο. Υγροσκοπικό.
Προσωπική προστασία	Γυαλιά ασφάλειας. Αποτελεσματικός εξερισμός.
 	Εξαιρετικά Εύφλεκτο (F+), Επιβλαβές (Xn)
	Τοξικό για υδρόβιος οργανισμούς (N)

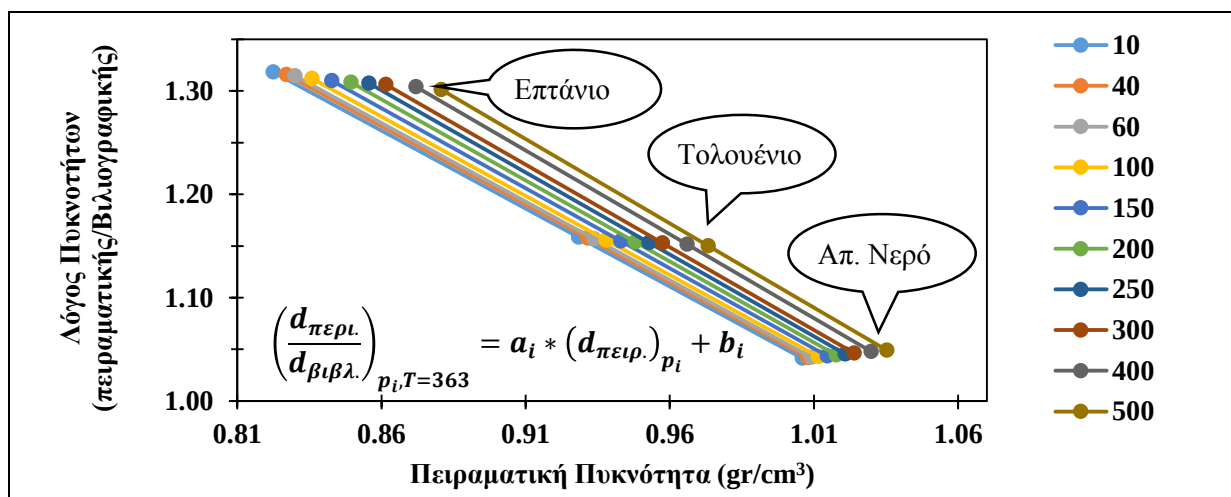
Παράρτημα III



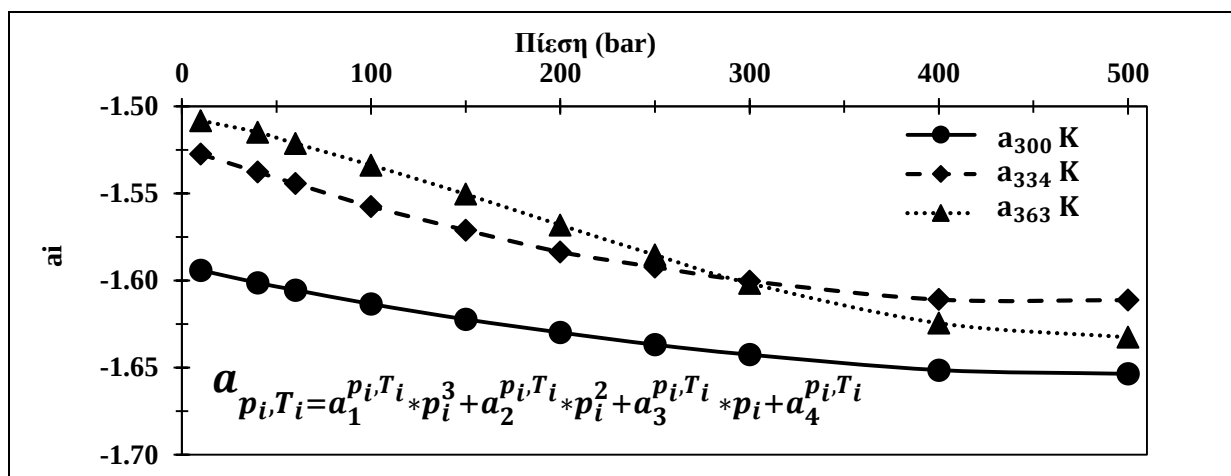
Σχήμα 6.1: Ο λόγος πυκνοτήτων (πειραματική / Βιβλιογραφική [18] πυκνότητα) συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar στη θερμοκρασία 300 K (Επτάνιο, Τολουένιο και Νερό).



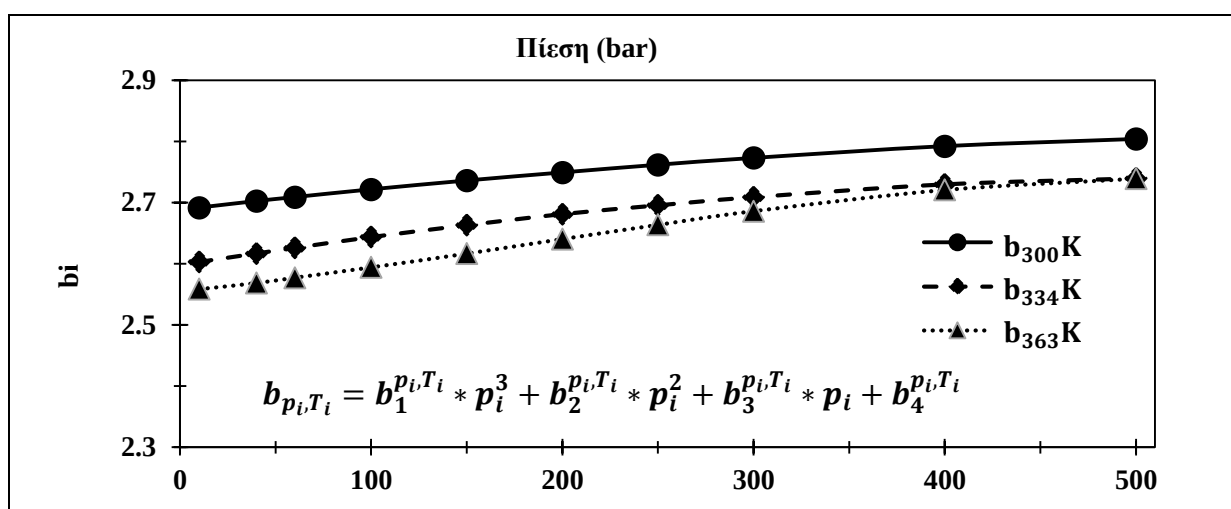
Σχήμα 6.2: Ο λόγος πυκνοτήτων (πειραματική / Βιβλιογραφική [18] πυκνότητα) συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar στη θερμοκρασία 334 K (Επτάνιο, Τολουένιο και Νερό).



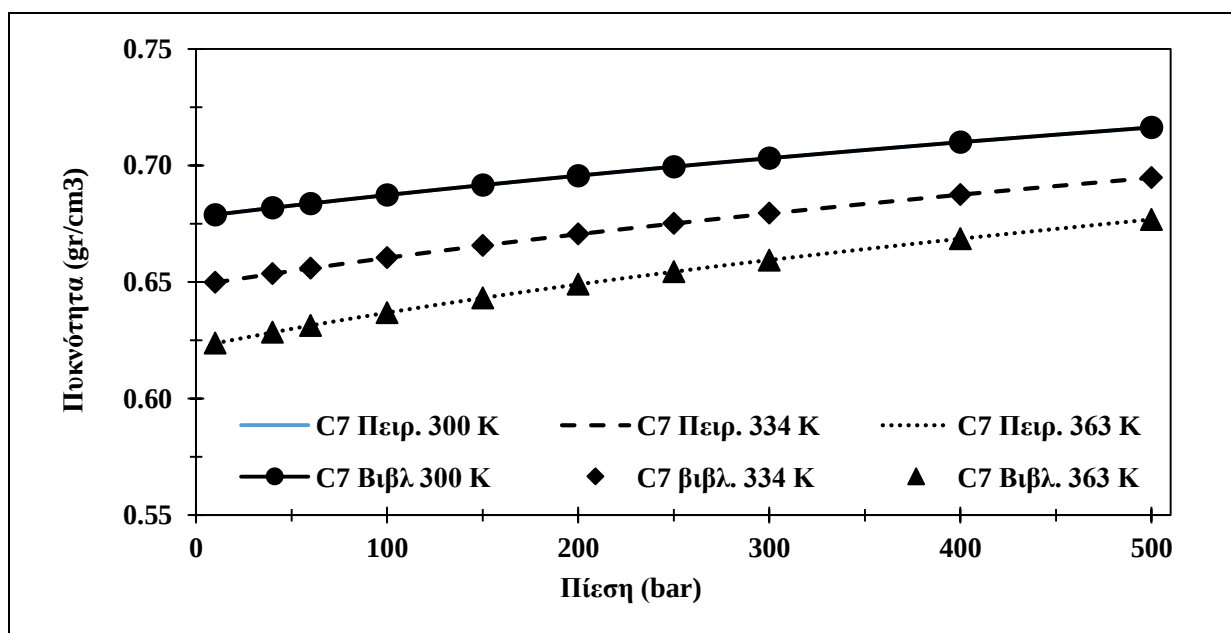
Σχήμα 6.3: Ο λόγος πυκνοτήτων (πειραματική / Βιβλιογραφική [18] πυκνότητα) συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar στη θερμοκρασία 363 K (Επτάνιο, Τολουένιο και Νερό).



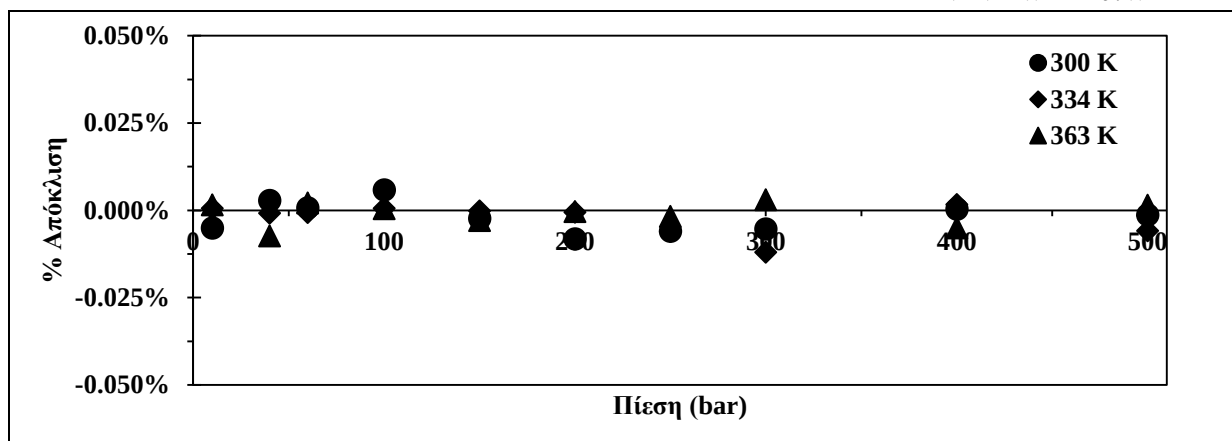
Σχήμα 6.4: Οι συντελεστές (a) που έχουν προκύψει από τα γραμμικά μοντέλα (ο λόγος πυκνότητας συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της πίεσης σε τρεις θερμοκρασίες.



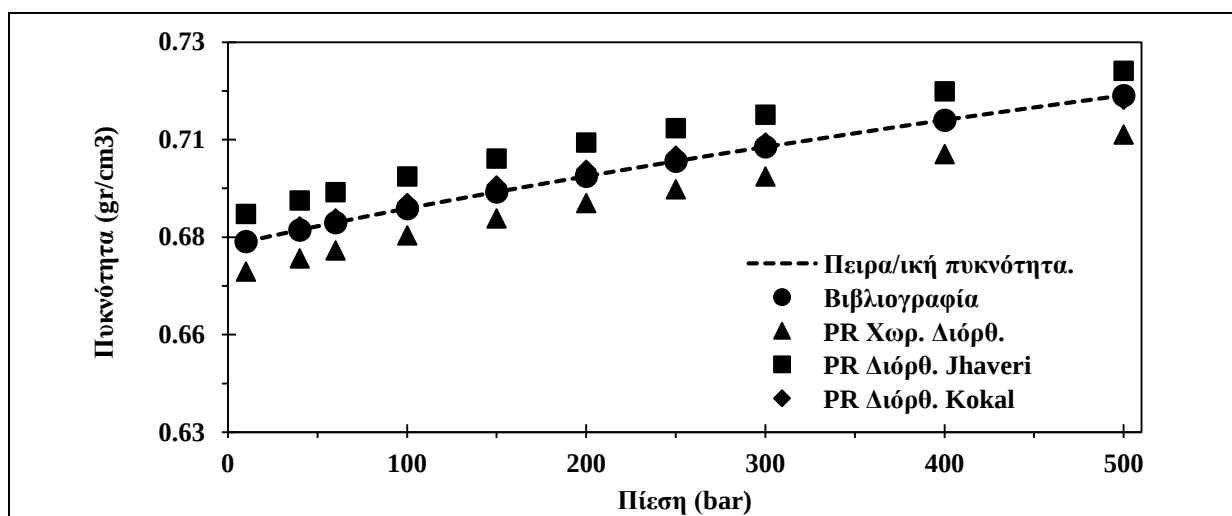
Σχήμα 6.5: Οι συντελεστές (b) που έχουν προκύψει από τα γραμμικά μοντέλα (ο λόγος πυκνότητας συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της πίεσης σε τρεις θερμοκρασίες.



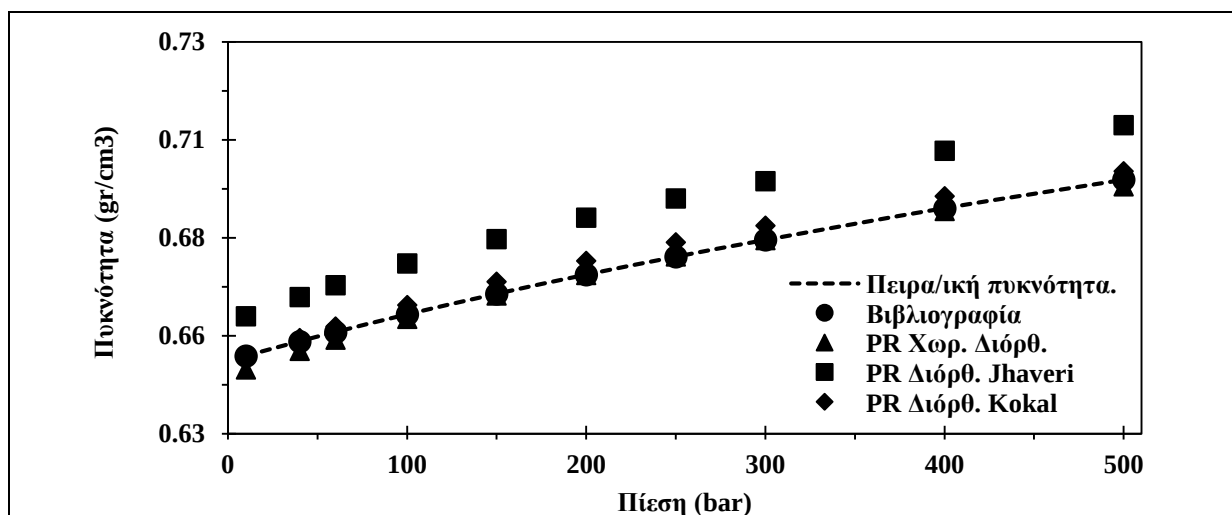
Σχήμα 6.6: Πειραματική πυκνότητα συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με την βιβλιογραφική (για καθαρό κανονικό Επτάνιο) σε εύρος πίεσης 10 - 500 bar.



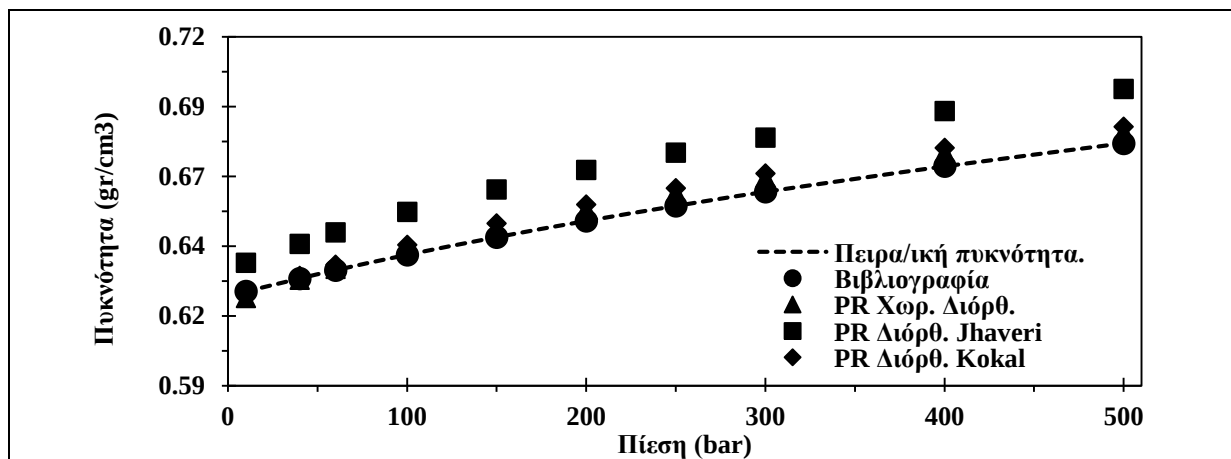
Σχήμα 6.7: Το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας του καθαρού επτανίου συγκριτικά με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιών 300 - 363 K.



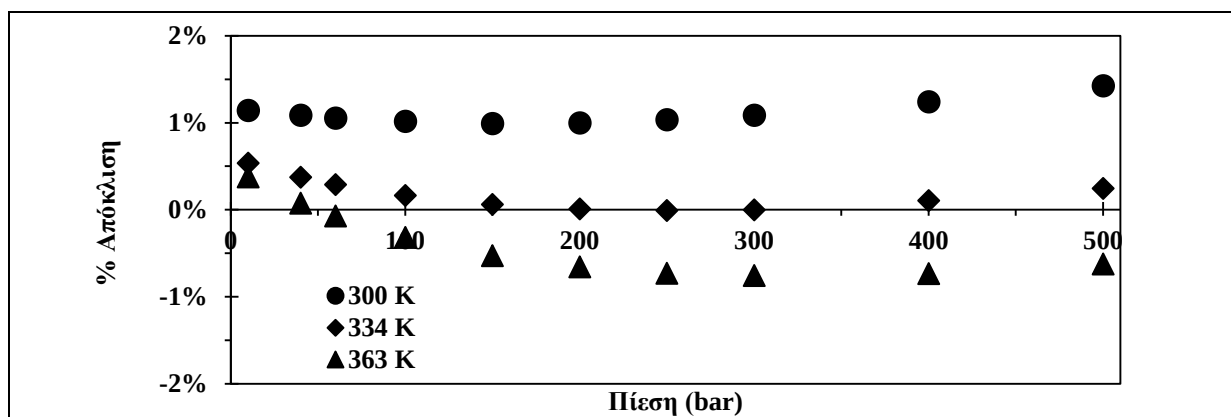
Σχήμα 6.8: Η πυκνότητα του καθαρού επτανίου σε θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πιέσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του επτανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, η δεύτερη εφαρμόζεται διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



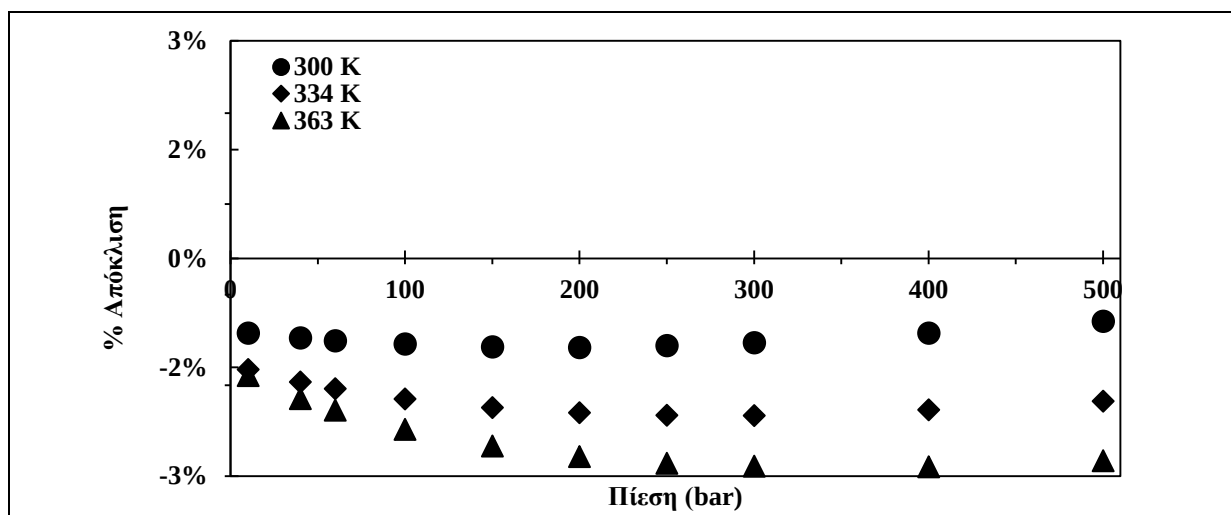
Σχήμα 6.9: Η πυκνότητα του καθαρού επτανίου σε θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πιέσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του επτανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



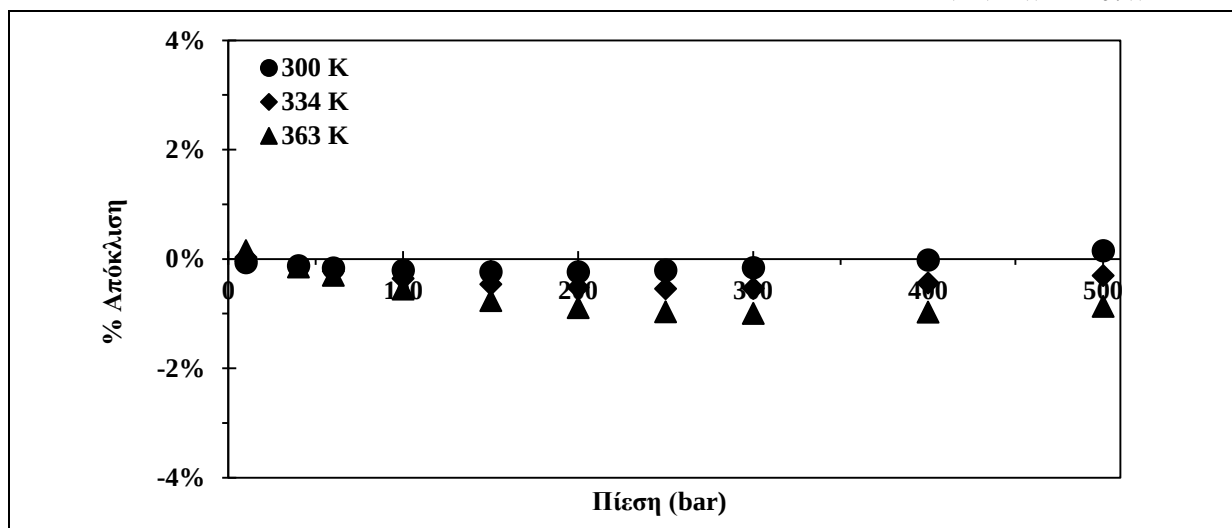
Σχήμα 6.10: Η πυκνότητα του καθαρού επτανίου σε θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του επτανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



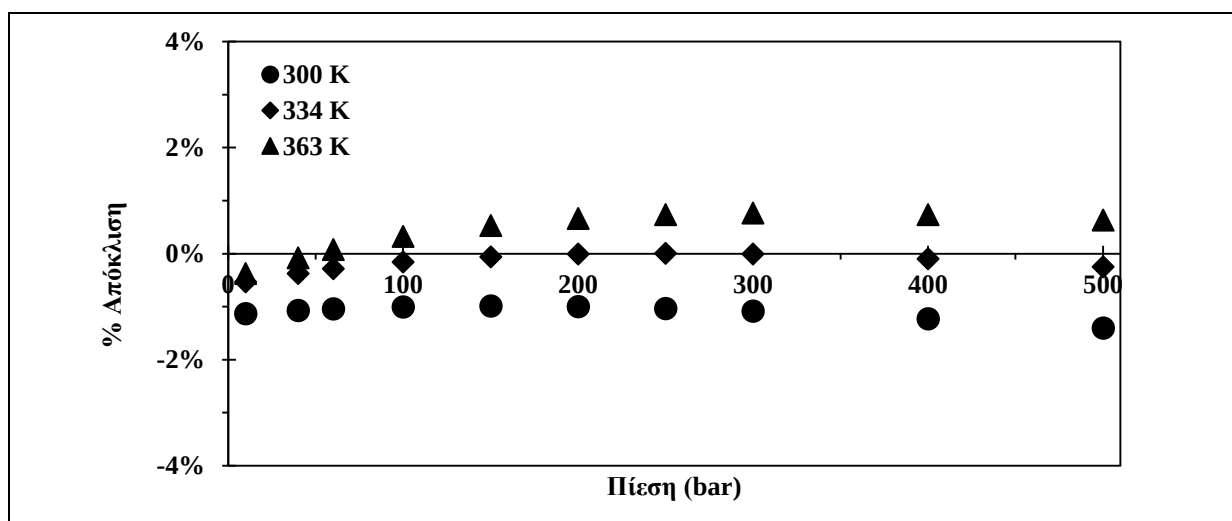
Σχήμα 6.11: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



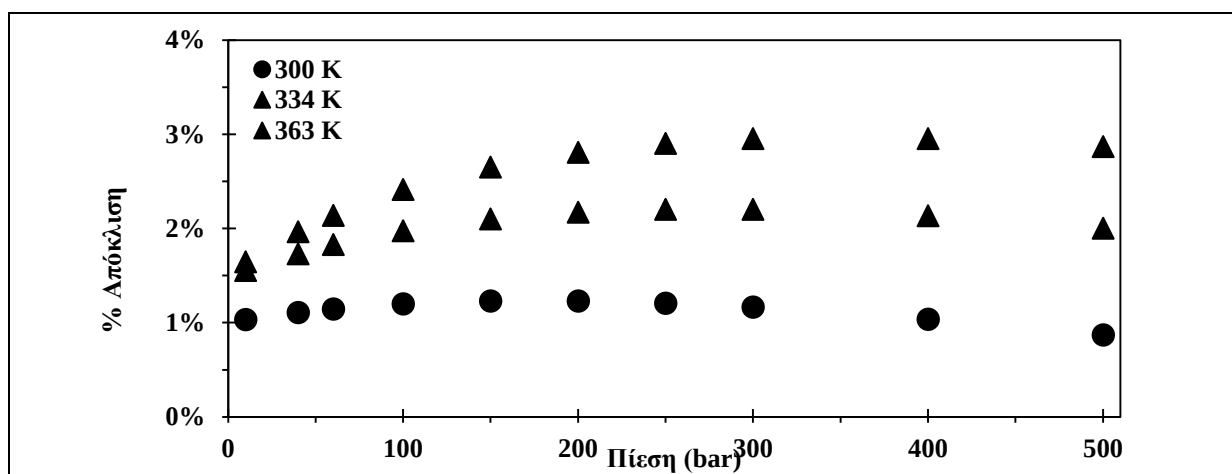
Σχήμα 6.12: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



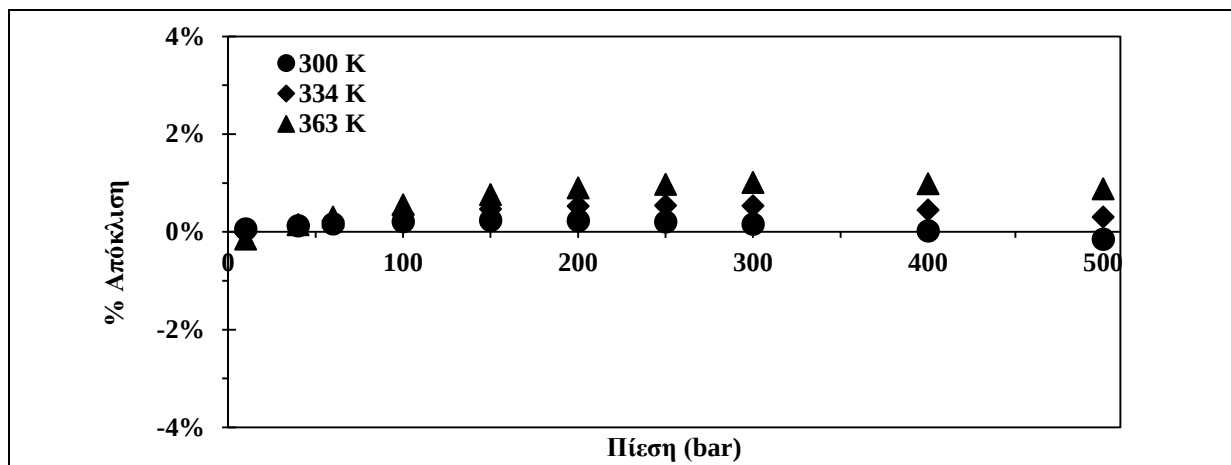
Σχήμα 6.13: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



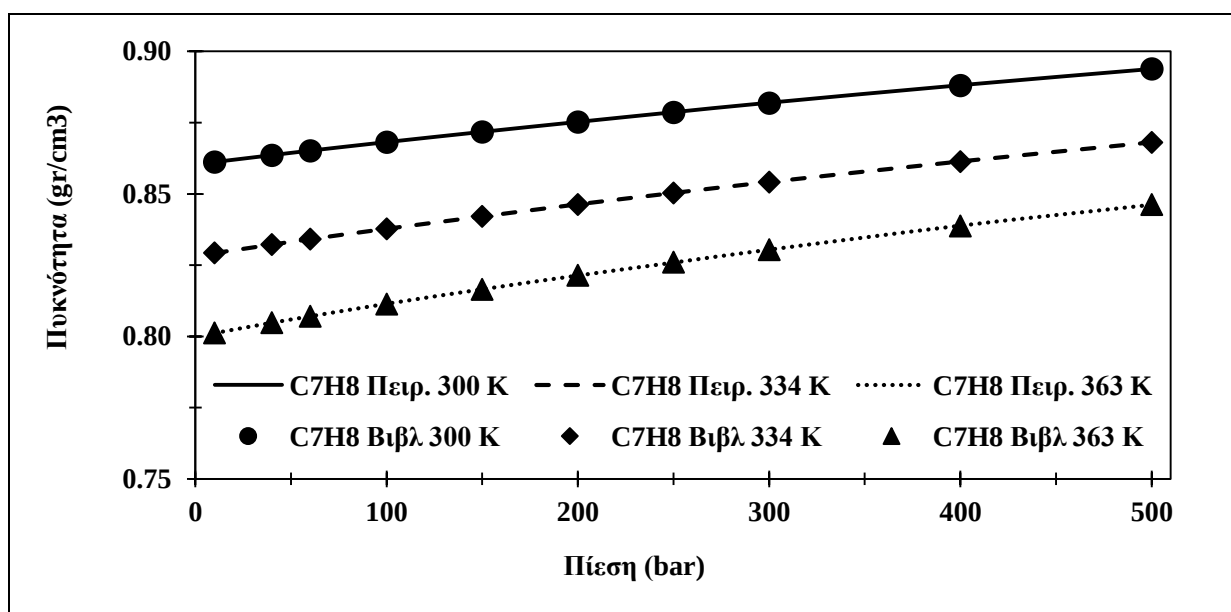
Σχήμα 6.14: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα, χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



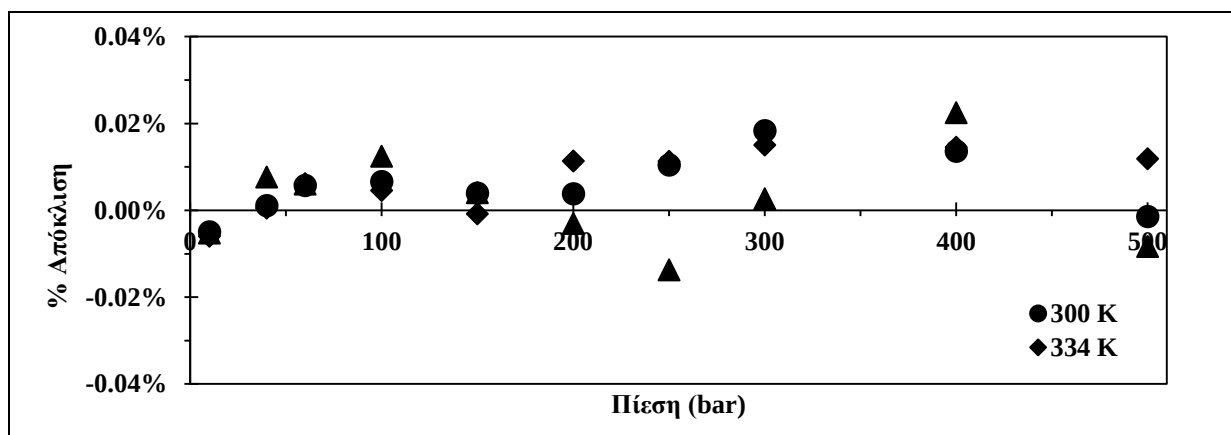
Σχήμα 6.15: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



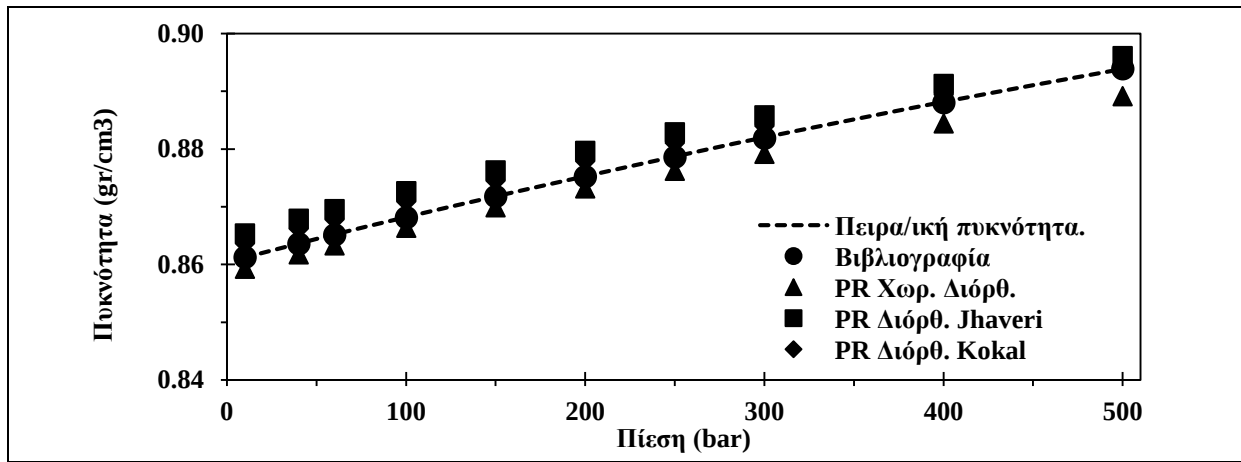
Σχήμα 6.16: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



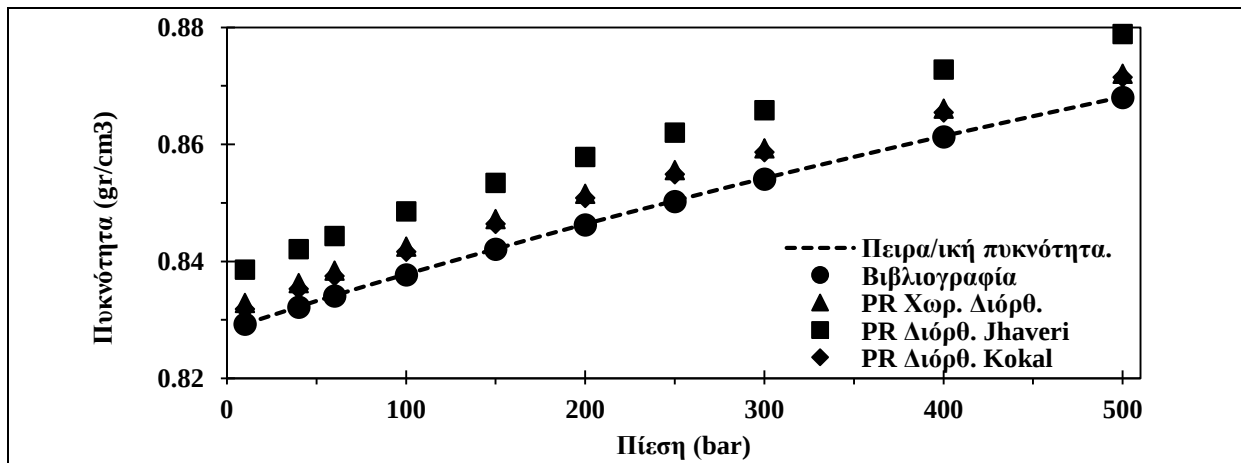
Σχήμα 6.17: Πειραματική πυκνότητα συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές [18] για το Τολουένιο σε εύρος πίεσης 10 - 500 bar.



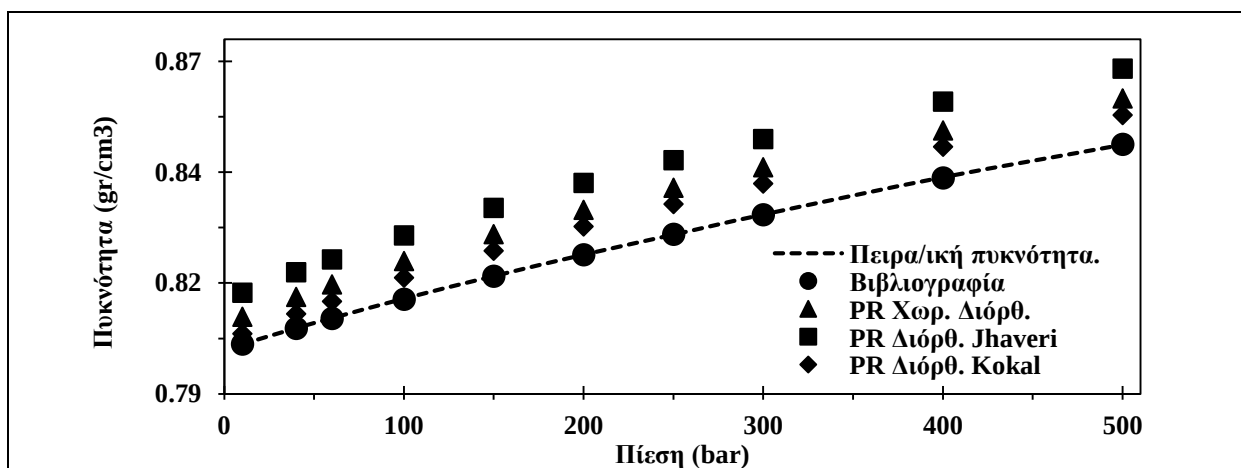
Σχήμα 6.18: Το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας συναρτήσει της πίεσης συγκριτικά με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18] για το τολουένιο σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



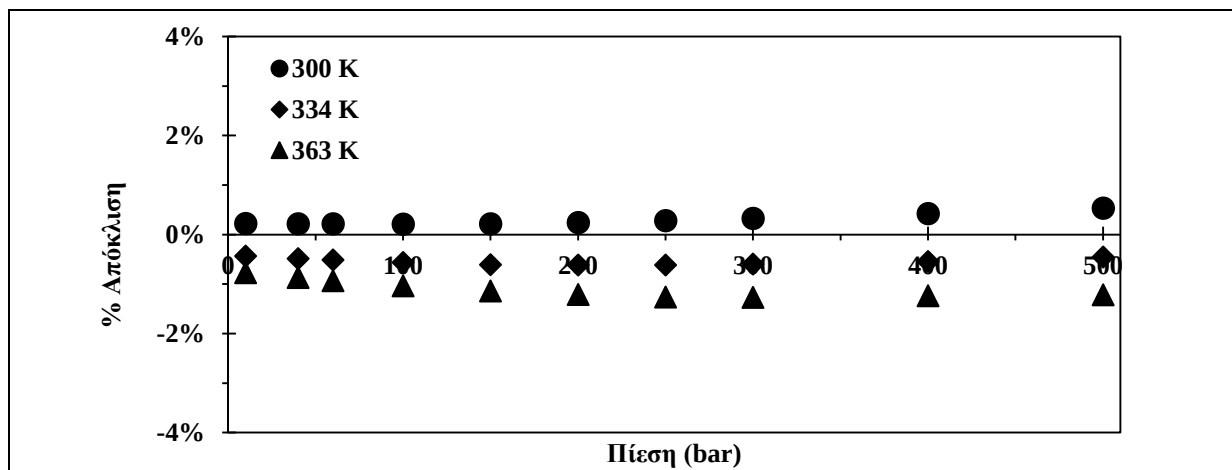
Σχήμα 6.19: Η πυκνότητα του τολουενίου σε θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



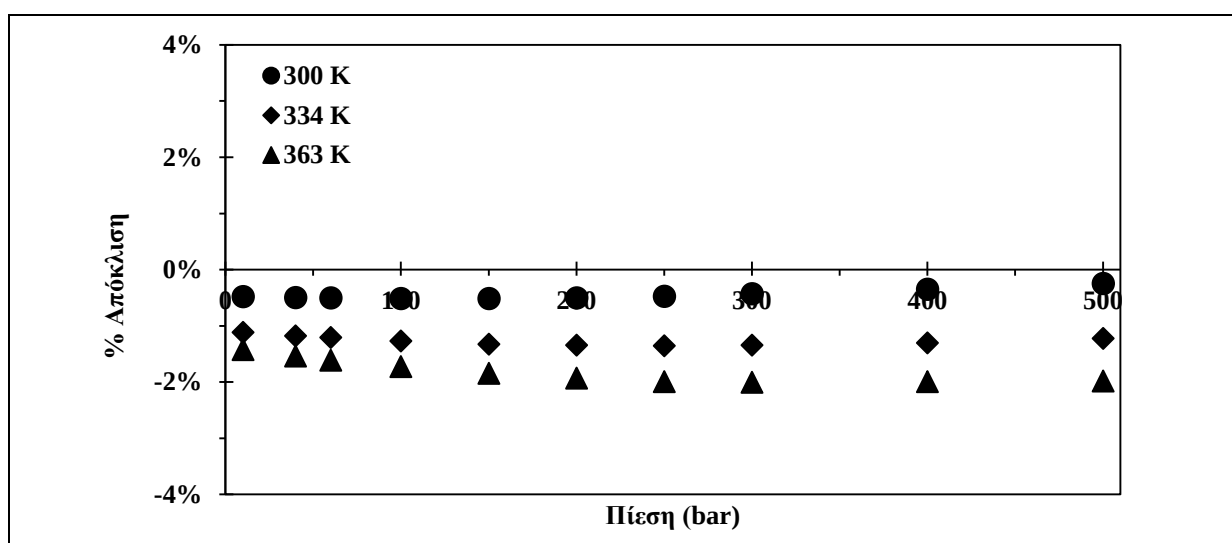
Σχήμα 6.20: Η πυκνότητα του τολουενίου σε θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



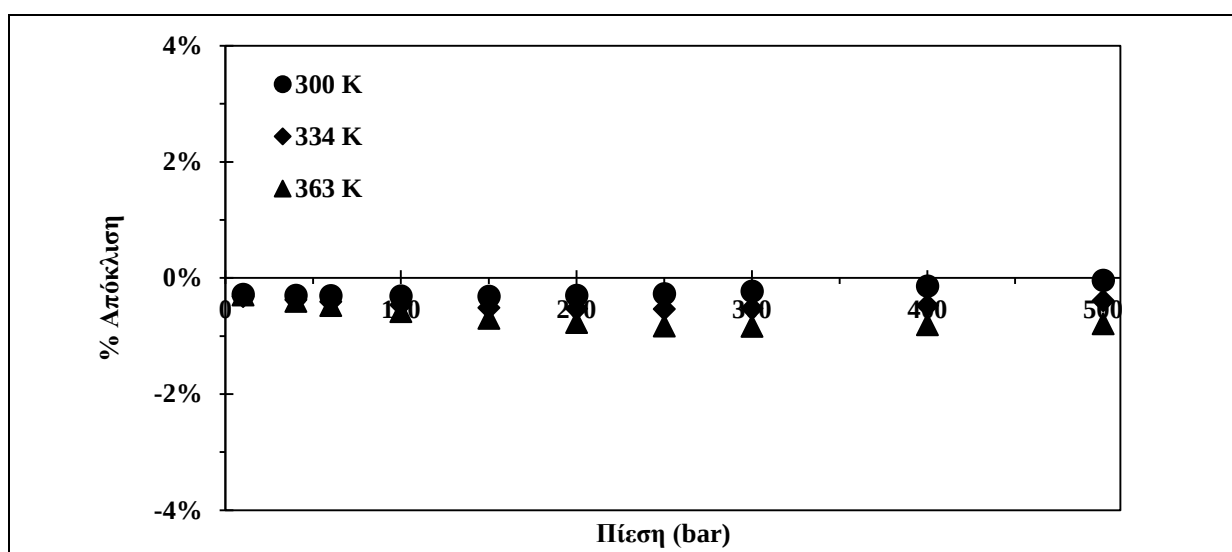
Σχήμα 6.21: Η πυκνότητα του τολουενίου σε θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



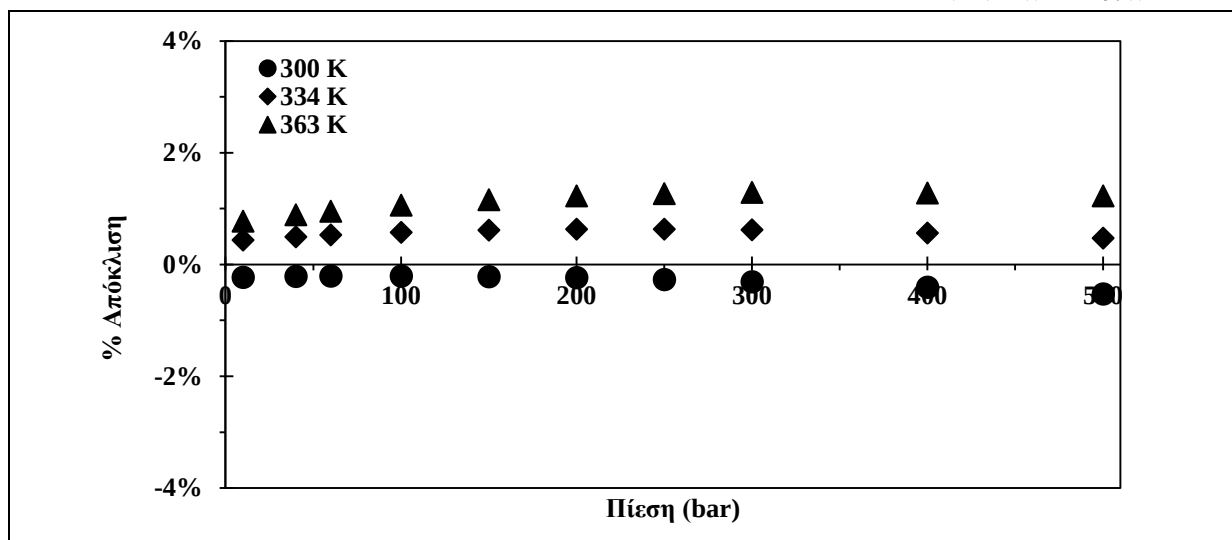
Σχήμα 6.22: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



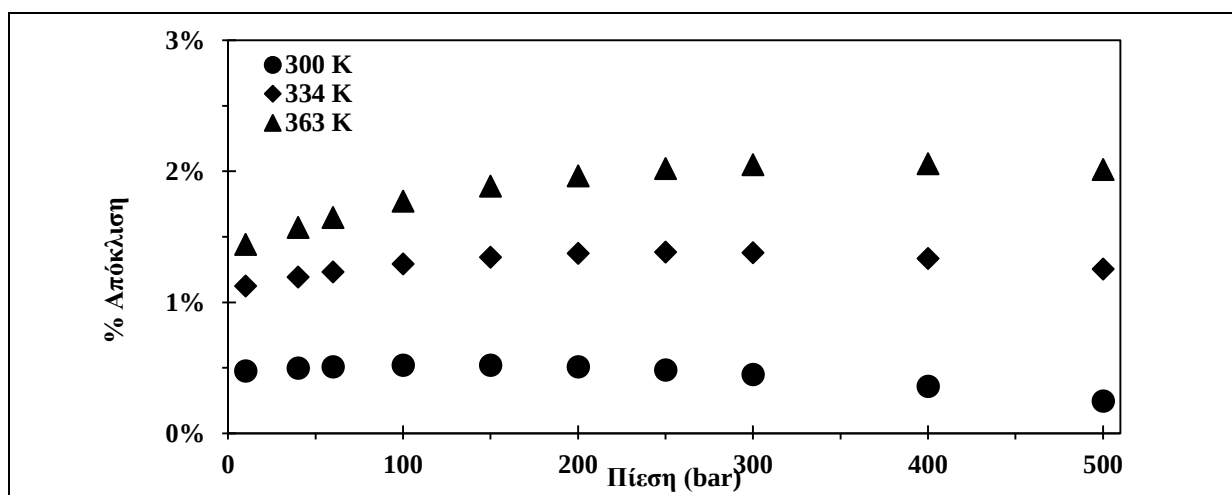
Σχήμα 6.23: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



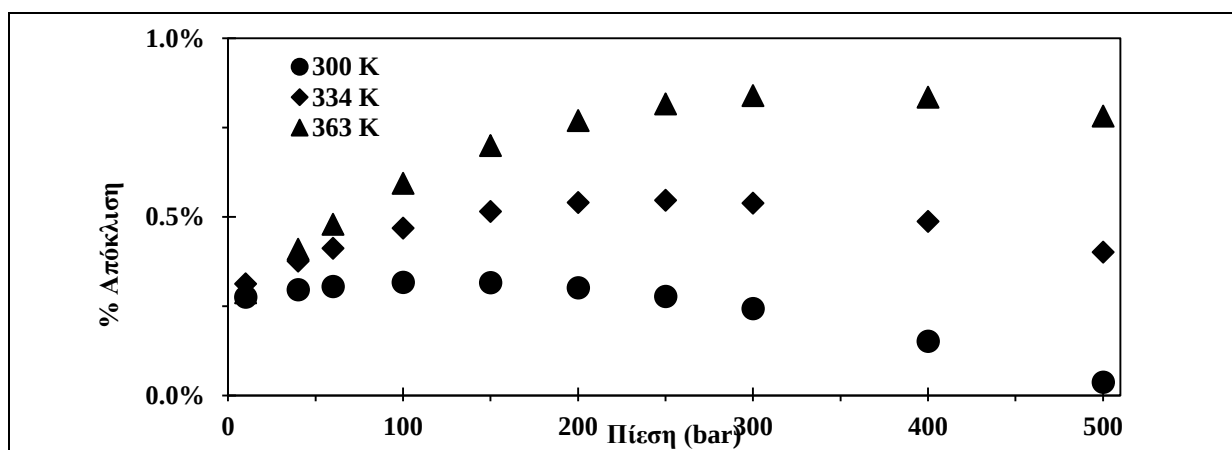
Σχήμα 6.24: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



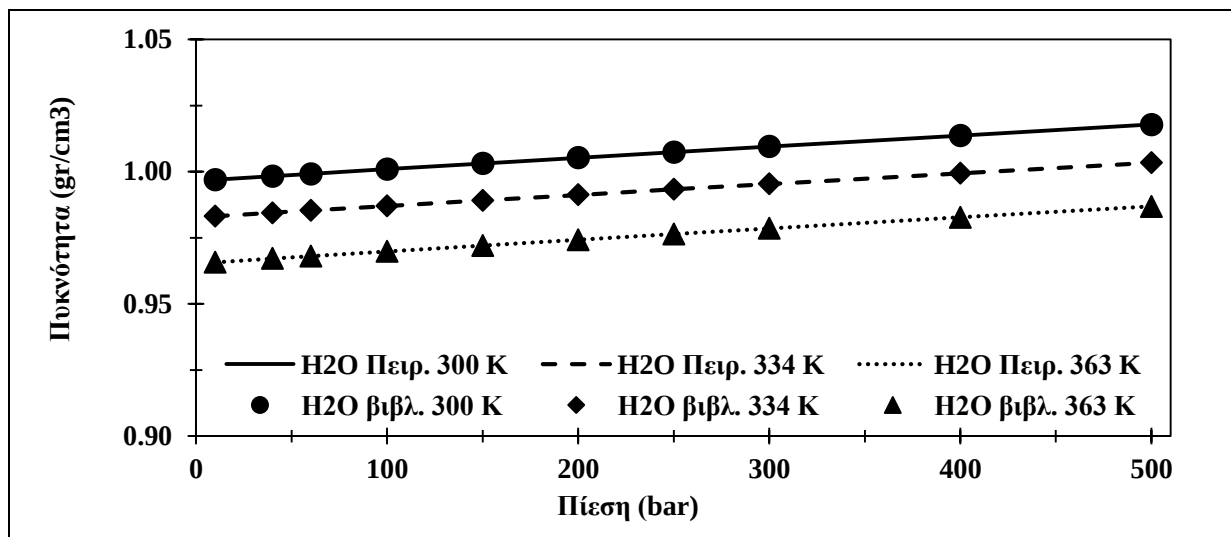
Σχήμα 6.25: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



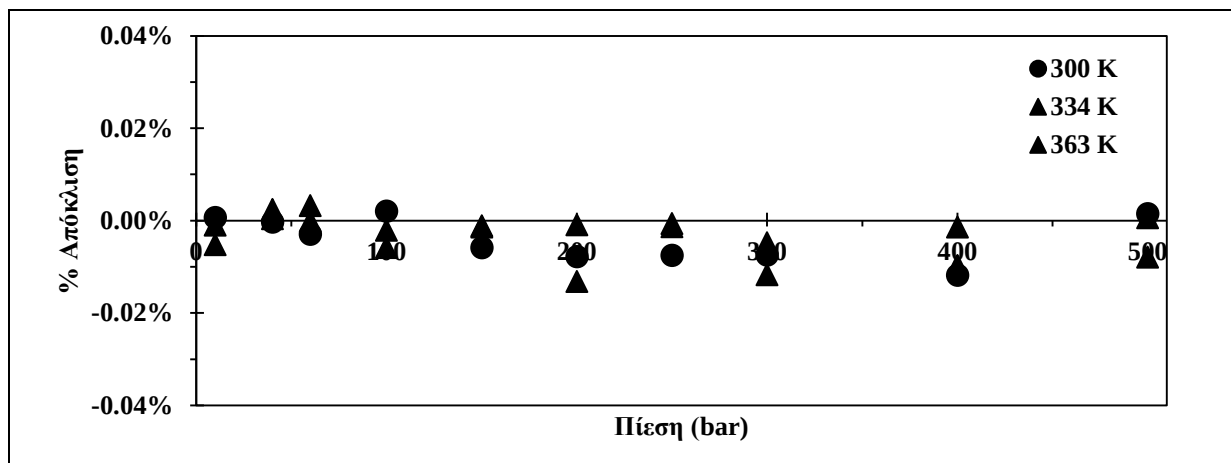
Σχήμα 6.26: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



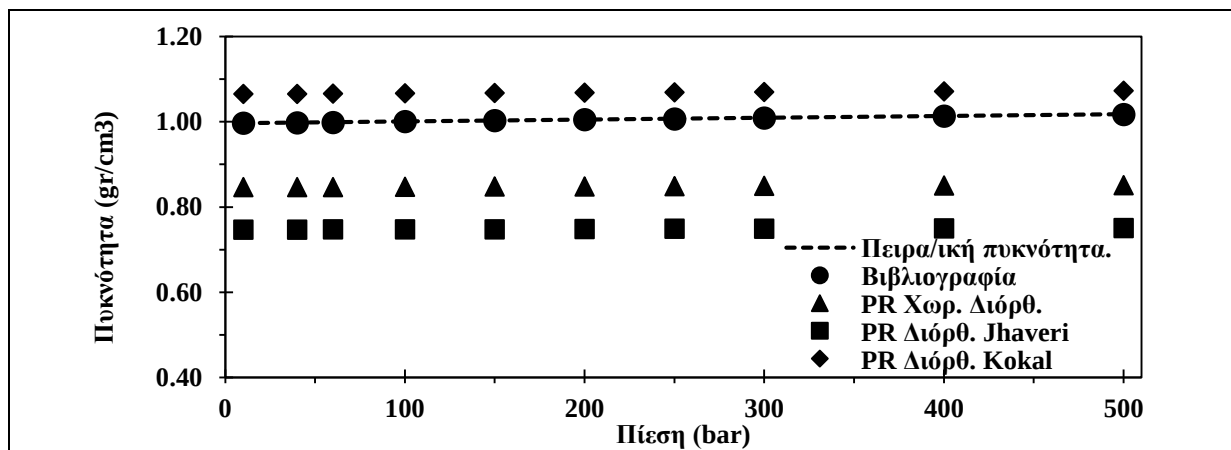
Σχήμα 6.27: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al shifts [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



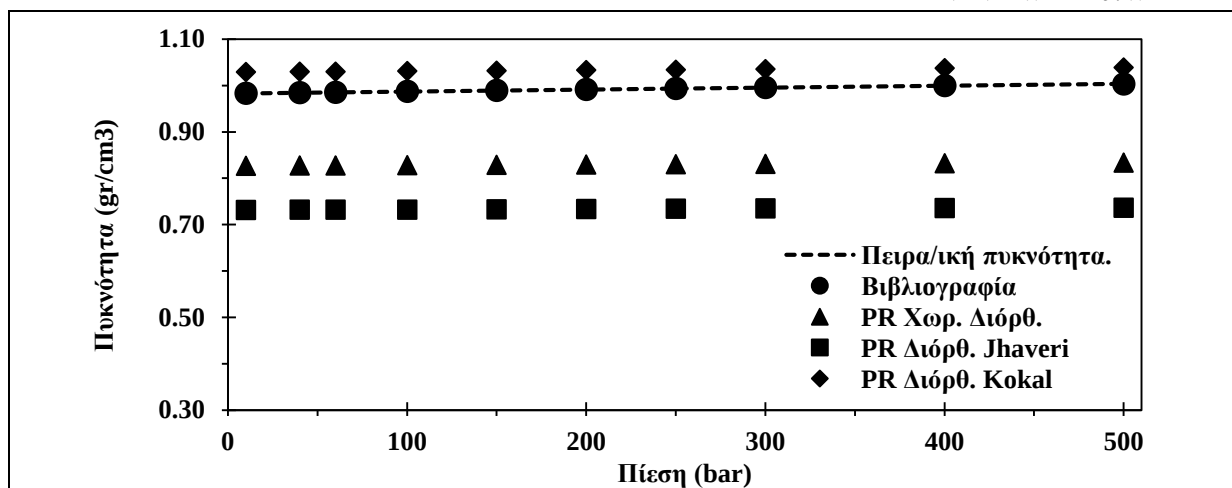
Σχήμα 6.28: Πειραματική πυκνότητα συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές για αποστάγμενο νερό σε εύρος πίεσης 10 - 500 bar.



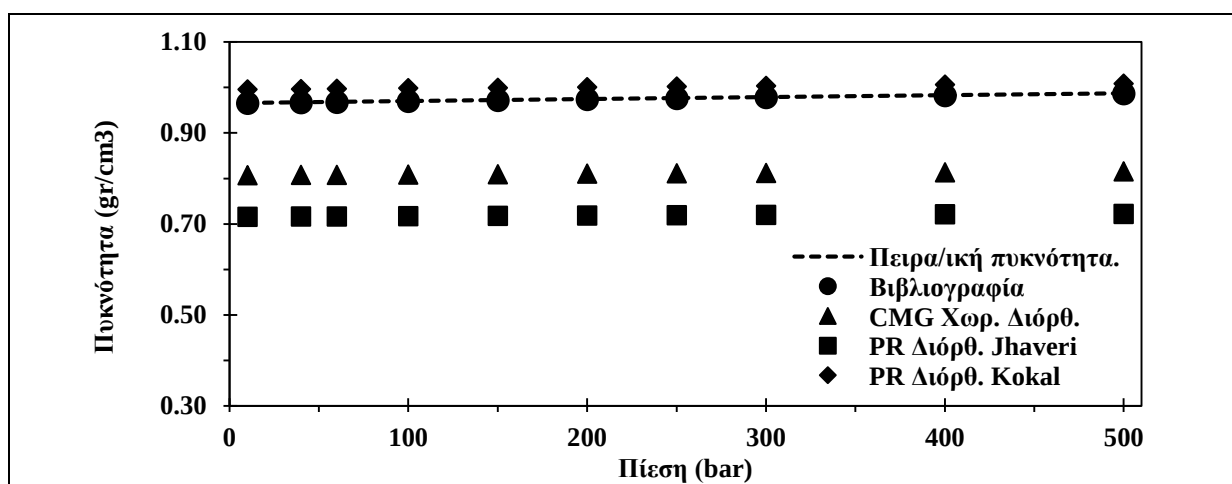
Σχήμα 6.29: Το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας συγκριτικά με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές [18] για το αποσταγμένο νερό σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



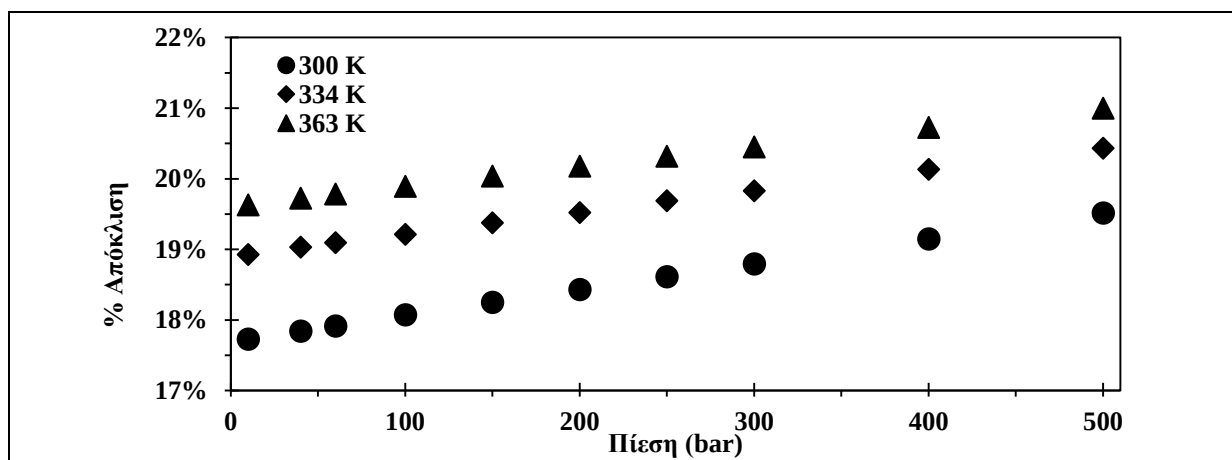
Σχήμα 6.30: Η πυκνότητα του απεσταγμένου νερού σε θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διορθώση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διορθώση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



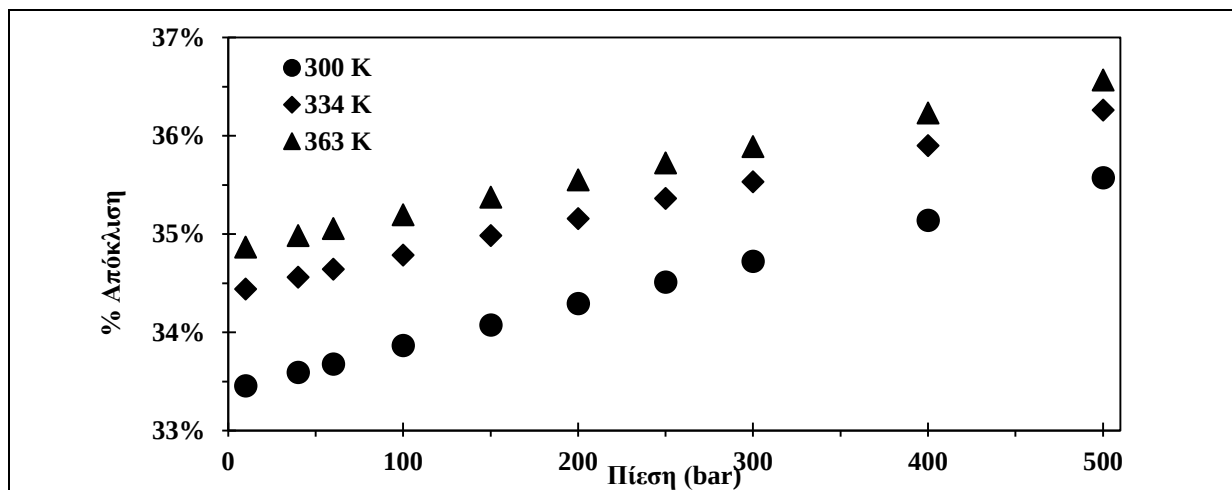
Σχήμα 6.31: Η πυκνότητα του απεσταγμένου νερού σε θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



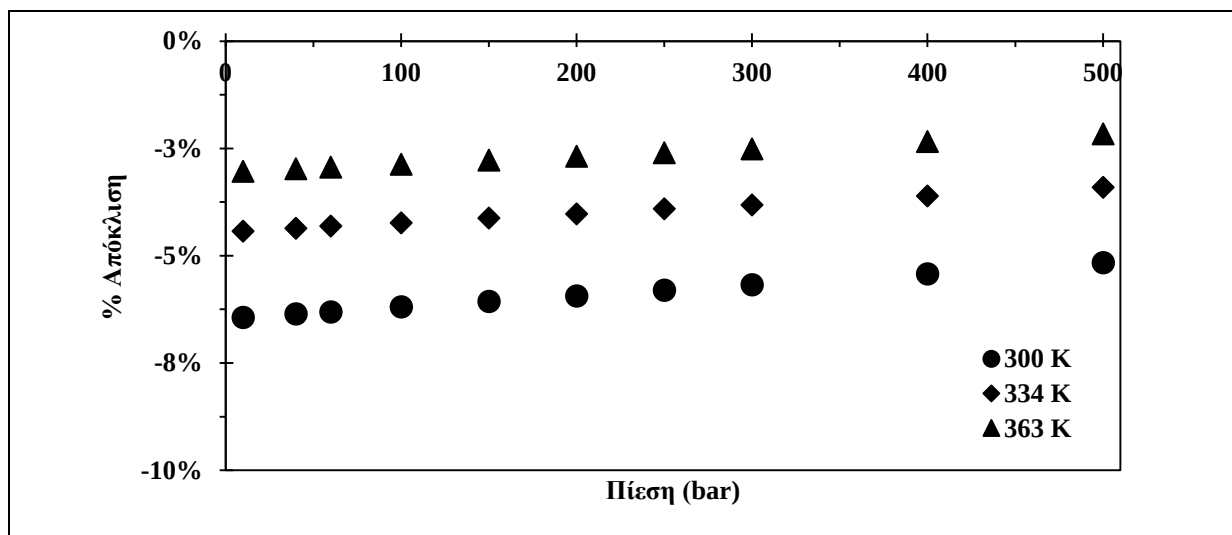
Σχήμα 6.32: Η πυκνότητα του απεσταγμένου νερού σε θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



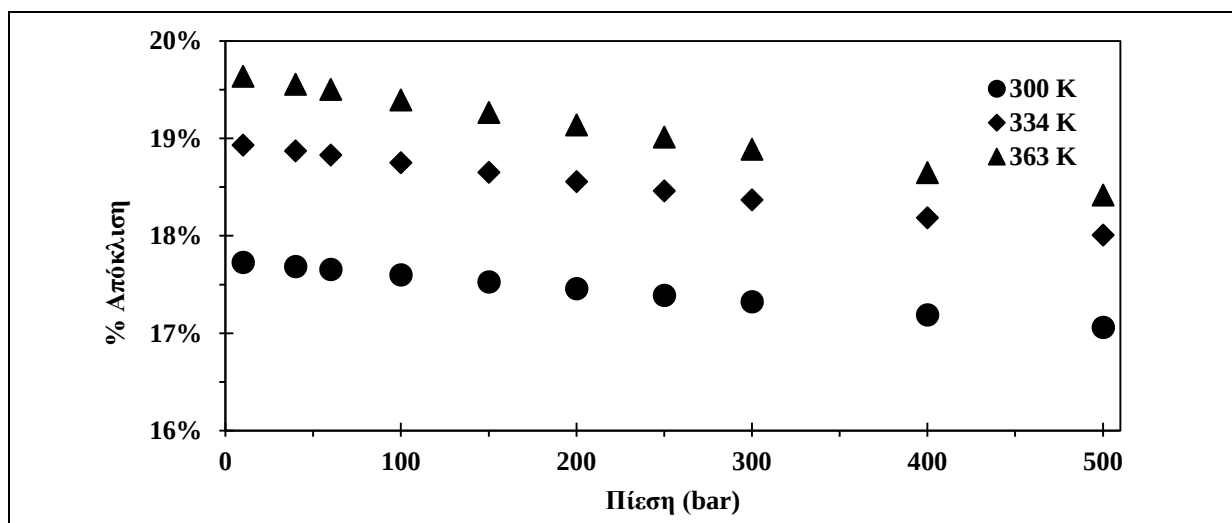
Σχήμα 6.33: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



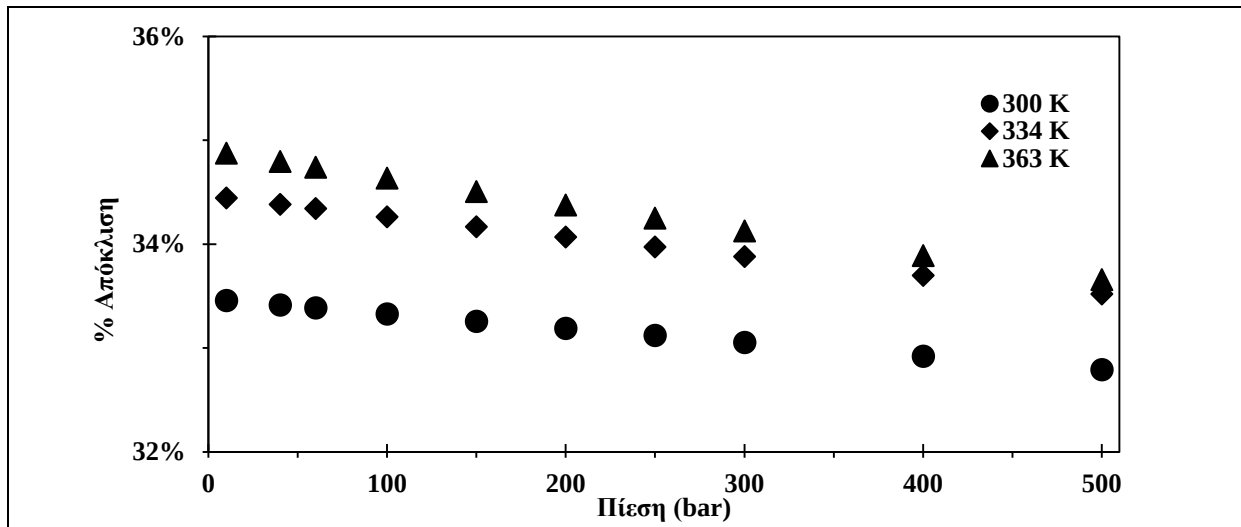
Σχήμα 6.34: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



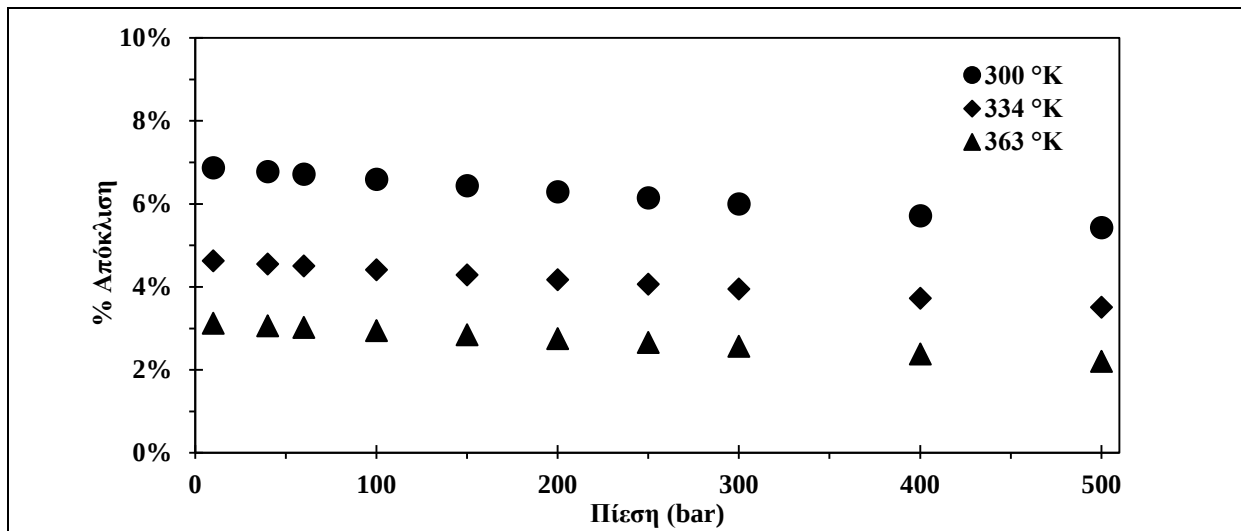
Σχήμα 6.35: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



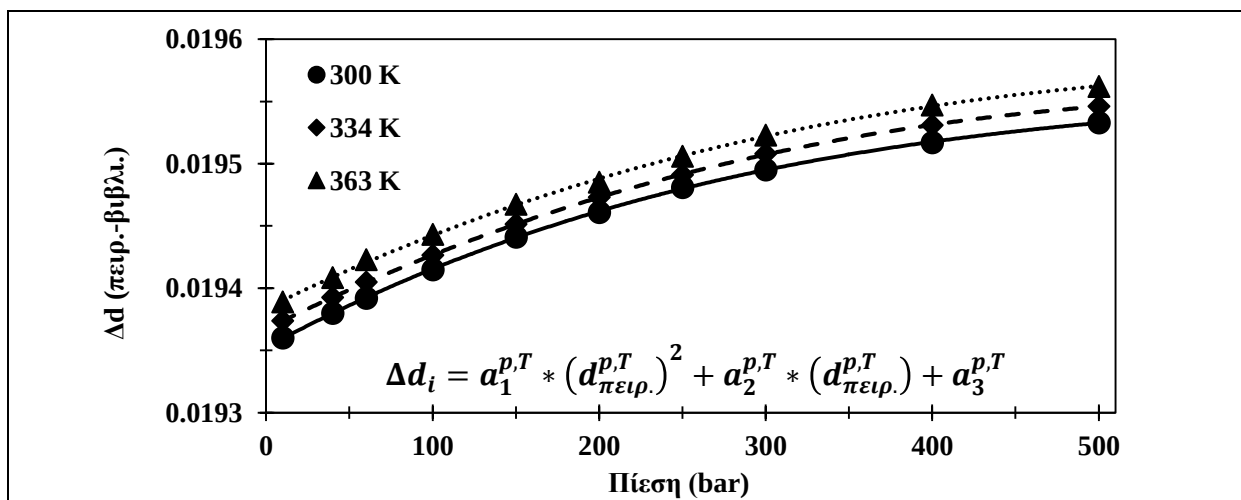
Σχήμα 6.36: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



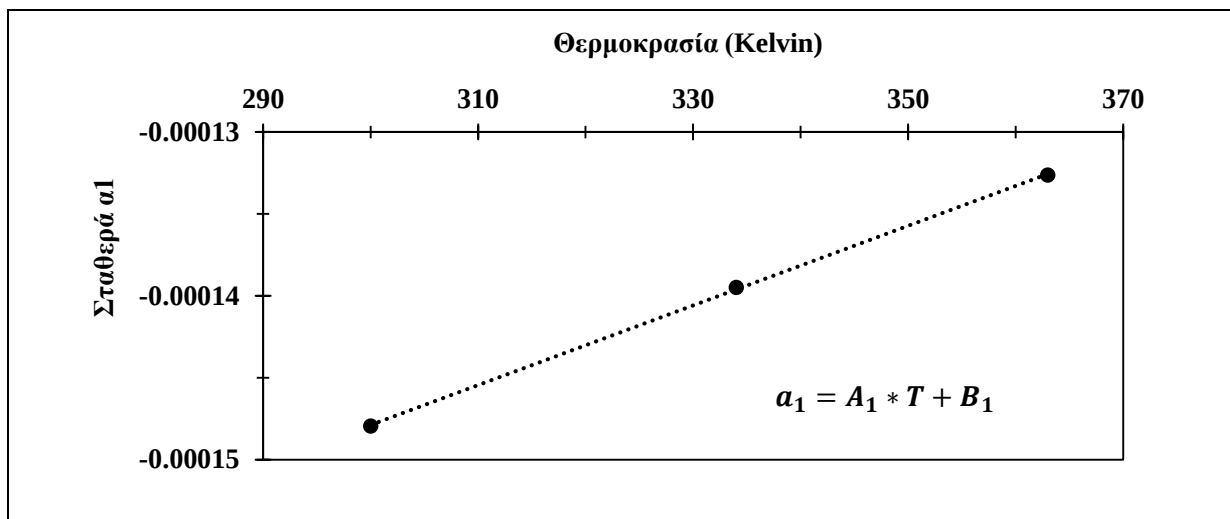
Σχήμα 6.37: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



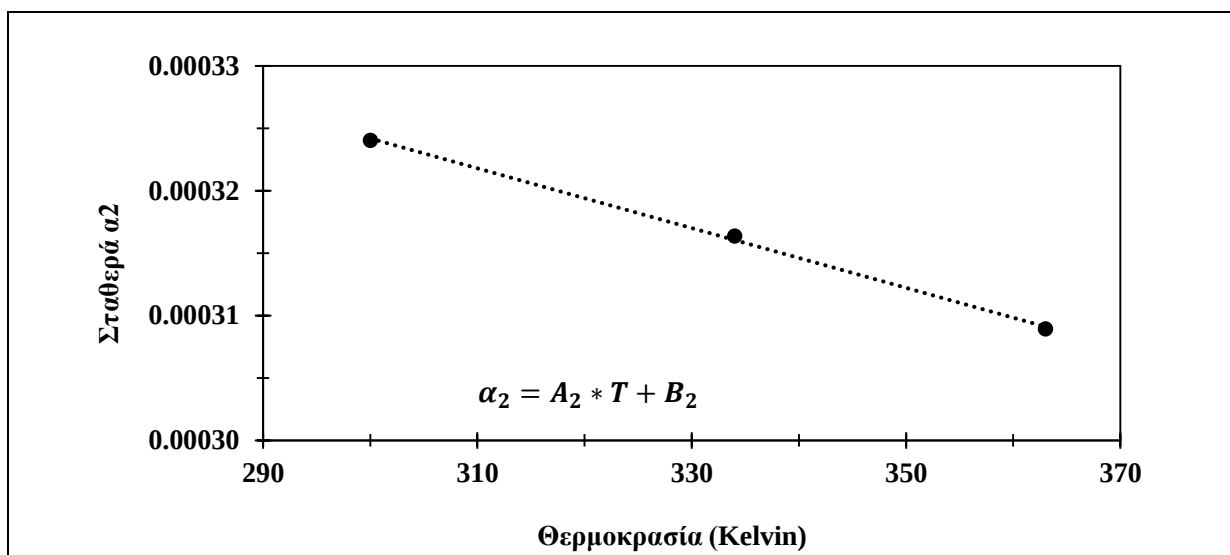
Σχήμα 6.38: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.



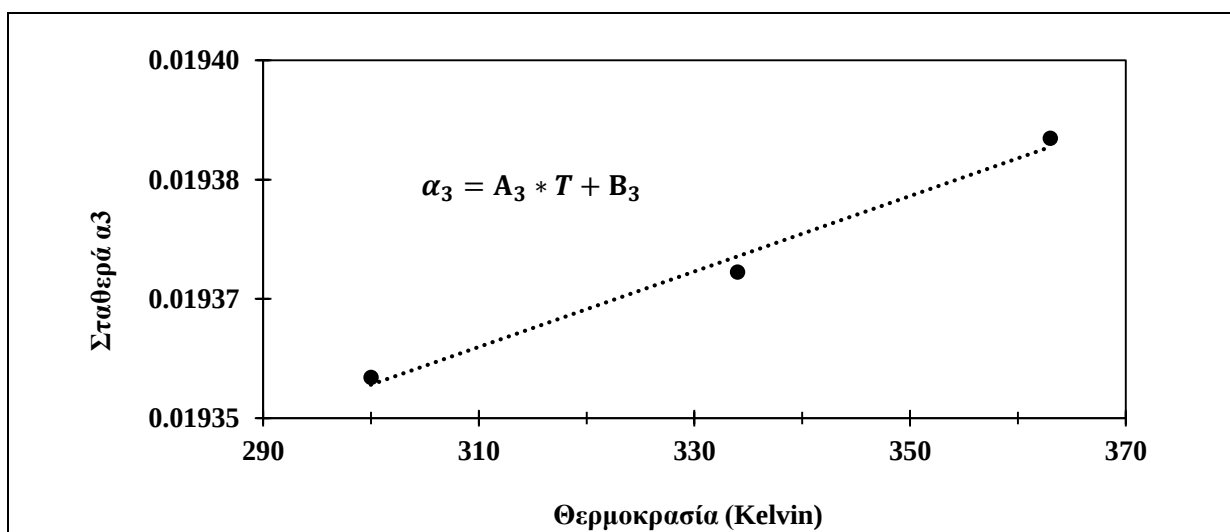
Σχήμα 6.39: Η διαφορά πυκνοτήτων (πειραματική - Βιβλιογραφική πυκνότητα) συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και στη θερμοκρασία 300 K για καθαρό Μεθάνιο, (Διόρθωση του πυκνομέτρου ως προς την πίεση).



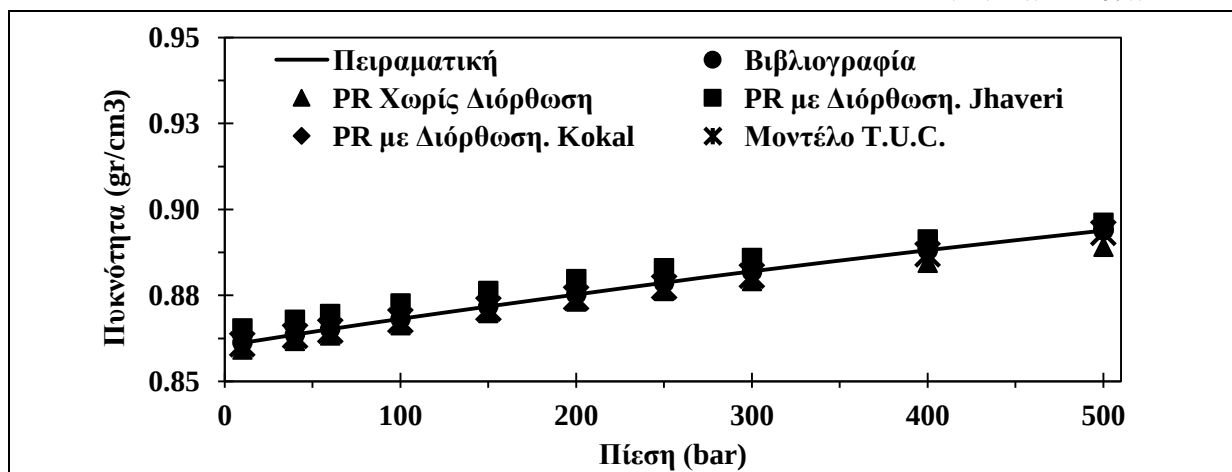
Σχήμα 6.40: Οι συντελεστές (a_1) που έχουν προκύψει από τα πολυώνυμα δευτέρου βαθμού (διαφορά πυκνοτήτων συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας για καθαρό μεθάνιο, (Διόρθωση του πυκνομέτρου).



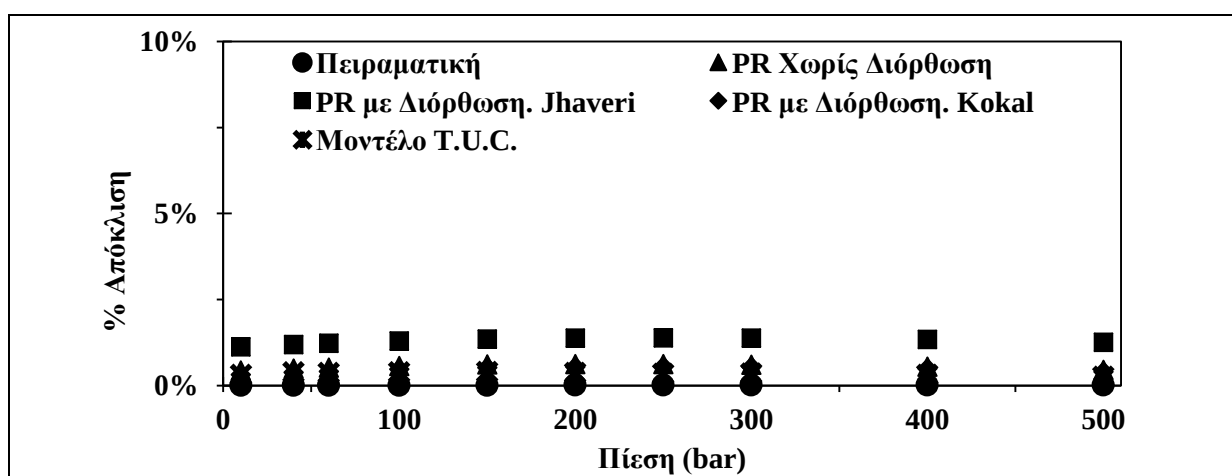
Σχήμα 6.41: Οι συντελεστές (a_2) που έχουν προκύψει από τα πολυώνυμα δευτέρου βαθμού (διαφορά πυκνοτήτων συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας για καθαρό μεθάνιο, (Διόρθωση του πυκνομέτρου).



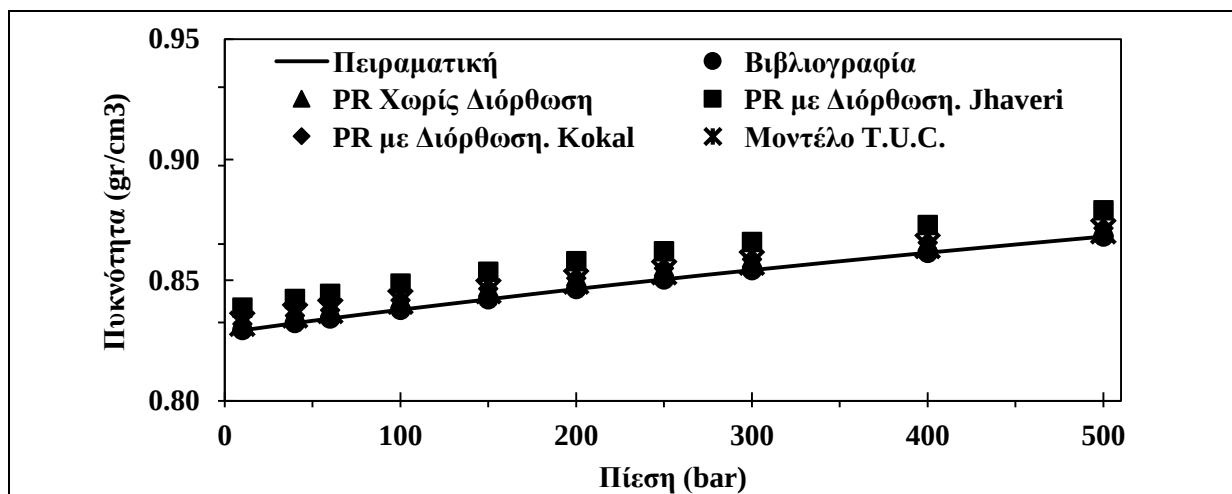
Σχήμα 6.42: Οι συντελεστές (a_3) που έχουν προκύψει από τα πολυώνυμα δευτέρου βαθμού (διαφορά πυκνοτήτων συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας για καθαρό μεθάνιο, (Διόρθωση του πυκνομέτρου).



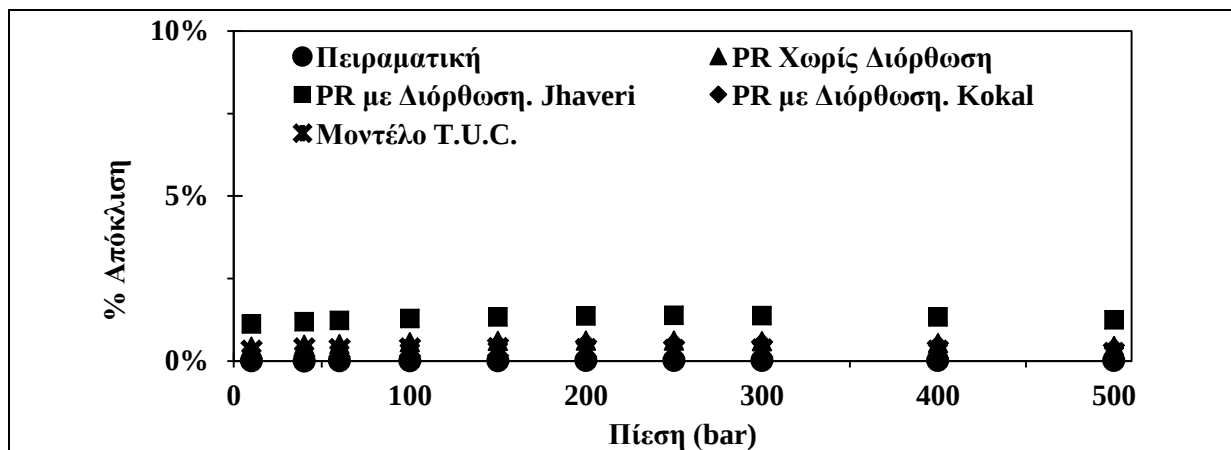
Σχήμα 6.43: Η πυκνότητα του τολουενίου στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



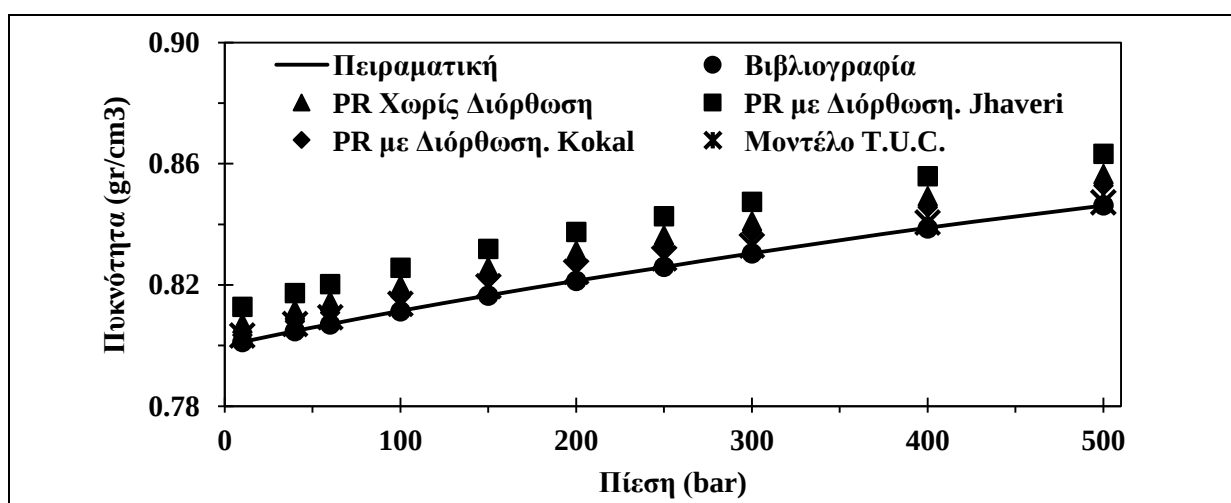
Σχήμα 6.44: % απόκλιση της πυκνότητας του τολουενίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσχέτισης T.U.C.).



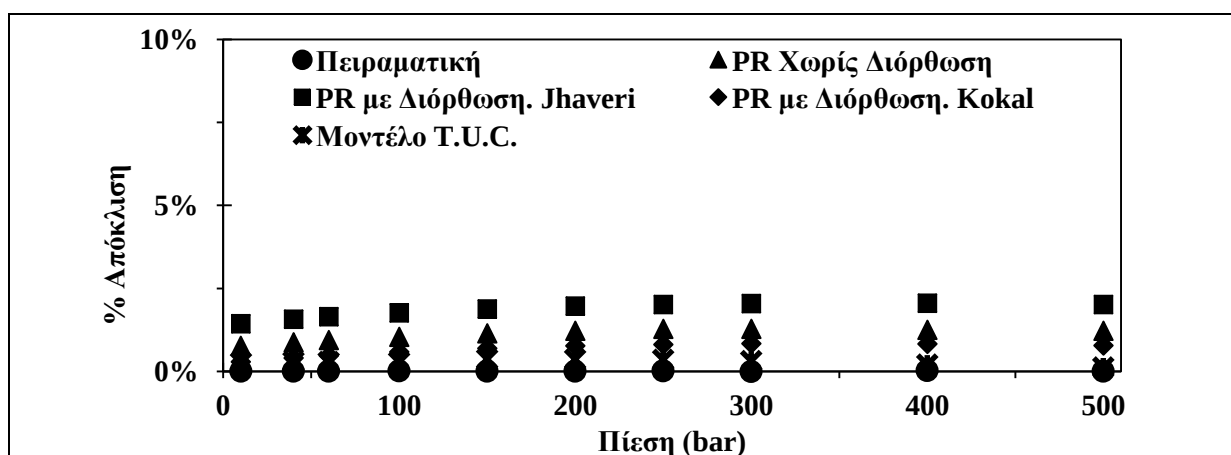
Σχήμα 6.45: Η πυκνότητα του τολουενίου στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



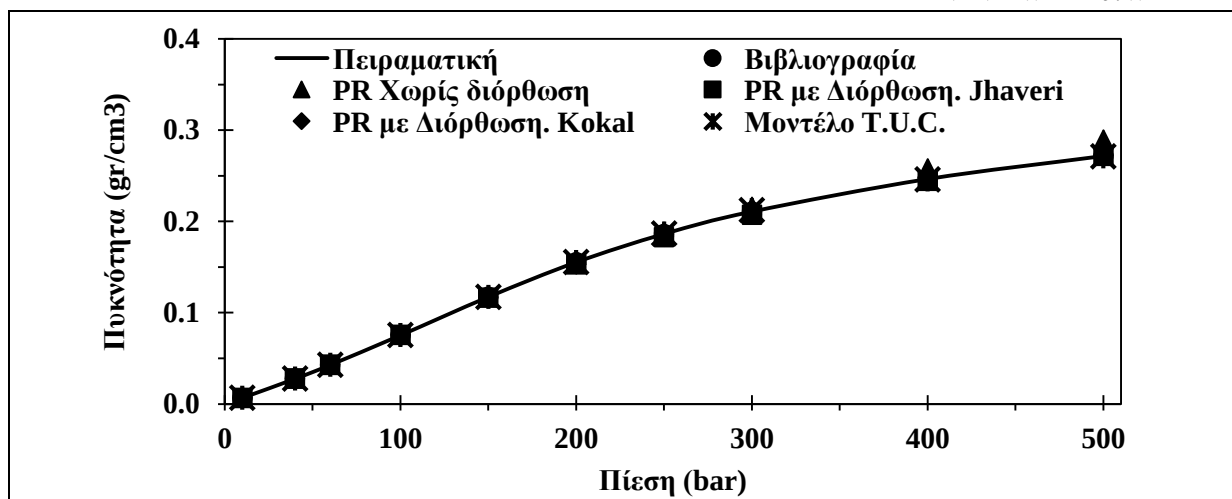
Σχήμα 6.46: % απόκλιση της πυκνότητας του τολουενίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



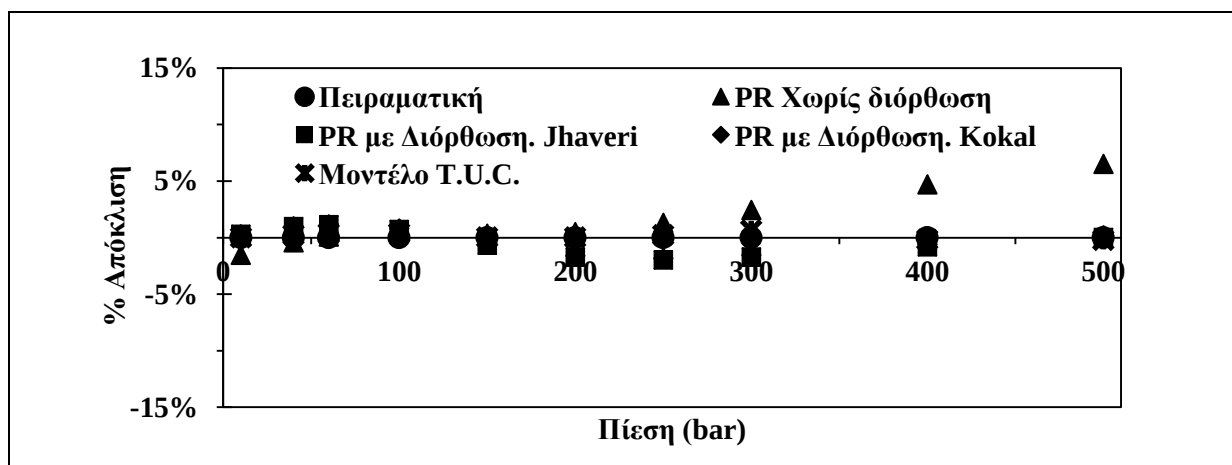
Σχήμα 6.47: Η πυκνότητα του τολουενίου στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



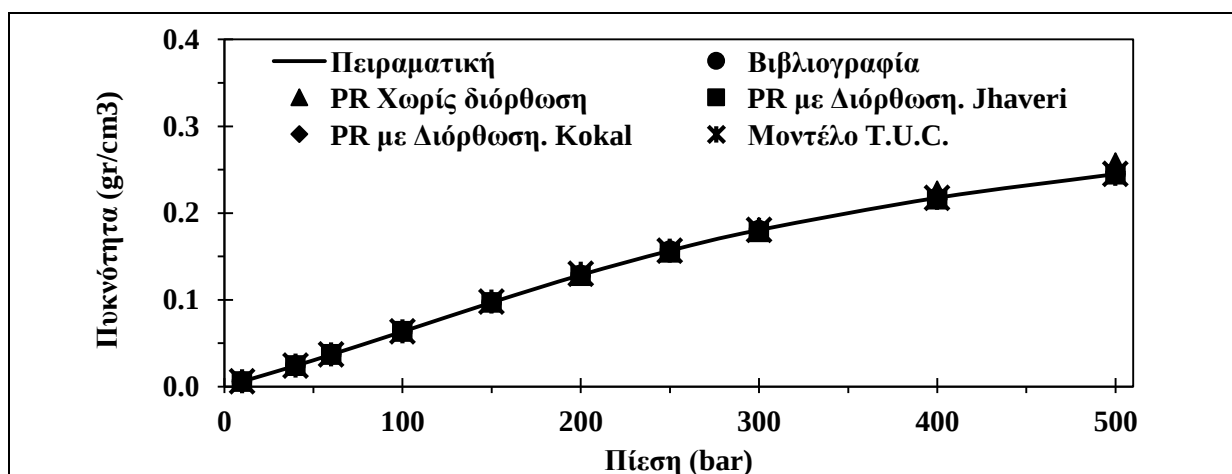
Σχήμα 6.48: % απόκλιση της πυκνότητας του τολουενίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



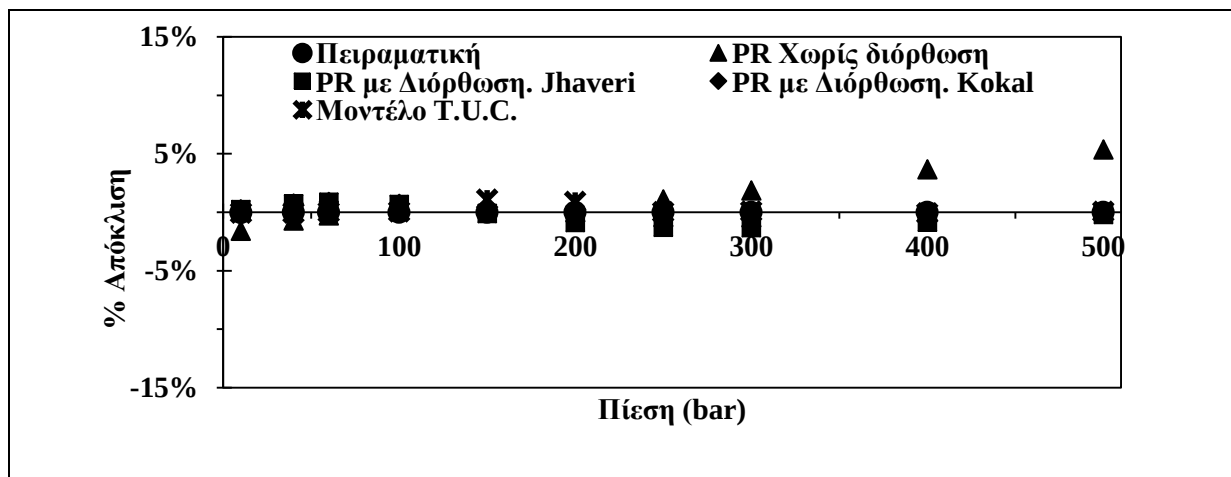
Σχήμα 6.49: Η πυκνότητα του μεθανίου στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



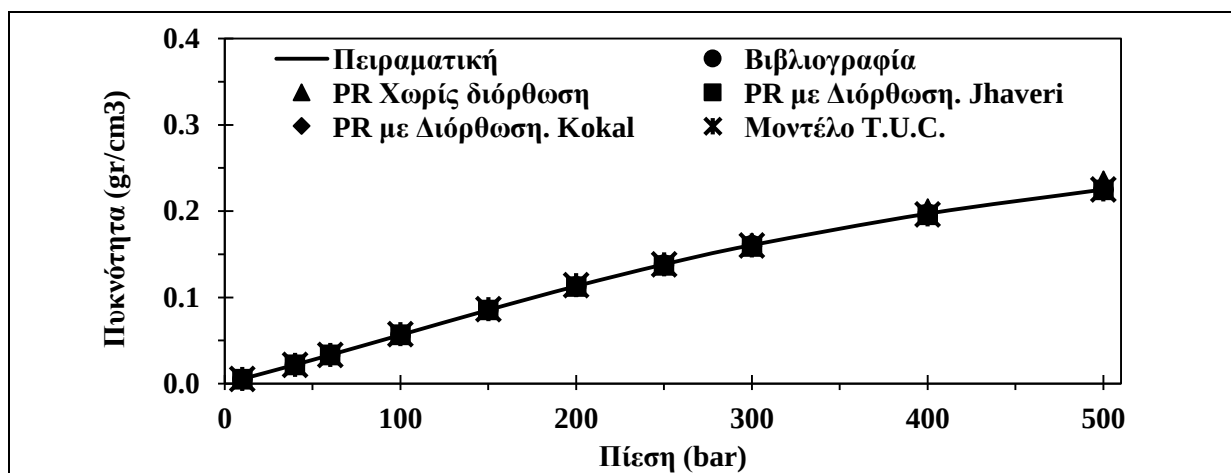
Σχήμα 6.50: % απόκλιση της πυκνότητας του μεθανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



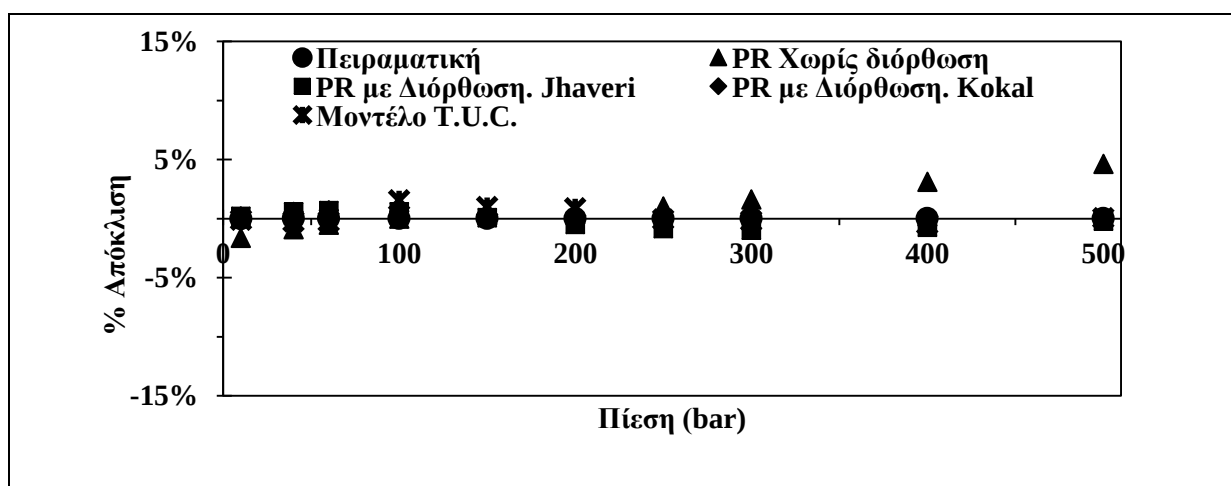
Σχήμα 6.51: Η πυκνότητα του μεθανίου στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



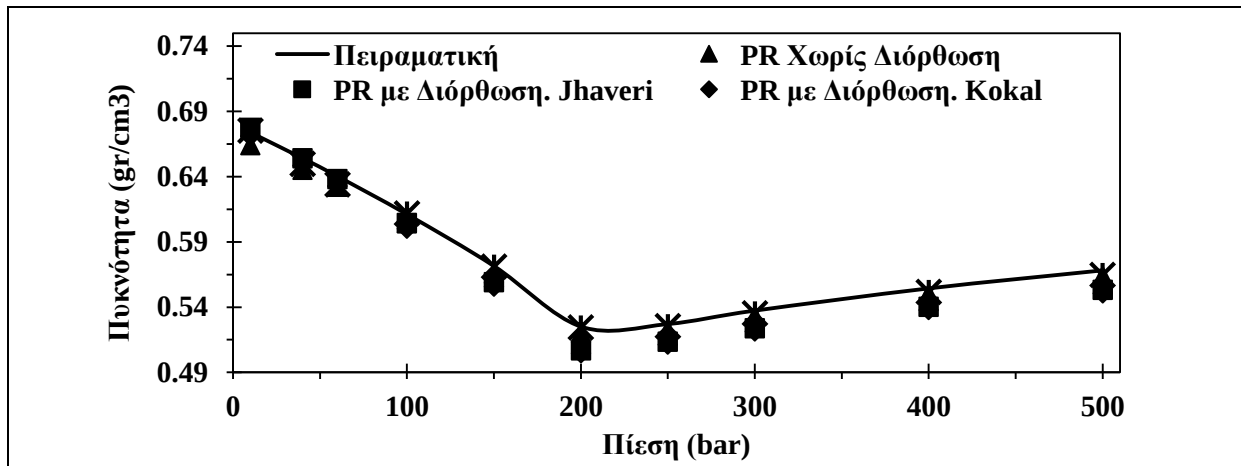
Σχήμα 6.52: % απόκλιση της πυκνότητας του μεθανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



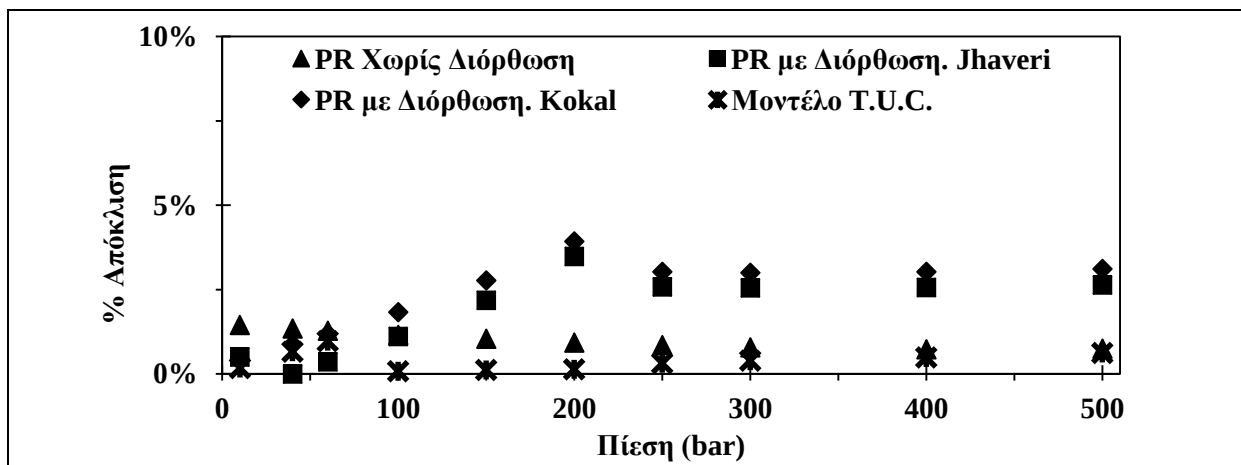
Σχήμα 6.53: Η πυκνότητα του μεθανίου στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



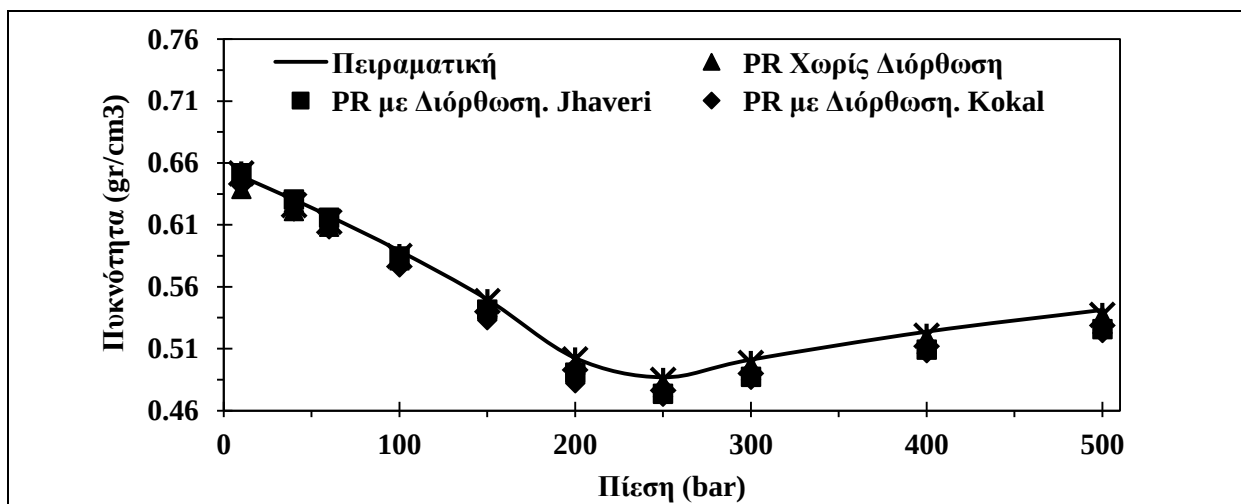
Σχήμα 6.54: % απόκλιση της πυκνότητας του μεθανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



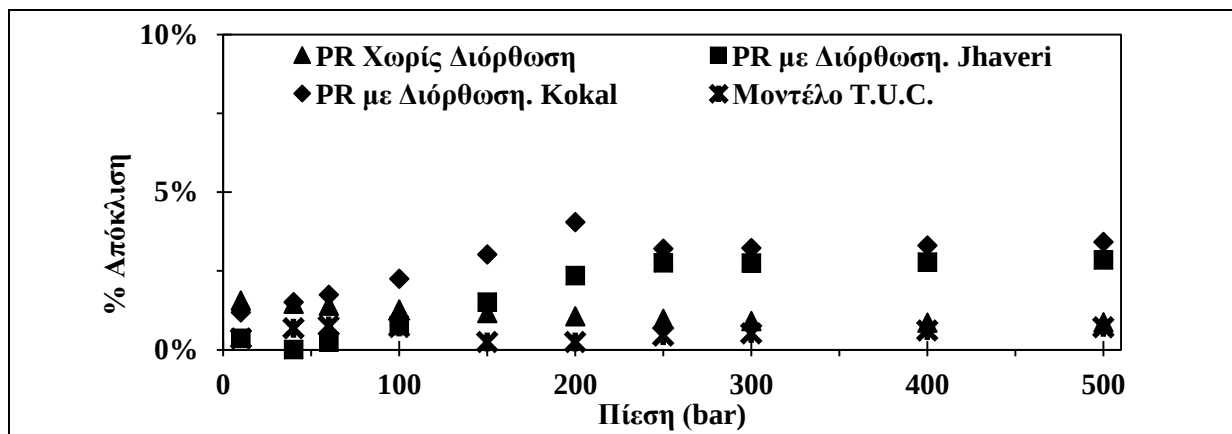
Σχήμα 6.55: Η πυκνότητα του μείγματος (34% επάνιο – 66% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



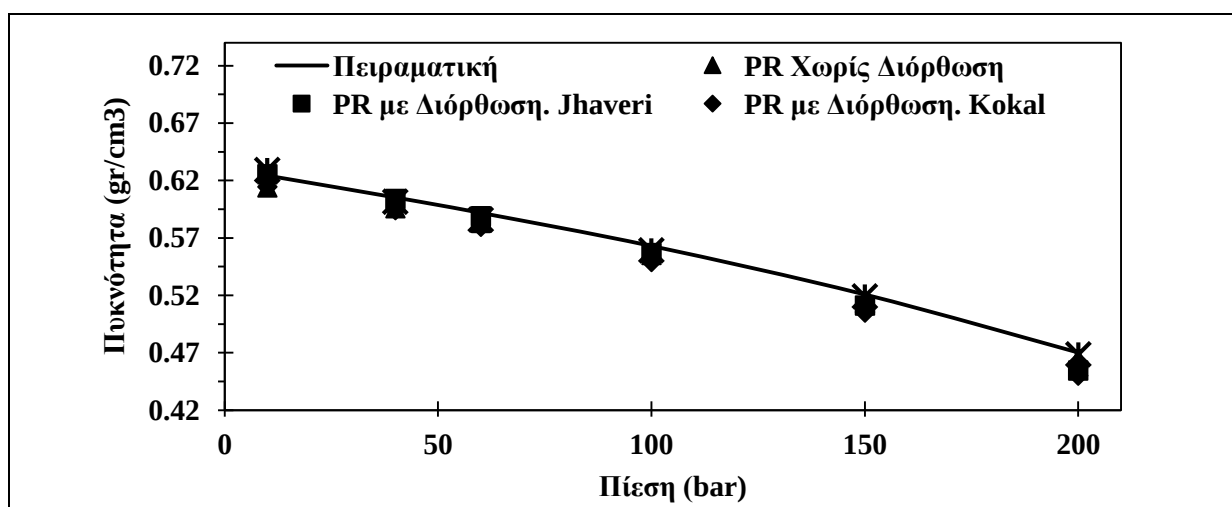
Σχήμα 6.56: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (34% επάνιο – 66 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



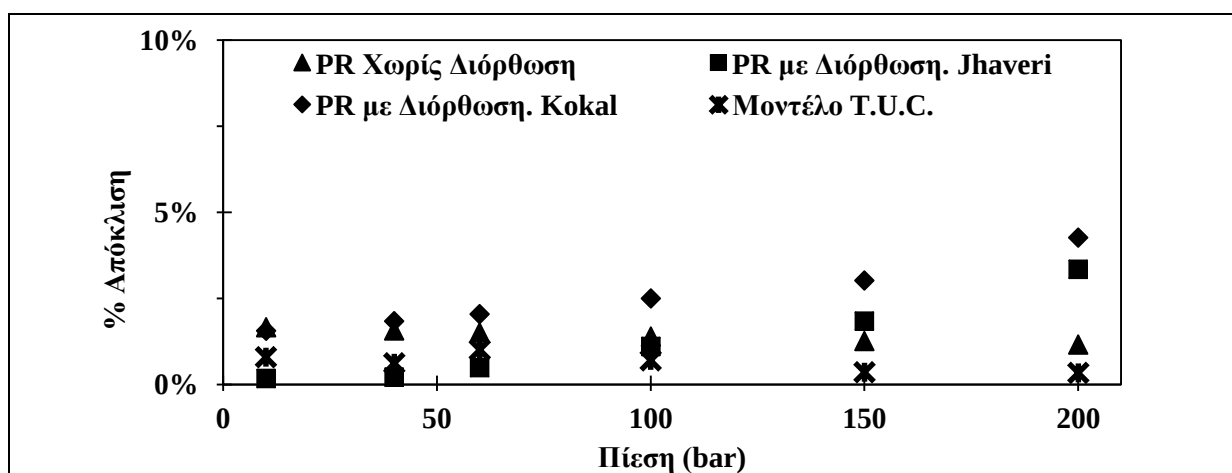
Σχήμα 6.57: Η πυκνότητα του μείγματος (34% επάνιο – 66% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



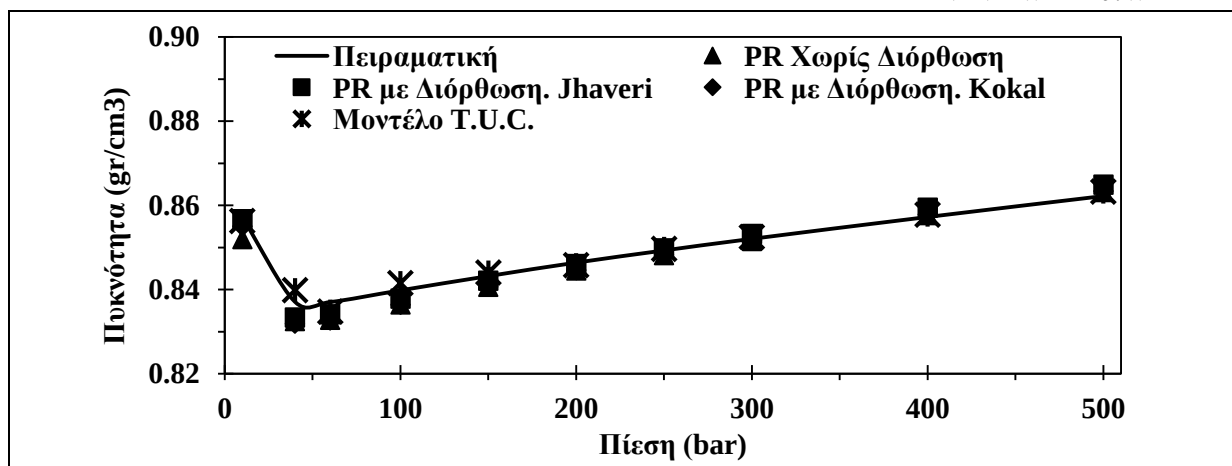
Σχήμα 6.58: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (34% επτάνιο – 66 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 334K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



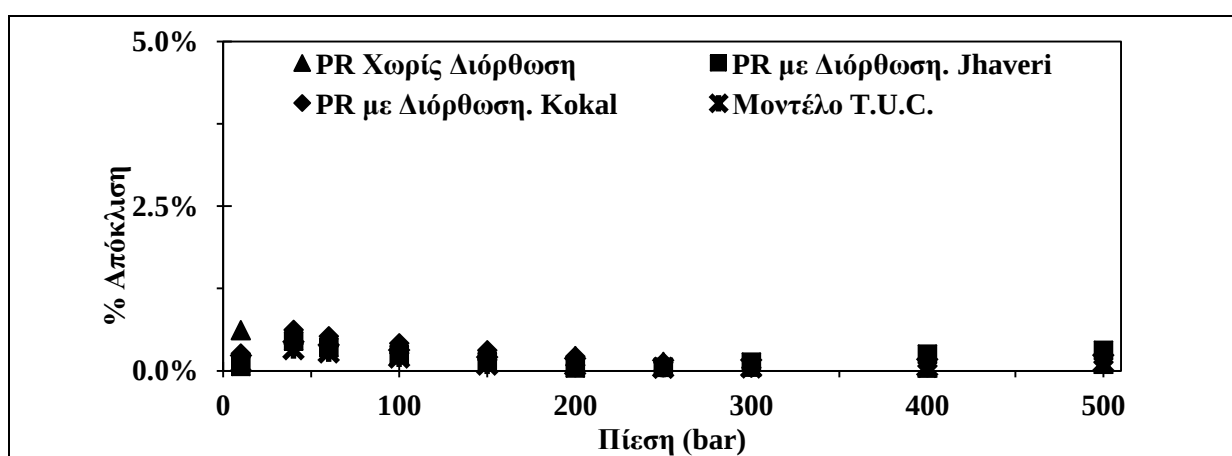
Σχήμα 6.59: Η πυκνότητα του μείγματος (34% επτάνιο – 66% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, CMG χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], CMG με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



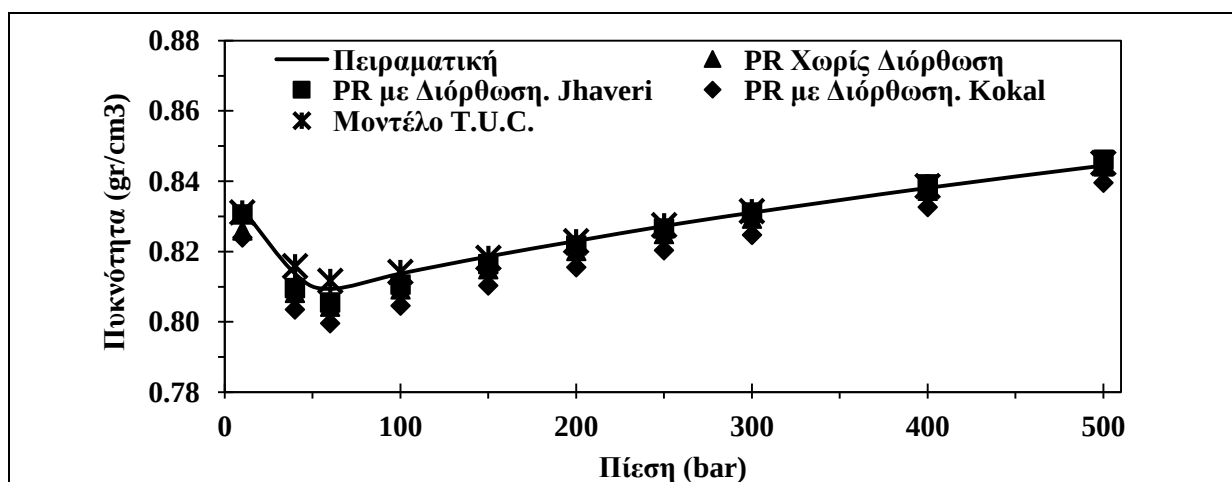
Σχήμα 6.60: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (34% επτάνιο – 66 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



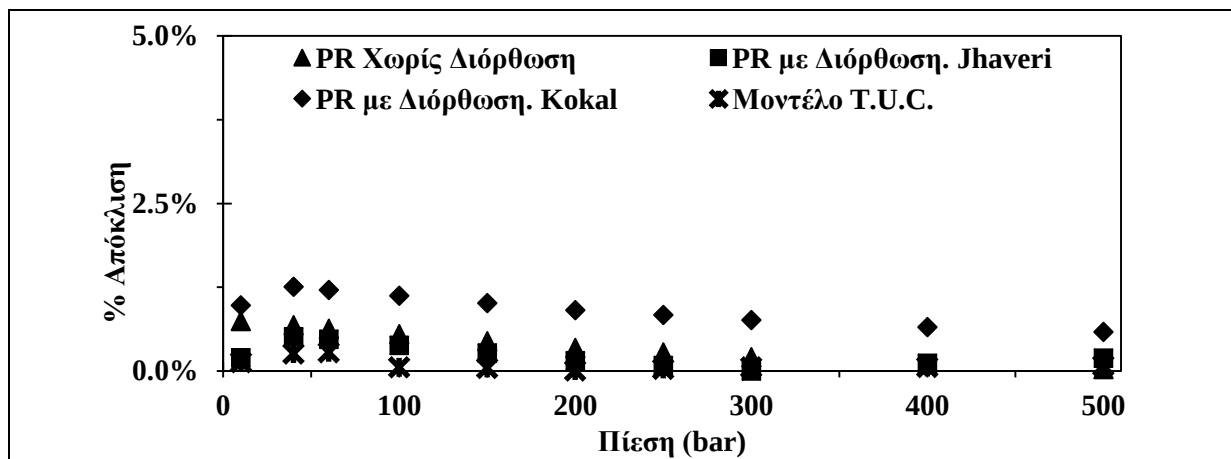
Σχήμα 6.61: Η πυκνότητα του μείγματος (88% τολουένιο – 12% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



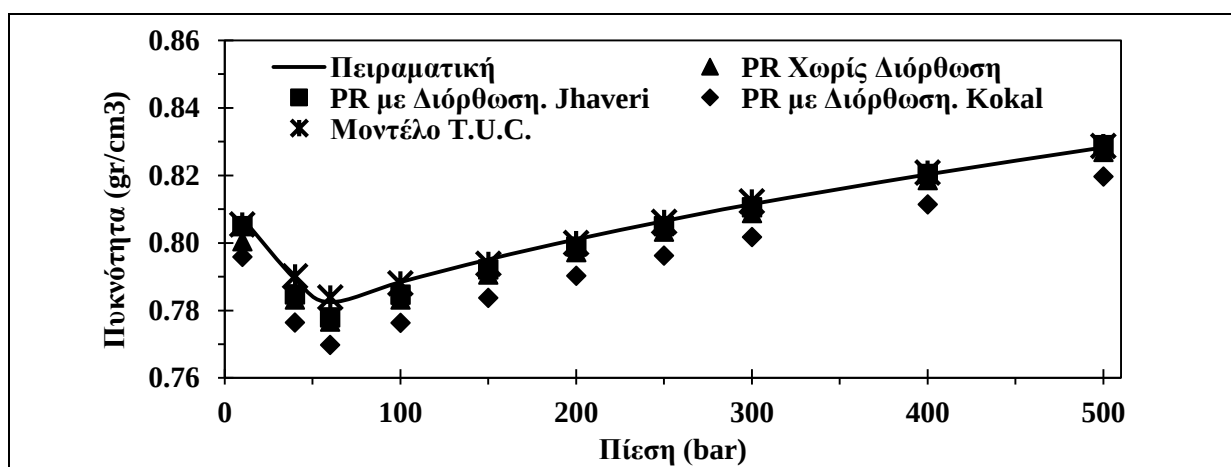
Σχήμα 6.62: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (88% τολουένιο – 12 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



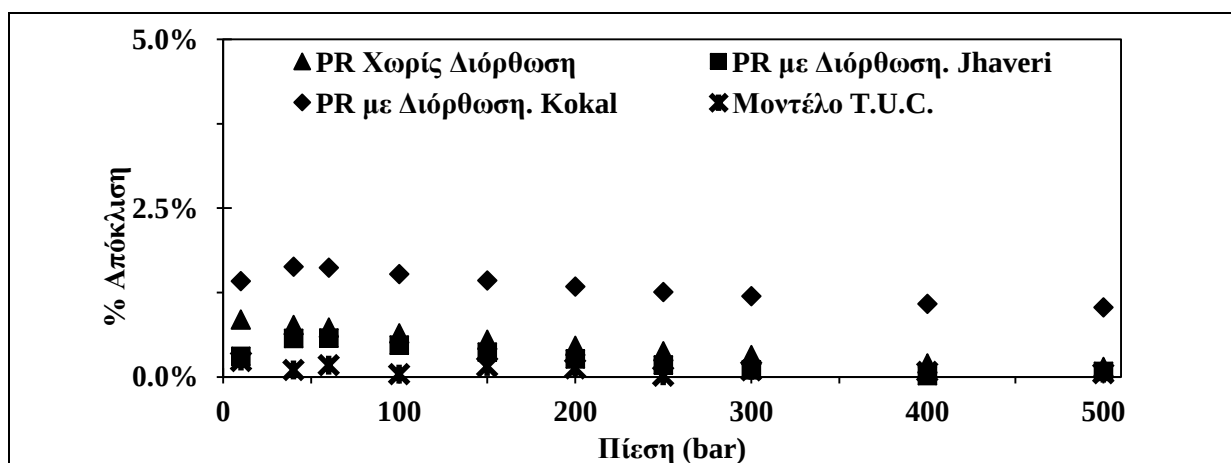
Σχήμα 6.63: Η πυκνότητα του μείγματος (88% τολουένιο – 12% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



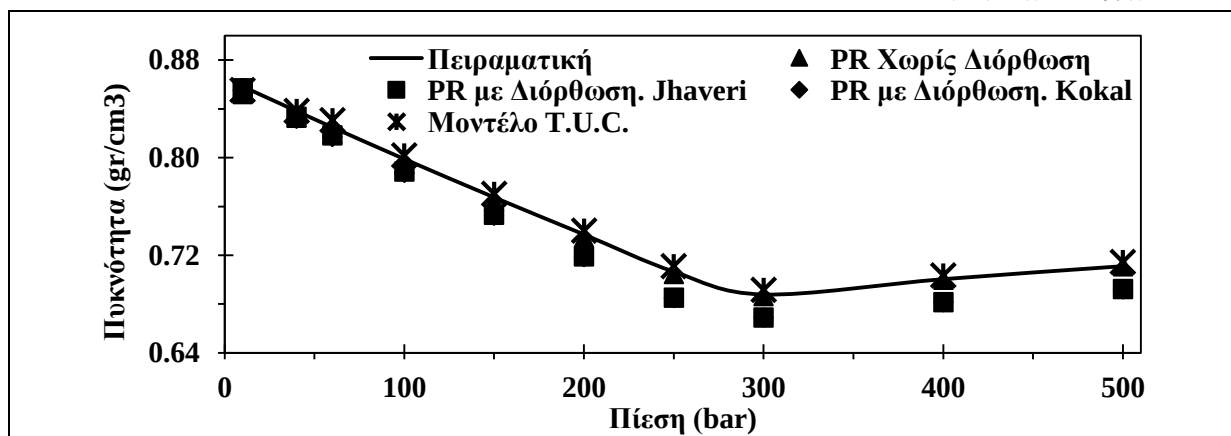
Σχήμα 6.64: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (88% τολουένιο – 12 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



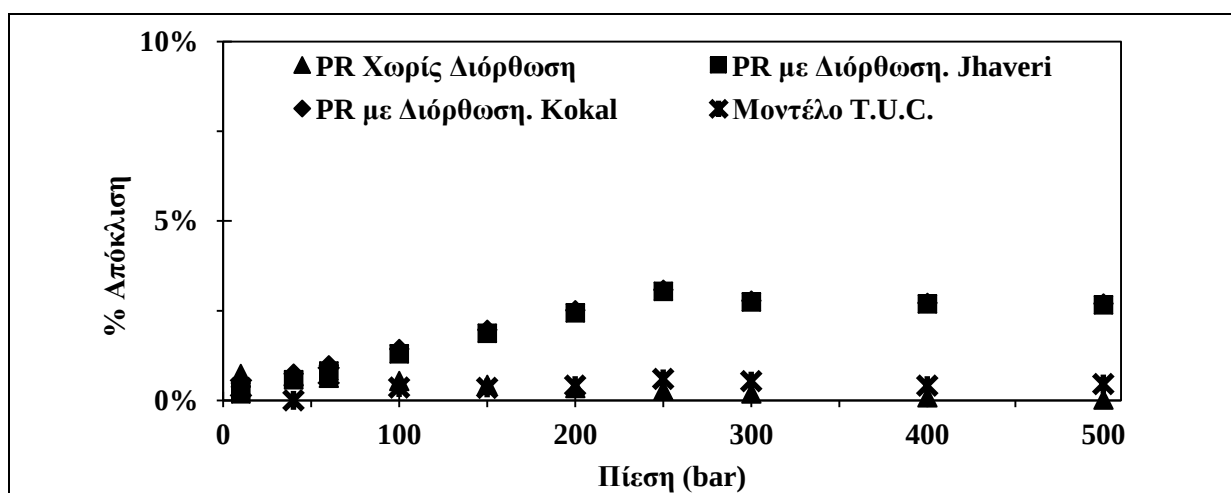
Σχήμα 6.65: Η πυκνότητα του μείγματος (88% τολουένιο – 12% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



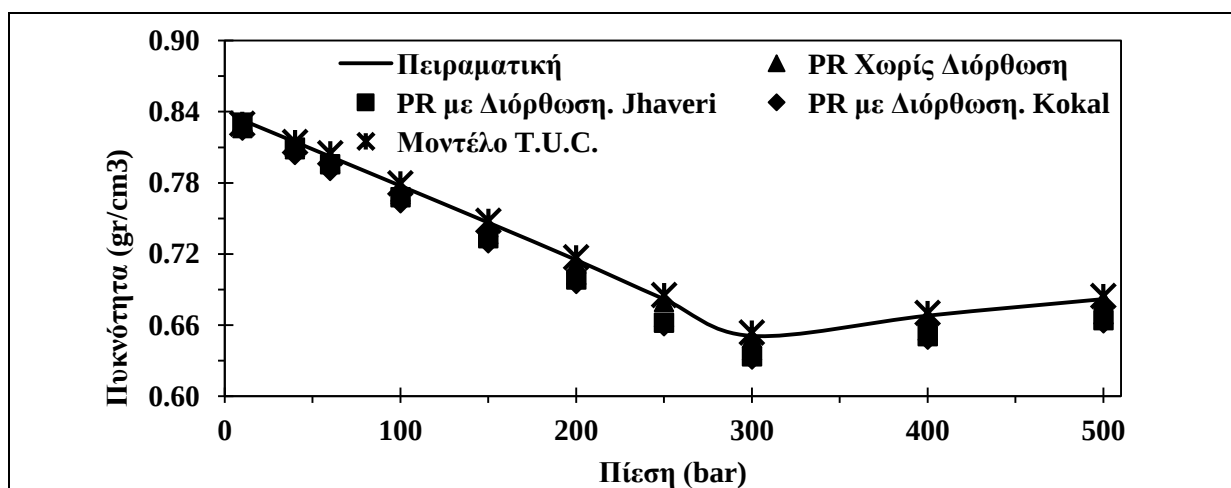
Σχήμα 6.66: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (88% τολουένιο – 12 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



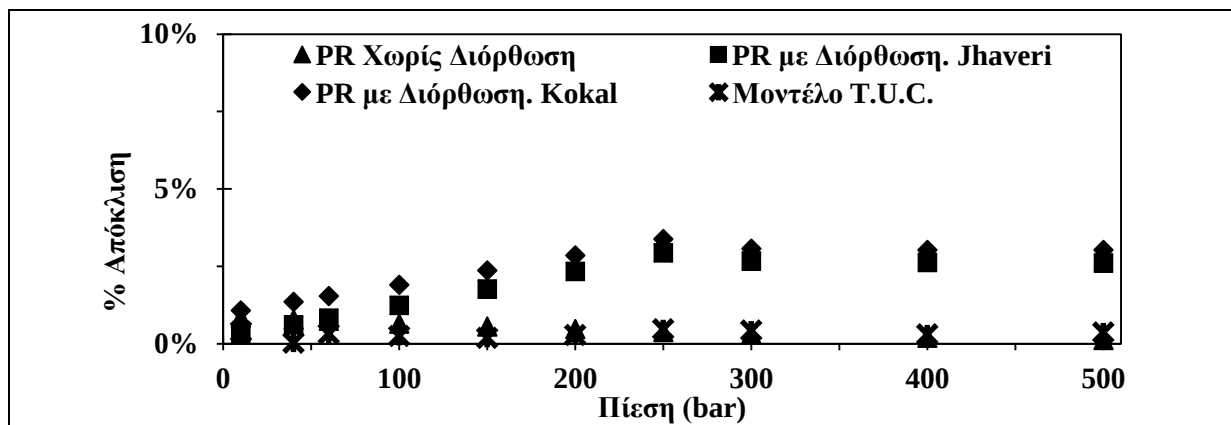
Σχήμα 6.67: Η πυκνότητα του μείγματος (44% τολουένιο – 56% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



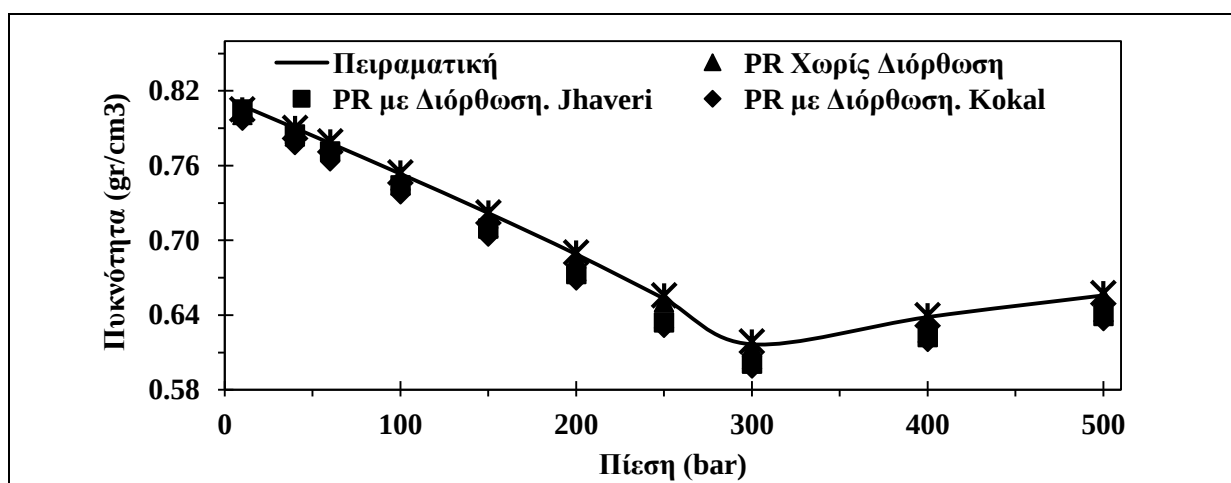
Σχήμα 6.68: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (44% τολουένιο – 56 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



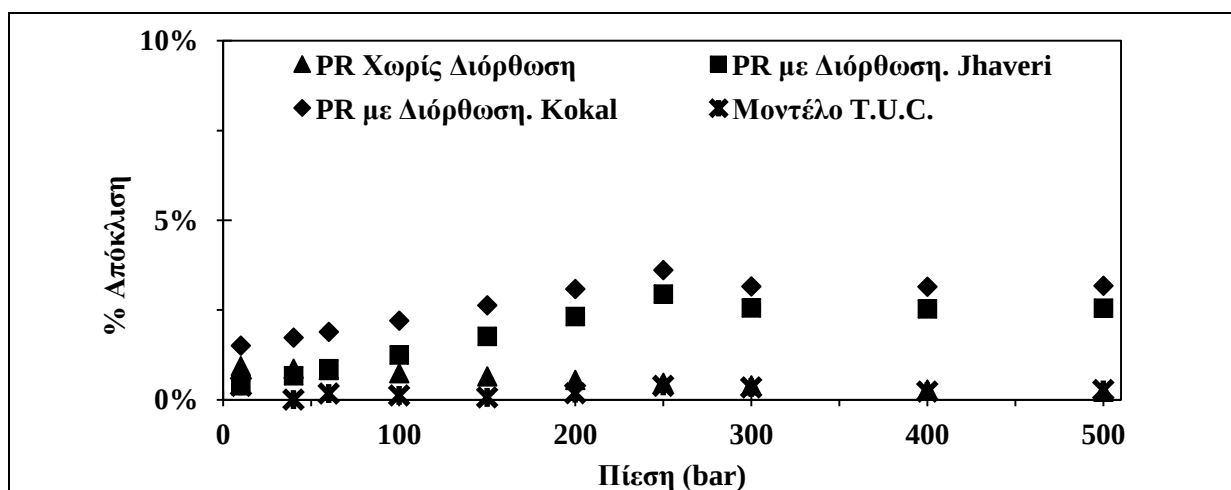
Σχήμα 6.69: Η πυκνότητα του μείγματος (44% τολουένιο – 56% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



Σχήμα 6.70: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (44% τολουένιο – 56 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



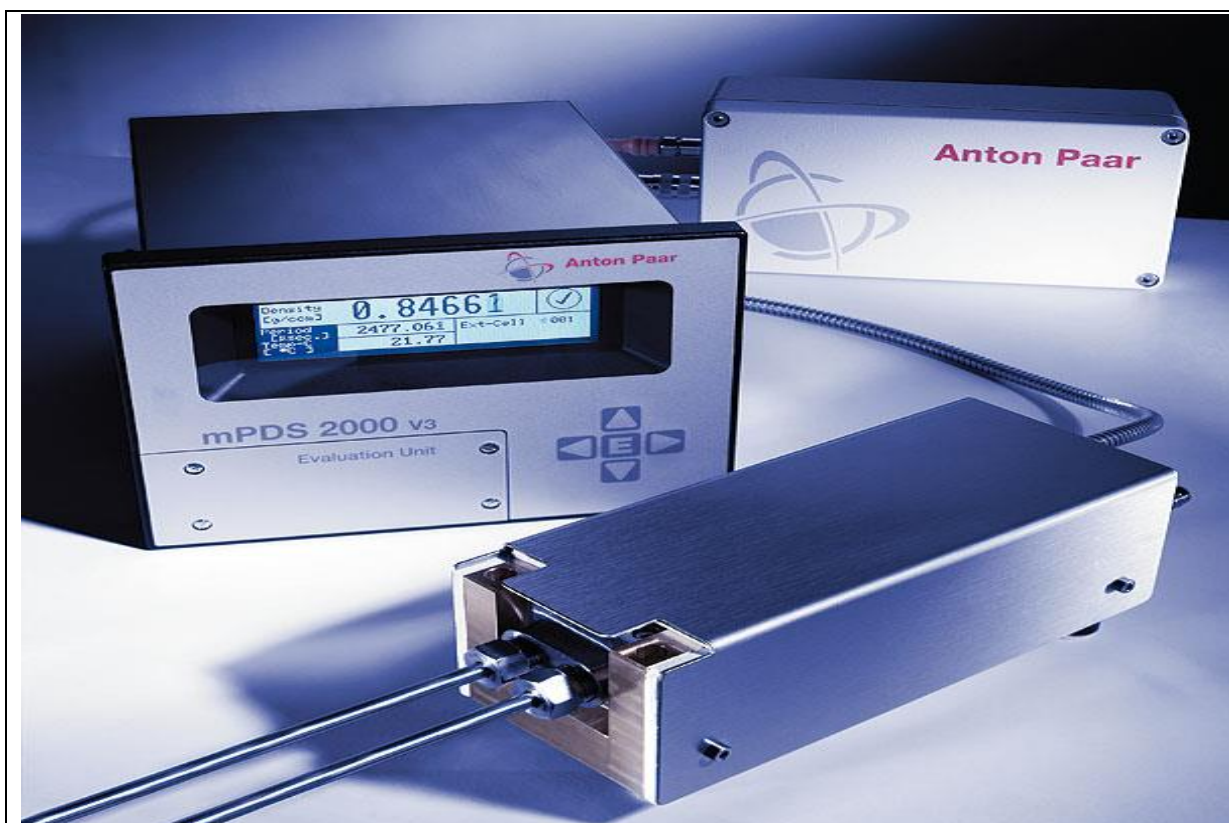
Σχήμα 6.71: Η πυκνότητα του μείγματος (44% τολουένιο – 56% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, CMG χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], CMG με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.



Σχήμα 6.72: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (44% τολουένιο – 56 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.).



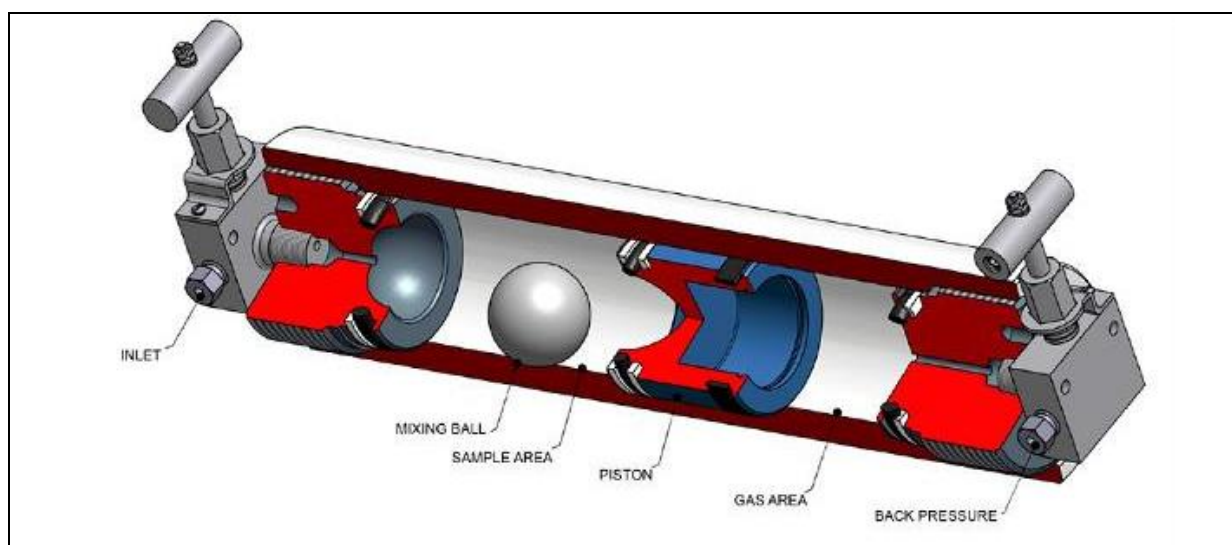
Εικόνα 6.1: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης.



Εικόνα 6.2: φωτογραφία του πυκνομέτρου



Εικόνα 6.3: Αντλίες της διάταξης



Εικόνα 6.4: Εσωτερικό μέρος του αυτοκλείστου



Εικόνα 6.5: Αυτόκλειστο PROLIGHT TS-75704



Εικόνα 6.6: Εργαστηριακός κλίβανος



Εικόνα 6.7: Οι βαλβίδες που χρησιμοποιούνται στη διάταξη



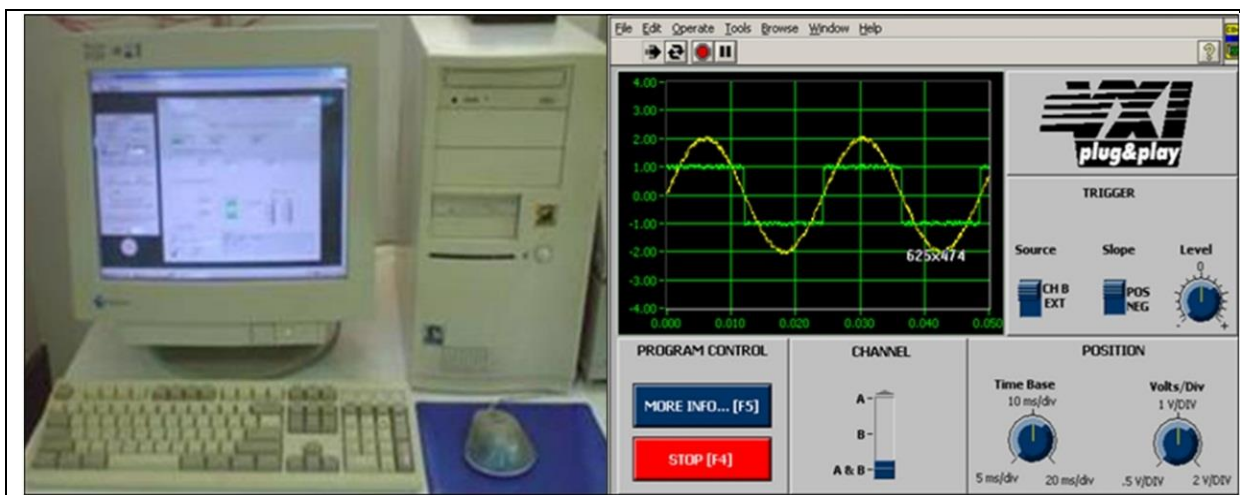
Εικόνα 6.8: Σωλήνες και Συνδετήρες



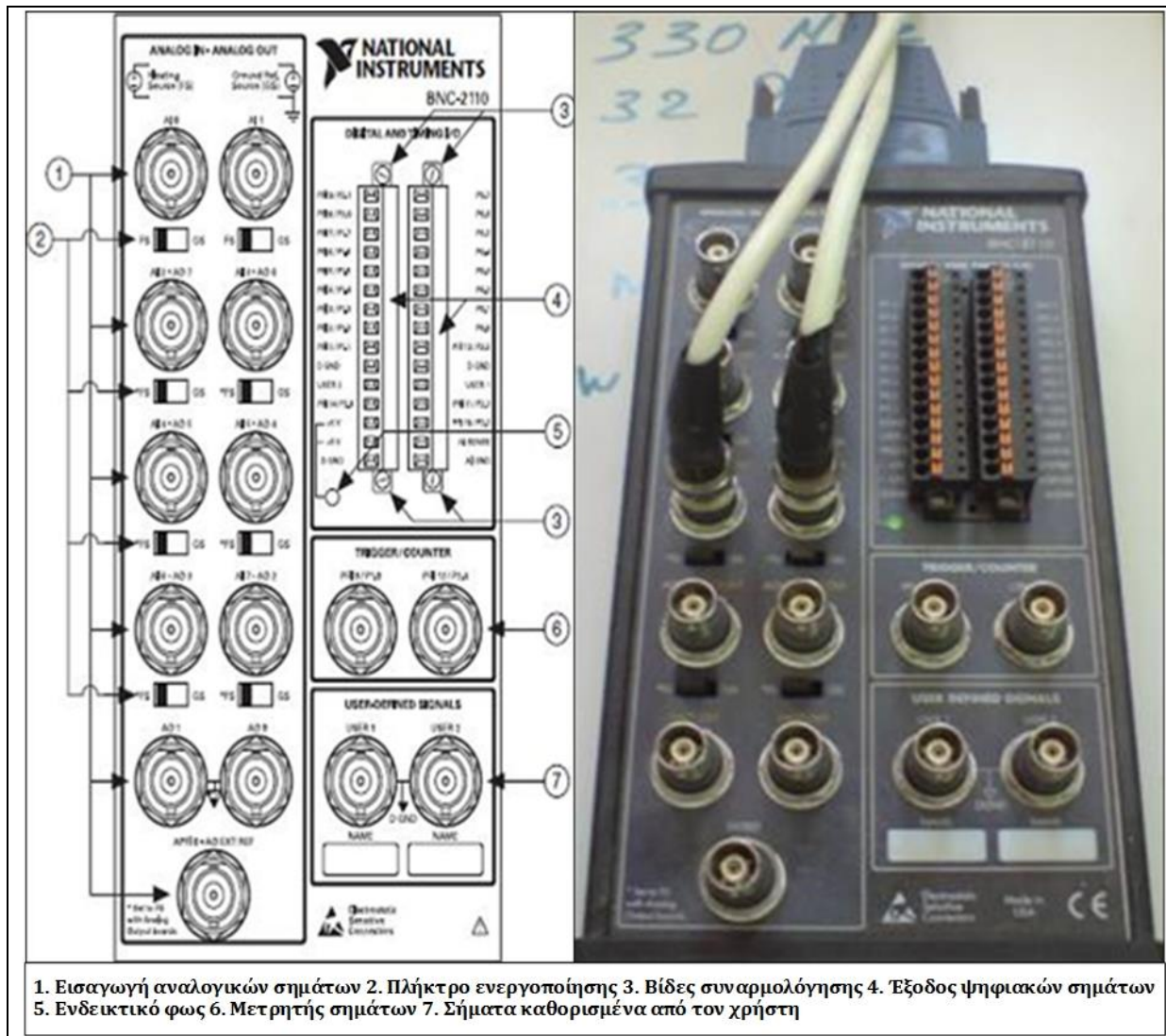
Εικόνα 6.9: Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων Autoclave, Nova και Swagelok



Εικόνα 6.10: Ειδικό εργαλείο για διαμόρφωση των σωλήνων



Εικόνα 6.11: Ηλεκτρονικός υπολογιστής με μια χαρακτηριστική εικόνα του λογισμικού LabView



Εικόνα 6.12: Κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων BNC-2110



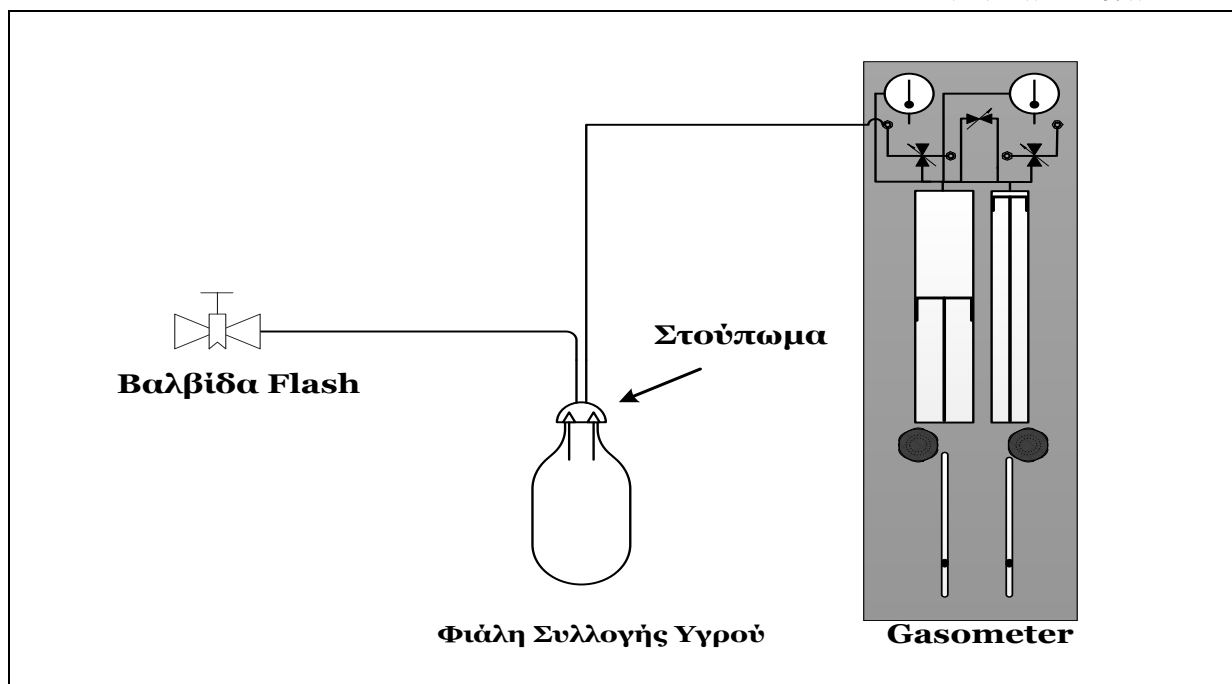
Εικόνα 6.13: Το δοχείο υγρών (αριστερά) και το θερμόμετρο (δεξιά)



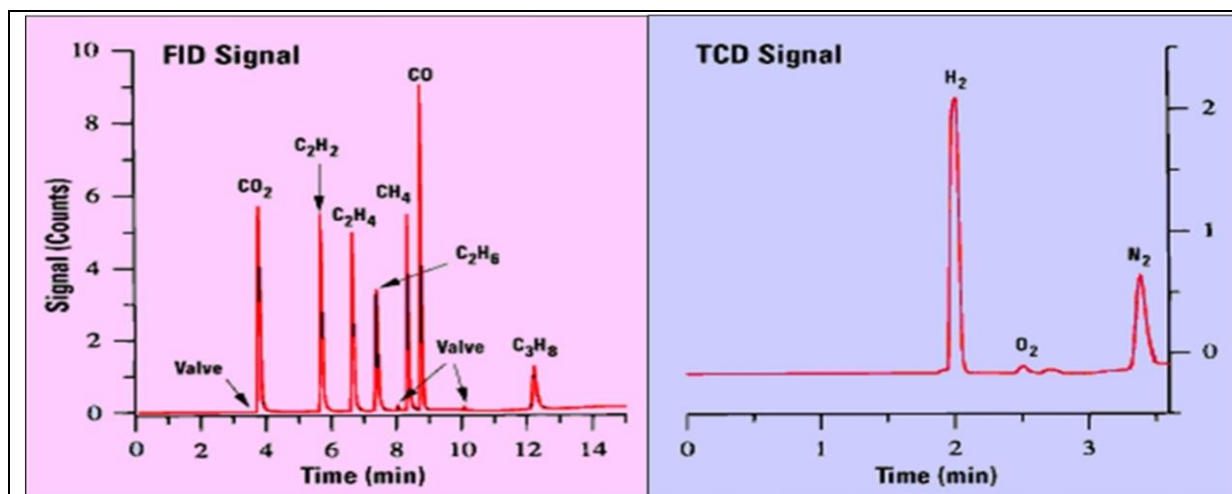
Εικόνα 6.14: Αριστερά είναι το μανόμετρο μεγάλης ακριβείας ενώ δεξιά είναι το μανόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη



Εικόνα 6.15: Δεξιά είναι η συσκευή Gasometer, Αριστερά η φιάλη με το κόκκινο χρώμα είναι του μεθάνιου



Εικόνα 6.16: Γραφική απεικόνιση της συσκευής flash



Εικόνα 6.17: Τυπική απόκριση του ανιχνευτή FID και Τυπικό διάγραμμα ίδιου ανιχνευτή TCD

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1.1 Οι τιμές της παράμετρου S_E που χρησιμοποιούνται στη εξίσωση των PR [13]	14
Πίνακας 1.2 Οι συντελεστές της παράμετρου S_E , (Εξίσωση 1.11) [13]	14
Πίνακας 6.1: Προδιαγραφές του πυκνόμετρου	83
Πίνακας 6.2: Χαρακτηριστικά της αντλίας 260D.....	83
Πίνακας 6.3: Προδιαγραφές αυτοκλείστου.....	83
Πίνακας 6.4: Προδιαγραφές κλιβάνου	83
Πίνακας 6.5: Χαρακτηριστικά της αντλίας 500D.....	84
Πίνακας 6.6: Προδιαγραφές των βαλβίδων.....	84
Πίνακας 6.7: Χαρακτηριστικά του μανομέτρου	84
Πίνακας 6.8: Προδιαγραφές συνδέσμων υψηλών πιέσεων	84
Πίνακας 6.9: Προδιαγραφές μανομέτρων.....	84
Πίνακας 6.10: Γενικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες του τολουενίου	85
Πίνακας 6.11: Γενικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες του μεθανίου	85
Πίνακας 6.12: Τα κύρια χαρακτηριστικά του επτανίου.....	86

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 2.1: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης μελέτης των πειραμάτων.....	20
Σχήμα 2.2: Διαδικασία πλήρωσης της αντλίας με νερό.....	24
Σχήμα 2.3: Η Πλήρωση όλη τη διάταξη με νερό για εξέταση διαρροής.....	25
Σχήμα 2.4: Μεταβολή της πίεσης με την πάροδο του χρόνου για το βρόγχο που συνδέει τις αντλίες με τους πάνω θαλάμους των αυτοκλείστων.....	26
Σχήμα 2.5: Μεταβολή της πίεσης με την πάροδο του χρόνου για το βρόγχο που συνδέει τις αντλίες με τους κάτω θαλάμους των αυτοκλείστων.....	26
Σχήμα 2.6: Βρόχος υστέρησης για το μανόμετρο στους 300 K.....	28
Σχήμα 2.7: Βρόχος υστέρησης για το μανόμετρο στους 334 K.....	28
Σχήμα 2.8: Βρόχος υστέρησης για το μανόμετρο στους 363 K.....	29
Σχήμα 2.9: Μοντελοποίηση της απόκλισης της πίεσης του μανομέτρου στους 300 K.....	30
Σχήμα 2.10: Μοντελοποίηση της απόκλισης της πίεσης του μανομέτρου τους 334 K.....	30
Σχήμα 2.11: Μοντελοποίηση της απόκλισης της πίεσης του μανομέτρου στους 363 K.....	30
Σχήμα 2.12: Η σχέση μεταξύ του λόγου της μετρούμενης και της βιβλιογραφικής πυκνότητας [18] ως προς τη μετρούμενη πυκνότητα για κάθε συστατικό στη θερμοκρασίες 300 K (υγρά). Τα διαγράμματα του λόγου για τις υπόλοιπες θερμοκρασίες βρίσκονται στο Παράρτημα III.	32
Σχήμα 2.13: Ο συντελεστής a_i του γραμμικού μοντέλου ως προς την πίεση σε τρεις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K (υγρά).	33
Σχήμα 2.14: Ο συντελεστής b_i του γραμμικού μοντέλου ως προς της πίεσης σε τρεις θερμοκρασίες 300, 334 και 363 K (υγρά).	33
Σχήμα 2.15: Ο συντελεστής A του πολυωνύμου τρίτου βαθμού ως προς τη θερμοκρασία. (υγρά). Διαγράμματα των υπολοίπων συντελεστών παρατίθενται στο παράρτημα III.	34
Σχήμα 2.16: Πολυωνυμικό μοντέλο δευτέρου βαθμού που εκφράζει τη διαφορά πυκνοτήτων (μετρούμενη – βιβλιογραφική [18]) με την πίεση σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (μεθάνιο).	35
Σχήμα 2.17: Ο συντελεστής a του πολυωνύμου πέμπτου βαθμού ως προς τη θερμοκρασία. (αέρια). Διαγράμματα των υπολοίπων σταθερών παρατίθενται στο Παράρτημα III.	35
Σχήμα 2.18: Επαναληψιμότητα των μετρήσεων του κανονικού πεντανίου στους 300 K.	37
Σχήμα 2.19: Επαναληψιμότητα των μετρήσεων του κανονικού πεντανίου στους 343 K.	38
Σχήμα 2.20: Επαναληψιμότητα των μετρήσεων του κανονικού πεντανίου στους 363 K.	38
Σχήμα 3.1: Διαδικασία φόρτωσης του υγρού.....	43

Σχήμα 3.2: Διαδικασία φόρτωσης του αερίου	44
Σχήμα 3.3: Απεικόνιση διαδικασίας του flash.....	45
Σχήμα 3.4: Η απότομη αλλαγή του όγκου συνάρτηση της πίεσης (πείραμα σταθερής μάζας) ...	47
Σχήμα 4.1: Έκφραση του λόγου πυκνοτήτων σε συνάρτηση του μοριακού κλάσματος σε πίεση 250 bar και θερμοκρασία 334 K (διαγράμματα σε άλλες αναλογίες επισυνάπτονται στο Παράρτημα III).....	50
Σχήμα 4.2: Απόκλιση του υπολογισμού του λόγου των πυκνοτήτων (μέσω πολωνύμου δευτέρου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 300K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο).....	50
Σχήμα 4.3: Απόκλιση του υπολογισμού του λόγου των πυκνοτήτων (μέσω πολωνύμου δευτέρου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 334K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο).....	50
Σχήμα 4.4: Απόκλιση του υπολογισμού του λόγου των πυκνοτήτων (μέσω πολωνύμου δευτέρου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 363K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο).....	51
Σχήμα 4.5: Η πολωνυμική προσέγγιση του συντελεστή c_1T ως προς την πίεση στους 334K (τα αντίστοιχα διαγράμματα στις άλλες θερμοκρασίες επισυνάπτονται στο Παράρτημα III).....	51
Σχήμα 4.6: Σχετική απόκλιση του εκτιμώμενου λόγου πυκνοτήτων (μέσω πολωνύμου πέμπτου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 300K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο) ως προς τη πίεση.....	52
Σχήμα 4.7: Σχετική απόκλιση του εκτιμώμενου λόγου πυκνοτήτων (μέσω πολωνύμου πέμπτου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 334K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο) ως προς τη πίεση.....	52
Σχήμα 4.8: Σχετική απόκλιση του εκτιμώμενου λόγου πυκνοτήτων (μέσω πολωνύμου πέμπτου βαθμού) από τις πραγματικές τιμές στη θερμοκρασία 300K για τέσσερα μείγματα (100%, 64%, 33.5% και 0% επτάνιο) ως προς τη πίεση.....	53
Σχήμα 4.9: Οι τιμές του συντελεστή C_1 συναρτήσει της θερμοκρασίας. (Τα διαγράμματα για τις υπόλοιπες σταθερές επισυνάπτονται στο Παράρτημα III).	53
Σχήμα 4.10: Σχετική απόκλιση στους υπολογισμούς του λόγου των πυκνοτήτων στους 300 K και για κάθε πίεση σε μείγματα επτάνιου – μεθάνιου.....	54
Σχήμα 4.11: Σχετική απόκλιση στους υπολογισμούς του λόγου των πυκνοτήτων στους 334 K και για κάθε πίεση σε μείγματα επτάνιου – μεθάνιου.....	55
Σχήμα 4.12: Σχετική απόκλιση στους υπολογισμούς του λόγου των πυκνοτήτων στους 363 K και για κάθε πίεση σε μείγματα επτάνιου – μεθάνιου.....	55
Σχήμα 5.1: Πειραματική πυκνότητα το καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες βιλιογραφικές τιμές [18] σε εύρος πίεσης 10 - 500 bar.....	57

- Σχήμα 5.2: Το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας συναρτήσει της πίεσης συγκριτικά με τις βιβλιογραφικές τιμές [18] για το μεθάνιο σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 58
- Σχήμα 5.3: Η πυκνότητα του καθαρού μεθανίου σε θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας. 58
- Σχήμα 5.4: Η πυκνότητα του καθαρού μεθανίου σε θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al. [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας. 59
- Σχήμα 5.5: Η πυκνότητα του καθαρού μεθανίου σε θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας. 59
- Σχήμα 5.6: Η % σχετική απόκλιση της EoS πρόβλεψης της πυκνότητας χωρίς καμία διόρθωση του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές, σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 60
- Σχήμα 5.7: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές, σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 60
- Σχήμα 5.8: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας με τη διόρθωση του Kokal et al [19] του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές, σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 61
- Σχήμα 5.9: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας χωρίς καμία διόρθωση του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές [18], σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 61
- Σχήμα 5.10: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις

βιβλιογραφικές τιμές [18], σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.	62
Σχήμα 5.11: Η % σχετική απόκλιση EoS πρόβλεψης της πυκνότητας με τη διόρθωση του Kokal et al [19] του καθαρού μεθανίου συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές [18], σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.	62
Σχήμα 5.12: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.....	63
Σχήμα 5.13: Η πυκνότητα επτανίου στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.....	63
Σχήμα 5.14: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], CMG χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], CMG με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας.....	64
Σχήμα 5.15: % σχετική απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές [18] στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).....	64
Σχήμα 5.16: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], CMG χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], CMG με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).....	65
Σχήμα 5.17: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.).....	65
Σχήμα 5.18: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω	

- της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 66
- Σχήμα 5.19: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 66
- Σχήμα 5.20: Η πυκνότητα του επτανίου στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 67
- Σχήμα 5.21: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.)..... 67
- Σχήμα 5.22: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 334K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η Εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.)..... 68
- Σχήμα 5.23: % απόκλιση της πυκνότητας του επτανίου από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.)..... 68
- Σχήμα 5.24: Η πυκνότητα για μείγμα (90% επτάνιο – 10% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 30 – 700 bar (βιβλιογραφική [23], EoS χωρίς διόρθωση και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.)..... 69
- Σχήμα 5.25: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (90% επτάνιο – 10% μεθάνιο) από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 50 – 700 bar (EoS χωρίς διόρθωση και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.)..... 69
- Σχήμα 5.26: Η πυκνότητα για μείγμα (80% επτάνιο – 20% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 30 – 700 bar (βιβλιογραφική [23], EoS χωρίς διόρθωση και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.)..... 70
- Σχήμα 5.27: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (80% επτάνιο – 20% μεθάνιο) από τις βιβλιογραφικές τιμές [23] στη θερμοκρασία 310 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 30 – 700 bar (EoS χωρίς διόρθωση και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω του μοντέλου T.U.C.)..... 70

- Σχήμα 6.1: Ο λόγος πυκνοτήτων (πειραματική / Βιβλιογραφική [18] πυκνότητα) συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar στη θερμοκρασία 300 K (Επτάνιο, Τολουένιο και Νερό)..... 87
- Σχήμα 6.2: Ο λόγος πυκνοτήτων (πειραματική / Βιβλιογραφική [18] πυκνότητα) συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar στη θερμοκρασία 334 K (Επτάνιο, Τολουένιο και Νερό)..... 87
- Σχήμα 6.3: Ο λόγος πυκνοτήτων (πειραματική / Βιβλιογραφική [18] πυκνότητα) συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar στη θερμοκρασία 363 K (Επτάνιο, Τολουένιο και Νερό)..... 87
- Σχήμα 6.4: Οι συντελεστές (a) που έχουν προκύψει από τα γραμμικά μοντέλα (ο λόγος πυκνοτήτως συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της πίεσης σε τρεις θερμοκρασίες..... 88
- Σχήμα 6.5: Οι συντελεστές (b) που έχουν προκύψει από τα γραμμικά μοντέλα (ο λόγος πυκνοτήτως συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της πίεσης σε τρεις θερμοκρασίες..... 88
- Σχήμα 6.6: Πειραματική πυκνότητα συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με την βιβλιογραφική (για καθαρό κανονικό Επτάνιο) σε εύρος πίεσης 10 - 500 bar. 88
- Σχήμα 6.7: Το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας του καθαρού επτανίου συγκριτικά με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιών 300 - 363 K..... 89
- Σχήμα 6.8: Η πυκνότητα του καθαρού επτανίου σε θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του επτανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, η δεύτερη εφαρμόζεται διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνοτήτως..... 89
- Σχήμα 6.9: Η πυκνότητα του καθαρού επτανίου σε θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του επτανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνοτήτως. 89
- Σχήμα 6.10: Η πυκνότητα του καθαρού επτανίου σε θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του επτανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη

- περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας. 90
- Σχήμα 6.11: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 90
- Σχήμα 6.12: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K... 90
- Σχήμα 6.13: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K... 91
- Σχήμα 6.14: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα, χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 91
- Σχήμα 6.15: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K. 91
- Σχήμα 6.16: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό κανονικό επτάνιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 92
- Σχήμα 6.17: Πειραματική πυκνότητα συναρτήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις βιβλιογραφικές τιμές [18] για το Τολουένιο σε εύρος πίεσης 10 - 500 bar..... 92
- Σχήμα 6.18: Το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας συναρτήσει της πίεσης συγκριτικά με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18] για το τολουένιο σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 92
- Σχήμα 6.19: Η πυκνότητα του τολουενίου σε θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 - 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 93
- Σχήμα 6.20: Η πυκνότητα του τολουενίου σε θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 - 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση

- εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 93
- Σχήμα 6.21: Η πυκνότητα του τολουενίου σε θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 93
- Σχήμα 6.22: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 94
- Σχήμα 6.23: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K... 94
- Σχήμα 6.24: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K... 94
- Σχήμα 6.25: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 95
- Σχήμα 6.26: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K. 95
- Σχήμα 6.27: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για καθαρό τολουένιο σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al shifts [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K. 95
- Σχήμα 6.28: Πειραματική πυκνότητα συσνατρήσει της πίεσης σε σύγκριση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές για αποστάγμενο νερό σε εύρος πίεσης 10 - 500 bar. 96
- Σχήμα 6.29: Το % σχετικό σφάλμα της πειραματικής πυκνότητας συγκριτικά με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές [18] για το αποσταγμένο νερό σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K. 96
- Σχήμα 6.30: Η πυκνότητα του απεσταγμένου νερού σε θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη

- περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας. 96
- Σχήμα 6.31: Η πυκνότητα του απεσταγμένου νερού σε θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας. 97
- Σχήμα 6.32: Η πυκνότητα του απεσταγμένου νερού σε θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS μέσω του λογισμικού πακέτου CMG). Η πυκνότητα του μεθανίου υπολογίζεται μέσω EoS σε τρεις περιπτώσεις. Η πρώτη χωρίς εφαρμογή της διορθώσεως του γραμμομοριακού όγκου, στη δεύτερη εφαρμόζεται η διόρθωση του Jhaveri et al [15] ενώ στη τρίτη περίπτωση εφαρμόζεται η διόρθωση του Kokal et al [19]. Η διακεκομμένη γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας. 97
- Σχήμα 6.33: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 97
- Σχήμα 6.34: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.... 98
- Σχήμα 6.35: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την πειραματική πυκνότητα, προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K.... 98
- Σχήμα 6.36: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], χωρίς καμία διόρθωση σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K..... 98
- Σχήμα 6.37: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], προσθέτοντας τη διόρθωση του Jhaveri et al [15] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K. 99
- Σχήμα 6.38: Η % σχετική απόκλιση της EoS στην εκτίμηση της πυκνότητας για απεσταγμένο νερό σε σύγκριση με την βιβλιογραφική πυκνότητα [18], προσθέτοντας τη διόρθωση του Kokal et al [19] σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και θερμοκρασιακό εύρος 300 - 363 K. 99
- Σχήμα 6.39: Η διαφορά πυκνοτήτων (πειραματική - Βιβλιογραφική πυκνότητα) συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας σε εύρος πιέσεων 10 - 500 bar και στη θερμοκρασία 300 K για καθαρό Μεθάνιο, (Διόρθωση του πυκνομέτρου ως προς την πίεση)..... 99

- Σχήμα 6.40: Οι συντελεστές (a_1) που έχουν προκύψει από τα πολυώνυμα δευτέρου βαθμού (διαφορά πυκνοτήτων συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας για καθαρό μεθάνιο, (Διόρθωση του πυκνομέτρου).....100
- Σχήμα 6.41: Οι συντελεστές (a_2) που έχουν προκύψει από τα πολυώνυμα δευτέρου βαθμού (διαφορά πυκνοτήτων συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας για καθαρό μεθάνιο, (Διόρθωση του πυκνομέτρου).....100
- Σχήμα 6.42: Οι συντελεστές (a_3) που έχουν προκύψει από τα πολυώνυμα δευτέρου βαθμού (διαφορά πυκνοτήτων συναρτήσει της πειραματικής πυκνότητας) συναρτήσει της θερμοκρασίας για καθαρό μεθάνιο (Διόρθωση του πυκνομέτρου).....100
- Σχήμα 6.43: Η πυκνότητα του τολουενίου στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της μαθηματικής συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνοτήτως.....101
- Σχήμα 6.44: % απόκλιση της πυκνότητας του τολουενίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσχέτισης T.U.C.).101
- Σχήμα 6.45: Η πυκνότητα του τολουενίου στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνοτήτως.....101
- Σχήμα 6.46: % απόκλιση της πυκνότητας του τολουενίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσχέτισης T.U.C.).102
- Σχήμα 6.47: Η πυκνότητα του τολουενίου στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσχέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνοτήτως.....102
- Σχήμα 6.48: % απόκλιση της πυκνότητας του τολουενίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσχέτισης T.U.C.).102

- Σχήμα 6.49: Η πυκνότητα του μεθανίου στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 103
- Σχήμα 6.50: % απόκλιση της πυκνότητας του μεθανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). 103
- Σχήμα 6.51: Η πυκνότητα του μεθανίου στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 103
- Σχήμα 6.52: % απόκλιση της πυκνότητας του μεθανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). 104
- Σχήμα 6.53: Η πυκνότητα του μεθανίου στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 104
- Σχήμα 6.54: % απόκλιση της πυκνότητας του μεθανίου από τις βιβλιογραφικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, βιβλιογραφική [18], EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). 104
- Σχήμα 6.55: Η πυκνότητα του μείγματος (34% επτάνιο – 66% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 105
- Σχήμα 6.56: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (34% επτάνιο – 66 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). 105

- Σχήμα 6.57: Η πυκνότητα του μείγματος (34% επτάνιο – 66% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 105
- Σχήμα 6.58: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (34% επτάνιο – 66 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 334K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.)..... 106
- Σχήμα 6.59: Η πυκνότητα του μείγματος (34% επτάνιο – 66% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, CMG χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], CMG με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 106
- Σχήμα 6.60: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (34% επτάνιο – 66 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.)..... 106
- Σχήμα 6.61: Η πυκνότητα του μείγματος (88% τολουένιο – 12% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 107
- Σχήμα 6.62: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (88% τολουένιο – 12 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.)..... 107
- Σχήμα 6.63: Η πυκνότητα του μείγματος (88% τολουένιο – 12% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 107
- Σχήμα 6.64: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (88% τολουένιο – 12 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.)..... 108

- Σχήμα 6.65: Η πυκνότητα του μείγματος (88% τολουένιο – 12% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 108
- Σχήμα 6.66: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (88% τολουένιο – 12 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.)..... 108
- Σχήμα 6.67: Η πυκνότητα του μείγματος (44% τολουένιο – 56% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 109
- Σχήμα 6.68: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (44% τολουένιο – 56 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 300 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.)..... 109
- Σχήμα 6.69: Η πυκνότητα του μείγματος (44% τολουένιο – 56% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 109
- Σχήμα 6.70: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (44% τολουένιο – 56 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 334 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η υπολογισμένη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.)..... 110
- Σχήμα 6.71: Η πυκνότητα του μείγματος (44% τολουένιο – 56% μεθάνιο) στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (πειραματική, CMG χωρίς διόρθωση, CMG με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], CMG με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.). Η συνεχής γραμμή είναι καμπύλη προσαρμογής στις πειραματικές τιμές πυκνότητας..... 110
- Σχήμα 6.72: % απόκλιση της πυκνότητας του μείγματος (44% τολουένιο – 56 % μεθάνιο) από τις πειραματικές τιμές στη θερμοκρασία 363 K και σε εύρος πίεσης μεταξύ 10 – 500 bar (EoS χωρίς διόρθωση, EoS με τη διόρθωση του Jhaveri et al [15], EoS με τη διόρθωση του Kokal et al [19] και η εκτιμώμενη πυκνότητα μέσω της συσέτισης T.U.C.)..... 110

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 6.1: Φωτογραφία της πειραματικής διάταξης.....	111
Εικόνα 6.2: φωτογραφία του πυκνομέτρου	111
Εικόνα 6.3: Αντλίες της διάταξης.....	112
Εικόνα 6.4: Εσωτερικό μέρος του αυτοκλείστου.....	112
Εικόνα 6.5: Αυτόκλειστο PROLIGHT TS-75704.....	112
Εικόνα 6.6: Εργαστηριακός κλίβανος.....	113
Εικόνα 6.7: Οι βαλβίδες που χρησιμοποιούνται στη διάταξη.....	113
Εικόνα 6.8: Σωλήνες και Συνδετήρες	113
Εικόνα 6.9: Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων Autoclave, Nova και Swagelok	114
Εικόνα 6.10: Ειδικό εργαλείο για διαμόρφωση των σωλήνων	114
Εικόνα 6.11: Ηλεκτρονικός υπολογιστής με μια χαρακτηριστική εικόνα του λογισμικού LabView	114
Εικόνα 6.12: Κάρτα ψηφιοποίησης σημάτων BNC-2110.....	115
Εικόνα 6.13: Το δοχείο υγρών (αριστερά) και το θερμόμετρο (δεξιά).....	115
Εικόνα 6.14: Αριστερά είναι το μανόμετρο μεγάλης ακριβείας ενώ δεξιά είναι το μανόμετρο που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διάταξη.....	116
Εικόνα 6.15: Δεξιά είναι η συσκευή Gasometer, Αριστερά η φιάλη με το κόκκινο χρώμα είναι του μεθανίου	116
Εικόνα 6.16: Γραφική απεικόνιση της συσκευής flash.....	117
Εικόνα 6.17: Τυπική απόκριση του ανιχνευτή FID και Τυπικό διάγραμμα ίδιου ανιχνευτή TCD	117

