

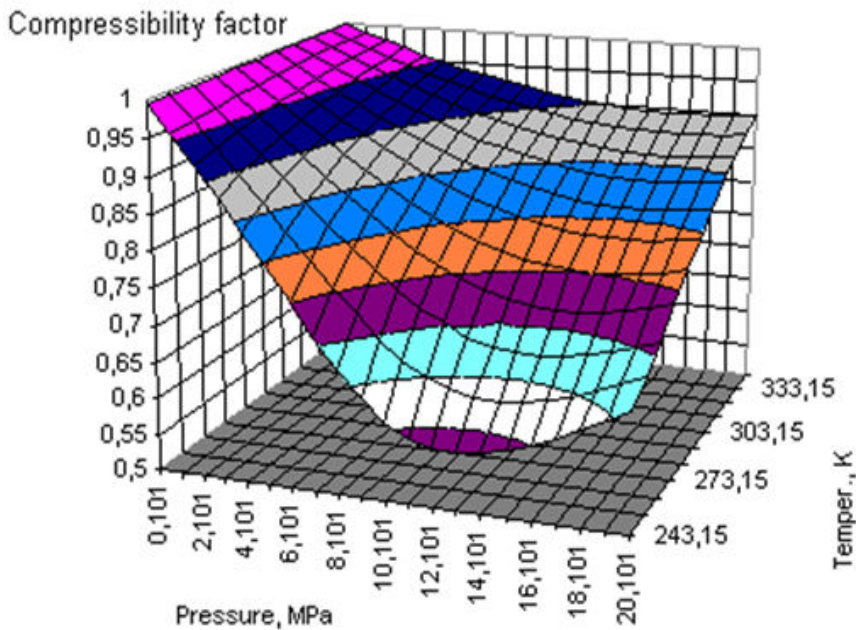
ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ &
ΠΥΡΗΝΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ



Πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή συμπίεστικότητας (Z) μειγμάτων
αερίων υδρογονανθράκων με υψηλή περιεκτικότητα σε CO_2 και N_2



Rami Mahmoud

10/16/2009



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ &
ΠΥΡΗΝΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή συμπιεστότητας (Z)
μειγμάτων αερίων υδρογονανθράκων με υψηλή περιεκτικότητα σε
CO₂ και N₂

Φοιτητής: Rami Mahmoud

Επιβλέπων καθηγητής: Ν. Βαρότσης

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθ. Ν. Βαρότσης

Επ. Καθ. Ν. Πασαδάκης

Δρ. Β. Γαγάνης.

Χανιά 5/10/09

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πρώτα απ' όλα, θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας μου, Καθηγητή κ. Νικόλαο Βαρότση, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή του κατά τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, είμαι ευγνώμων στα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής της διπλωματικής εργασίας μου, Επ. Καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη για το χρόνο που μου αφιέρωσε. Οφείλω βαθιές ευχαριστίες στο Διδάκτωρ του τμήματός μας κ. Βασίλειος Γαγάνης τόσο για τη συμμετοχή στην εξεταστική επιτροπή όσο και για την αμέριστη βοήθεια που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Το πιο μεγάλο και βαθύ ευχαριστώ ανήκει στον υποψήφιο Διδάκτωρ του τμήματός μας κ. Μαρινάκη Δημήτριο για την αμέριστη υποστήριξη και βοήθειά του καθώς και την απεριόριστη υπομονή που επέδειξε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Είμαι ευγνώμων στον Επ. Καθηγητή κ. Σπιτάς Βασίλειος, που μου εξήγησε ορισμένες έννοιες στη μετάδοση θερμότητας. Ευχαριστίες προς την υποψηφία Διδάκτωρ Σμαρώ Αγαλανιώτου για την βοήθειά της, τους συναδέλφους μου Κωνσταντίνο Κεχάγια και Καλλισθένη Ττάνου για την πολύτιμη βοήθειά τους και την ηθική συμπαράσταση, και τον εγκάρδιο φίλο μου Soulakis Walid για όλες τις βοήθειες που μου πρόσφερε. Θερμές ευχαριστίες προς τους θείους μου Deeb Adel - Samer, προς Hessian κ. Harba και κα. Silvana Για την συμπαράστασή τους όλα αυτά τα χρόνια.

Οι ευχαριστίες προς τους γονείς και τα αδέρφια μου δεν αποτελούν απλά υποχρέωση αλλά ειλικρινή αναγνώριση της στήριξης, της βοήθειας και των εφοδίων που μου παρείχαν σε όλη τη μέχρι σήμερα πορεία μου.

Αφιερώνω αυτή την εργασία στην μητέρα μου και στον πατέρα μου.

Rami Mahmoud

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Από τα σημαντικότερα φυσικά μεγέθη στη βιομηχανία πετρελαίου-φυσικού αερίου είναι ο συντελεστής συμπιεστότητας. Η τιμή του συντελεστή συμπιεστότητας σχετίζεται με την πυκνότητα, ένα εξαιρετικά κρίσιμο μέγεθος τόσο στη μεταφορά του φυσικού αερίου, όσο και στην αποθήκευσή του και την ισορροπία με το πετρέλαιο.

Το αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας είναι ο πειραματικός προσδιορισμός του συντελεστή συμπιεστότητας Z αερίων μειγμάτων υδρογονανθράκων, η σύσταση των οποίων προσεγγίζει αυτή του συνηθούς φυσικού αερίου. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην περιεκτικότητα των μειγμάτων σε N_2 και CO_2 , δεδομένου ότι όταν τα συστατικά αυτά περιέχονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις οδηγούν σε μεγάλες αποκλίσεις των συνηθέστερα χρησιμοποιούμενων μαθηματικών μοντέλων, όπως είναι ο νόμος των αντίστοιχων καταστάσεων και οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις π.χ. των Peng και Robinson.

Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει πέντε στάδια: Το σχεδιασμό της διάταξης, τη συναρμολόγησή της, τη βαθμονόμηση των οργάνων, λαμβάνοντας υπόψιν θέματα ασφάλειας λόγω των υψηλών πιέσεων και των υψηλών θερμοκρασιών. Πειράματα πραγματοποιήθηκαν με καθαρό μεθάνιο, καθαρό διοξείδιο του άνθρακα, μείγμα βουτανίου-μεθανίου και μείγματα υδρογονανθράκων με υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και του άζωτο.

Η διπλωματική εργασία αποτελεί από πέντε επιμέρους θέματα. Αρχικά γίνεται μια γενική αναφορά στους υδρογονάνθρακες και ιδιαίτερα στο φυσικό αέριο, τις χρήσεις του, τις πηγές εισαγωγής του καθώς και τους τρόπους μεταφοράς του. Ακολουθούν τα χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου, οι θερμοδυναμικές ιδιότητές του, οι εφαρμογές σε πραγματικά σύστημα υδρογονανθράκων, καθώς και οι παράμετροι που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του. Εν συνεχεία παρουσιάζονται τα μαθηματικά μοντέλα των αντίστοιχων καταστάσεων και της καταστατικής εξίσωσης των PR. Στο πειραματικό μέρος περιγράφονται ο εξοπλισμός που απαιτείται για την εκτέλεση των πειραμάτων, ο σχεδιασμός και η βαθμονόμηση της διάταξης καθώς και η ογκομετρική της συμπεριφορά. Τέλος, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και γίνεται σύγκριση τόσο με τις αντίστοιχες μετρήσεις που υπάρχουν στη βιβλιογραφία, όσο και με τις προβλέψεις των πλέον διαδεδομένων μαθηματικών μοντέλων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	III
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	V
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	VII
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	XI
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	XIII
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	XVII
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ	XIX
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	2
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	4
1.1 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας	4
1.2 Γενικά	5
1.3 Μελέτες ύπαρξης πετρελαίου	7
1.4 Μηχανική πετρελαίου-ταμιευτήρων	8
1.5 Εκμεταλλευσιμότητα ταμιευτήρων	9
1.6 Φυσικό αέριο	9
1.7 Χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	18
2. ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ	20
2.1 Εισαγωγή	20
2.2 Θερμοδυναμική συμπεριφορά των ρευστών	20
2.3 Κατηγορίες των πετρελαϊκών ρευστών	24
2.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	36
3. ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΕΣ-ΕΜΠΕΙΡΙΚΕΣ ΣΧΕΣΕΙΣ	38
3.1 Εισαγωγή	38

3.2 Ιστορική εξέλιξη των καταστατικών εξισώσεων	39
3.3 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις	40
3.4 Επίλυση της τριτοβάθμιας εξίσωσης	45
3.5 Αντίστοιχες καταστάσεις	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	54
4.1 Εξοπλισμός	56
4.1.1 Εισαγωγή	56
4.1.2 Τα μέλη του εξοπλισμού	56
4.1.3 Κύριος εξοπλισμός.....	57
4.1.4 Βοηθητικός εξοπλισμός.....	67
4.2 Πειραματική διάταξη.....	71
4.2.1 Περιορισμοί της διάταξης	72
4.2.2 Ο σχεδιασμός της διάταξης	72
4.2.3 Διαδικασία ενεργοποίησης του εξοπλισμού.....	73
4.2.4 Φόρτωση της αντλίας με νερό.....	75
4.2.5 Ασφάλεια και προστασία.....	78
4.3 Ογκομετρική βαθμονόμηση του συστήματος.....	80
4.3.1 Εισαγωγή	80
4.3.2 Βαθμονόμηση των οργάνων.....	80
4.3.3 Ογκομέτρηση των κλάδων της διάταξης.....	83
4.3.4 Διαδικασία ψηφιοποίησης.....	88
4.3.5 Τριβή	89
4.4 Πειραματικές διαδικασίες.....	91
4.4.1 Διαδικασία μέτρησης συντελεστή απόκλισης.....	91
4.5 Διαδικασία φόρτωσης μείγματος.....	92
4.5.1 Προσδιορισμός της σύστασης	98
4.5.2 Εκτόνωση και καθαρισμός.....	98

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	100
5.1 Πειράματα ελέγχου των μετρήσεων της διάταξης.....	102
5.1.1 Πειράματα με καθαρό μεθάνιο	102
5.1.2 Πειράματα με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα	108
5.1.3 Επαναληψιμότητα των μετρήσεων.....	114
5.2 Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων σε μείγματα	116
5.2.1 Μείγμα μεθάνιο-βουτάνιο με σύσταση 82-18%.....	116
5.3 Μείγματα με προσμείξεις ανόργανων συστατικών	121
5.3.1 Πρότυπο μείγμα [CH ₄ 80%,CH ₆ 4.6%,CH ₈ 4.6%,CO ₂ 5.7%,N ₂ 5.1%].....	121
5.3.2 Πρότυπο μείγμα εμπλουτισμένο με CO ₂ 25 %	126
5.3.3 Πρότυπο μείγμα εμπλουτισμένο με CO ₂ 50%	131
5.3.4 Πρότυπο μείγμα εμπλουτισμένο με N ₂ 25%	136
5.3.5 Πρότυπο μείγμα εμπλουτισμένο με N ₂ 40%	141
5.4 Συμπεράσματα	146
5.5 Βιβλιογραφία	148
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	152

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.1	Τυπικά όρια περιεκτικότητας συστατικών φυσικού αερίου	17
Πίνακας 2.1	Ιδιότητες αερίων.....	29
Πίνακας 2.2	Ιδιότητες υδρογονανθράκων.....	30
Πίνακας 2.3	Φυσικές ιδιότητες συστατικών φυσικού αερίου σε SC.....	32
Πίνακας 3.1	Οι σταθερές της εξίσωσης των αντίστοιχων καταστάσεων	49
Πίνακας 3.2	Οι νέες τιμές των J και K.....	52
Πίνακας 3.3	Οι προτεινόμενες τιμές των J και K.....	53
Πίνακας 3.4	Χαρακτηριστικά της αντλίας	58
Πίνακας 3.5	Χαρακτηριστικά του μανομέτρου PX01Series.....	64
Πίνακας 3.6	Οι όγκοι του πειραματικού εξοπλισμού για 20 bar σύμφωνα με το Σχήμα 5:2.....	83
Πίνακας 3.7	Αποτελέσματα της τριβής	90

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 3.1	Βαθμονόμηση των μανομέτρων	82
Διάγραμμα 3.2	Μεταβολή του όγκου μεταξύ θερμοκρασιών 28 και 50°C σε σχέση με την πίεση.....	86
Διάγραμμα 3.3	Γραμμικό μοντέλο της συμπιεστότητας του συστήματος στους 50 °C	87
Διάγραμμα 3.4	Συμπιεστότητα του μεθανίου στους 28 °C	103
Διάγραμμα 3.5	Συμπιεστότητα του μεθανίου στους 50 °C	103
Διάγραμμα 3.6	Συμπιεστότητα του μεθανίου στους 70 °C	104
Διάγραμμα 3.7	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C	105
Διάγραμμα 3.8	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C	105
Διάγραμμα 3.9	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C	106
Διάγραμμα 3.10	Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C	106
Διάγραμμα 3.11	Βιβλιογραφικές τιμές του Z (NIST) στους 28, 50, 70 °C	107
Διάγραμμα 3.12	Εκτίμηση Z από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων στους 28, 50, 70 °C	107
Διάγραμμα 3.13	Εκτίμηση Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C	108
Διάγραμμα 3.14	Z στους 28 °C (Πειραματικός, βιβλιογραφικός & μαθηματικά μοντέλα)	109
Διάγραμμα 3.15	Z στους 50 °C (Πειραματικός, βιβλιογραφικός & μαθηματικά μοντέλα)	110
Διάγραμμα 3.16	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C	111
Διάγραμμα 3.17	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C	111
Διάγραμμα 3.18	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C	112
Διάγραμμα 3.19	Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C	112
Διάγραμμα 3.20	Βιβλιογραφικός Z (NIST) στους 28, 50, 70 °C	113
Διάγραμμα 3.21	Z από τη μέθοδο των Αντίστοιχων καταστάσεων στους 28, 50, 70 °C	113
Διάγραμμα 3.22	Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C	114
Διάγραμμα 3.23	Επαναληψιμότητα των μετρήσεων μεθανίου στους 50 °C	115

Διάγραμμα 3.24	Επαναληψιμότητα των μετρήσεων CO ₂ στη θερμοκρασία του περιβάλλ.....	115
Διάγραμμα 3.25	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	116
Διάγραμμα 3.26	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	116
Διάγραμμα 3.27	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	117
Διάγραμμα 3.28	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C	117
Διάγραμμα 3.29	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C	118
Διάγραμμα 3.30	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας 70 °C.....	118
Διάγραμμα 3.31	Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C	119
Διάγραμμα 3.32	Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C.....	119
Διάγραμμα 3.33	Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C	120
Διάγραμμα 3.34	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	121
Διάγραμμα 3.35	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	122
Διάγραμμα 3.36	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	122
Διάγραμμα 3.37	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C	123
Διάγραμμα 3.38	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C	123
Διάγραμμα 3.39	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C	124
Διάγραμμα 3.40	Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C	124
Διάγραμμα 3.41	Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C.....	125
Διάγραμμα 3.42	Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C	125
Διάγραμμα 3.43	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	126
Διάγραμμα 3.44	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	127
Διάγραμμα 3.45	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	127
Διάγραμμα 3.46	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C	128

Διάγραμμα 3.47	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C	128
Διάγραμμα 3.48	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C	129
Διάγραμμα 3.49	Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C	129
Διάγραμμα 3.50	Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C	130
Διάγραμμα 3.51	Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C	130
Διάγραμμα 3.52	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	131
Διάγραμμα 3.53	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	132
Διάγραμμα 3.54	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	132
Διάγραμμα 3.55	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C	133
Διάγραμμα 3.56	Σφάλματα ούπειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C	133
Διάγραμμα 3.57	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C	134
Διάγραμμα 3.58	Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C	134
Διάγραμμα 3.59	Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C	135
Διάγραμμα 3.60	Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C	135
Διάγραμμα 3.61	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	136
Διάγραμμα 3.62	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	137
Διάγραμμα 3.63	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	137
Διάγραμμα 3.64	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C	138
Διάγραμμα 3.65	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C	138
Διάγραμμα 3.66	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C	139
Διάγραμμα 3.67	Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C	139
Διάγραμμα 3.68	Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C	140
Διάγραμμα 3.69	Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C	140
Διάγραμμα 3.70	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	141

Διάγραμμα 3.71	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	142
Διάγραμμα 3.72	Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα	142
Διάγραμμα 3.73	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C.....	143
Διάγραμμα 3.74	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C.....	143
Διάγραμμα 3.75	Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C	144
Διάγραμμα 3.76	Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C.....	144
Διάγραμμα 3.77	Z από τις Αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C.....	145
Διάγραμμα 3.78	Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C	145

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1	Ογκομετρικό διάγραμμα για ένα καθαρό συστατικό (C_3H_8)	21
Σχήμα 2.2	Διάγραμμα φάσεων για ένα καθαρό συστατικό.....	22
Σχήμα 2.3	Διάγραμμα φάσεων πολυσυστατικού μίγματος.....	23
Σχήμα 2.4	Διαγράμματα φάσεων ξηρού και υγρού αερίου.....	25
Σχήμα 2.5	Διαγράμματα φάσεων αερίου συμπυκνώματος και πετρελαίου	26
Σχήμα 2.6	Προσδιορισμός ιξώδους αερίου μίγματος.....	33
Σχήμα 2.7	Προσδιορισμός του λόγου μ/μ_1	34
Σχήμα 3.1	Κρίσιμο σημείο	42
Σχήμα 3.2	Προσδιορισμός του συντελεστή απόκλισης Z για φυσικά αέρια	48
Σχήμα 3.3	Προσδιορισμός ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων για φυσικά αέρια.....	50
Σχήμα 3.4	Τυπικό διάγραμμα των δυο ανιχνευτών FID και TCD	70
Σχήμα 3.5	Τα εξαρτήματα της διάταξης.....	74
Σχήμα 3.6	Διαδικασία φόρτωσης της αντλίας με νερό.....	76
Σχήμα 3.7	Μεθοδολογία φόρτωσης	84
Σχήμα 3.8	Επί μέρους κλάδοι της διάταξης κατά την ογκομέτρηση.....	84
Σχήμα 3.9	Όγκος του νερού σχέση με το όγκο αερίου στις υψηλές πιέσεις	85
Σχήμα 3.10	Διαδικασία του ελέγχου της τριβή.....	90
Σχήμα 3.11	Αλληλοχία φόρτωσης μείγματος	97

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1 Διευρωπαϊκό δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου	12
Εικόνα 1.2 Το Ελληνικό δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου	14
Εικόνα 1.3 Εγκαταστάσεις υγροποιημένου φυσικού αερίου στη νήσο Ρεβύνθουσα	15
Εικόνα 4.1 Χαρακτηριστικά της αντλίας	58
Εικόνα 4.2 Το πιστόνι τοποθετημένο στο κλίβανο.....	59
Εικόνα 4.3 Τομή του πιστονιού όπου φαίνεται η μπίλια ανάμειξης του έμβολο	59
Εικόνα 4.4 Εργαστηριακός κλίβανος	60
Εικόνα 4.5 Σωλήνες και συνδετήρες.....	61
Εικόνα 4.6 Βαλβίδα Nona	62
Εικόνα 4.7 Βαλβίδες του πιστονιού	62
Εικόνα 4.8 Βαλβίδα Autoclave	62
Εικόνα 4.9 Ειδικό εργαλείο για διαμόρφωση των σωλήνων	62
Εικόνα 4.10 Μανόμετρα OMEGA PX 4200B	63
Εικόνα 4.11 Το μανόμετρο PX01Series	64
Εικόνα 4.12 Θερμόμετρο της διάταξης.....	65
Εικόνα 4.13 Κάρτα ψηφιοποίησης που χρησιμοποιείται στην διάταξη	66
Εικόνα 4.14 Το πρόγραμμα LabView	67

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

Εισαγωγή

1. Εισαγωγή

1.1 Αντικείμενο της διπλωματικής εργασίας

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας αποτελεί ο προσδιορισμός του συντελεστή συμπίεστικότητας Z αερίων μειγμάτων υδρογονανθράκων, η σύσταση των οποίων προσεγγίζει αυτή συνήθους φυσικού αερίου. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στην περιεκτικότητα των μειγμάτων σε ανόργανα συστατικά όπως N_2 και CO_2 προκειμένου να εξεταστεί η ακρίβεια των πιο γνωστών μεθόδων προσδιορισμού του συντελεστή συμπίεστικότητας Z όπως η μέθοδος των αντίστοιχων καταστάσεων και οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει πολλά στάδια, όπως η προετοιμασία του υλικού της διάταξης (παραγγελία των εξαρτημάτων – όργανα), συναρμολογήσεις, τοποθέτηση, απαιτούμενοι υπολογισμοί. Ταυτόχρονα ένα πολύ σημαντικό θέμα είναι αυτό της ασφάλειας λόγω υψηλών πιέσεων, υψηλών θερμοκρασιών και της ύλης που χρησιμοποιείται στη διάταξη.

Προκειμένου να ληφθούν ακριβείς μετρήσεις απαιτήθηκε η βαθμονόμηση των οργάνων, δηλαδή ο υπολογισμός των αποκλίσεων των πειραματικών τιμών. Στην εργασία αυτή ασχοληθήκαμε μόνο με τα αέρια, δηλαδή μόνο με μονοφασικά ρευστά. Όλες οι συνθήκες των πειραμάτων ήταν πάνω από το κρίσιμο σημείο το αερίου, άρα είναι μακριά από σχηματισμό δυο φάσεων, εκτός από μια περίπτωση που θα αναφερθεί στα επόμενα κεφάλαια.

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν αφορούσαν καθαρό μεθάνιο, καθαρό διοξείδιο του άνθρακα, μείγμα βουτανίου-μεθανίου και μείγματα υδρογονανθράκων με υψηλή περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο.

Όταν το φυσικό αέριο περιέχει σημαντικές ποσότητες υδρόθειου, διοξειδίου του άνθρακα και αζώτου, τότε υπάρχει μεγάλη απόκλιση από τον νόμο των αντίστοιχων καταστάσεων. Η ακρίβεια των διαγραμμάτων του συντελεστή Z στην περίπτωση αυτή, δεν είναι αποδεκτή. Αν ένα αέριο μείγμα περιέχει άζωτο σε περιεκτικότητα της τάξης του 20 % σε μοριακή σύσταση, τότε η εφαρμογή του νόμου των αντίστοιχων καταστάσεων θα δώσει την τιμή του συντελεστή Z με σφάλμα της τάξεως του 3 %. Η παρουσία του διοξειδίου του άνθρακα έχει μεγαλύτερη επίδραση και ο συντελεστής Z δίνεται με σφάλμα της τάξεως του 5%. Για τις περιπτώσεις αυτές οι πειραματικές μετρήσεις είναι η ασφαλέστερη εκτίμηση του Z .

Σε αυτήν την εργασία γίνεται σύγκριση με αντίστοιχα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας για το καθαρό μεθάνιο και το καθαρό διοξείδιο του άνθρακα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων συγκρίνονται με αυτά που δίνονται από βιβλιογραφικές αναφορές και μαθηματικά μοντέλα και εξάγονται τα συμπεράσματα.

Λόγω έλλειψης δεδομένων στην βιβλιογραφία σχετικά με τα μείγματα αναπτύχθηκαν διάφορα μαθηματικά μοντέλα, έτσι ώστε να συγκριθούν τα πειραματικά δεδομένα με τα μαθηματικά. Στην περίπτωση μας, χρησιμοποιήθηκαν η κυβική καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson και η μέθοδος των αντίστοιχων καταστάσεων.

1.2 Γενικά

Η παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας καθώς και η ζήτηση ενέργειας αυξάνονται συνεχώς ακολουθώντας τους ρυθμούς αύξησης του πληθυσμού της γης και τη βελτίωση του βιοτικού επιπέδου. Η παγκόσμια κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας εκτιμάται ότι το 2020 θα είναι κατά 50% υψηλότερη αυτής του 1995, ενώ η παγκόσμια ζήτηση ενέργειας εκτιμάται κατά 65% μεγαλύτερη σε σχέση με το 1995. Σημαντική άνοδος της κατανάλωσης ενέργειας παρατηρείται και στις βιομηχανικές διεργασίες, κυρίως στις αναπτυσσόμενες χώρες, η οποία καλύπτεται κατά το μεγαλύτερο μέρος της από τα ορυκτά καύσιμα.

Στην περίοδο μετά το 1973 σημειώθηκε μια δομική αλλαγή στην Ελλάδα, με ιδιαίτερο χαρακτηριστικό την αύξηση της συμμετοχής του τομέα των μεταφορών, ο οποίος υπερδιπλασίασε την απαίτησή του σε κατανάλωση ενέργειας. Ο τομέας των μεταφορών καλύπτεται κατά το μεγαλύτερο μέρος του από παράγωγα πετρελαίου.

Εξετάζοντας τη μελλοντική εξέλιξη του ενεργειακού μας τομέα εκτιμάται ότι μέχρι το 2020 η ζήτηση ενέργειας θα είναι κατά 80% υψηλότερη αυτής του 1995 με κυριότερες αυξήσεις (σε απόλυτα μεγέθη) στην κατανάλωση ενέργειας στον τομέα των μεταφορών (88%) και στον οικιακό/τρίτογενή τομέα (85%).

Το πετρέλαιο παραμένει κύρια πηγή πρωτογενούς ενέργειας, με συμμετοχή άνω του 50% στην κατανάλωση πρωτογενούς ενέργειας μέχρι το 2020. Μάλιστα, η ετήσια κατανάλωση πετρελαίου εκτιμάται ότι το 2020 θα είναι κατά 55% μεγαλύτερη αυτής του 1995, κυρίως εξ αιτίας των καυσίμων μεταφορών.

Επομένως, είναι σαφές ότι οι υδρογονάνθρακες (πετρέλαιο και φυσικό αέριο) παραμένουν βασική ενεργειακή πηγή τόσο του σήμερα όσο και του αύριο. Η αντίληψη του πεπερασμένου των κοιτασμάτων πετρελαίου και φυσικού αερίου θα

πρέπει πάντα να εξετάζεται υπό το πρίσμα της διαθέσιμης τεχνολογίας, της δυναμικής της ανάπτυξης τα επόμενα χρόνια και της διαμόρφωση των τιμών του πετρελαίου στη διεθνή αγορά. Ταυτόχρονα, οι ανακαλύψεις νέων κοιτασμάτων πετρελαίου στην εγγύς Ανατολή και οι συμφωνίες χωρών και φορέων αλλάζουν σημαντικά τον παγκόσμιο ενεργειακό χάρτη και δημιουργούν νέα γεωπολιτικά δεδομένα.

Η προοπτική της συμμετοχής και άλλων ενεργειακών πόρων όπως οι Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας (ΑΠΕ) αναμένεται να συμβάλλει σε πολύ μικρό βαθμό στη μείωση της πετρελαϊκής εξάρτησης της χώρας μας, δεδομένου ότι υπάρχει μεγάλη δυσκολία στην αξιοποίηση, σε εμπορική κλίμακα, νέων μορφών και τεχνολογιών ΑΠΕ. Εκτιμάται ότι η κάλυψη των ενεργειακών αναγκών της χώρας με ΑΠΕ στα επόμενα χρόνια θα φθάσει το μόλις 8% εξασφαλίζοντας το 12% των αναγκών σε ηλεκτρική ενέργεια και 2% σε καύσιμα κίνησης.

Διαθέτει η Ελλάδα κοιτάσματα πετρελαίου;

Το ερώτημα που πλανάται εδώ και πολλά χρόνια αφορά στο εάν η Ελλάδα διαθέτει κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου, η εκμετάλλευση των οποίων μπορεί να συμβάλλει στη μείωση της πετρελαϊκής εξάρτησής της. Εύλογο είναι το ερώτημα όταν η γειτονική Ιταλία και Αλβανία διαθέτουν και εκμεταλλεύονται κοιτάσματα υδρογονανθράκων και οι χώρες αυτές θεωρούνται ότι εντάσσονται στην ευρύτερη περιοχή με συναφή γεωλογικά χαρακτηριστικά.

Μια ιστορική αναδρομή στον τομέα της έρευνας υδρογονανθράκων στην Ελλάδα καταγράφει αντίστοιχες ερευνητικές δραστηριότητες από την αρχή του 20^{ου} αιώνα (1903). Οι προσπάθειες αυτές, μέχρι το 1960, ήταν ευκαιριακές και περιορισμένες σε χερσαίες περιοχές. Το 1960 το Υπουργείο Βιομηχανίας σε συνεργασία με το ΓΓΜΕ ανέλαβαν ένα εκτεταμένο πρόγραμμα έρευνας κυρίως στην Ήπειρο, στα Ιόνια νησιά, στην Κεντρική Μακεδονία και στην Ευρυτανία. Με σύμβουλο το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίων (IFP) πραγματοποιήθηκαν 17 γεωτρήσεις, οι μισές από αυτές σε πολύ μικρά βάθη (<1000 μέτρων). Την ίδια περίοδο δραστηριοποιούνται και γνωστές εταιρείες όπως η BP, ESSO, Hunt, Rap-Idios, Safor με παραχωρήσεις στο Ιόνιο, στη Δυτική Πελοπόννησο, τα Δωδεκάνησα, την Αιτωλ/νία και τη Θράκη. Από το 1969 η έρευνα επεκτάθηκε και σε θαλάσσιες περιοχές και δόθηκαν παραχωρήσεις σε εταιρείες όπως η Texaco, Chevron, C+K Petroleum, Ada Oil, An-Car Oil, L.V.O, Calvin και Oceanic οι οποίες κάλυπταν παραχωρήσεις και στην περιοχή του Αιγαίου κοντά στα νησιά Χίος, Μυτιλήνη, Λέσβος, Κως και Ρόδος. Από τις ξένες εταιρείες πραγματοποιήθηκαν συνολικά 69 γεωτρήσεις εκ των οποίων οι 17 αφορούν στην περιοχή του Πρίνου. Το 1975 ιδρύεται η Δημόσια Επιχείρηση Πετρελαίου (ΔΕΠ) η οποία αναλαμβάνει αποκλειστικά την

ανάπτυξη όλων των φάσεων της πετρελαϊκής έρευνας στον Ελλαδικό χώρο. Στη δεκαπενταετία που η ΔΕΠ έδρασε στον τομέα αυτό πραγματοποίησε 72 γεωτρήσεις (57 χερσαίες και 15 υποθαλάσσιες) καθώς και 2 γεωτρήσεις για γεωθερμική έρευνα. Από το 1990 και μετά η δραστηριότητα της ΔΕΠ πρακτικά σταματά στον τομέα της έρευνας υδρογονανθράκων ενώ δρομολογούνται νέα σχήματα και πλαίσια δραστηριοτήτων. Το 1995 θεσπίζεται ο νέος Νόμος περί Αναζήτησης, Έρευνας και Εκμετάλλευσης Υδρογονανθράκων (Νόμος 2289/95) με τον οποίο δίδεται η δυνατότητα ανάπτυξης δραστηριοτήτων στον ιδιωτικό τομέα, η προσέλκυση ξένων επενδυτών οι οποίοι αναλαμβάνουν το οικονομικό ρίσκο της έρευνας με παράλληλη συμμετοχή του κράτους στην περίπτωση ανακάλυψης οικονομικά εκμεταλλεύσιμου κοιτάσματος. Το αποτέλεσμα της προαναφερθείσας δραστηριότητας ήταν η ανακάλυψη των υποθαλάσσιων κοιτασμάτων φυσικού αερίου Ν. Καβάλας και πετρελαίου του Πρίνου και Β. Πρίνου τα οποία τέθηκαν σε παραγωγή, καθώς και του χερσαίου κοιτάσματος φυσικού αερίου της Επανομής και του υποθαλάσσιου κοιτάσματος πετρελαίου/φυσικού αερίου του Δυτικού Κατάκωλου τα οποία δεν προχώρησαν στο στάδιο της ανάπτυξης και της εκμετάλλευσης.

Το κοιτάσμα του Πρίνου τέθηκε σε παραγωγή το 1981 υπό την Εταιρεία NAPC και έως σήμερα έχουν παραχθεί 108 εκατ. βαρέλια πετρέλαιο αθροιστικά με το κοιτάσμα του Β. Πρίνου, το οποίο τέθηκε σε παραγωγή το 1996. Η παραγωγή του Πρίνου κάλυπτε, σε ετήσια βάση, περίπου το 8% των αναγκών σε αργό πετρέλαιο. Από το κοιτάσμα φυσικού αερίου Ν. Καβάλας παρήχθησαν 650 εκατ. m³ αέριο και 0.6 εκατ. βαρέλια υγρό συμπύκνωμα. Το 1999 διακόπτεται η σύμβαση της NAPC και τα κοιτάσματα αυτά παραχωρούνται στη κοινοπραξία KAVALA OIL. Παρά το γεγονός ότι τα κοιτάσματα βρίσκονται πλέον στη τελική φάση παραγωγής, οι σημερινές διαμορφούμενες συνθήκες με την τιμή του πετρελαίου δίνουν τη δυνατότητα μιας σχετικά μικρής ακόμη αύξησης της ανάκτησης πετρελαίου και φυσικού αερίου.

1.3 Μελέτες ύπαρξης πετρελαίου

Η μελέτη στον Ελλαδικό χώρο μέχρι σήμερα έχει καταδείξει την ύπαρξη ιζηματογενών λεκανών μεγάλου ενδιαφέροντος. Το μεγαλύτερο μέρος τους είναι υποθαλάσσιες και μάλιστα σε βάθη θάλασσας που υπερβαίνουν τα 200 μέτρα. Οι συνθήκες αυτές αυξάνουν το κόστος της έρευνας και της εκμετάλλευσης σε σχέση με τις χερσαίες περιοχές. Η διαθέσιμη τεχνολογία παρέχει σήμερα δυνατότητες που τις καθιστούν απόλυτα εφικτές τεχνικά και οικονομικά συγκρίσιμες, πάντα βέβαια σε συνάρτηση και με τις ισχύουσες τιμές του πετρελαίου στη διεθνή αγορά (σήμερα επιτυγχάνεται όρυξη γεωτρήσεων σε βάθη θάλασσας 2800 μέτρων). Σε

κάθε περίπτωση, οι συνθήκες του Ελλαδικού χώρου εντάσσονται στις συμβατικές συνθήκες όπου εφαρμόζονται ώριμες τεχνολογίες έρευνας και εκμετάλλευσης ακόμη και μικρών σχετικά και διάσπαρτων κοιτασμάτων.

Η έρευνα υδρογονανθράκων είναι μια δαπανηρή και υψηλού επιχειρηματικού κινδύνου δραστηριότητα. Απαιτούνται, επομένως, μεγάλες επενδύσεις και εξειδικευμένο προσωπικό, καθώς και σχεδιασμός και μεθοδολογία της έρευνας με δυνατότητα συνδυαστικής ανάλυσης και επεξεργασίας όλων των δεδομένων και των πληροφοριών που συλλέγονται. Σήμερα, αναμένονται αποτελέσματα από έρευνες που πραγματοποιούνται στις παραχωρήσεις της Δυτικής Ελλάδος.

1.4 Μηχανική πετρελαίου-ταμιευτήρων

Σκοπός αυτού του κλάδου είναι ο σχεδιασμός και η εφαρμογή των τεχνικών για την παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου σε εμπορεύσιμες ποσότητες. Η τεχνολογία που απαιτείται για την επίτευξη του στόχου αυτού βασίζεται σε ένα ευρύ φάσμα επιστημονικών κλάδων όπως γεωλογία, μαθηματικά, φυσική, χημεία, οικονομία, γεωστατιστική και φυσικά μηχανική.

Η Μηχανική Πετρελαίου-Ταμιευτήρων, μπορεί να θεωρηθεί μια άσκηση εφαρμογής της “αοριστίας” στο σχεδιασμό. Η ορολογία που χρησιμοποιείται στη θεώρηση των επιτόπου και των ανακτήσιμων αποθεμάτων βασίζεται σε μεταβαλλόμενα “διαστήματα εμπιστοσύνης” και σχετίζεται με τη διαθεσιμότητα πληροφοριών και την ύπαρξη τεχνολογίας που επιτρέπει την εκμετάλλευση υδρογονανθράκων με ελκυστικούς εμπορικά όρους. Τα οικονομικά των διεργασιών ανάκτησης υδρογονανθράκων είναι άρρηκτα συνδεδεμένα με το ρόλο του μηχανικού πετρελαίου. Σε κάθε περίπτωση ο μηχανικός καλείται να καταθέσει προτάσεις που είναι τεχνικά αλλά και οικονομικά ελκυστικές.

Εξέλιξη της τεχνολογίας εκμετάλλευσης των υδρογονανθράκων

Στις σημερινές συνθήκες της ολοένα αυξανόμενης εκμετάλλευσης υποθαλάσσιων κοιτασμάτων αλλά και της έρευνας σε όλο και μεγαλύτερα βάθη, το κόστος παραγωγής είναι σημαντικό. Για παράδειγμα, ο λόγος του κόστους παραγωγής από ένα χερσαίο πηγάδι σε βάθος 2000 μέτρων προς το κόστος παραγωγής ενός υποθαλάσσιου πηγαδιού σε βάθος 3000 μέτρων είναι περίπου 1/10. Η έρευνα επικεντρώνεται πλέον σε ιδιόμορφους μηχανισμούς παγίδευσης με μικρότερες συγκεντρώσεις υδρογονανθράκων, αλλά και περαιτέρω παραγωγή από ταμιευτήρες που πλησιάζουν το τέλος του παραγωγικού κύκλου, με εφαρμογή διεργασιών επαυξημένης ή βελτιωμένης ανάκτησης πετρελαίου (EOR και IOR

αντίστοιχα). Η εκμετάλλευση κοιτασμάτων βαρέως τύπου πετρελαίου πυκνότητας $API < 20^\circ$ και αερίων συμπυκνωμάτων ή πτητικού πετρελαίου πυκνότητας $API > 45^\circ$, απαιτεί ιδιαίτερη προσπάθεια από την πλευρά του μηχανικού πετρελαίου, ιδιαίτερα όταν στους ταμιευτήρες επικρατούν υψηλές πιέσεις ή είναι υποθαλάσσιοι. Η τεχνολογική εξέλιξη στην παραγωγή υδρογονανθράκων από πετρελαιοφόρους άμμους (sands) και σχιστόλιθους (shales) απαιτεί το συνδυασμό μεθόδων μηχανικής πετρελαίου, χημικής μηχανικής και μεταλλευτικής.

1.5 Εκμεταλλευσιμότητα ταμιευτήρων

Οι οικονομικές συνθήκες οδηγούν στη διεύρυνση της αντίληψης των μηχανικών πετρελαίου σε θέματα οικονομίας και πολιτικής. Η τιμή του πετρελαίου στις παγκόσμιες αγορές ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από συμφωνίες μεταξύ των παραγωγών χωρών. Οι διακυμάνσεις των τιμών έχουν σημαντικές επιπτώσεις στην πολιτική των εταιριών παραγωγής. Η ανάπτυξη ενός ταμιευτήρα απαιτεί την άντληση μεγάλων χρηματικών ποσών μέσω δανείων με όρους αποπληρωμής που συνδέονται με την αβεβαιότητα για την παραγωγική δυνατότητα του ταμιευτήρα. Για παράδειγμα, η επένδυση για την ανάπτυξη και την εκμετάλλευση ενός υποθαλάσσιου κοιτάσματος πετρελαίου στη Βρετανική υφαλοκρηπίδα, με περίπου 75 εκατομμύρια βαρέλια ανακτήσιμα αποθέματα, ξεπέρασε τα 500 εκατομμύρια λίρες ή τα 600 εκατομμύρια δολάρια ΗΠΑ (τιμές του 1985).

Είναι προφανές λοιπόν ότι ένα μεγάλο ποσοστό των κεφαλαίων δεσμεύεται για τουλάχιστον πέντε χρόνια πριν υπάρξουν έσοδα από την παραγωγή. Το γεγονός αυτό και μόνο οδηγεί στο σχεδιασμό μιας τακτικής με πολύ γρήγορους αρχικούς ρυθμούς παραγωγής, προκειμένου να μειωθούν οι χρόνοι αποπληρωμής. Η ανάπτυξη μικρών κοιτασμάτων με λιγότερο από 100 εκατομμύρια βαρέλια ανακτήσιμων αποθεμάτων στην ίδια περιοχή, αποτελεί σήμερα μεγαλύτερη πρόκληση για τον μηχανικό πετρελαίου από ότι στο τέλος του 1983, όπου για τα περισσότερα κοιτάσματα τα ανακτήσιμα αποθέματα ήταν της τάξης των 400 εκατομμυρίων βαρελιών.

1.6 Φυσικό αέριο

Σημασία του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο είναι ορυκτό καύσιμο που υπάρχει στη φύση, αποτελείται κατά κύριο λόγο από μεθάνιο CH_4 το οποίο είναι άχρωμο, άοσμο και ελαφρύτερο από τον αέρα και σε μικρότερες αναλογίες από άλλα αέρια, όπως αιθάνιο και βαρύτερους υδρογονάνθρακες όπου υπάρχουν ως ίχνη καθώς και μη-καύσιμα

αέρια όπως το άζωτο. Οι αναλογίες των συστατικών ποικίλουν ανάλογα με την προέλευση. Η καύση του φυσικού αερίου, σε σχέση με αυτή άλλων καυσίμων όπως ο γαιάνθρακας ή το λάδι, έχει λιγότερο βλαβερές συνέπειες για το περιβάλλον. Παράγει, για παράδειγμα, μικρότερες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα για κάθε μονάδα παραγόμενης ενέργειας. Το φυσικό αέριο χρησιμοποιείται με διάφορους τρόπους:

- Αποτελεί βασική πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας.
- Χρησιμοποιείται στην παραγωγή υδρογόνου.
- Ως καύσιμο οχημάτων (οικολογικά οχήματα). Το 2005, οι χώρες με τον μεγαλύτερο αριθμό οικολογικών οχημάτων ήταν η Αργεντινή, η Βραζιλία, το Πακιστάν, η Ιταλία, το Ιράν και οι Η.Π.Α.. Γίνονται, επίσης, προσπάθειες για χρήση του και στην αεροπορία.
- Οικιακή χρήση (μαγειρική, θέρμανση κ.α.)
- Άλλες χρήσεις (παραγωγή γυαλιού, υφασμάτων, ατσαλιού, πλαστικών, ειδών χρωματισμού και άλλων προϊόντων)

Τα χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου που ευνοούν τη χρήση του στον βιομηχανικό τομέα είναι κυρίως τα εξής:

- Έχει μεγάλη θερμογόνο δύναμη.
- Είναι εφικτή η συνεχής παροχή καυσίμου. Κάτι τέτοιο εξασφαλίζει απρόσκοπτη λειτουργία και αποδεσμεύει κεφάλαια που σε άλλες περιπτώσεις απαιτούνται για τη διατήρηση αποθεμάτων και αποθηκευτικών χώρων
- Έχει μειωμένες, σε σχέση με άλλα καύσιμα, εκπομπές ρύπων. Έτσι η χρήση του συμβάλλει στο καθαρότερο περιβάλλον και στην καταπολέμηση του φαινομένου του θερμοκηπίου
- Έχει μειωμένο λειτουργικό κόστος διαχείρισης καυσίμου και συντήρησης
- Αυξημένη ενεργειακή απόδοση και οικονομία
- Ευχέρεια χειρισμού και ελέγχου

- Αποκέντρωση θερμικών χρήσεων

Προμήθεια του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο αναμένεται να αυξήσει το μερίδιό του στην Ευρωπαϊκή αγορά ενέργειας από 22% το 2000 σε 29% το 2030. Ιδιαίτερα σημαντική αναμένεται ότι θα είναι η διείσδυσή του στον τομέα της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας όπου οι μονάδες παραγωγής με άνθρακα παραχωρούν με ραγδαίο ρυθμό τη θέση τους στο φυσικό αέριο. Οι βασικοί προμηθευτές αερίου της Ε.Ε. είναι η Ρωσία (47%), η Αλγερία (23%) και η Νορβηγία (25%).

Το Ευρωπαϊκό δίκτυο μεταφοράς αερίου

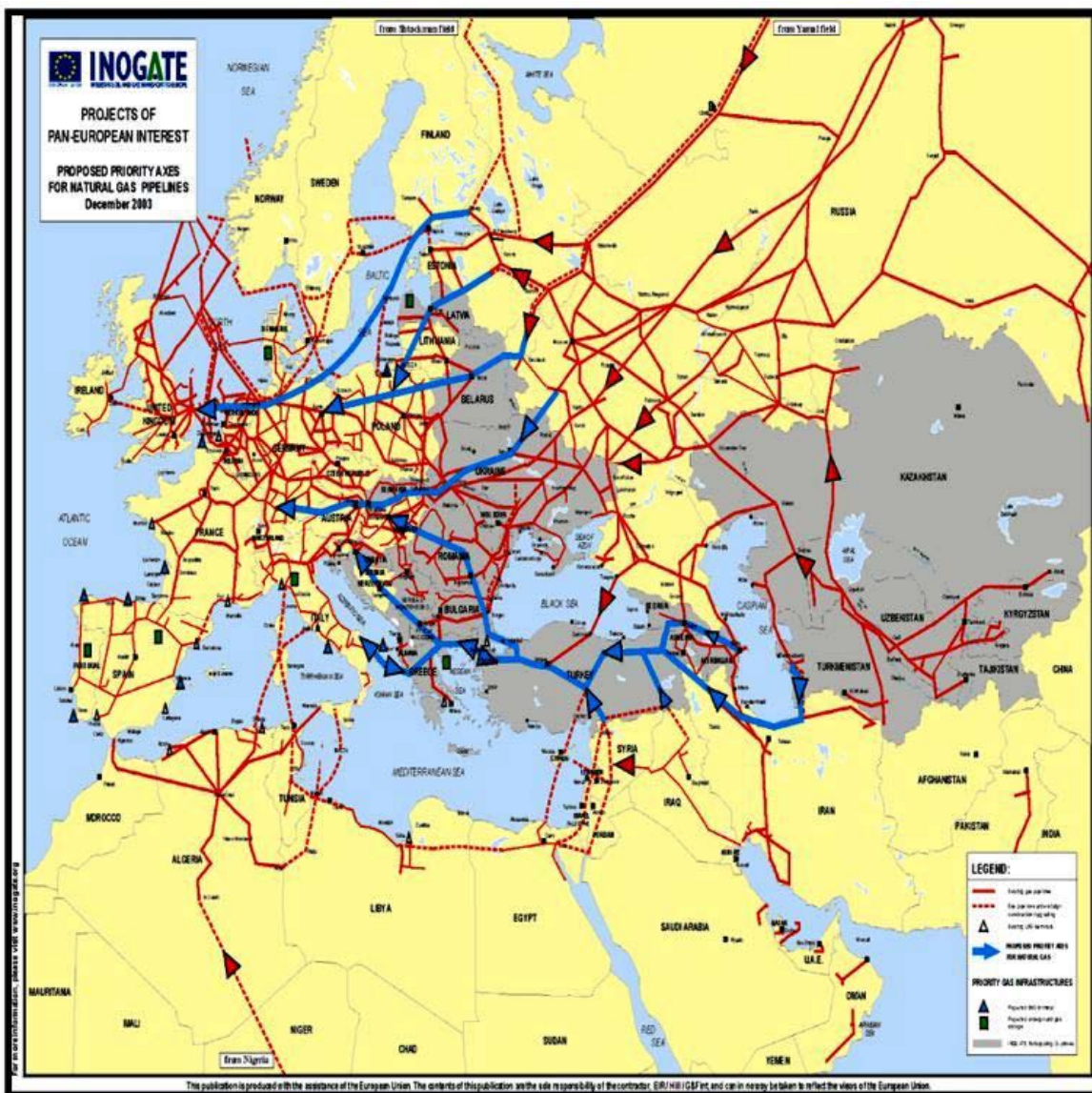
Η ασφάλεια του ενεργειακού εφοδιασμού και η εξασφάλιση πολλαπλών οδών διέλευσης φυσικού αερίου αποτελεί βασική πολιτική της Ευρωπαϊκής Ένωσης, αλλά και όλων των χωρών παραγωγής και κατανάλωσης φυσικού αερίου. Συνήθως το φυσικό αέριο αλλού παράγεται και αλλού καταναλώνεται. Πρέπει επομένως να βρεθούν ασφαλείς και οικονομικοί δρόμοι μεταφοράς του από την παραγωγή στην κατανάλωση.

Η οικονομική βιωσιμότητα των δικτύων σύνδεσης των παραγωγών χωρών προς τις καταναλώτριες χώρες της Δυτικής Ευρώπης εξαρτάται από το αρχικό κόστος παραγωγής των δικτύων, από το κόστος μεταφοράς τους, από τις διακυμάνσεις της τιμής του φυσικού αερίου, από τις ποσότητες που θα διέρχονται ετησίως από τα δίκτυα καθώς και από τους ρυθμούς αύξησης αυτών των ποσοτήτων. Σημαντικός παράγοντας στην υλοποίηση τέτοιου έργου είναι επίσης και η πολιτική και οικονομική σταθερότητα των χωρών μέσω των οποίων διέρχονται τα δίκτυα.

Το ευρωπαϊκό δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.1, συνολικού μήκους περίπου 185.000 km, έχει κατασκευαστεί τις τελευταίες δεκαετίες. Το Ευρωπαϊκό δίκτυο διασύνδεσης επεκτείνεται συνεχώς και καλύπτει περιοχές από τη Βόρεια και τη Βαλτική Θάλασσα έως τη Μεσόγειο και από τον Ατλαντικό Ωκεανό μέχρι την Ανατολική Ευρώπη και τη Σιβηρία. Η δημιουργία του δικτύου για τη μεταφορά του αερίου αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα αναπτυξιακά έργα. Τα σημεία εισόδου του συστήματος μεταφοράς φυσικού αερίου στην Ελλάδα είναι τρία:

- Το πρώτο είναι στα ελληνοβουλγαρικά σύνορα, από όπου εισέρχεται στον κεντρικό αγωγό φυσικό αέριο από τη Ρωσία.

- Το δεύτερο σημείο εισόδου είναι στα ελληνοτουρκικά σύνορα, όπου το Εθνικό Σύστημα Μεταφοράς Φυσικού Αερίου διασυνδέεται με το τουρκικό σύστημα μεταφοράς.



Εικόνα 1.1 Διευρωπαϊκό δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου

- Το τρίτο σημείο εισόδου φυσικού αερίου βρίσκεται στη νήσο Ρεβυθούσα φαίνεται στην Εικόνα 1.3 στον κόλπο Πάχης Μεγάρων, όπου υπάρχουν οι εγκαταστάσεις εκφόρτωσης, αποθήκευσης και επαναεριοποίησης του υγροποιημένου φυσικού αερίου.

Εκτός της μεταφοράς μέσω αγωγών, φυσικό αέριο μεταφέρεται υγροποιημένο με τάνκερ σε ειδικούς τερματικούς σταθμούς, όπου βρίσκονται εγκαταστάσεις αποθήκευσης υγροποιημένου φυσικού αερίου. Το αποθηκευμένο υγροποιημένο φυσικό αέριο εξαερώνεται και προάγεται στο δίκτυο.

Το ελληνικό δίκτυο μεταφοράς αερίου

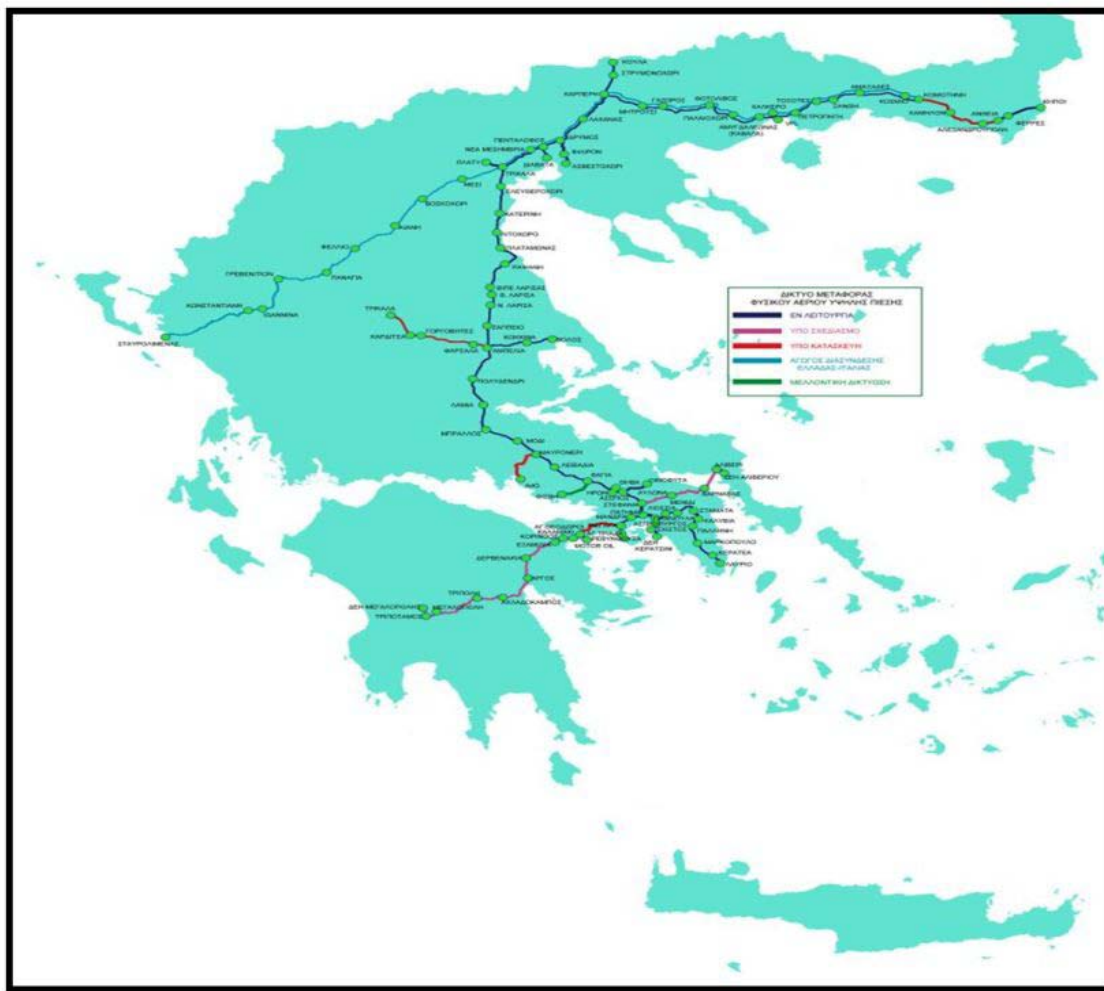
Το Ελληνικό σύστημα μεταφοράς φυσικού αερίου όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.2 αποτελεί τη ραχοκοκαλιά του συστήματος υποδομής της Δημόσιας Επιχείρησης Αερίου (ΔΕΠΑ). Το αέριο εισάγεται στην Ελλάδα από τη Ρωσία και την Αλγερία. Το αέριο από τη Ρωσία παραλαμβάνεται από τον Προμαχώνα στα ελληνοβουλγαρικά σύνορα μέσω του βαλκανικού αγωγού (Ρωσία, Ουκρανία, Μολδαβία, Ρουμανία και Βουλγαρία). Το Αλγερινό Φ.Α. μεταφέρεται σε υγρή μορφή (LNG) με τάνκερ στη μονάδα αεριοποίησης Φ.Α. στη νήσο Ρεθυθούσα.

Ο κεντρικός αγωγός μεταφοράς αερίου, έχει συνολικό μήκος 512 km και πίεση 70 bar. Εκτείνεται από τα ελληνοβουλγαρικά σύνορα (Προμαχώνας) έως το Λαύριο Αττικής και από τη Θεσσαλονίκη έως τα ελληνοτουρκικά σύνορα (Κήποι).

Κλάδοι μεταφοράς συνολικού μήκους 689 km ξεκινούν από τον κεντρικό αγωγό και τροφοδοτούν με φυσικό αέριο τις περιοχές της Ανατολικής Μακεδονίας και Θράκης, της Θεσσαλονίκης, του Πλατέος Ημαθίας, του Βόλου, της Βοιωτίας, των Οινόφυτων, της Αττικής και της Κορίνθου.

Το φυσικό αέριο εισάγεται στην Ελλάδα μέσω αγωγών υψηλής πίεσης. Η πορεία του συνεχίζεται μέσα από δακτυλίους πίεσης 19bar, που έχουν αποδέκτες βιομηχανικούς καταναλωτές, καθώς και μέσα από δίκτυα πίεσης 4bar που εξυπηρετούν εμπορικές και βιομηχανικές χρήσεις και 25 mbar για οικιακές χρήσεις.

- Δίκτυα μέσης πίεσης έχουν αναπτυχθεί και συνεχίζουν να αναπτύσσονται σε Αττική, Θεσσαλονίκη, Λάρισα, Βόλο, Οινόφυτα, Θήβα, ευρύτερη περιοχή Χαλκίδας, Λαμία, Πλατύ Ημαθίας, Κατερίνη, Κιλκίς, Σέρρες, Δράμα, Ξάνθη, Καβάλα, Αλεξανδρούπολη, Κομοτηνή.
- Δίκτυα χαμηλής πίεσης έχουν αναπτυχθεί και συνεχίζουν να αναπτύσσονται σε Αττική, Θεσσαλονίκη, Λάρισα, Βόλο, Οινόφυτα, Κιλκίς, Ξάνθη, Κομοτηνή.



Εικόνα 1.2 Το Ελληνικό δίκτυο μεταφοράς φυσικού αερίου

- Οι εγκαταστάσεις υγροποιημένου φυσικού αερίου (LNG) στη νήσο Ρεβυθούσα (Εικόνα 1.3), στον κόλπο των Μεγάρων Αττικής, αποτελούν τμήμα της βασικής υποδομής του έργου. Πρόκειται για μία σύγχρονη μονάδα που αποσκοπεί στην κάλυψη των αιχμών ζήτησης φυσικού αερίου και στην αύξηση της αξιοπιστίας του συστήματος. Περιλαμβάνει δύο δεξαμενές υγροποιημένου φυσικού αερίου, συνολικής χωρητικότητας 130.000 m³ LNG., εγκαταστάσεις ελλιμενισμού δεξαμενόπλοιων, κρουγενικές εγκαταστάσεις και αεριοποιητές για την επανααεριοποίηση του υγροποιημένου αερίου.

Για την τροφοδοσία του συστήματος μεταφοράς έχει κατασκευαστεί δίδυμος αγωγός που συνδέει τη Ρεβυθούσα με την ακτή της Αγ. Τριάδας. Το Δεκέμβριο του 1999 ολοκληρώθηκε η κατασκευή του Τερματικού Σταθμού ενώ από το Φεβρουάριο

του 2000 ο Σταθμός βρίσκεται σε πλήρη λειτουργία. Για τη μεταφορά του υγροποιημένου Φυσικού Αερίου έχει ναυλωθεί δεξαμενόπλοιο χωρητικότητας 29.500 m³.



Εικόνα 1.3 Εγκαταστάσεις υγροποιημένου φυσικού αερίου στη νήσο Ρεβύνθουσα

Επίσης η ΔΕΠΑ βρίσκεται στη φάση εκτέλεσης μελέτης σκοπιμότητας για την επέκταση του Σταθμού, τόσο από πλευράς δυναμικότητας των αποθηκευμένων ποσοτήτων (3η δεξαμενή) όσο και από πλευράς αύξησης της στιγμιαίας παροχής φυσικού αερίου προς το Εθνικό Δίκτυο Μεταφοράς. Διερευνάται επίσης και η δυνατότητα εγκατάστασης και ενσωμάτωσης στον Τερματικό Σταθμό Μονάδας Ηλεκτροπαραγωγής δυναμικότητας 400 Mw.

1.7 Χαρακτηριστικά του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο είναι ένα μίγμα αερίων υδρογονανθράκων με κυμαινόμενες ποσότητες άλλων αερίων που θεωρούνται ως ακαθαρσίες. Το φυσικό αέριο βρίσκεται συνήθως συνδυασμένο με υγρούς υδρογονάνθρακες (π.χ. συμπυκνώματα ελαφρών υδρογονανθράκων και αργό πετρέλαιο). Το φυσικό αέριο

δημιουργήθηκε κατά τη διάρκεια διαφόρων γεωλογικών εποχών και συγκεντρώθηκε μεταναστεύοντας από τους χώρους δημιουργίας σε υπόγειους ταμιευτήρες μέσα σε πορώδη πετρώματα ή ρηγματώσεις σε ποικίλους γεωλογικούς σχηματισμούς. Το φυσικό αέριο ανακτάται μέσω φρεάτων που ορύσσονται σε αυτούς τους ταμιευτήρες. Η ετήσια παγκόσμια παραγωγή φυσικού αερίου ανέρχεται στα $2,810^{12} \text{ m}^3$. Τα εκτιμώμενα αποθέματα φυσικού αερίου είναι της τάξης των $180 \times 10^{12} \text{ m}^3$.

Το φυσικό αέριο είναι άχρωμο και άοσμο. Η χαρακτηριστική του οσμή δίνεται τεχνητά ώστε να γίνεται αντιληπτό σε τυχόν διαρροές. Είναι ελαφρύτερο από τον αέρα με ειδικό βάρος ίσο με 0,59. Οι ενδείξεις για φυσικό αέριο πρωτοβρέθηκαν μεταξύ 6000 και 2000 π.χ. στην περιοχή που σήμερα βρίσκεται το Ιράν. Η χρήση του φυσικού αερίου αναφέρεται στην Κίνα το 900 π.χ. περίπου, όπου ανοίχθηκαν γύρω στα 900-1100 φρέατα και το αέριο μεταφερόταν με αγωγούς από μπαμπού.

Σύσταση του φυσικού αερίου

Το φυσικό αέριο αποτελείται κυρίως από μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο. Επιπρόσθετα, περιλαμβάνει μικρές ποσότητες βαρύτερων υδρογονανθράκων και κυμαινόμενες ποσότητες αερίων μη υδρογονανθράκων όπως άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο. Τα τυπικά όρια διακύμανσης των συστατικών του φυσικού αερίου δίνονται στον Πίνακα 1.1.

Σε πολλές περιοχές, το φυσικό αέριο όπως εξορύσσεται είναι όξινο, το οποίο σημαίνει ότι περιέχει σημαντικές ποσότητες υδρόθειου ή/και διοξειδίου του αζώτου. Αν και το διοξείδιο του άνθρακα είναι ανεπιθύμητο σε μεγάλες ποσότητες επειδή κάνει πιο δαπανηρή τη μεταφορά του φυσικού αερίου, μειώνοντας τη θερμογόνο δύναμή του και με διαβρωτική δράση υπό συγκεκριμένες συνθήκες, η περιεκτικότητά του μπορεί να γίνει ανεκτή ακόμη και σε επίπεδα της τάξης 10 του επί τοις εκατό. Αντιθέτως, η συγκέντρωση υδρόθειου σε εμπορεύσιμο αέριο πρέπει να είναι κάτω από 3 ppm λόγω της υψηλής τοξικότητάς του. Επιπλέον είναι πολύ διαβρωτικό σε συνδυασμό με νερό, ενώ όταν καίγεται παράγει διοξείδιο του θείου που είναι επίσης τοξικό και διαβρωτικό. Επομένως, το όξινο αέριο αποθειώνεται για να μειωθεί η περιεκτικότητά του σε υδρόθειο σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Το φυσικό αέριο μπορεί να περιέχει βαρύτερους υδρογονάνθρακες σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες αυτών που αναφέρονται στον Πίνακα 1.1 όποτε και αποκαλείται πλούσιο ή υγρό αέριο *rich* ή *wet gas*, ενώ είναι κορεσμένο και σε ατμούς νερού στις φυσικές συνθήκες. Αυτά τα συστατικά μπορούν να συμπυκνωθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες ή και υψηλές πιέσεις και να δυσχεράνουν ή να σταματήσουν τη μεταφορά του φυσικού αερίου. Κάτω από συγκεκριμένες

συνθήκες, το νερό και το αέριο μπορούν να σχηματίσουν παγόμορφα στερεά που ονομάζονται υδρίτες (hydrates). Για να αποφευχθούν τέτοια προβλήματα, το ποσοστό των συμπυκνώσιμων συστατικών μειώνεται σταδιακά με διεργασίες ψύξης, απορρόφησης και προσρόφησης πριν το φυσικό αέριο μεταφερθεί μέσω αγωγών ή υγροποιηθεί.

Πίνακας 1.1 Τυπικά όρια περιεκτικότητας συστατικών φυσικού αερίου

Συστατικό	Μοριακό Κλάσμα
Μεθάνιο	0.75 – 0.99
Αιθάνιο	0.01 – 0.15
Προπάνιο	0.01 – 0.10
κ-Βουτάνιο	0.00 – 0.02
Ισοβουτάνιο	0.00 – 0.01
κ-Πεντάνιο	0.00 – 0.01
Ισοπεντάνιο	0.00 – 0.01
Εξάνιο	0.00 – 0.01
Επτάνιο και βαρύτεροι υδρογονάνθρακες	0.00 – 0.001
Μη Υδρογονάνθρακες	
Άζωτο	0.00 – 0.15
Διοξείδιο του Άνθρακα	0.00 – 0.30
Υδροθείο	0.00 – 0.30
Ήλιο	0.00 – 0.05

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

Θερμοδυναμικές ιδιότητες των πετρελαϊκών ρευστών

2. Θερμοδυναμικές ιδιότητες των πετρελαϊκών ρευστών

2.1 Εισαγωγή

Με τον όρο ρευστό χαρακτηρίζεται μια οποιαδήποτε ουσία που παρουσιάζει ροή. Τέτοιες ουσίες είναι τα υγρά και τα αέρια ή και στερεά που βρίσκονται (τα τελευταία) σε φάση ροής. Συνεπώς ο όρος ρευστό χαρακτηρίζει συνοπτικά τα υγρά και τα αέρια σώματα των οποίων οι δυνάμεις συνοχής είναι χαλαρές με συνέπεια η μάζα τους να ολισθαίνει ελεύθερα (περίπτωση υγρών) ή να μετατοπίζεται ανεξάρτητα (περίπτωση αερίων) έτσι ώστε να λαμβάνει κάθε φορά το σχήμα του χώρου που καταλαμβάνουν ή του μέσου δια του οποίου κινούνται αυτά.

Σαν αέριο ορίζεται το ρευστό εκείνο το οποίο δεν έχει ούτε δικό του σχήμα ούτε όγκο αλλά καταλαμβάνει πλήρως τον όγκο του δοχείου μέσα στο οποίο βρίσκεται. Ενώ υγρό ονομάζεται κάθε ουσία που παρατηρείται με συγκεκριμένο μεν όγκο αλλά όχι με καθορισμένο σχήμα. Το υγρό αποτελεί μία από τις τρεις μορφές της κατάστασης της ύλης.

2.2 Θερμοδυναμική συμπεριφορά των ρευστών

Σε ένα ταμιευτήρα απαντώνται μίγματα υδρογονανθράκων η σύσταση των οποίων εξαρτάται από τις διεργασίες σχηματισμού, μετανάστευσης και παγίδευσης των υδρογονανθράκων καθώς και από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν στον ταμιευτήρα.

Η εκτόνωση ενός πετρελαϊκού ρευστού υπό σταθερή θερμοκρασία έχει ως συνέπεια μεταβολές της πίεσης για αντίστοιχες μεταβολές του όγκου, καθώς το ρευστό έχει συμπιεστότητα. Η συμπιεστότητα ενός ρευστού ορίζεται ως η σχετική μεταβολή του όγκου προς τη μεταβολή της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία:

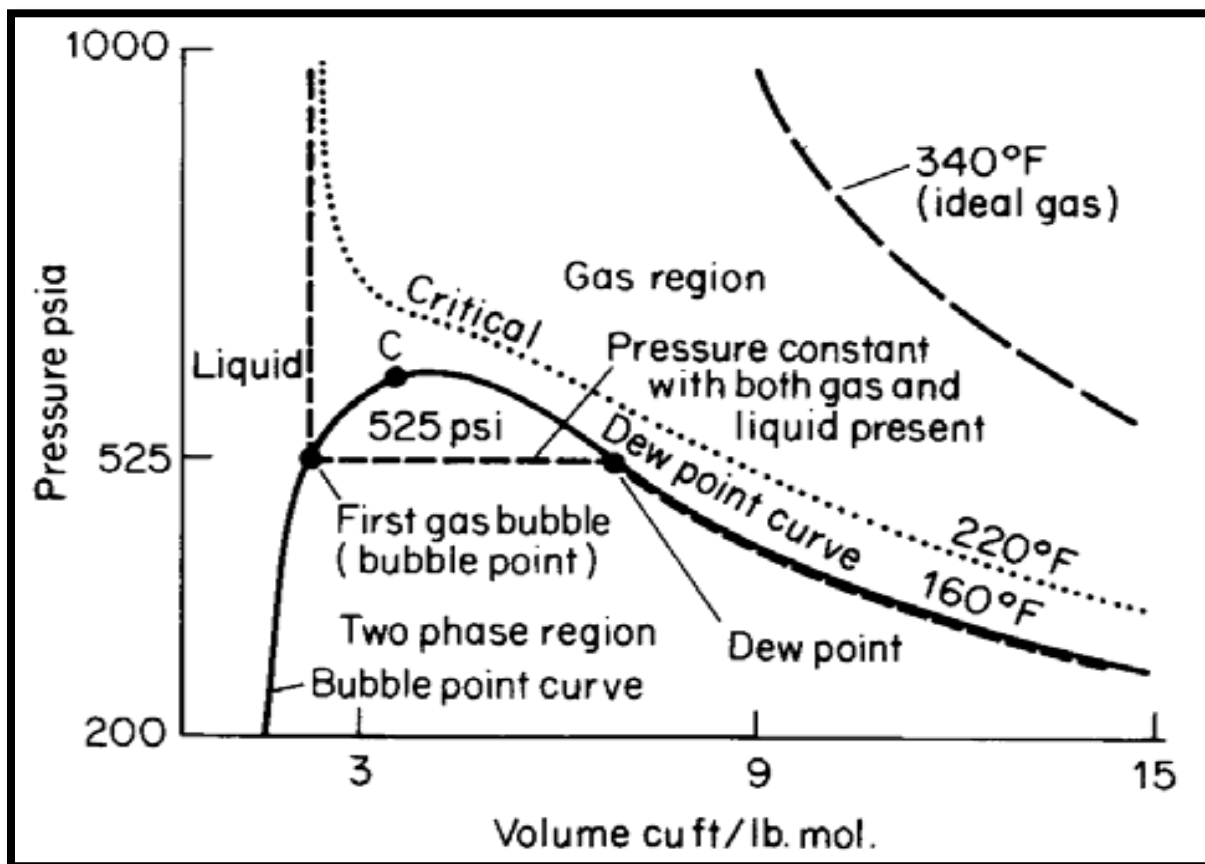
$$C = -\frac{1}{v} * \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

Κατά την εκτόνωσή του, η πίεση μειώνεται μέχρι του σημείου που θα σχηματισθεί μια απειροελάχιστη ποσότητα (φυσαλίδα) αερίου. Η πίεση αυτή ονομάζεται πίεση σημείου φυσαλίδας (*bubble point*) ή πίεση κορεσμού του υγρού για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Στην περίπτωση των καθαρών ουσιών, περαιτέρω εκτόνωση γίνεται υπό σταθερή πίεση δηλ. την τάση ατμών για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, ενώ η αναλογία υγρού-αερίου μεταβάλλεται συνεχώς έως ότου

απομείνει μόνο μια απειροελάχιστη ποσότητα υγρού. Το σημείο αυτό στο διάγραμμα φάσεων ονομάζεται σημείο δρόσου (*dew point*) για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία. Από το σημείο αυτό και έπειτα η εκτόνωση λαμβάνει χώρα στην αέρια φάση με αποτέλεσμα τη συνεχή αύξηση του ειδικού όγκου του αερίου και την πτώση της πίεσης του.

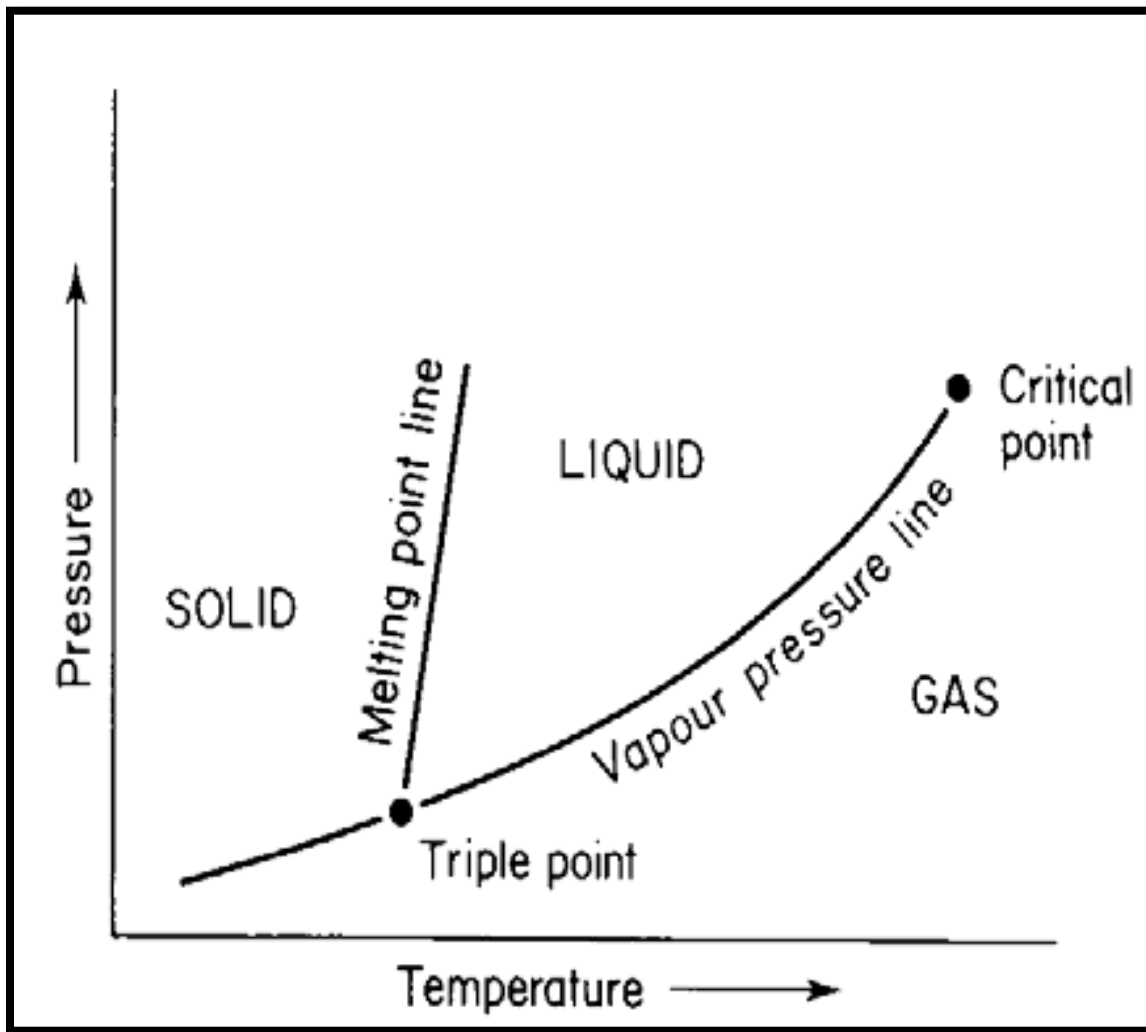
Σε κάθε ισόθερμη καμπύλη ενός ρευστού σε χαμηλές θερμοκρασίες αντιστοιχεί ένα σημείο φυσαλίδας και ένα σημείο δρόσου. Επομένως, μια σειρά ισόθερμων σχηματίζει μια γραμμή σημείων φυσαλίδας και μια γραμμή σημείων δρόσου οι οποίες συναντώνται σε ένα σημείο Σχήμα 1.1. Το σημείο αυτό ονομάζεται κρίσιμο σημείο (C) και βασικό χαρακτηριστικό του είναι το ότι οι ιδιότητες των δύο φάσεων υγρού-αερίου ταυτίζονται. Η ισόθερμη που διέρχεται από το κρίσιμο σημείο παρουσιάζει εκεί τις εξής ιδιότητες :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial^2 v}\right)_{T_c} = 0$$



Σχήμα 2.1 Ογκομετρικό διάγραμμα για ένα καθαρό συστατικό (C₃H₈)

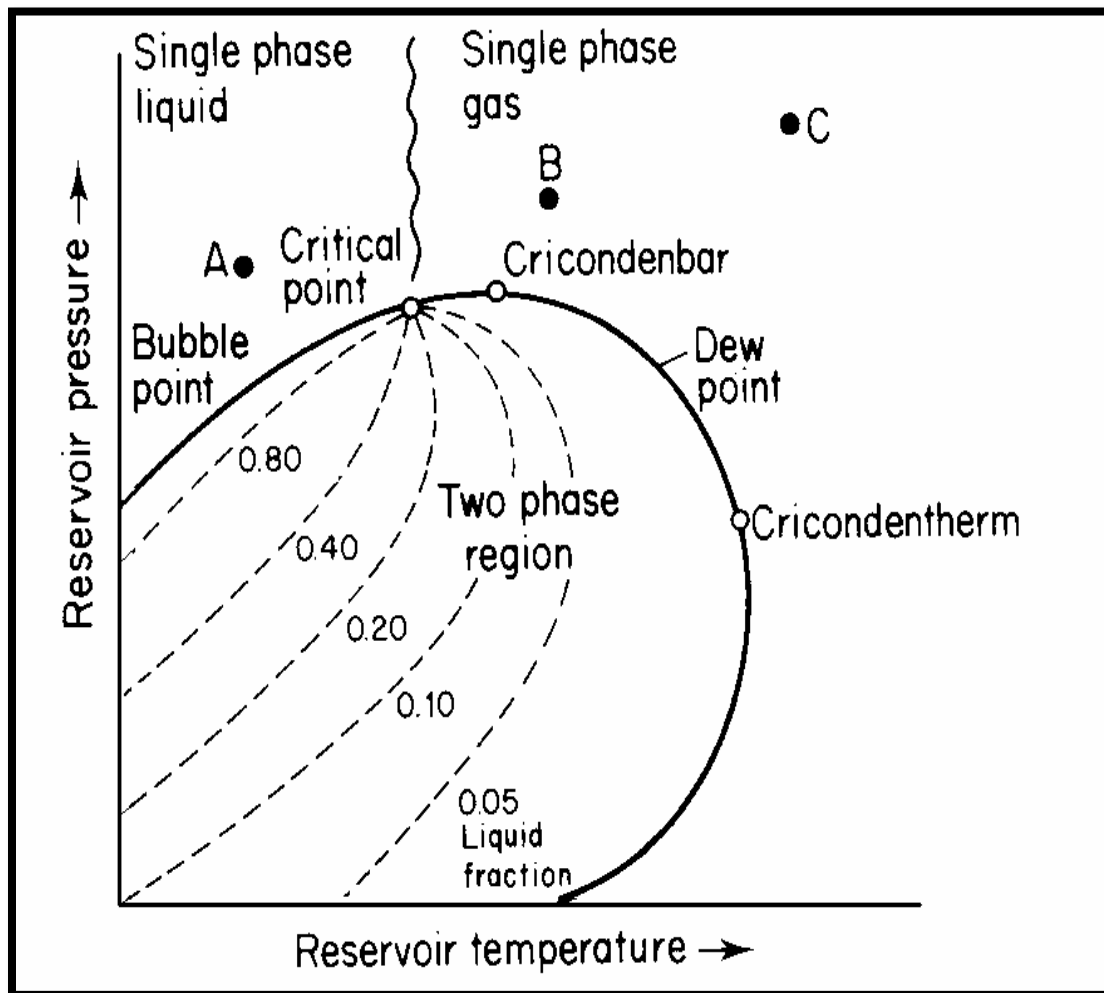
Το διάγραμμα πίεσης-γραμμομοριακού όγκου ενός μονοσυστατικού ρευστού παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.1 (περίπτωση προπανίου), ενώ το Σχήμα 2.2 παρουσιάζει το διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας για τη γενική περίπτωση ενός μονοσυστατικού ρευστού.



Σχήμα 2.2 Διάγραμμα φάσεων για ένα καθαρό συστατικό.

Τα πολυσυστατικά συστήματα (μείγματα) εμφανίζουν διαφορετική συμπεριφορά από τις καθαρές ουσίες. Η εκτόνωση της υγρής φάσης ως το σημείο φυσαλίδας σε σταθερή θερμοκρασία παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με αυτήν ενός καθαρού συστήματος. Η εκτόνωση, όμως, μέσα στην περιοχή των δύο φάσεων δε λαμβάνει χώρα υπό σταθερή πίεση αλλά συνοδεύεται από μικρή ελάττωση της πίεσης (τάσης ατμών) καθώς οι συστάσεις της υγρής και αέριας φάσης

μεταβάλλονται. Το διάγραμμα P-T ενός συνήθους πετρελαίου παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 Διάγραμμα φάσεων πολυσυστατικού μίγματος

Λόγω του ότι σε κάθε θερμοκρασία οι πιέσεις σημείου φυσαλίδας και δρόσου διαφέρουν, το διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας δεν είναι πλέον μία απλή καμπύλη γραμμή όπως στα μονοσυστατικά συστήματα, αλλά σχηματίζει μια κλειστή περιοχή που ονομάζεται διάγραμμα φάσεων (phase envelope). Στο διάγραμμα αυτό μπορούμε να εντοπίσουμε μια τιμή πίεσης πάνω από την οποία δεν είναι δυνατόν να συνυπάρχουν δύο φάσεις για οποιαδήποτε θερμοκρασία. Η πίεση αυτή ονομάζεται cricondenbar, ενώ η αντίστοιχη θερμοκρασία πάνω από την οποία δεν

μπορούν να συνυπάρχουν δύο φάσεις για οποιαδήποτε πίεση ονομάζεται *cricondentherm*. Το κρίσιμο σημείο του μίγματος όπου οι ιδιότητες των δύο φάσεων ταυτίζονται δε συμπίπτει υποχρεωτικά με κανένα από τα δύο αυτά σημεία, ούτε είναι απαραίτητα ανάμεσα τους.

2.3 Κατηγορίες των πετρελαϊκών ρευστών

Συστήματα ξηρού αερίου (dry gas) και υγρού αερίου (wet gas)

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4 (a), η θερμοκρασία σε έναν ταμιευτήρα ξηρού αερίου είναι υψηλότερη της θερμοκρασίας *cricondentherm* (τη μέγιστη δηλαδή θερμοκρασία της περιοχής των δύο φάσεων). Κατά συνέπεια, ελάττωση της πίεσης υπό σταθερή θερμοκρασία δεν οδηγεί στο σχηματισμό υγρής φάσης στον ταμιευτήρα.

Το γεγονός αυτό όμως δεν αποκλείει την ανάκτηση κάποιας ποσότητας συμπυκνωμάτων φυσικού αερίου ως αποτέλεσμα της πτώσης της θερμοκρασίας στις σωληνώσεις μεταφοράς ή σε άλλα στάδια της επεξεργασίας του. Υπάρχουν περιπτώσεις φυσικών αερίων που δεν συμπυκνώνονται σε κανένα στάδιο της διαδικασίας παραγωγής. Αν όμως οι κανονικές συνθήκες βρίσκονται εντός του φακέλου φάσεων, τότε σχηματίζεται συμπύκνωμα στο tank και τότε το αέριο λέγεται υγρό αέριο (wet gas), όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.4 (b).

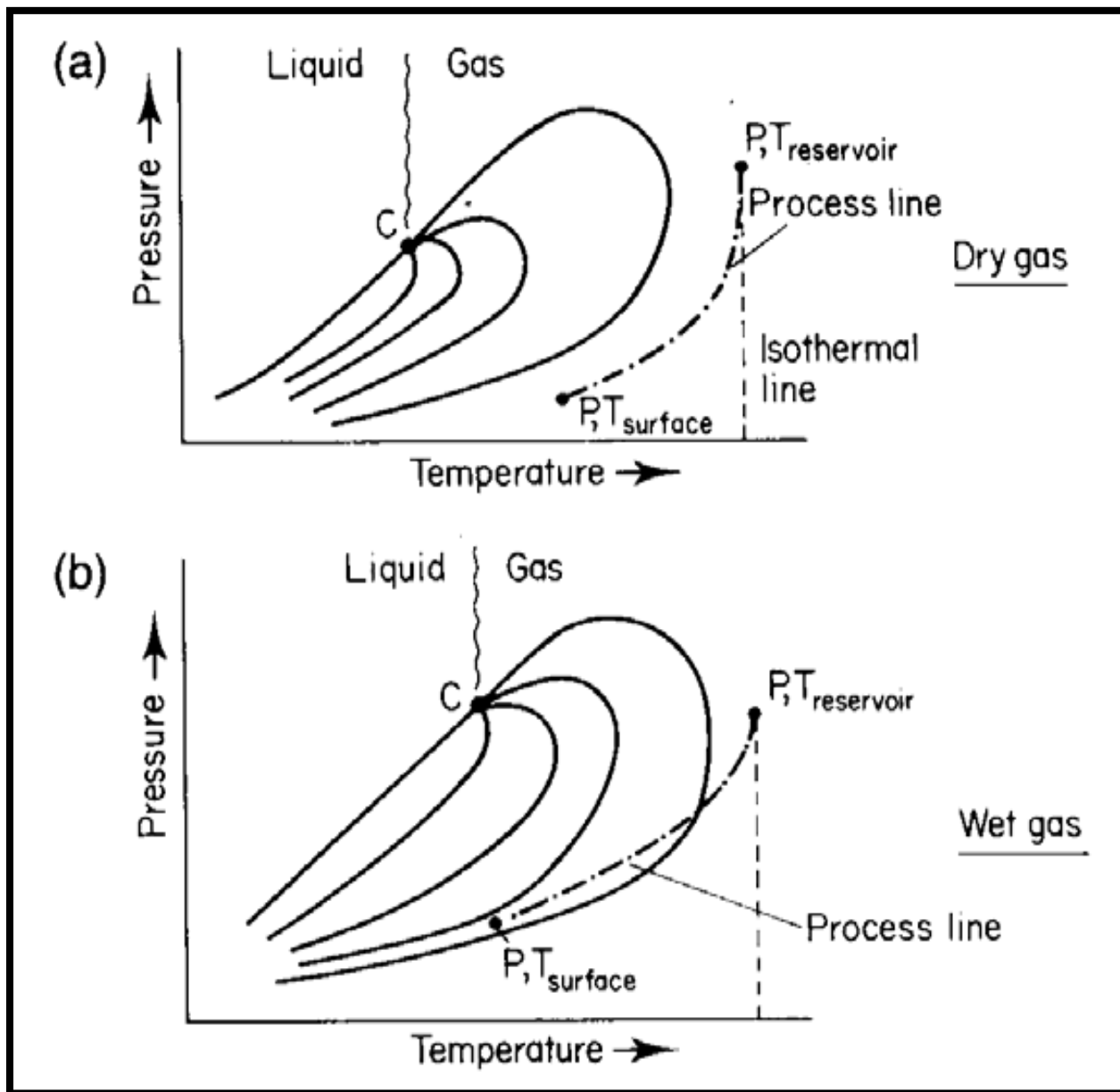
Συστήματα αερίων συμπυκνωμάτων (gas-condensates)

Σε αυτά τα συστήματα η θερμοκρασία του ταμιευτήρα βρίσκεται μεταξύ της θερμοκρασίας *cricondentherm* και της κρίσιμης θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.5(c). Κάτω από αυτές τις συνθήκες το σύστημα εμφανίζει το φαινόμενο της παλινδρομικής συμπύκνωσης (retrograde condensation).

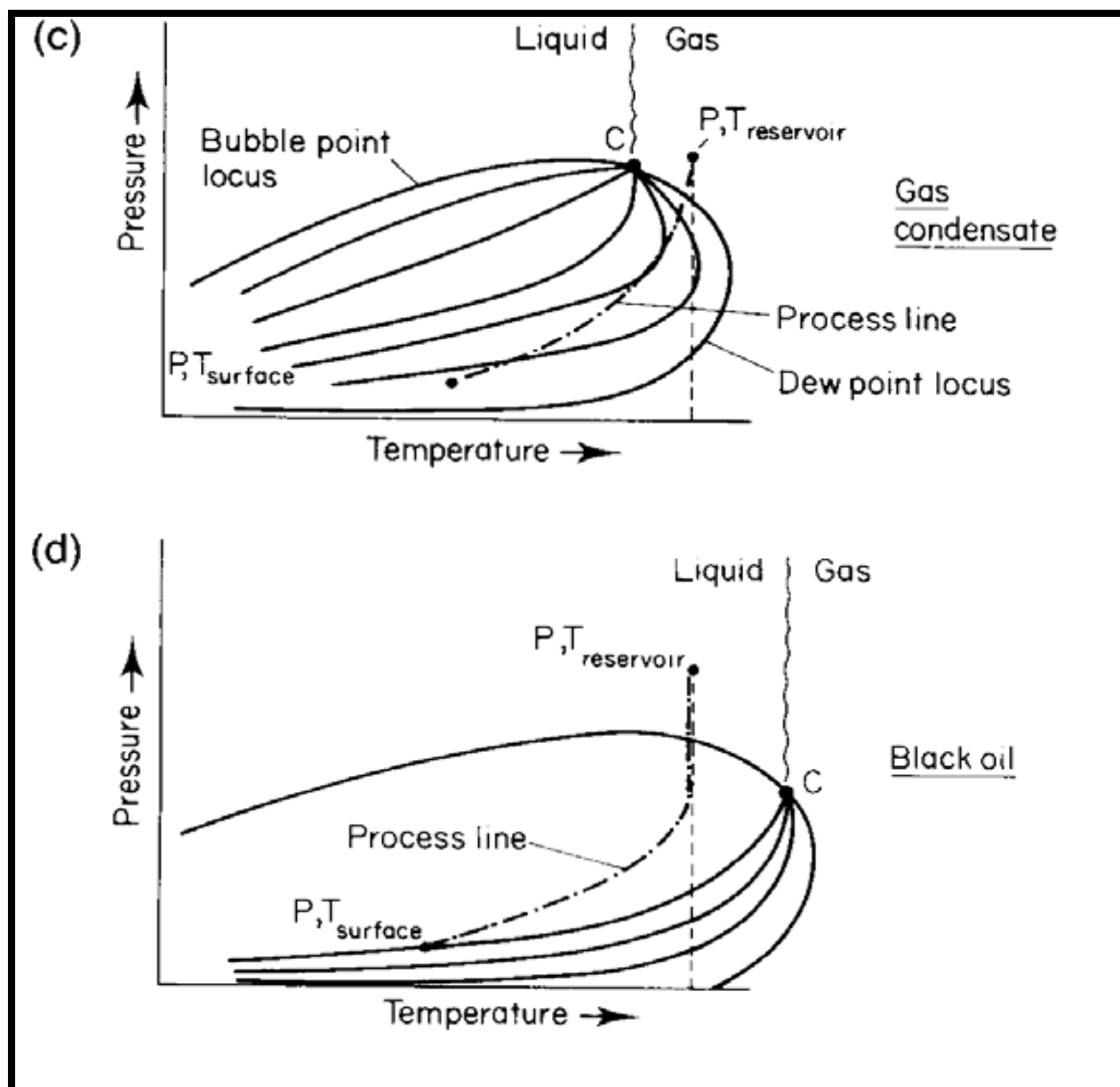
Σε πιέσεις πάνω από την πίεση *cricondenbar*, το σύστημα βρίσκεται σε αέρια φάση. Κατά την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση οι συνθήκες της εκτόνωσης συναντούν το διάγραμμα φάσεων στην περιοχή των σημείων δρόσου όποτε η περαιτέρω ελάττωση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα τον συνεχώς αυξανόμενο σχηματισμό υγρής φάσης λόγω συμπύκνωσης.

Αν υπήρχε η δυνατότητα ελάττωσης της πίεσης μέχρι κάποια αρκετά χαμηλή τιμή (κάτω από το σημείο δρόσου), η υγρή φάση θα επανεξατμιζόταν. Πρακτικά όμως αυτό δεν είναι εφικτό σε συστήματα εκμετάλλευσης ταμιευτήρων. Το αντίστοιχο φαινόμενο της ισοβαρούς παλινδρομικής συμπύκνωσης, αν και πραγματοποιήσιμο, δεν παρουσιάζει ενδιαφέρον στην περίπτωση της μηχανικής

ταμιευτήρων καθώς, στον ταμιευτήρα επικρατούν ουσιαστικά ισοθερμοκρασιακές συνθήκες. Σε τέτοια συστήματα η υγρή φάση (συμπύκνωμα) που ανακτάται στην επιφάνεια προέρχεται από ρευστό που στις συνθήκες του ταμιευτήρα βρίσκονταν στην αέρια φάση.



Σχήμα 2.4 Διαγράμματα φάσεων ξηρού και υγρού αερίου



Σχήμα 2.5 Διαγράμματα φάσεων αερίου συμπυκνώματος και πετρελαίου

Συστήματα πετρελαίου και ελεύθερου αερίου

Τα συστήματα αυτά σε συνθήκες ταμιευτήρα βρίσκονται μέσα στη διφασική περιοχή του φάκελου φάσεων. Κατά συνέπεια, ένα σημαντικό μέρος του αερίου που παράγονται στην επιφάνεια προέρχεται από την ελεύθερη αέρια φάση του ταμιευτήρα.

Συστήματα πετρελαίου (black oil)

Στην περίπτωση τέτοιων συστημάτων, η θερμοκρασία του ταμιευτήρα είναι χαμηλότερη από την κρίσιμη θερμοκρασία, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2:5 (d). Η ισόθερμη εκτόνωση της υγρής φάσης οδηγεί στο σχηματισμό αερίου στην πίεση του σημείου φυσαλλίδας, ενώ η περαιτέρω μείωση της πίεσης οδηγεί στο σχηματισμό συνεχώς αυξανόμενων ποσοτήτων αερίου. Με την αλλαγή συνθηκών στον ταμιευτήρα λόγω παραγωγής, η σύσταση του αερίου μεταβάλλεται ελαφρά. Το αέριο είναι φτωχό σε συμπυκνώσιμα συστατικά και συνεισφέρει ελάχιστα στην ποσότητα υγρού που ανακτάται τελικά στην επιφάνεια.

Γενικά σε συστήματα μη πτητικού πετρελαίου, η σύσταση του αερίου το οποίο πρωτογενώς υπάρχει στον ταμιευτήρα ή δευτερογενώς προκύπτει από τη μείωση της πίεσης είναι φτωχή σε συμπυκνώσιμα συστατικά και επομένως η παραγωγή του πετρελαίου στην επιφάνεια εξαρτάται σε πολύ μικρό βαθμό από την αέρια φάση.

Αντίθετα, στα συστήματα πτητικού πετρελαίου (volatile oil), όπου η αέρια φάση που βρίσκεται σε ισορροπία με την υγρή φάση στον ταμιευτήρα είναι πλούσια σε συμπυκνώσιμα συστατικά (C_3 έως C_{7+}). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ένα μη αμελητέο ποσοστό του αργού πετρελαίου που προκύπτει στην επιφάνεια να προέρχεται από την αέρια φάση του ταμιευτήρα.

2.4 Θερμοδυναμικές ιδιότητες των αερίων

Η παραγωγή πετρελαϊκών ρευστών από ταμιευτήρες γίνεται με εκτόνωση από την αρχική τιμή πίεσης σε κάποια χαμηλότερη τιμή. Ο υπολογισμός της ποσότητας του ρευστού που ανακτάται γίνεται μέσω ισοζυγίου μάζας μεταξύ της αρχικής και της τελικής κατάστασης. Από τα σημαντικότερα στοιχεία για τον υπολογισμό των ποσοτήτων αυτών είναι οι πυκνότητες τόσο στα ακραία όσο και στα ενδιάμεσα σημεία της διεργασίας, της ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας (c), του συντελεστή απόκλισης Z , του ιξώδους και των κρίσιμων ιδιοτήτων.

Συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας c

Με τον όρο συμπιεστότητα στη φυσική χαρακτηρίζεται η ιδιότητα των σωμάτων να μειώνουν τον όγκο τους όταν ασκείται σ' αυτά πίεση. Διακρίνονται δύο συντελεστές συμπιεστότητας:

- ο ισοθερμοκρασιακός ή ισόθερμος συντελεστής $c = -\frac{1}{v} * \left(\frac{dV}{dP}\right)_T$

- ο αδιαβατικός συντελεστής. $c = -\frac{1}{v} * \left(\frac{dV}{dT}\right)_p$

Ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των σωμάτων η συμπιεστότητά τους διαφέρει σημαντικά.

- Τα στερεά όταν υποβληθούν σε συμπίεση υδροστατικού χαρακτήρα, δηλαδή με ομοιόμορφη κατανομή πίεσης σε όλη την επιφάνειά τους παρουσιάζουν ιδιαίτερη αντίσταση δηλαδή πολύ μικρή συμπιεστότητα.
- Τα υγρά είναι περισσότερο συμπιεστά από τα στερεά αλλά πολύ λιγότερο από τ' αέρια. Η συμπιεστότητα των υγρών μεταβάλλεται με την ασκούμενη σ' αυτά πίεση.
- Τέλος τα αέρια παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη συμπιεστότητα. Αυτό έχει ως συνέπεια σε μια δεδομένη θερμοκρασία ο όγκος ενός αερίου να είναι σχεδόν αντιστρόφως ανάλογος προς την πίεσή του.

Ο συντελεστής (c) μπορεί να υπολογιστεί από τη διαφόριση μιας καταστατικής εξίσωσης ή από διαγράμματα ή πίνακες πειραματικών δεδομένων.

Συντελεστής συμπιεστότητας Z

Όλα τα αέρια συμπεριφέρονται ιδανικά όταν βρίσκονται σε κανονικές συνθήκες. Όταν όμως οι συνθήκες αυτές αλλάζουν, η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων δεν ισχύει πλέον, για αυτό το λόγο μπαίνει ένας διορθωτικός συντελεστής έτσι ώστε να επιτρέπει στην εξίσωση αυτή να επεκτείνει το πεδίο εφαρμογής της με καλά αποτελέσματα στα μείγματα αερίων υδρογονανθράκων στις συνήθεις συνθήκες παραγωγής. Ο συντελεστής αυτός καλείται συντελεστής συμπιεστότητας (compressibility factor) ή συντελεστής υπερσυμπιεστότητας ή συντελεστής απόκλισης από την ιδανική κατάσταση (deviation factor). Συμβολίζεται με το (Z) και αποτελεί συνάρτηση της πίεσης, θερμοκρασίας και της σύστασης. Ορίζεται σαν ο λόγος του πραγματικού όγκου του αερίου προς τον όγκο που θα καταλάμβανε αν το αέριο συμπεριφερόταν ιδανικά υπό τις ίδιες συνθήκες. Επομένως το Z είναι αδιάστατη παράμετρος και εκφράζει το μέτρο της απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου από την ιδανική κατάσταση, όπου αυτός ο συντελεστής είναι μονάδα. Η τιμή του Z μπορεί να προσδιοριστεί είτε πειραματικά, είτε από εμπειρικές εξισώσεις ή με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης.

Κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση

Οι κρίσιμες συνθήκες (πίεση-θερμοκρασία) ενός ρευστού είναι οι συνθήκες εκείνες όπου οι δυο φάσεις (αέρια-υγρή) έχουν τις ίδιες θερμοδυναμικές ιδιότητες, σύσταση και πυκνότητα. Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες των καθαρών συστατικών στις κρίσιμες συνθήκες για τα συνηθέστερα συστατικά του φυσικού αερίου δίνονται στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 2.1 Ιδιότητες αερίων

Αέριο	Σχετική πυκνότητα ως προς τον αέρα	Πυκνότητα lb/ft ³ σε 60°F και 1 atm	Μοριακό βάρος	Κρίσιμες ιδιότητες	
				P_c (Psi)	T_c (°R)
Αέρας	1.0	0.0763	28.96	547	238
N ₂	0.9672	0.0738	28.01	493	227
O ₂	1.1047	0.0843	32.0	737	278
CO ₂	1.5194	0.1159	944.01	1071	548
H ₂	1.1764	0.0897	34.08	1306	673
H ₂ O	-----	-----	18.016	3208	1165

Μοριακό βάρος

Μοριακό βάρος καλείται η μάζα ενός μορίου σε σύγκριση με τη μάζα ενός ατόμου του ισοτόπου άνθρακα 12 (¹²C), και συγκεκριμένα ο αριθμός που δείχνει πόσες φορές είναι μεγαλύτερη η μάζα του μορίου από το 1/12 της μάζας του ¹²C. Για να βρούμε το μοριακό βάρος προσθέτουμε τα ατομικά βάρη των ατόμων που συμμετέχουν στο χημικό τύπο μιας ένωσης ή ενός στοιχείου. Για παράδειγμα ο χημικός τύπος του μεθανίου είναι CH₄. Το υδρογόνο έχει ατομικό βάρος 1, και το άνθρακα 12, επομένως το μοριακό βάρος του μεθανίου είναι (1×4)+12 = **16**. Ένα γραμμομόριο μιας ένωσης ή στοιχείου έχει μάζα ίση με το μοριακό βάρος αυτού ή αυτής σε γραμμάρια.

Ο Πίνακας 1.2 δίνει τα μοριακά βάρη των συνηθών συστατικών του φυσικού αερίου. Το μοριακό βάρος ενός αερίου μίγματος όπως το φυσικό αέριο είναι ίσο με

το άθροισμα των μοριακών κλασμάτων y_i επί το μοριακό βάρος M_i του κάθε συστατικού:

$$M = \sum Y_i * M_i$$

Πίνακας 2.2 Ιδιότητες υδρογονανθράκων

Υδρογό/κας	Τύπος	Μοριακό βάρος	Μέγιστη θερμογόνος δύναμη Btu/ft ³ σε sc	Κρίσιμες ιδιότητες		
				P _c (Psi)	T _c (°R)	V _c (ft ³ /lb)
Μεθάνιο	CH ₄	16.042	1010	668	343	0.0993
Αιθάνιο	C ₂ H ₆	30.06	1769	708	550	0.0787
Προπάνιο	C ₃ H ₈	44.09	2517	616	666	0.0730
n-Βουτάνιο	C ₄ H ₁₀	58.12	3262	551	765	0.0704
i-Βουτάνιο	C ₄ H ₁₀	58.12	3253	529	735	0.0725
n-Πεντάνιο	C ₅ H ₁₂	72.15	4010	480	845	0.0690
i-Πεντάνιο	C ₅ H ₁₂	72.15	4000	489	829	0.0685
n-Εξάνιο	C ₆ H ₁₄	86.17	4756	437	13	0.0685
n-Επτάνιο	C ₇ H ₁₆	100.2	5503	397	972	0.0682
n-Οκτάνιο	C ₈ H ₁₈	114.2	6250	361	1024	0.0680
n-Εννεάνιο	C ₉ H ₂₀	128.2	6997	332	1070	0.0673
n-Δεκάνιο	C ₁₀ H ₂₂	142.3	7742	304	1112	0.0671
Βενζόλιο	C ₆ H ₆	78.1	3742	710	1013	0.0540
Τολουόλιο	C ₇ H ₈	92.13	4475	596	1069	0.0570

Μοριακός όγκος

Ο όγκος που καταλαμβάνει ένα ιδανικό αέριο εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση και των αριθμό των μορίων του που βρίσκονται στο χώρο. Ο όγκος 1 kmol ενός ιδανικού αερίου σε ΚΣ (273.15 K, 0.101325 MPa) υπολογίζεται σύμφωνα με το νόμο των ιδανικών αερίων ίσος με 22.414 m³. Αν και στις κανονικές συνθήκες τα αέρια συμπεριφέρονται σχεδόν ιδανικά, ο πραγματικός μοριακός τους όγκος διαφέρει ελαφρά. Οι πραγματικοί μοριακοί όγκοι των συνηθών συστατικών του φυσικού αερίου, σε κανονικές συνθήκες, δίνονται στον Πίνακα 2.3. Για ένα

πραγματικό αέριο σε τυχαίες συνθήκες P,T ο υπολογισμός του μοριακού όγκου μπορεί να γίνει, χρησιμοποιώντας το μέσο μοριακό βάρος για τον υπολογισμό του αριθμού των kmol n , και το συντελεστή απόκλισης Z .

$$V_m = \frac{V}{N} = \frac{ZRT}{P}$$

Πυκνότητα και σχετική πυκνότητα

Οι πυκνότητες των συνήθων συστατικών του φυσικού αερίου σε κανονικές συνθήκες δίνονται στον Πίνακα 2.3. Η πυκνότητα ενός μίγματος αερίων μπορεί να υπολογιστεί με την ίδια διαδικασία που περιγράφηκε στην προηγούμενη εξίσωση.

$$d = \frac{m}{V} = \frac{N.MW}{V} = \frac{N.MW}{\frac{NRT}{P}} = \frac{P.MW}{RT}$$

Για διαφορετικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, ή όταν δε μπορεί να εφαρμοστεί ο νόμος των ιδανικών αερίων, η πυκνότητα ενός αερίου κάτω από οποιοσδήποτε συνθήκες μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο των πραγματικών αερίων:

$$P.V = n.z.R.T$$

$$d = d = \frac{n.M}{V} \Rightarrow \frac{P.M}{z.R.T}$$

Η σχετική πυκνότητα S_g (Πίνακας 2:3) ενός αερίου είναι ο λόγος της πυκνότητάς του προς την πυκνότητα του αέρα σε ΚΣ:

$$S_g = \frac{d_{gas}}{d_{air}}$$

Για ένα αέριο μίγμα, η σχετική πυκνότητα μπορεί να υπολογιστεί από το μέσο μοριακό βάρος M_a του αερίου μίγματος, διαιρεμένο δια το μοριακό βάρος του αέρα (28.963):

$$S_g = \frac{M_a}{28.963}$$

Πίνακας 2.3 Φυσικές ιδιότητες συστατικών φυσικού αερίου σε SC

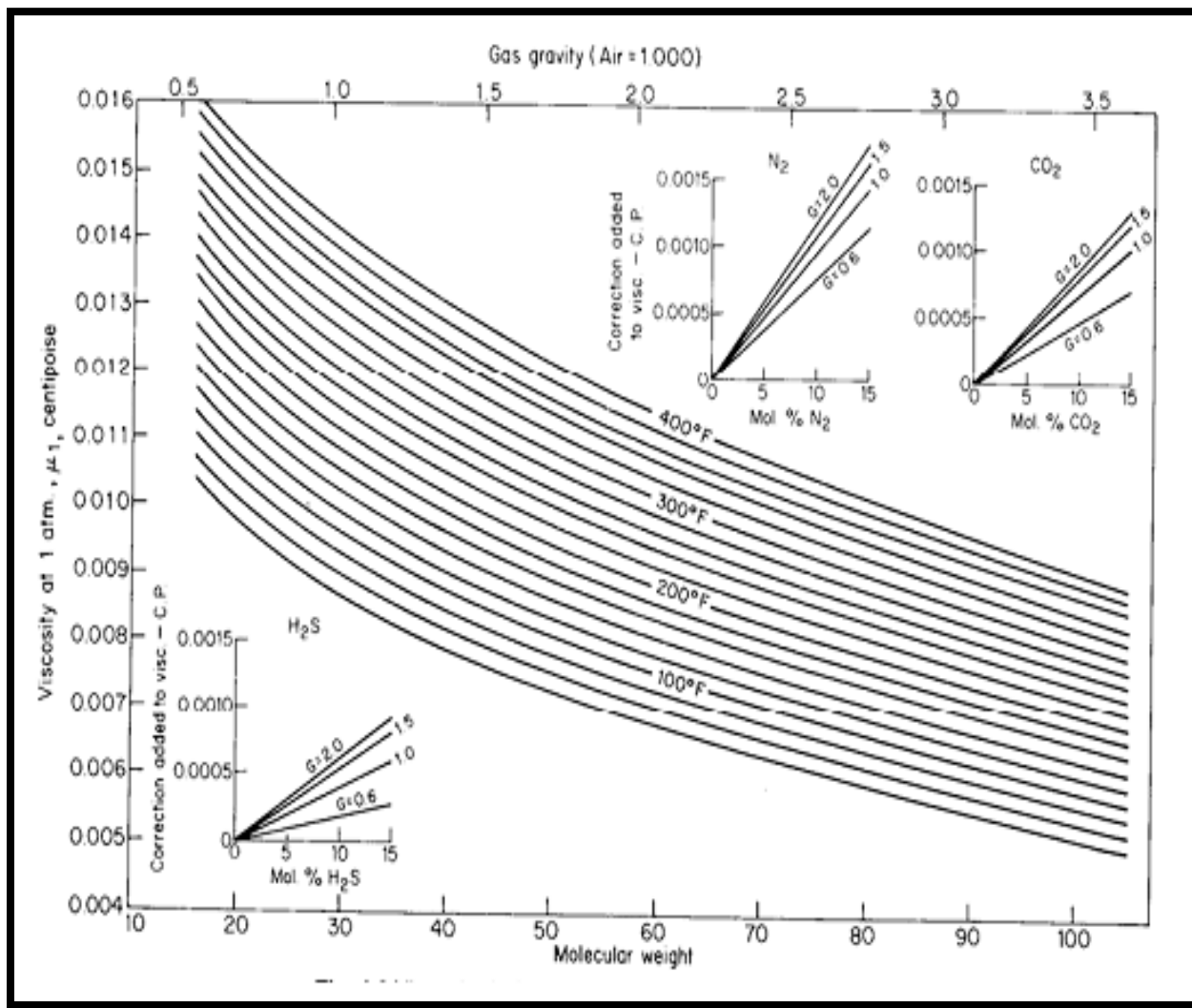
Συστατικό	Μοριακό Βάρος M	Μοριακός Όγκος V	Πυκνότητα d	Σχετική Πυκνότητα S_g
Μεθάνιο	16.043	22.360	0.7175	0.5549
Αιθάνιο	30.069	22.191	1.355	1.048
Προπάνιο	44.096	21.928	2.011	1.555
n-Βουτάνιο	58.123	21.461	2.708	2.094
i-Βουτάνιο	58.123	21.550	2.697	2.086
n-Πεντάνιο ¹	72.150	20.90	3.452	2.670
i-Πεντάνιο	72.150	21.06	3.426	2.650
n-Εξάνιο	86.177	20.10	4.29	3.315
n-Επτάνιο	100.203	18.3	5.48	4.235
Μη Υδρογονάνθρακες				
Άζωτο	28.0134	22.403	1.2504	0.9671
Διοξείδιο του Άνθρακα	44.0098	22.261	1.9770	1.5290
Υδροθείο	34.076	22.192	1.5355	1.1875
Ήλιο	4.0026	22.426	0.1788	0.1380

Ιξώδες αερίων

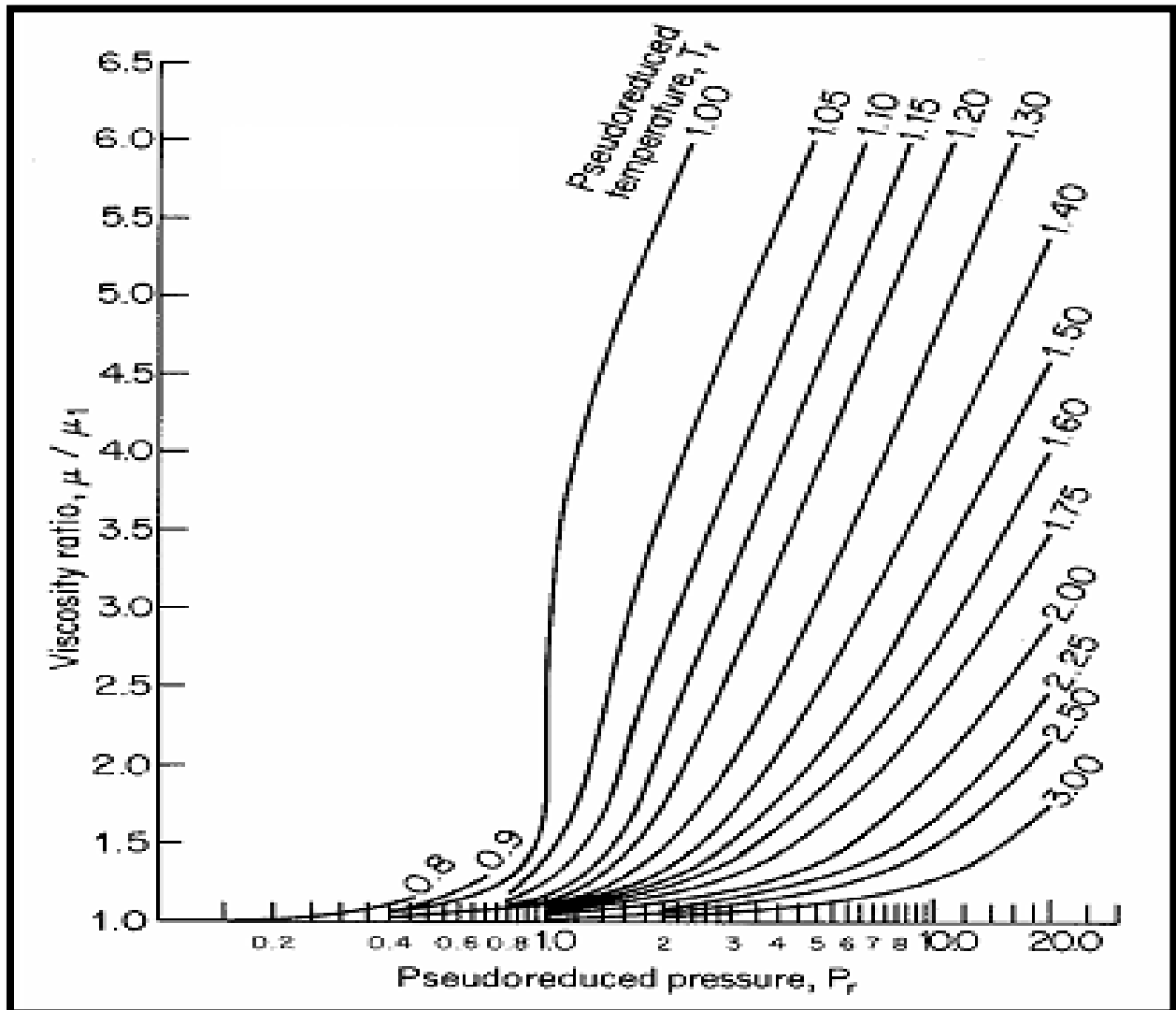
Στη Μηχανική Ταμιευτήρων το ενδιαφέρον δεν περιορίζεται μόνο στη συμπεριφορά των ρευστών κατά την εκτόνωση αλλά και στους ρυθμούς ροής. Ο ρυθμός ροής εξαρτάται άμεσα από το ιξώδες των ρευστών, ειδικότερα δε στην περίπτωση των αερίων, από την πίεση και τη θερμοκρασία. Στις περιπτώσεις που δεν είναι διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα, χρησιμοποιείται μια γενικευμένη συσχέτιση βασισμένη στην αρχή των αντιστοίχων καταστάσεων.

Στη συσχέτιση αυτή υπολογίζεται αρχικά το ιξώδες αερίων υδρογονανθράκων σε ατμοσφαιρική πίεση ως συνάρτηση του μοριακού βάρους και της θερμοκρασίας. Στη συνέχεια, ο λόγος του ιξώδους στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που ζητείται προς το ιξώδες σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία (T) όπως έχει υπολογιστεί παραπάνω, συσχετίζεται με την ψευδοανηγμένη πίεση και ψευδοανηγμένη θερμοκρασία. Μέσω των δύο αυτών συσχετίσεων είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η τιμή του ιξώδους του αερίου σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ταμιευτήρα. Οι συσχετίσεις αυτές, όπως προτάθηκαν από τους Carr et al., παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.6-7.

¹ Κανονικό πεντάνιο



Σχήμα 2.6 Προσδιορισμός ιξώδους αερίου μίγματος

Σχήμα 2.7 Προσδιορισμός του λόγου μ/μ_1

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

Μαθηματικές & εμπειρικές σχέσεις

3. Μαθηματικές-εμπειρικές σχέσεις

3.1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια της εξέλιξης της έρευνας στο χώρο της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών (αερίων και υγρών), ο μεγάλος όγκος των πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν επέτρεψε τη δημιουργία μαθηματικών-υπολογιστικών μοντέλων. Ο σκοπός αυτών των μοντέλων είναι ο εύκολος και γρήγορος, με χρήση Η/Υ, προσδιορισμός των μεγεθών που περιγράφουν τη φυσική ή/και τη χημική συμπεριφορά των ρευστών κι επομένως και των πετρελαϊκών. Αν και η ακρίβεια των προτεινόμενων μοντέλων βελτιώνεται συνεχώς δεν μπορεί να φτάσει αυτή ενός σωστά σχεδιασμένου και εκτελεσμένου πειράματος. Ωστόσο, η ευκολία και η ταχύτητα που προσφέρουν οδήγησε σταδιακά στην ανάπτυξη σύνθετων μοντέλων περιγραφής της ροής πραγματικών πολυφασικών μιγμάτων μέσα σε ταμιευτήρες. Έτσι, σήμερα είμαστε σε θέση να προσομοιώσουμε την πολύπλοκη διαδικασία εκμετάλλευσης ενός ταμιευτήρα πετρελαίου ή φυσικού αερίου καθώς και να προβλέψουμε την εξέλιξή του με το χρόνο κάτω από διαφορετικά πιθανά σενάρια εκμετάλλευσης.

Τα μαθηματικά μοντέλα θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών μπορούν να διακριθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα καθαρά αριθμητικά μοντέλα και τα μοντέλα με θεωρητικό υπόβαθρο. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι προσπάθειες ανάπτυξης σχέσεων οι οποίες βασίζονται μόνο σε πειραματικά δεδομένα και οι οποίες κάνουν χρήση αριθμητικών μεθόδων προσδιορισμού συναρτήσεων από το χώρο της μηχανικής εκμάθησης (machine learning). Αν και προσφέρουν ικανοποιητική ακρίβεια, οι προβλέψεις τους δεν είναι πάντα συμβατές μεταξύ τους εφόσον τα μοντέλα αυτά είναι καθαρά αριθμητικά και δεν εμπεριέχουν άμεσα καμία πληροφορία σχετικά με τη θερμοδυναμική των ρευστών. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι καταστατικές εξισώσεις και η μέθοδος των αντίστοιχων καταστάσεων. Και οι δύο αυτές μέθοδοι έχουν οδηγήσει σε μοντέλα τα οποία βασίζονται στην εμπειρία σχετικά με τη θερμοδυναμική συμπεριφορά των πετρελαϊκών ρευστών. Για παράδειγμα, οι καταστατικές εξισώσεις έχουν αναπτυχθεί έτσι ώστε να ικανοποιούν ενγενώς τη θεμελιώδη ιδιότητα των αερίων να αυξάνουν την πυκνότητά τους καθώς αυξάνεται η πίεση.

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.

3.2 Ιστορική εξέλιξη των καταστατικών εξισώσεων

Ιστορικά, ο νόμος του Boyle ήταν η πρώτη έκφραση μιας καταστατικής εξίσωσης. Το 1662, ο διάσημος Ιρλανδός φυσικοχημικός Robert Boyle πραγματοποίησε μια σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας γυάλινους σωλήνες σχήματος J, οι οποίοι ήταν σφραγισμένοι στο άκρο τους. Στην συνέχεια προσέθεσε υδράργυρο στο σωλήνα μετρώντας προσεχτικά τον όγκο των αερίων. Η πίεση του αερίου καθοριζόταν από τη διαφορά πίεσης μεταξύ του επιπέδου του υδραργύρου στο τέλος του σωλήνα και στο άλλο άκρο το οποίο ήταν ανοιχτό. Μέσω αυτών των πειραμάτων, ο Boyle παρατήρησε ότι ο όγκος αερίου είναι αντιστρόφως ανάλογος με την πίεση και το έκφρασε σε μαθηματική εξίσωση ως:

$$p \cdot V = \text{σταθερό}$$

Η παραπάνω σχέση έχει επίσης αποδοθεί στον Edme Mariotte και μερικές φορές αναφέρεται ως νόμος του Mariotte. Ωστόσο, η προσπάθεια του Mariotte δεν είχε δημοσιευθεί μέχρι το 1676.

Το 1787, ο γάλλος φυσικός Jacques Charles διαπίστωσε ότι οξυγόνο, άζωτο, υδρογόνο, διοξείδιο του άνθρακα και ο αέρας εμφανίζουν την ίδια διόγκωση για την ίδια θερμοκρασιακή μεταβολή κατά 80 Kelvin. Αργότερα, στο 1802, ο Joseph Louis Gay-Lussac δημοσίευσε αποτελέσματα παρόμοιων πειραμάτων αποδεικνύοντας τη γραμμική σχέση μεταξύ του όγκου και της θερμοκρασίας:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Στο 1834 ο Émile Clapeyron συνδύασε τους νόμους του Boyle και Charles στην πρώτη έκφραση του νόμου των ιδανικών αερίων:

$$PV = nRT \text{ ή } P\bar{v} = RT \text{ όπου } \bar{v} = \frac{V}{n}$$

όπου:

- P , η πίεση σε απόλυτη κλίμακα
- V , ο όγκος
- n , ο αριθμός των moles
- R , η παγκόσμια σταθερά των αερίων
- T , η θερμοκρασία σε απόλυτη κλίμακα

Η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου είναι σχετικά ακριβής για αέρια σε χαμηλές πιέσεις και μέτριες θερμοκρασίες. Ωστόσο, αυτή η εξίσωση παρουσιάζει αυξανόμενη απόκλιση σε υψηλότερες πιέσεις και χαμηλότερες θερμοκρασίες και δεν έχει τη δυνατότητα να προβλέψει τη συμπύκνωση ενός αερίου σε υγρό. Δεδομένου ότι πολλές χημικές διαδικασίες λαμβάνουν χώρα σε υψηλές πιέσεις, η εξίσωση του ιδανικού αερίου αποκλίνει σημαντικά.

Η εξίσωση των πραγματικών αερίων αποτελεί επέκταση του νόμου των ιδανικών αερίων έτσι ώστε να ισχύει σε μεγαλύτερες πιέσεις και θερμοκρασίες. Η διαφορά σε σχέση με τον προηγούμενο νόμο είναι ότι σε αυτήν εισέρχεται μια επιπλέον παράμετρος η οποία είναι ο συντελεστής συμπιεστότητας ή συντελεστής απόκλισης από την ιδανική κατάσταση. Επομένως η καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων γράφεται:

$$PV = nZRT \text{ ή } P\bar{v} = ZRT \text{ όπου } \bar{v} = \frac{V}{n}$$

όπου Z , ο συντελεστής της συμπιεστότητας

Ο συντελεστής συμπιεστότητας αποτελεί συνάρτηση της σύστασης, της πίεσης και της θερμοκρασίας του ρευστού. Προφανώς, όσο ακριβέστερη είναι η τιμή του Z τόσο ακριβέστερη γίνεται η καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων.

3.3 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Καταστατική εξίσωση του Van der Waals

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις αποτελούν μία από τις κατηγορίες εξισώσεων οι οποίες προσπαθούν να αντιμετωπίσουν:

- Την έλλειψη ακρίβειας του νόμου των ιδανικών αερίων
- Την αδυναμία περιγραφής της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς υγρών

Η πρώτη προσπάθεια έγινε από τον Van der Waals το 1873, ο οποίος πρότεινε το εξής μοντέλο:

$$\left(P + \frac{a}{V_m}\right)(V_m - b) = RT$$

όπου τα a (attraction parameter) και b (repulsion parameter) είναι θετικές σταθερές οι οποίες αν μηδενιστούν η εξίσωση μετατρέπεται στην καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου. Αν τα a, b είναι γνωστά, η πίεση μπορεί να υπολογιστεί ως συνάρτηση του όγκου για διάφορες τιμές της θερμοκρασίας. Αντίστοιχα, ο όγκος μπορεί να προσδιοριστεί αν είναι γνωστή η πίεση και η θερμοκρασία. Γενικά η καταστατική εξίσωση του van der Waals ήταν η πρώτη εξίσωση που έδωσε καλύτερο αποτέλεσμα σε σχέση με την εξίσωση του ιδανικού αερίου.

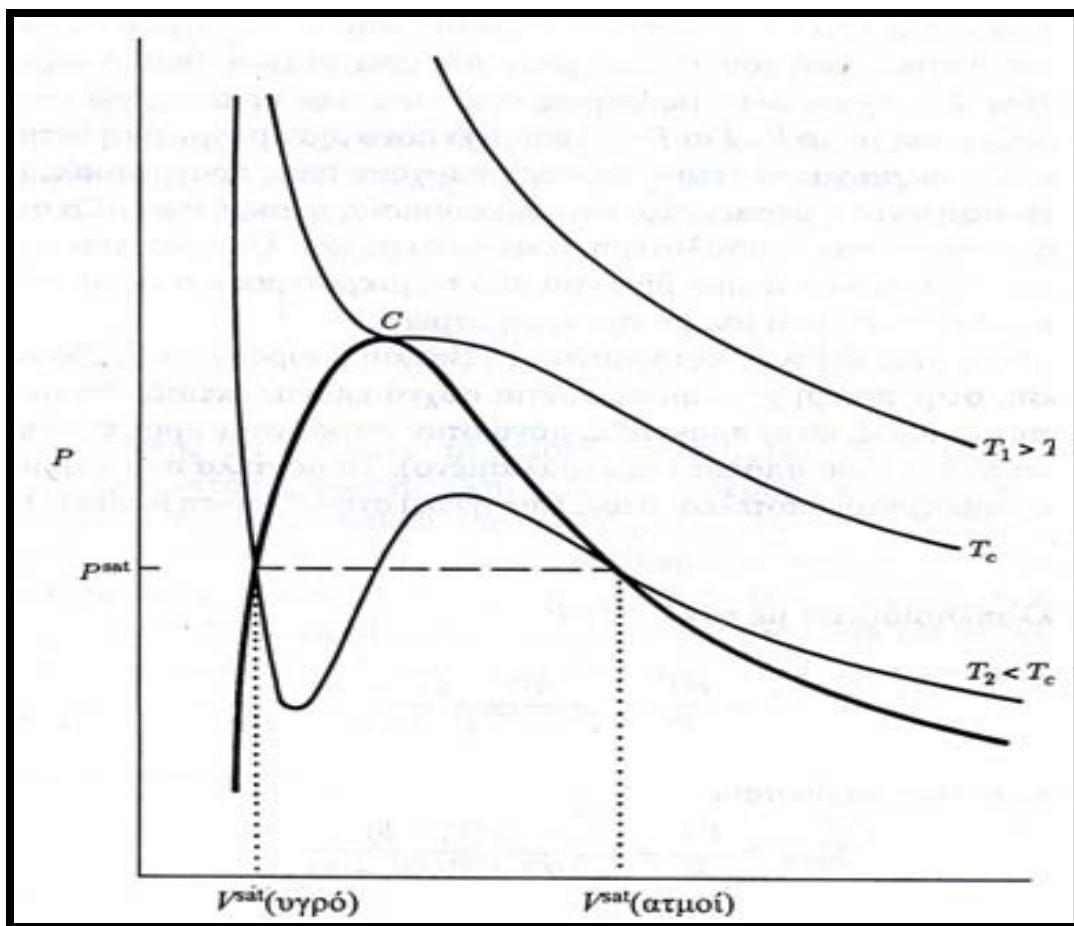
Η καταστατική εξίσωση του Van der Waals μπορεί να θεωρηθεί σαν τροποποιημένη καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου για τους εξής λόγους:

- Τα μόρια θεωρούνται σωματίδια με όγκο, όποτε ο όγκος του χώρου που καταλαμβάνουν δεν ισούται με το γεωμετρικό όγκο V , αλλά με $V-b$ όπου b είναι ο όγκος των ίδιων των μορίων.
- Τα μόρια εμφανίζουν ελκτικές τάσεις με αποτέλεσμα η πίεση στα τοιχώματα να μην ισούται με τη μετρούμενη πίεση p αλλά με $p+a$.

Οι σταθερές a, b μπορούν να υπολογιστούν από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση όπως φαίνεται στην Σχήμα 7.1 επειδή στο κρίσιμο σημείο η ισόθερμη εμφανίζει σημείο καμπής και η εφαπτομένη είναι οριζόντια, οπότε έχουμε:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Παραγωγίζοντας την καταστατική εξίσωση στο κρίσιμο σημείο προκύπτουν δύο εκφράσεις για τις μερικές παραγώγους. Με απαλοιφή του κρίσιμου όγκου



Σχήμα 3.1 Κρίσιμο σημείο

οδηγούμαστε σε εκφράσεις που συνδέουν τα a , b με τις κρίσιμες ιδιότητες του συστατικού P_c και T_c οι οποίες είναι:

$$\alpha = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}, b = \frac{3RT_c}{8P_c}$$

Η εξίσωση του Van de Waals μπορεί να γραφτεί εκφρασμένη ως προς το συντελεστή συμπίεστικότητας ($Z=pv/RT$), ως εξής:

$$Z^3 - (B + 1)Z^2 + AZ - AB = 0$$

όπου

$$A = a \frac{P}{(RT)^2} = \frac{27 P_r}{64 T_r} \text{ και } B = b \frac{P}{RT} = \frac{1 P_r}{8 T_r}$$

Η καταστατική εξίσωση του Van der Waals συνήθως αναφέρεται σε κείμενο, βιβλία και έγγραφα για ιστορικούς λόγους διότι είναι εξίσωση που δίνει μεγάλη απόκλιση και δεν είναι πλέον αποτελεσματική.

Η καταστατική εξίσωση των Redlich-Kwong (RK)

Το 1949 οι Redlich-Kwong ανέπτυξαν μια καινούργια καταστατική εξίσωση, η οποία εμφάνισε σημαντική βελτίωση σε σχέση με τις εξισώσεις που υπήρχαν μέχρι τότε. Η εξίσωση των Redlich-Kwong γίνεται ως εξής:

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

όπου:

$$a = 0,42748 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r), b = 0,08664 \frac{RT_c}{P_c}, \alpha(T_r) = T_r^{-0,5}$$

Η καταστατική εξίσωση εκφράζεται ως προς το Z με την εξής μορφή:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2)Z - AB = 0$$

Η καταστατική εξίσωση των Redlich-Kwong είναι επαρκής για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων αέριας φάσης, όταν ο λόγος της πίεσης στο κρίσιμο σημείο (ανηγμένη πίεση) είναι μικρότερη από περίπου 1/2 του λόγου της θερμοκρασίας στην κρίσιμη θερμοκρασία (ανηγμένη θερμοκρασία).

$$\frac{P}{P_c} < \frac{T}{2T_c}$$

Αν και είναι ακριβέστερη από την καταστατική εξίσωση του Van der Waals στον υπολογισμό των ιδιοτήτων υγρών δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ικανοποιητικά για την περιγραφή της ισορροπίας διφασικών μειγμάτων (υγρού-αερίου).

Καταστατική εξίσωση των Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Μια πολύ σημαντική βελτίωση της Redlich-Kwong δόθηκε από τον Soave (1972) ο οποίος έδωσε βελτιωμένες σχέσεις για τις σταθερές της εξίσωσης εισάγοντας τον παράγοντα της εκκεντρότητας ω. Δεδομένου ότι οι προηγούμενες καταστατικές εξισώσεις θεωρούν ότι τα μόρια έχουν σφαιρική μορφή, ο παράγοντας ω λαμβάνει υπόψιν την απόκλιση από την σφαιρικότητα κι επομένως

η παράμετρος αυτή εκφράζει την εκκεντρότητα των μορίων. Η καταστατική εξίσωση των Soave- Redlich-Kwong εκφράζεται από την:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a \propto}{V^2 + 2bV + b^2}$$

όπου:

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

και

$$m = 0.37464 + 1.5226\omega - 0.26992\omega^2$$

Η καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong μπορεί ισοδύναμα να εκφραστεί ως προς το Z με την εξής μορφή:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

Καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson (PR)

Η κυβική καταστατική εξίσωση Peng-Robinson αναπτύχθηκε το 1976 με σκοπό την ικανοποίηση των ακόλουθων στόχων:

- Οι παράμετροι της εξίσωσης θα πρέπει να εκφραστούν ως συναρτήσεις των κρίσιμων ιδιοτήτων και του παράγοντα εκκεντρότητας ω .
- Το μοντέλο θα πρέπει να παρέχει καλή ακρίβεια κοντά στο κρίσιμο σημείο για τον υπολογισμό του συντελεστή συμπιεστότητας.

Η καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson περιγράφεται από την:

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

όπου

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

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

Η καταστατική εξίσωση εκφράζεται ως προς το Z με την εξής μορφή:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0$$

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.

Κανόνες ανάμειξης

Όλες οι καταστατικές εξισώσεις που περιγράφηκαν στις προηγούμενες παραγράφους αφορούν την περιγραφή της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς καθαρών συστατικών και όχι μειγμάτων, δεδομένου ότι οι κρίσιμες ιδιότητες ενός τυχαίου μίγματος δεν είναι γνωστές.

Προκειμένου οι καταστατικές εξισώσεις να μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μείγματα γνωστών συστατικών, χρησιμοποιούνται οι λεγόμενοι «κανόνες ανάμειξης» οι οποίοι παρέχουν τιμές για τις παραμέτρους A και B του μίγματος σαν συνάρτηση των αντίστοιχων τιμών του κάθε συστατικού. Οι πιο συνηθισμένοι κανόνες ανάμειξης είναι ο τετραγωνικός για την παράμετρο A και ο γραμμικός για την παράμετρο B και δίνονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$A = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j A_{ij}, B = \sum_{i=1}^N y_i B_i$$

$$A_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{A_i A_j}$$

όπου y_i είναι η σύσταση και k_{ij} είναι οι συντελεστές αλληλεπίδρασης.

3.4 Επίλυση της τριτοβάθμιας εξίσωσης

Όλα τα πολυώνυμα μέχρι τετάρτου βαθμού έχουν κλειστή μορφή λύσης. Δεδομένου ότι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις μπορούν να γραφούν σαν εξισώσεις τρίτου βαθμού ως προς Z , παρατίθεται η μέθοδος προσδιορισμού των ριζών ενός πολυώνυμου τρίτου βαθμού.

Έστω το πολυώνυμο

$$Z^3 + \alpha_2 Z^2 + \alpha_1 Z + \alpha_0 = 0$$

Οι ρίζες του δίνονται από τις:

$$Z_1 = -\frac{1}{3}a_2 + (S + T)$$

$$Z_2 = -\frac{1}{3}a_2 - \frac{1}{2}(S + T) + \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T)$$

$$Z_3 = -\frac{1}{3}a_2 - \frac{1}{2}(S + T) - \frac{1}{2}i\sqrt{3}(S - T)$$

όπου:

$$Q = \frac{3*a_1 - a_2^2}{9}$$

$$R = \frac{9 * a_2 a_1 - 27 a_0 - 2 a_2^3}{54}$$

$$D = Q^3 + R^2$$

$$S = \sqrt[3]{R + \sqrt{D}} \text{ και } T = \sqrt[3]{R - \sqrt{D}}$$

Αν η παράμετρος (διακρίνουσα) $D > 0$ τότε υπάρχει μια πραγματική ρίζα και δυο μιγαδικές και εάν $D = 0$ τότε όλες οι ρίζες είναι πραγματικές και οι δυο τελευταίες είναι ίσες. Αν $D < 0$ τότε οι ρίζες είναι όλες πραγματικές και θέτοντας:

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{R}{\sqrt{-Q^3}} \right) \text{ οι ρίζες δίνονται από τις:}$$

$$Z_1 = 2\sqrt{-Q} \cos \left(\frac{\theta}{3} \right) - \frac{1}{3}a_2$$

$$Z_2 = 2\sqrt{-Q} \cos \left(\frac{\theta + 2\pi}{3} \right) - \frac{1}{3}a_2$$

$$Z_3 = 2\sqrt{-Q} \cos \left(\frac{\theta + 4\pi}{3} \right) - \frac{1}{3}a_2$$

3.5 Αντίστοιχες καταστάσεις

Οι μέθοδοι των αντίστοιχων καταστάσεων βασίζονται στην παρατήρηση ότι όλα τα αέρια όταν συγκρίνονται στην ίδια ανηγμένη θερμοκρασία και ίδια ανηγμένη πίεση έχουν περίπου τον ίδιο παράγοντα συμπιεστότητας, και επομένως παρουσιάζουν την ίδια σχεδόν απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δυο μέθοδοι αντίστοιχων καταστάσεων, η κλασική μέθοδος του Katz και η τροποποιημένη μέθοδος του Sutton.

Και οι δυο μέθοδοι αποβλέπουν στον προσδιορισμό των ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων (P_{pc}, T_{pc}) έτσι ώστε υπολογίζοντας τις ψευδοανηγμένες ιδιότητες:

$$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}}, T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}}$$

η τιμή του συντελεστή συμπιεστότητας βρίσκεται από το διάγραμμα των Standing & Katz, όπου στον οριζόντιο άξονα είναι η P_{pr} και στον κατακόρυφο είναι ο συντελεστής συμπιεστότητας (Εικόνα 7.2).

Ο νόμος των αντίστοιχων καταστάσεων κατά Katz

Η μέθοδος του Katz είναι από τις βασικότερες μεθόδους των αντίστοιχων καταστάσεων με το γνωστό διάγραμμα των Standing και Katz Σχήμα 7.2. Αυτό το διάγραμμα περιγράφεται από τις παρακάτω εξισώσεις των Brill και Beggs:

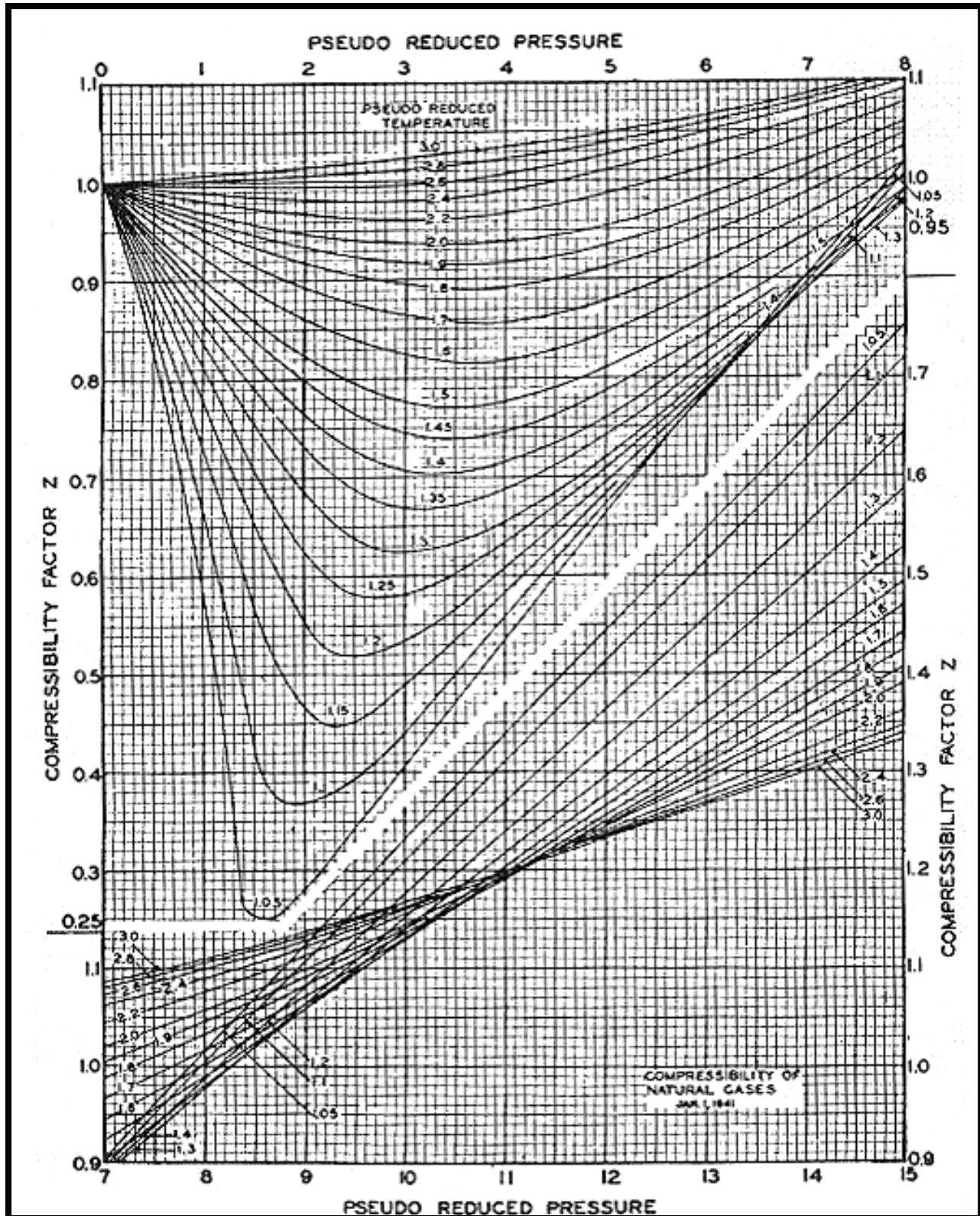
$$Z = A + \frac{(1 - A)}{e^B} + C * P_{pr}^D$$

$$A = 1.39(T_{pr} - 0.92)^{0.5} - 0.36T_{pr} - 0.101$$

$$B = (0.62 - 0.23T_{pr})P_{pr} - \left(\frac{0.0606}{(T_{pr} - 0.86)} - 0.037 \right) P_{pr}^2 + \frac{0.32}{10^{9*(T_{pr}-1)}} P_{pr}^6$$

$$C = (0.132 - 0.32 * \log T_{pr})$$

$$D = 10^{(0.3106 - 0.49T_{pr} + 0.1824T_{pr}^2)}$$



Σχήμα 3.2 Προσδιορισμός του συντελεστή απόκλισης Z για φυσικά αέρια

Αντί για τις παραπάνω εξισώσεις των Brill και Beggs μπορεί να χρησιμοποιηθεί η γενικευμένη καταστατική εξίσωση του Starling:

$$Z = 1 + \left(A_1 + \frac{A_2}{T_r} + \frac{A_3}{T_r^3} + \frac{A_4}{T_r^4} + \frac{A_5}{T_r^5} \right) \rho_r + \left(A_6 + \frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right) \rho_r^5 - A_9 \left(\frac{A_7}{T_r} + \frac{A_8}{T_r^2} \right) \rho_r^5 + A_{10} (1 + A_{11} \rho_r^2) \left(\frac{\rho_r^2}{T_r^3} \right) \exp(-A_{11} \rho_r^2)$$

όπου

$$\rho_r = 0.27 \left[\frac{P_r}{(Z * T_r)} \right]$$

Οι δύο αυτές εξισώσεις αποτελούν σύστημα μη γραμμικών εξισώσεων το οποίο μπορεί να λυθεί με τη μέθοδο Newton-Raphson.

$$x_{(n+1)} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$$

όπου x είναι Z , και τα A δίνονται από τον Πινάκα 7.1

Πίνακας 3.1 Οι σταθερές της εξίσωσης των αντίστοιχων καταστάσεων

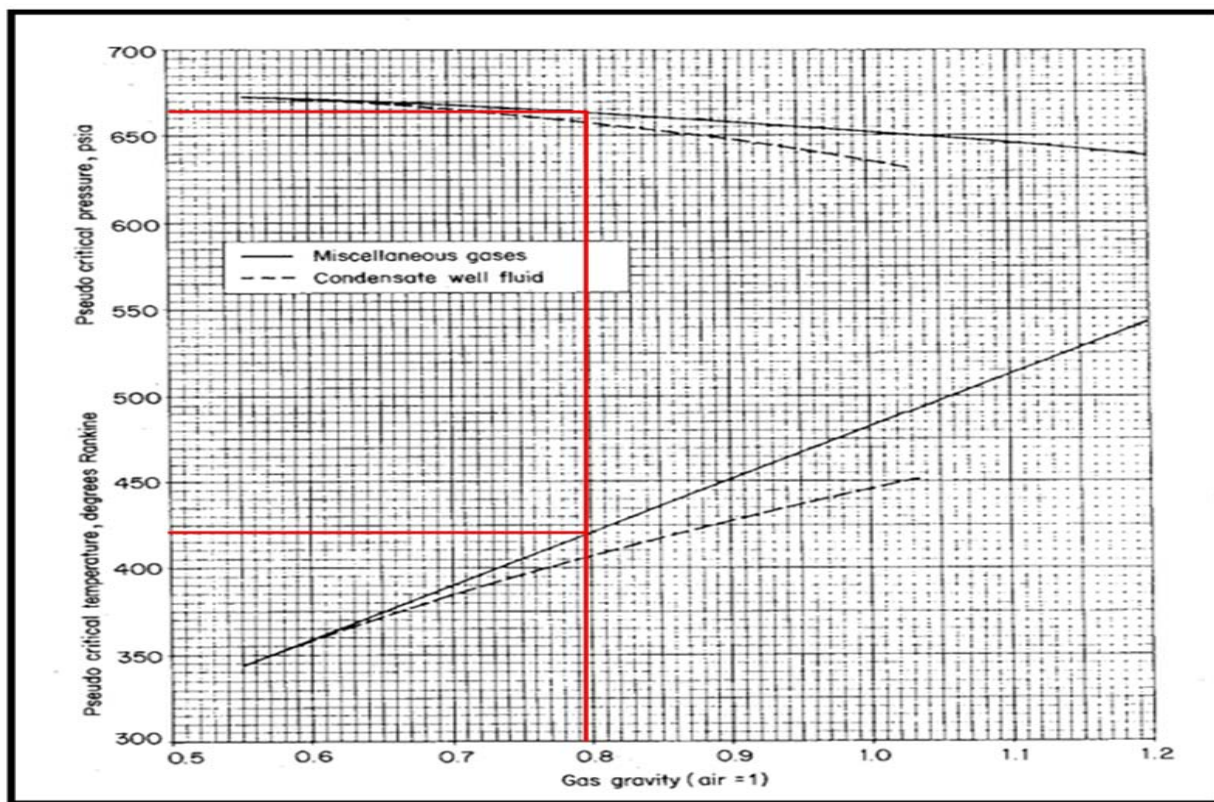
A_0	0,3265	A_4	0.01569	A_7	-0.7361	A_{10}	0.6134
A_1	-1.0700	A_5	-0.05165	A_8	0.1844	A_{11}	0.7210
A_2	-0.5339	A_6	0.5475	A_9	0.1056		

Για τη χρήση της μεθόδου του Katz διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις:

1. Όταν η σύσταση είναι γνωστή
 2. Όταν είναι γνωστή μόνο η σχετική πυκνότητα
 3. Όταν είναι γνωστές οι προσμείξεις π.χ. N_2 , CO_2 , H_2S
1. Εάν τα συστατικά του μείγματος είναι γνωστά, οι τιμές των P_{pc} , T_{pc} υπολογίζονται με χρήση του νόμου του Kay.

$$P_{pc} = \sum y_i * P_{ci}, P_{pc} = \sum y_i * T_{ci}$$

2. Για την περίπτωση που είναι γνωστή μόνο η σχετική πυκνότητα του αερίου, στο Σχήμα 7.2 παρουσιάζεται ένας γραφικός τρόπος υπολογισμού των ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων. Στον οριζόντιο άξονα είναι οι τιμές της σχετικής πυκνότητας και στον κατακόρυφο είναι οι ψευδοανηγμένη πίεση και θερμοκρασία. Η κόκκινη γραμμή παριστάνει ένα παράδειγμα ενός αερίου με σχετική πυκνότητα 0.8. Από αυτό το σημείο (0.8) στον οριζόντιο άξονα σχηματίζεται μια παράλληλη γραμμή με τον κατακόρυφο άξονα, η οποία τέμνει τις αντίστοιχες καμπύλες. Η πρώτη καμπύλη είναι για την ψευδοκρίσιμη θερμοκρασία και η δεύτερη για την ψευδοκρίσιμη πίεση. Από τα σημεία που τέμνει η γραμμή αυτή τις καμπύλες, σχηματίζονται δυο γραμμές παράλληλες με τον άξονα της σχετικής πυκνότητας οι οποίες τέμνουν τον κατακόρυφο άξονα σε δύο σημεία αντίστοιχα, τις τιμές ψευδοκρίσιμες (πίεσης και θερμοκρασίας). Τα αποτελέσματα είναι σε μονάδες $T_{Pr}=420\text{ R}$ και $P_{Pr}=665\text{ psi}$.



Σχήμα 3.3 Προσδιορισμός ψευδοκρίσιμων ιδιοτήτων για φυσικά αέρια

Αντί για το διάγραμμα του Σχήματος 7.3, μπορούν να χρησιμοποιηθούν οι παρακάτω σχέσεις:

$$T_{pc} = 169.2 + 349.5s_g - 74.0s_g^2$$

$$P_{pc} = 756.8 - 131.0s_g - 3.6s_g^2$$

όπου T_{pc} σε R, και P_{pc} σε psi

3. Αν το αέριο περιέχει σημαντική ποσότητα μη υδρογονανθράκων όπως υδροθείο, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο, τότε η μέθοδος που περιγράφεται παραπάνω παρουσιάζει σημαντικό σφάλμα. Σε αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιείται η διόρθωση των Wichita και Aziz στις τιμές των ψευδοκρίσιμων πιέσεων και θερμοκρασιών.

$$T'_{pc} = T_{pc} - \varepsilon$$

$$P'_{pc} = \frac{P_{pc} T'_{pc}}{T_{pc} + y_{H_2S}(1 - y_{H_2S})\varepsilon}$$

$$\varepsilon = 120 \left[(y_{H_2S} + y_{CO_2})^{0.9} - (y_{H_2S} + y_{CO_2})^{1.6} \right] + 15 \left[(y_{H_2S})^{0.5} - (y_{H_2S})^4 \right]$$

Ο νόμος των αντίστοιχων καταστάσεων κατά Sutton

Ο Sutton, ανέπτυξε μια καινούργια μεθοδολογία χρησιμοποιώντας την ίδια λογική με την αρχή των αντίστοιχων καταστάσεων. Η μέθοδος του Sutton προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια από την απλή μέθοδο του Katz. Σε αυτή την μέθοδο διακρίνονται πάλι τρεις περιπτώσεις:

1. Όταν η σύσταση είναι γνωστή
2. Όταν είναι γνωστή μόνο η σχετική πυκνότητα
3. Όταν είναι γνωστές οι προσμείξεις π.χ. N_2 , CO_2 , H_2S

Στην πρώτη περίπτωση, η ψευδοκρίσιμη θερμοκρασία και πίεση υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις παρακάτω σχέσεις:

$$T_{pc} = \frac{K^2}{J} \text{ και } P_{pc} = \frac{T_{pc}}{J}$$

όπου:

$$J = \frac{1}{3} \sum_j y_j \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_j + \frac{2}{3} \left[\sum_j y_j \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_j^{0.5} \right]^2$$

$$K = \sum_j y_j \left(\frac{T_c}{\sqrt{P_c}} \right)_j$$

Ο Piper et al [2] έδωσαν μια βελτιωμένη έκδοση των εξισώσεων του Sutton λαμβάνοντας υπόψιν το βαρύ κλάσμα C_{7+} και τα ανόργανα συστατικά:

$$J = \alpha_0 + \sum_{i=3}^3 \alpha_i y_i \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_i + \alpha_4 \sum_j y_j \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_j + \alpha_5 \left[\sum_j y_j \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_j \right]^2 + \alpha_6 y_{C_{7+}} M_{C_{7+}} + \alpha_7 (y_{C_{7+}} M_{C_{7+}})^2$$

$$K = \beta_0 \sum_{i=3}^3 y_j \beta_i \left(\frac{T_c}{\sqrt{P_c}} \right)_i +$$

$$+ \beta_4 \sum_j y_i \left(\frac{T_c}{\sqrt{P_c}} \right)_j + \beta_5 \left[\sum_j y_i \left(\frac{T_c}{\sqrt{P_c}} \right)_j \right]^2 + \beta_6 y_{C_{7+}} M_{C_{7+}} + \beta_7 (y_{C_{7+}} M_{C_{7+}})^2$$

όπου: $y_i \in \{y_{H_2S}, y_{CO_2}, y_{N_2}\}$, $y_j \in \{y_{C_1}, y_{C_2} \dots y_{n C_6}\}$ α_i και β_i , παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 3.2 Οι νέες τιμές των J και K

i	J		K	
	α_i	Standard Error	β_i	Standard Error
0	1.5303E-02	4.6990E-02	1.1732E-02	1.1732E-02
1	9.0991E-02	4.3523E-02	3.0426E-02	3.0426E-02
2	9.5869E-02	4.5310E-02	3.6890E-02	3.3689E-02
3	6.6612E-02	4.7498E-02	5.2179E-02	5.2179E-02
4	4.7920E-02	1.6434E-02	1.6035E-02	1.6035E-02
5	3.4198E+00	1.4566E-02	5.5670E-02	5.5670E-02
6	2.0370E-02	4.2400E-02	9.9300E-02	9.9300E-02
7	-8.4700E-02	2.5000E-02	5.9100E-02	5.9100E-02

Στην περίπτωση που είναι γνωστή μόνο η σχετική πυκνότητα. Ο Piper et al [2] δίνουν τις παρακάτω σχέσεις οι οποίες λαμβάνεται υπόψιν τα ανόργανα συστατικά αν υπάρχουν.

$$J = \alpha_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i y_i \left(\frac{T_c}{P_c} \right)_i + \alpha_4 s_g + \alpha_5 s_g^2$$

$$K = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \alpha_i y_i \left(\frac{T_c}{\sqrt{P_c}} \right)_i + \beta_4 s_g + \beta_5 s_g^2$$

όπου: $y_i \in \{y_{H_2S}, y_{CO_2}, y_{N_2}\}$, α_i και β_i , παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.3.

Πίνακας 3.3 Οι προτεινόμενες τιμές των J και K

i	J		K	
	α_i	Standard Error	β_i	Standard Error
0	1.1582E-01	7.4500E-03	3.8216E+00	1.7133E-01
1	-4.5820E-01	1.3610E-02	-6.5340E-02	8.6840E-03
2	-9.0348E-01	1.5387E-02	-4.2113E-01	1.0812E-02
3	-6.6026E-01	3.9664E-02	-9.1249E-01	4.1073E-02
4	7.0729E-01	1.3878E-02	1.7438E+01	3.1914E-01
5	-9.9397E-02	6.0550E-03	-3.2191E+00	1.3925E-01

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

Πειραματικό μέρος

4.1 Εξοπλισμός

4.1.1 Εισαγωγή

Οι εργαστηριακές μελέτες φυσικού αερίου και πετρελαίου έχουν σκοπό τον προσδιορισμό των τιμών των παραμέτρων που χρειάζονται για την πλήρη περιγραφή της συμπεριφοράς του ρευστού. Οι μελέτες των ιδιοτήτων των ρευστών του πετρελαίου-αερίου ονομάζονται μελέτες PVT από την συντομογραφία στα αγγλικά των τριών βασικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων PRESSURE, VOLUME και TEMPERATURE δηλαδή πίεση, όγκος και θερμοκρασία.

Οι βασικοί τύποι μελέτης που πραγματοποιούνται ανάλογα με το ρευστό του ταμιευτήρα είναι:

- Μελέτη σταθερής μάζας (υγρό + αέριο)
- Μελέτη σταθερού όγκου (αέριο)
- Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (υγρό)
- Μελέτη διαχωρισμού (υγρό + αέριο)
- Μελέτη ιξώδους

Τα πειράματα της παρούσας εργασίας ανήκουν στην κατηγορία της μελέτης σταθερής μάζας. Βασικές παράμετροι της μελέτης σταθερής μάζας είναι στο το σημείο βρασμού στην περίπτωση του πετρελαίου, και το σημείο δρόσου στην περίπτωση του φυσικού αερίου στο ταμιευτήρα.

Η εργαστηριακή μελέτη της θερμοδυναμικής συμπεριφοράς των ρευστών ενός ταμιευτήρα λαμβάνει χώρα σε εξειδικευμένα για το σκοπό αυτό εργαστήρια που ανήκουν είτε στις εταιρίες πετρελαίου ή σε πανεπιστήμια που συνεργάζονται με εταιρίες πετρελαίου, ή σε εταιρίες που προσφέρουν (service companies).

4.1.2 Τα μέλη του εξοπλισμού

Ο απαιτούμενος εξοπλισμός για την εκτέλεση μιας τυπικής μελέτης PVT διακρίνεται σε δυο κατηγορίες:

I. κύριος εξοπλισμός:

- Μια αντλία Isco
- Ένα αυτόκλειστο εμβολοφόρο υψηλής πίεσης
- Ένας κλίβανος
- Βαλβίδες
- Μανοεκτονωτής
- Σωλήνες
- Συνδέσμους
- Μανόμετρα
- Θερμόμετρα
- Κάρτα ψηφιοποίησης των σημάτων
- Ηλεκτρονικός υπολογιστής.

II. Βοηθητικός εξοπλισμός:

- Φιάλη φόρτωσης των αερίων
- Συσκευή Gas meter
- Χρωματογράφος κ.τ.λ.

4.1.3 Κύριος εξοπλισμός**1. Η αντλία ISCO**

Στα εργαστήρια PVT χρησιμοποιούνται εμβολοφόρες ογκομετρικές αντλίες (Positive Displacement Volumetric Pump) Εικόνα 3.1. Είναι όργανα ακριβείας, τα οποία δίνουν τη δυνατότητα στο χρήστη να ασκήσει συγκεκριμένη πίεση στο σύστημα μετακινώντας ένα έμβολο. Το έμβολο (plunger) της αντλίας κινείται εντός ενός κυλίνδρου με τη βοήθεια κοχλία (spindle). Το νερό χρησιμοποιείται σαν μέσο εφαρμογής πίεσης λόγω της μικρής συμπιεστότητάς του και του χαμηλού κόστους, ενώ σε περίπτωση διαρροής οι επιπτώσεις είναι ασήμαντες συγκριτικά με τον παλαιότερα χρησιμοποιούμενο υδράργυρο.

Πίνακας 3.4 Χαρακτηριστικά της αντλίας



Εικόνα 3.1
Χαρακτηριστικά της
αντλίας

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

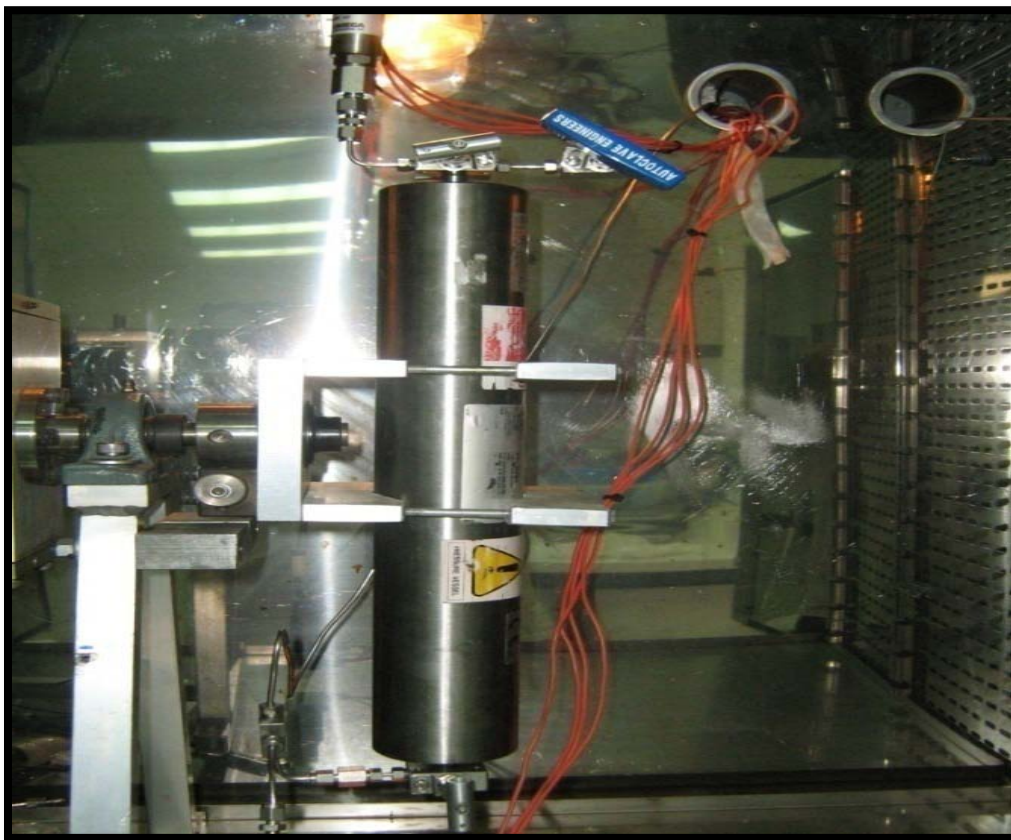
Ο κοχλίας περιστρέφεται με ηλεκτρικό κινητήρα. Ο όγκος του νερού που εξέρχεται ή εισέρχεται στον κύλινδρο υπολογίζεται από τη διαφορά της θέσης του εμβόλου και εμφανίζεται στην οθόνη της αντλίας. Τα όρια λειτουργίας των αντλιών που διατίθενται στο εμπόριο φθάνουν μέχρι και 50.000 psi (350 MPa), με ακρίβεια στη μέτρηση του όγκου από 0,001 έως 0,04 cm³. Τα χαρακτηριστικά της αντλίας που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων δίνονται στον Πίνακα 3.1

2. Εμβολοφόρο αυτόκλειστο υψηλής πίεσης

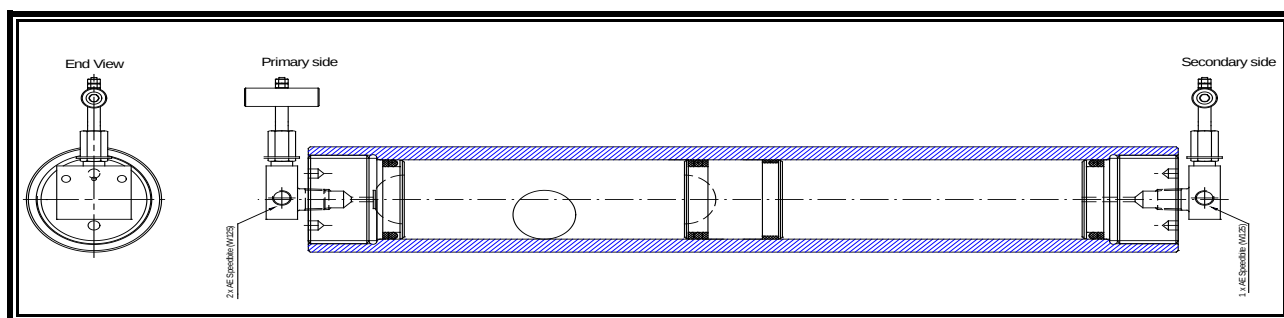
Τα εμβολοφόρα αυτόκλειστα είναι μεταλλικά δοχεία ικανά να αντέχουν σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες (Εικόνα 3.2), ανάλογες εκείνων που συναντώνται σε ταμιευτήρες πετρελαίου. Το εμβολοφόρο αυτόκλειστο (κελί) είναι κατασκευασμένο από ανθεκτικό υλικό, και περιέχει μέσα του ένα έμβολο. Από την πάνω πλευρά του εμβόλου εισέρχεται το ρευστό και από την κάτω μεριά εισέρχεται το νερό το οποίο λειτουργεί ως μέσο εφαρμογής πίεσης από την αντλία στο ρευστό. Το μοντέλο που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι SAMPLE RECEIVER ProLight – Ti 690 – 100 MB.

Η χωρητικότητα του συγκεκριμένου αυτόκλειστο είναι περίπου 615 cc. Η μεταλλική μπίλια ανάμεσα στο πάνω μέρος του πιστονιού και το έμβολο

χρησιμοποιείται για επιτευχθεί καλή ανάμειξη του ρευστού μέσα στο κελί, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.3. Μετά από κάθε μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας, το ρευστό μέσα στο κελί μπορεί να είναι διφασικό οπότε πρέπει να γίνει καλή ανάμειξη του υγρού με τη βοήθεια της μπίλιας του εμβόλου Εικόνα 3.3 για αρκετό χρονικό διάστημα, ώστε να εξασφαλίζεται η θερμοδυναμική ισορροπία ανάμεσα στις δυο φάσεις. Εάν το σύστημα είναι μονοφασικό η ανάμειξη δεν είναι απαραίτητη.



Εικόνα 3.2 Το αυτόκλειστο (κελί) τοποθετημένο στο κλίβανο



Εικόνα 3.3 Τομή του κελίου όπου φαίνεται η μπίλια ανάμειξης του έμβολο

3. Εργαστηριακός κλίβανος

Οι κλίβανοι που χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια PVT διακρίνονται σε λουτρό αέρος (air bath) και σε λουτρό ελαίου (oil bath). Διαθέτουν θερμοστάτη για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και τη διατήρησή της σε σταθερή τιμή.



Εικόνα 3.4 Εργαστηριακός κλίβανος

Ο κλίβανος που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι μοντέλο LAC 2018-4 της εταιρίας TEMCO Inc (Εικόνα 3.4). Η μέγιστη θερμοκρασία είναι 260 °C και η ακρίβεια του θερμοστάτη είναι $\pm 0,5$ °C. Επειδή η ακρίβεια του θερμοστάτη είναι χαμηλή, τοποθετήθηκε ένα επιπρόσθετο θερμόμετρο μέσα στον κλίβανο.

4. Βαλβίδες, σωλήνες και συνδετήρες (connectors)

Οι σωλήνες και οι βαλβίδες που χρησιμοποιήθηκαν στη διάταξη είναι της εταιρίας Swagelok, Nova και Autoclave Εικόνα 3.5.

- Οι σωλήνες είναι διαμέτρου 1/8 in και χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά της πίεσης μέσω του νερού και τη φόρτωση του αερίου. Έχουν μεγάλη

αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία και είναι φτιαγμένες από ανοξείδωτο του χάλυβα SS 3.16.

- Οι συνδετήρες έχουν σπείρωμα κατάλληλο για συναρμολόγηση, και μεγάλη αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία.
- Οι βαλβίδες έχουν μεγάλη αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία. Η ύπαρξή τους μας δίνει τη δυνατότητα ελέγχου κάθε γραμμής ξεχωριστά και ανεξάρτητα από την άλλη.



Εικόνα 3.5 Σωλήνες και συνδετήρες

Στη διάταξη χρησιμοποιούνται δυο τύποι βαλβίδων, Autoclave και Nona όλες οι βαλβίδες έχουν μεγάλη αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία και ιδιαίτερα οι βαλβίδες που συνδέουν το πιστόνι με το σωλήνα (Εικόνες 3.6, 3.7, και 3.8).

Στην Εικόνα 3.9 παρουσιάζεται ένα ειδικό εργαλείο το οποίο χρησιμοποιείται για τη διαμόρφωση των σωλήνων σε κατάλληλες γωνιές για την τοποθέτησης. Στην εικόνα 3.5 παρουσιάζονται διάφορα είδη εξαρτημάτων όπως: σωλήνας, συνδετήρας, συνδετήρας (μοντέλου T), τάπες και fittings.



Εικόνα 3.6 Βαλβίδα Nova



Εικόνα 3.7 Βαλβίδες του πιστονιού



Εικόνα 3.8 Βαλβίδα Autoclave



Εικόνα 3.9 Ειδικό εργαλείο για διαμόρφωση των σωλήνων

5. Μανόμετρα και θερμόμετρα

Ι. Μανόμετρα εντός του κλιβάνου

Το μανόμετρο που χρησιμοποιείται είναι της εταιρίας OMEGA, μοντέλο PX 4200B, και παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.10. Για την κατασκευή του χρησιμοποιείται κράμα πυριτίου-ζαφειρίου, συνδεδεμένο με ένα διάφραγμα τιτανίου. Ο συνδυασμός αυτός παρέχει ένα πολύ ανθεκτικό υλικό που έχει εξαιρετική σταθερότητα και

αντίσταση στη διάβρωση και αντοχή σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών. Το μανόμετρο στέλνει αναλογικό σήμα στην κάρτα ψηφιοποίησης, μέσω της οποίας γίνεται η μετατροπή του σήματος από αναλογικό σε ψηφιακό και έπειτα στέλνεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Τα μανόμετρα έχουν εύρος πιέσεων από 1 Atm έως 700Atm, ή 14,5 psia έως 10000 psia και θερμοκρασίες από 0 °C μέχρι 150 °C.



Εικόνα 3.10 Μανόμετρα OMEGA PX 4200B

II. Μανόμετρα εκτός κλιβάνου

Τα δύο μανόμετρα αυξημένης ακριβείας που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση των υπόλοιπων μανόμετρων παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.11. Είναι της σειράς PX01 Series με εύρος λειτουργίας από ατμοσφαιρική πίεση έως 5000 psia και από 15 έως 71 °C (60 έως 160 °F), είναι κατασκευασμένα από χάλυβα, και συνοδεύονται με πιστοποιητικό βαθμονόμησης. Στον Πινάκα 3.2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά τους.

Πίνακας 3.5 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	$\pm 0.05\%$ 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

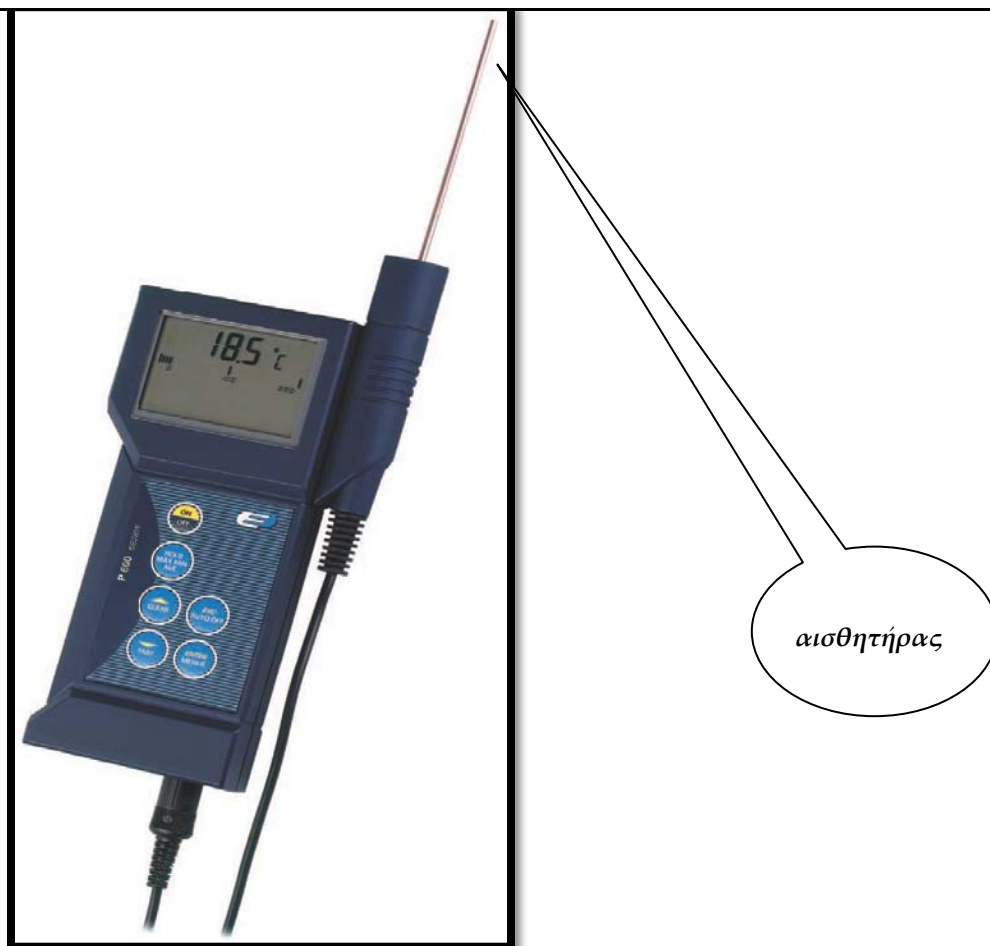


Εικόνα 3.11 Το μανόμετρο PX01Series

6. Θερμόμετρο

Το θερμόμετρο που χρησιμοποιείται στη διάταξη είναι της σειράς P600 (Εικόνα 3.12) και είναι κατασκευασμένο σύμφωνα με το σύστημα ISO 9000. Δίνει μέτρηση σε ηλεκτρονική μορφή, με μεγάλη ακρίβεια $\pm 0,03$ °C. Το θερμόμετρο παραμένει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μόνο ο αισθητήρας μπαίνει στον

κλίβανο. Στέλνει ψηφιακό σήμα στον υπολογιστή. Στη διάταξη του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν δύο αισθητήρες, ένας εντός του κλίβανου και ένας εκτός του κλίβανου, για ταυτόχρονη μέτρηση και της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος.



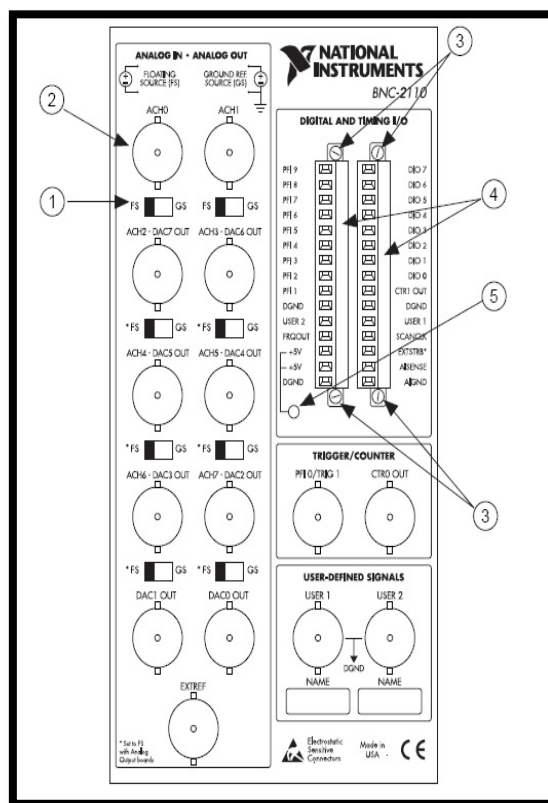
Εικόνα 3.12 Θερμόμετρο της διάταξης

7. Κάρτα ψηφιοποίησης των σημάτων από τα όργανα

Η κάρτα ψηφιοποίησης των σημάτων που χρησιμοποιείται στο πείραμα είναι της εταιρίας National Instruments της σειράς BNC-2110. Ο ρόλος της είναι ιδιαίτερα σημαντικός διότι μετατρέπει το σήμα από αναλογικό σε ψηφιακό, μειώνοντας τυχόν θορύβους. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.13 έχει διάφορες θύρες εισόδου (input) για το αναλογικό σήμα και εξόδου (output) για το ψηφιακό σήμα, και συνδέεται με τον υπολογιστή με ένα καλώδιο τύπου scart. Στην Εικόνα 3.13 παρουσιάζεται ο συνδυασμός της κάρτας ψηφιοποίησης που χρησιμοποιείται στη διάταξη:

1. Κουμπί ενεργοποίησης της θύρας

2. Θύρα ή είσοδος των αναλογικών σημάτων
3. Βίδα συναρμολόγησης
4. Έξοδος των ψηφιακών σημάτων
5. Ενδεικτικό φως

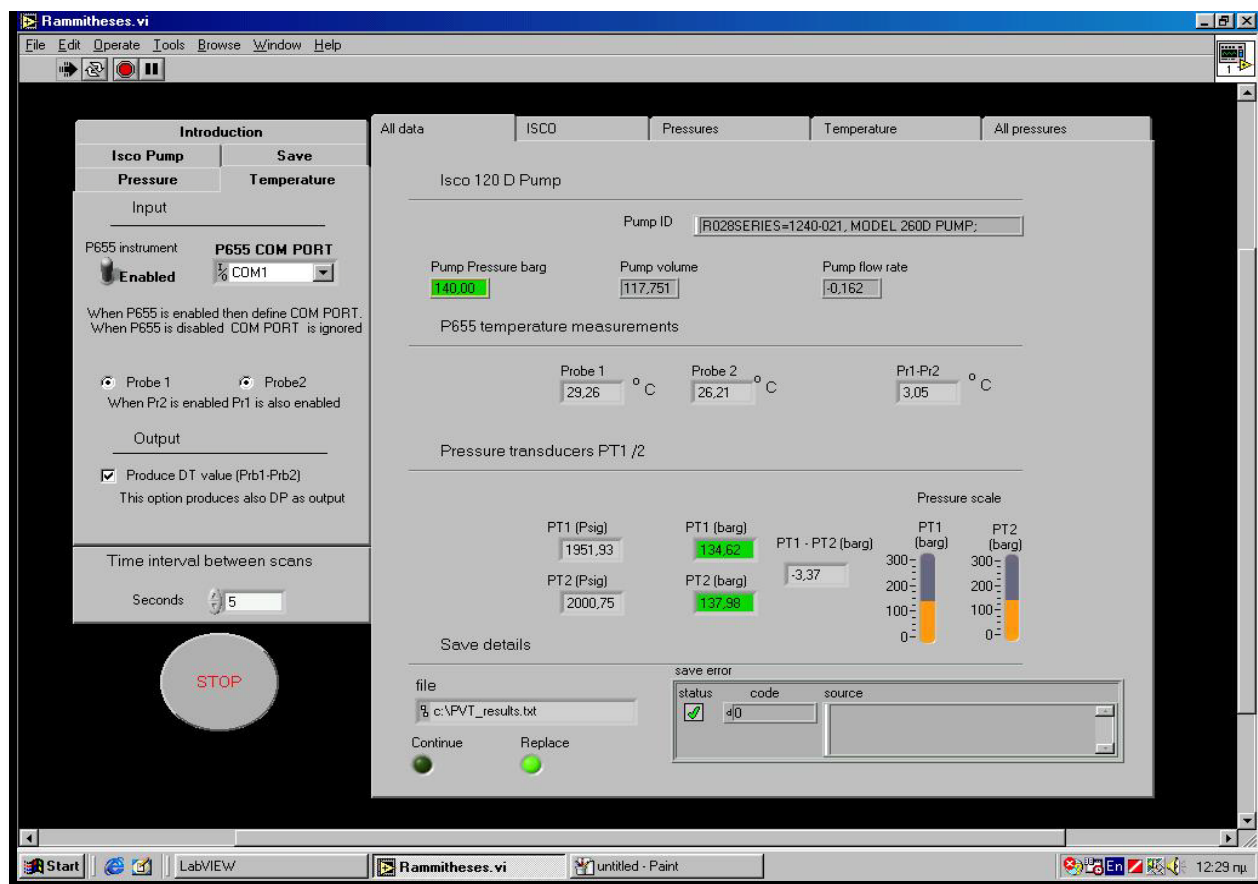


Εικόνα 3.13 Κάρτα ψηφιοποίησης που χρησιμοποιείται στην διάταξη

8. Ηλεκτρονικός υπολογιστής

Ο υπολογιστής χρησιμοποιείται για συλλογή των δεδομένων είτε μέσω της κάρτας που προαναφέρθηκε, είτε μέσω της αντλίας (ISCO). Οι μετρήσεις συλλέγονται από τον υπολογιστή με τη βοήθεια του προγράμματος “Lab View”, το οποίο φαίνεται στην Εικόνα 3.14.

LabVIEW – Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench. Είναι μια γραφική γλώσσα προγραμματισμού που επιτρέπει τον έλεγχο οργάνων, λήψη των δεδομένων, και την επεξεργασία αυτών, τόσο κατά την διάρκεια όσο και μετά τη λήψη. Το LabVIEW στηρίζεται σε γραφικά σύμβολα αντί σε κείμενο (όπως οι κλασικές Γ.Π.) για να περιγράψει διάφορες ενέργειες του προγράμματος.



Εικόνα 3.14 Το πρόγραμμα LabVIEW

9. Καλώδια

Στη διάταξη χρησιμοποιούνται καλώδια σύνδεσης για τη μεταφορά ρεύματος και σημάτων από τα όργανα (μανόμετρα, θερμομέτρα κ.τ.λ.) στην κάρτα ψηφιοποίησης. Πριν τη χρήση τους ελέγχονται οι προδιαγραφές τους για αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες.

4.1.4 Βοηθητικός εξοπλισμός

1. Συσκευή μέτρηση όγκου αερίων (gas meter)

Η συσκευή μέτρησης όγκου αερίων είναι σχεδιασμένη για την ακριβή μέτρηση όγκου αερίων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και ατμοσφαιρική πίεση. Στο εργαστήριο χρησιμοποιείται το μοντέλο No 2331 της Ruska. Αποτελείται από δυο γυάλινους κυλίνδρους (Pyrex chambers) χωρητικότητας 1000 cm³ και 2000 cm³ αντίστοιχα, όπου στο εσωτερικό τους τοίχωμα κινούνται δυο έμβολα από Teflon. Το εισερχόμενο αέριο στον κύλινδρο μετατοπίζει το έμβολο από τη θέση του οποίου πάνω σε μια βαθμολογημένη κλίμακα όπου προσδιορίζεται ο όγκος. Η ακρίβεια της

μέτρησης είναι 0.2 % του ολικού όγκου του κυλίνδρου και η μεγίστη πίεση λειτουργίας του είναι $1 \pm 0,147 \text{ atm}$.

2. Φιάλες μεταφοράς ρευστών- αερίων

Χρησιμοποιούνται για τη μεταφορά και αποθήκευση των αερίων από τη γεώτρηση ή το διωλιστήριο μέχρι το εργαστήριο. Οι φιάλες μεταφοράς είναι κατασκευασμένες από ειδικά κράματα ώστε να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά ρευστά, καθώς και σε υψηλές πιέσεις. Στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται διάφορες φιάλες για την μεταφορά των αερίων π.χ. No 2344 της Ruska.

3. 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 διφασική 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 συνεχεία 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 αυτό 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 :

$$t'_R = t_R - t_m$$

Το σύστημα ανίχνευσης

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

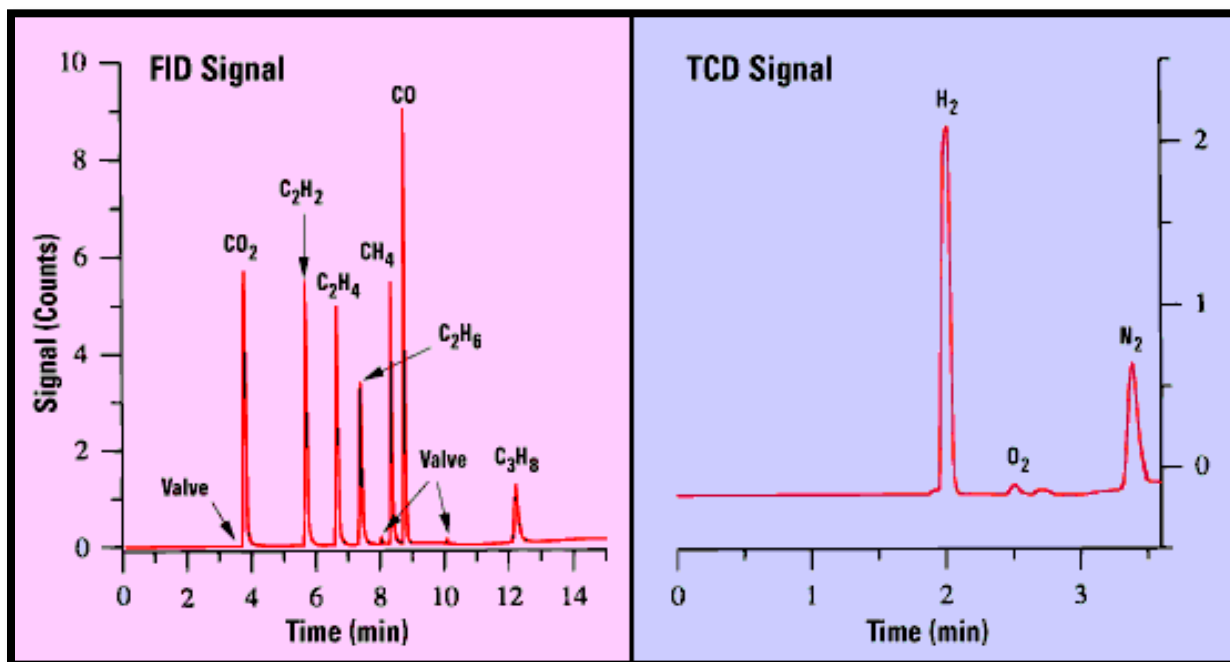
- Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector) **TDC** Σχήμα 3.1.
- Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (Flame Ionization Detector) **FID** Σχήμα 3.1.

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, αλλά 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.



Σχήμα 3.4 Τυπικό διάγραμμα των δυο ανιχνευτών FID και TCD

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 αλλού ανιχνευτή FID στηρίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μια φλόγας υδρογόνου, στην οποία καίγονται τα συστατικά του μείγματος μετά από την έξοδο τους από τη στήλη. Όταν καίγεται μόνο H₂ 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.

4.2 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από όλα τα όργανα και τα εξαρτήματα που έχουν περιγραφεί στο προηγούμενο κεφαλαίο. Για την κατασκευή μιας πειραματικής διάταξης πρέπει να ληφθούν υπόψιν πολλές λεπτομέρειες, εκτός των οργάνων και των εξαρτημάτων, όπως η τοποθέτηση, η διαθεσιμότητά τους, καθώς επίσης και η ασφάλεια του προσωπικού.

Στόχος της πειραματικής διάταξης

Ο βασικός στόχος της πειραματικής διάταξης είναι ο προσδιορισμός του συντελεστή συμπίεστότητας Z των αερίων μειγμάτων. Ο υπολογισμός του πραγματοποιείται μέσω της καταστατικής εξίσωσης των πραγματικών αέριων, εφόσον μετρηθούν οι υπόλοιπες παράμετροι, από τις οποίες η βασικότερη είναι ο όγκος, ενώ ακολουθούν τα moles, η πίεση και η θερμοκρασία.

Μετρούμενα μεγέθη

Τα μετρούμενα μεγέθη είναι:

- Η πίεση η οποία μετρείται με ακρίβεια τρίτου δεκαδικού
- Ο όγκος (V), ο οποίος πρέπει να μετρείται με μεγάλη ακρίβεια
- Τα moles (n)
- Η θερμοκρασία, η οποία δίνεται σε απόλυτη τιμή. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας κατά ένα βαθμό Kelvin στα 300 K, δεν επηρεάζει σημαντικά την τελική τιμή του συντελεστή συμπίεστότητας.

Η τιμή της σταθεράς των αερίων R εξαρτάται από τις μονάδες μέτρησης των προηγούμενων παραμέτρων. Οι πιο συνηθισμένες τιμές της είναι :

$$R = 8,314472 * 10^{-5} \frac{m^3 * bar}{K * mol}$$

$$R = 8,205746 * 10^{-5} \frac{m^3 * atm}{K * mol}$$

$$R = 8,314472 * 10^{-2} \frac{lt * bar}{K * mol}$$

$$R = 8.31451 \frac{\text{cm}^3 * \text{Pa}}{\text{K} * \text{mol}}$$

Τα παραπάνω μεγέθη συνδυάζονται στην καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων, από την οποία υπολογίζεται ο συντελεστής απόκλισης Z.

4.2.1 Περιορισμοί της διάταξης

Σε όλα τα εργαστήρια υπάρχουν περιορισμοί είτε στο σχεδιασμό της πειραματικής διάταξης, είτε στη χρήση των οργάνων, ή ακόμα και στο κόστος του εξοπλισμού. Για παράδειγμα κατά διάρκεια του σχεδιασμού του πειράματος γίνεται βαθμονόμηση των οργάνων, δηλαδή αναγωγή των ενδείξεων των οργάνων (μανόμετρα), που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως προς κάποια άλλα όργανα τα οποία είναι πιο αξιόπιστα. Ο περιορισμός σε αυτήν την περίπτωση είναι το κόστος αγοράς ενός οργάνου ως προς την αξιοπιστία του. Είναι δύσκολο να χρησιμοποιηθούν παντού στη διάταξη όργανα τα οποία συνοδεύονται με πιστοποιητικό ακρίβειας, εξ αιτίας του πολύ υψηλού κόστους σε σχέση με το χρονικό διάστημα χρήσης. Έτσι αντικαθίστανται με άλλα φθηνότερα μανόμετρα, τα οποία όμως δεν έχουν πιστοποιητικό ακρίβειας. Απαιτείται επομένως η περιοδική βαθμονόμησή τους ως προς όργανα τα οποία είναι πιο αξιόπιστα.

Ενας άλλος περιορισμός είναι ο χώρος στον οποίο πραγματοποιείται το πείραμα, τόσο ως προς την τοποθέτηση των οργάνων, όσο και ως προς το βαθμό κατά τον οποίο επηρεάζονται από τα άλλα συστήματα που υπάρχουν ήδη στο χώρο του εργαστηρίου.

4.2.2 Ο σχεδιασμός της διάταξης

Ο σχεδιασμός μιας πειραματικής διάταξης γίνεται λαμβάνοντας υπόψη και την ασφάλεια, του εξοπλισμού. Το θέμα της ασφάλειας περιλαμβάνει την κατάλληλη τοποθέτηση του εξοπλισμού σε σχέση με το ηλεκτρικό ρεύμα, το νερό, τα αέρια, καθώς και θέματα διαχείρισης της υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας.

Στη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε, εκτός από τη θεωρητική προσέγγιση του σχεδίου της διάταξης, υπήρξε επαφή με το σύνολο των οργάνων που αποτέλεσαν τα μέλη της πειραματικής διάταξης. Στη συνέχεια δόθηκε έμφαση στο θέμα της φόρτωσης του αερίου και στη θέση από την οποία πραγματοποιείται κάθε φορά η φόρτωση. Τέλος δόθηκε προσοχή ώστε να μην υπάρχουν κινούμενα εξαρτήματα.

Στην αρχή έγινε ένα σκαρίφημα (sketch), έτσι ώστε να πραγματοποιηθεί μια αρχική εκτίμηση της σχεδίασης της διάταξης. Αργότερα, συγκεντρώθηκε ο

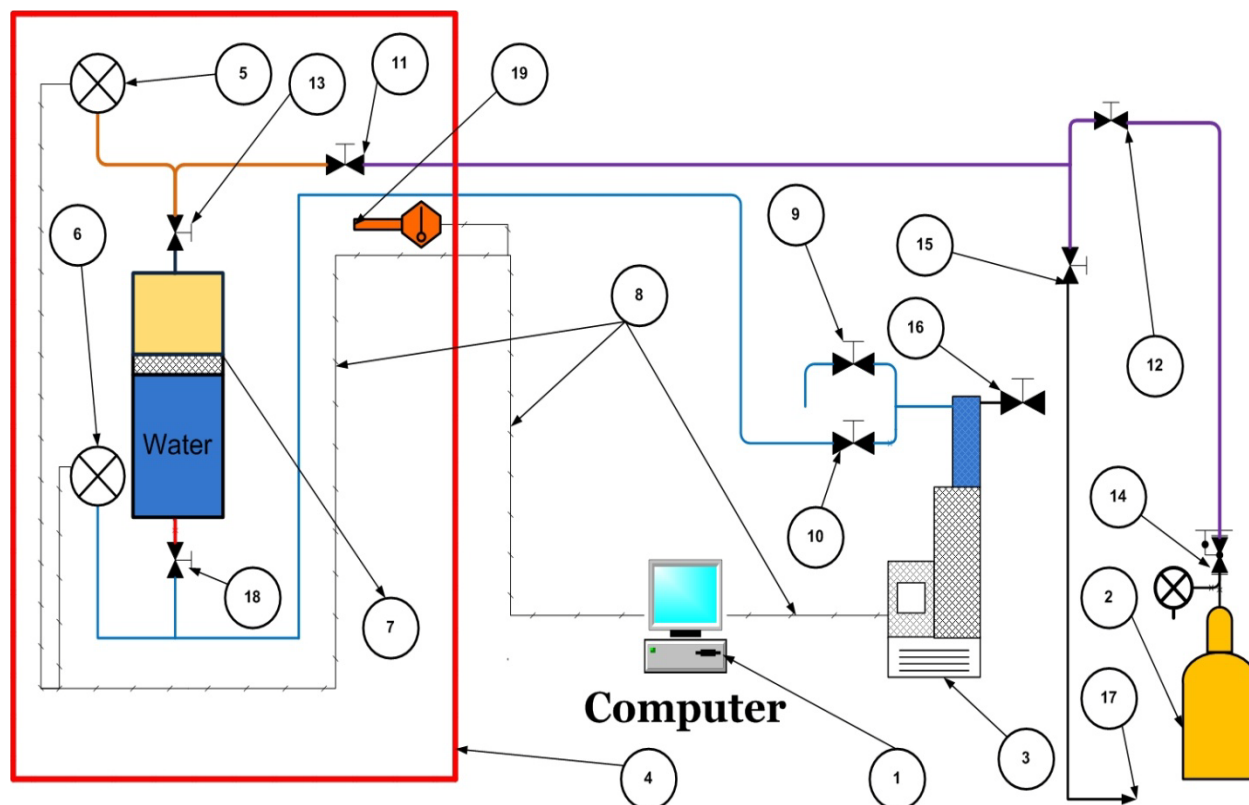
απαραίτητος εξοπλισμός και ακολούθησε η συναρμολόγησή του. Κατά τη συναρμολόγηση προέκυψαν δυσκολίες, οι οποίες δεν ήταν ορατές στην αρχική σχεδίαση, όπως για παράδειγμα η τοποθέτηση των βαλβίδων οι οποίες πρέπει να στηριχθούν κατάλληλα ώστε να είναι σταθερές.

4.2.3 Διαδικασία ενεργοποίησης του εξοπλισμού

Περιγραφή της διάταξης

Η διάταξη σύμφωνα με Σχήμα 4.1 αποτελείται από τα έξης εξαρτήματα:

1. Μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή
2. Φιάλη μεταφοράς αερίων
3. Αντλία ISCO
4. Κλίβανος
5. Μανόμετρο (αερίου)
6. Μανόμετρο (νερού)
7. Πιστόνι
8. Καλώδια ρεύματος-σήματος
9. Βαλβίδα εφοδιασμού του νερού
10. Βαλβίδα τροφοδοσίας νερού στο κάτω μέρος του πιστονιού
11. Βαλβίδα απομόνωσης του συστήματος από την υπόλοιπη διάταξη φόρτωσης
12. Βαλβίδα απομόνωσης του συστήματος από τη φιάλη φόρτωσης
13. Βαλβίδα εισόδου του πιστονιού
14. Μανοεκτονωτής
15. Βαλβίδα σύνδεσης με το κενό
16. Βαλβίδα τροφοδοσίας νερού (calibration)
17. Σωλήνας κενού
18. Βαλβίδα εισόδου νερού στο πιστόνι



Σχήμα 3.5 Τα εξαρτήματα της διάταξης

Συνδεσμολογία του εξοπλισμού

Για την σύνδεση του διαθέσιμου εξοπλισμού ακολουθηθήκαν τα παρακάτω βήματα (Σχήμα 4.1):

- Πάνω σε ένα πάγκο τοποθετήθηκε ο ηλεκτρονικός υπολογιστής (1) με την κάρτα ψηφιοποίησης και την αντλία ISCO (3). Η αντλία συνδέεται με το πιστόνι (7) που βρίσκεται μέσα στον κλίβανο (4).
- Μέσα στον κλίβανο (4) τοποθετείται το πιστόνι (7) πάνω σε κατάλληλο μηχανισμό και έπειτα συνδέεται με το σωλήνα παροχής νερού με τη βαλβίδα εισόδου του νερού (18) η οποία συνδέεται με την αντλία (3).
- Συνδέεται από τη βαλβίδα (18) ένα μανόμετρο (6) για τη μέτρηση της διαφοράς πίεσης στα δυο άκρα του πιστονιού.
- Η πάνω μεριά του πιστονιού (7) συνδέεται μέσω της βαλβίδας εισόδου του αερίου (13) με ένα μανόμετρο (5). Το μανόμετρο

αυτό είναι υπεύθυνο για τη μέτρηση της πίεσης αεριού στο πιστόνι. Στη συνέχεια γίνεται σύγκριση με το μανόμετρο (6), για την εκτίμηση της διαφοράς πίεσης μπροστά και πίσω από το εμβόλο του πιστονιού (7). Χρησιμοποιώντας τις ενδείξεις των δυο μανομετρών προκύπτει η τιμή της διαφοράς πίεσης, λόγω της τριβής του εμβόλου.

- Οι δυο βαλβίδες (12) (15) πακτώνονται, έτσι ώστε να παραμείνουν σταθερές. Η βαλβίδα (12) συνδέεται με τη βαλβίδα (15) μέσω συνδετήρα σε μορφή (T) και συνδέεται και με τη (12).
- Η άλλη άκρη της βαλβίδας (12) συνδέεται με τη φιάλη φόρτωσης (2) μέσω του μανοεκτονωτή (14).
- Η άκρη της βαλβίδας (15) συνδέεται με την αντλία κενού.
- Η βαλβίδα (16) χρησιμοποιείται στη φάση έλεγχου και δοκιμής της διάταξης.
- Η βαλβίδα εφοδιασμού του νερού (9) χρησιμοποιείται για την επαναπλήρωση της αντλίας με νερό.
- Τα δυο μανόμετρα (5), (6) και το θερμομέτρο (19) συνδέονται με την κάρτα ψηφιοποίησης και τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω καλωδίων (ρεύμα-σήμα) (8).

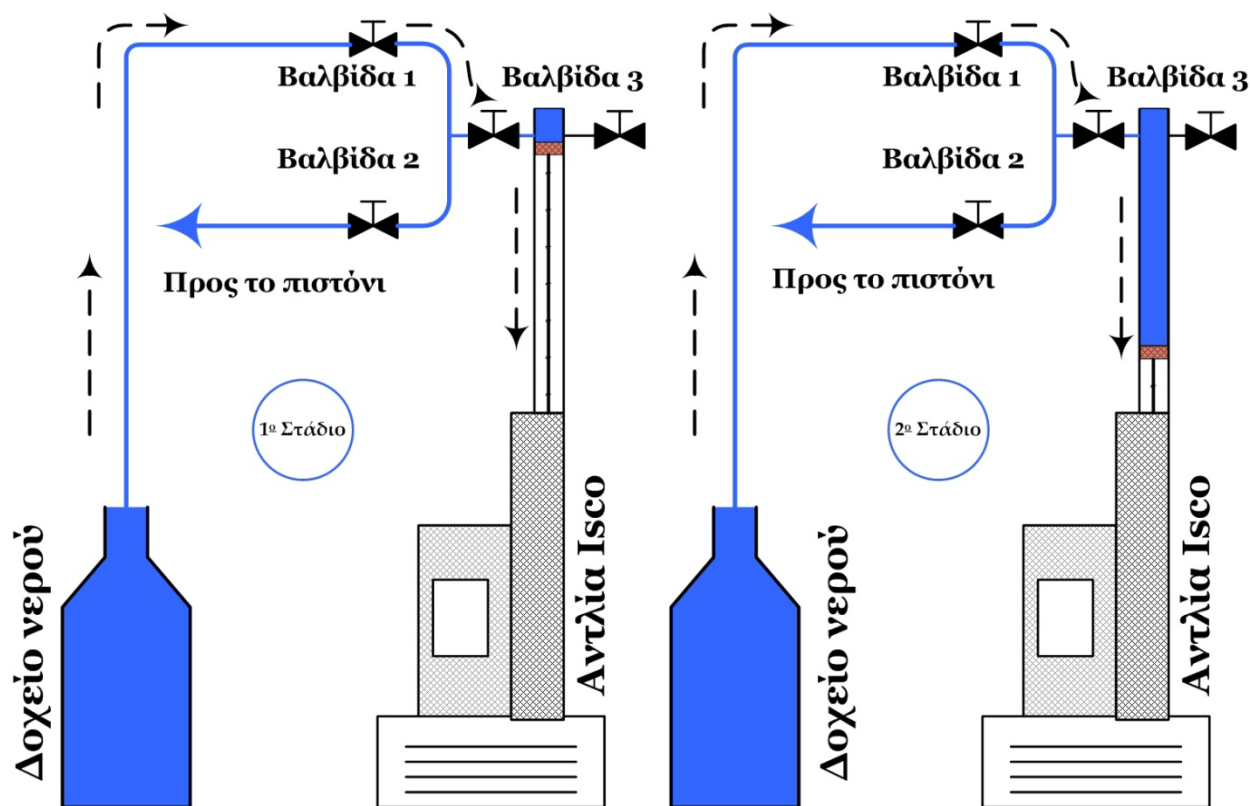
Μετά την ολοκλήρωση της συναρμολόγησης των κλάδων της διάταξης, γίνεται μια γενική δόκιμη της διάταξης για έλεγχο τυχόν διαρροών από τις συνδέσεις των σωλήνων, των βαλβίδων και του πιστονιού. Έτσι η πειραματική διάταξη έχει ολοκληρωθεί και είναι έτοιμη για τις πρώτες δοκιμές βαθμονόμησης.

4.2.4 Φόρτωση της αντλίας με νερό

1. Στη βαλβίδα (1) που έχει προετοιμαστεί όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, συνδέεται ένα δοχείο απιονισμένου νερού.
2. Το έμβολο της αντλίας βρίσκεται στο ανώτερο σημείο.
3. Όλες οι βαλβίδες της διάταξης είναι κλειστές, εκτός από τη βαλβίδα (1) η οποία είναι η είσοδος του νερού στην αντλία.
4. Εφαρμόζεται κενό στο σύστημα.
5. Δίνεται εντολή αναρρόφησης στην αντλία πατώντας το κουμπί refill, δηλαδή το έμβολο της αντλίας κατεβαίνει από το ανώτερο προς το κατώτερο σημείο του κυλίνδρου δημιουργώντας υποπίεση μπροστά στο έμβολο, επιτρέποντας έτσι την εισροή του νερού.
6. Η αντλία πληρώνεται μέχρι τα ~ 266 ml.

Εφόσον ολοκληρωθεί η διαδικασία φόρτωσης της αντλίας, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή ώστε να απομακρυνθεί όλος ο αέρας μπροστά από το έμβολο. Η αφαίρεση των φυσαλίδων αέρα πραγματοποιείται εύκολα κάνοντας την αντίθετη διαδικασία της φόρτωσης, η οποία περιγράφεται στα παρακάτω βήματα:

- Δίνεται η εντολή RUN στην αντλία (κανονική λειτουργία).
- Το έμβολο της αντλίας μετακινείται από κάτω προς τα πάνω.
- Διατηρείται η βαλβίδα (1) ανοιχτή.
- Παρατηρείται το σημείο εξόδου του νερού στην βαλβίδα (1). Εάν βγαίνουν ακόμα φυσαλίδες, τότε η αντλία παραμένει σε λειτουργία μέχρι να σταματήσουν να βγαίνουν φυσαλίδες.



Σχήμα 3.6 Διαδικασία φόρτωσης της αντλίας με νερό

- Εάν σταματήσουν να βγαίνουν φυσαλίδες, αυτό σημαίνει ότι πλέον δεν έχει μείνει αέρας μέσα στην αντλία.
- Όταν αρχίζει να βγαίνει μόνο νερό, τότε κλείνεται η βαλβίδα (1).

- Όταν φτάσει η αντλία στην πίεση που έχει προγραμματιστεί αρχικά τότε σταματάει αυτόματα.

Εφόσον ολοκληρωθεί ο έλεγχος και η φόρτωση της αντλίας, αυξάνεται η πίεση στα 100 bar με κλειστές όλες τις βαλβίδες. Κρατιέται το σύστημα στα 100 bar για αρκετό χρονικό διάστημα (με την αντλία σε παύση), και ελέγχεται αν υπάρχει διαρροή. Επαναλαμβάνεται ο έλεγχος σε υψηλότερη πίεση μέχρι και τη μέγιστη, η οποία είναι 517 bar. Ο έλεγχος πραγματοποιείται με δύο τρόπους:

- Ο πρώτος τρόπος είναι πιο αξιόπιστος. Ελέγχεται η ένδειξη της πίεσης της αντλίας σε στάση. Η ένδειξη της πίεσης πρέπει να είναι σταθερή, διαφορετικά υπάρχει διαρροή.
- Ο δεύτερος τρόπος είναι ο οπτικός έλεγχος για διαρροές και είναι εφικτός μόνο για υγρά. Στην περίπτωση που περιέχει νερό το σύστημα μπορεί να εφαρμοστεί γιατί τότε η διαρροή φαίνεται με γυμνό μάτι, αφού σχηματίζονται σταγόνες στις συνδέσεις.

Η διαρροή εύκολα μπορεί να αντιμετωπιστεί, αρκεί να εντοπιστεί το σημείο διαρροής. Ο έλεγχος συνεχίζεται ανά κλάδο σε όλους τους κλάδους της διάταξης (στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται οι κλάδοι της διάταξης).

Επισημαίνεται ότι πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή σε αυτή τη διαδικασία διότι επικρατούν υψηλές πιέσεις. Για αυτό το λόγο, κατά την διάρκεια του ελέγχου, ο χειρίστης πρέπει να είναι έτοιμος να διακόψει τη λειτουργία της αντλίας ανά πασα στιγμή στην περίπτωση που συμβαίνει κάτι ανεπιθύμητο.

Στη μέγιστη τιμή της πίεσης η αντλία διατηρείται σε λειτουργία για 20 λεπτά και γίνεται οπτικός έλεγχος της διάταξης για τυχόν διαρροές. Επισημαίνεται ότι πρέπει να παρακολουθείται και η ένδειξη παροχής της αντλίας, η οποία και πρέπει να σταθεροποιείται στο μηδέν. Η ένδειξη αυτή αρχικά φαίνεται να μεταβάλλεται συνεχώς. Αυτό οφείλεται στους παρακάτω παράγοντες:

- Παραμορφώσεις των σωλήνων
- Αλλαγές της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος
- Κίνηση των σωλήνων
- Ύπαρξη διαρροής

Επειδή η αντλία χωράει περίπου ~ 266 ml ενώ το πιστόνι χωράει σχεδόν 615 ml, θα χρειαστεί να πληρωθεί η αντλία με καινούργια ποσότητα νερού τουλάχιστον δύο φορές μέχρι να γεμίσει το πιστόνι.

4.2.5 Ασφάλεια και προστασία

Για να εκτελεστεί το πείραμα πρέπει απαραίτητως να ληφθούν υπόψη οι κανόνες ασφάλειας και προστασίας από τα πολύ αρχικά στάδια της τοποθέτησης και της συναρμολόγησης.

Επειδή η πειραματική διάταξη χρησιμοποιεί εύφλεκτες ύλες (φυσικό αέριο) και οι πιέσεις που επικρατούν είναι αρκετά υψηλές, τηρηθήκαν τα εξής μέτρα ασφαλείας στο χώρο του εργαστηρίου:

- Κρατήθηκε απόσταση ασφάλειας μεταξύ της πηγής ρεύματος και του νερού (το ρεύμα που χρειάζεται για τη λειτουργία της αντλίας και του υπολογιστή και το νερό το οποίο είναι το μέσο μεταφοράς της πίεσης στη διάταξη).
- Χρησιμοποιήθηκε πινάκας έλεγχου του ρεύματος με κεντρικό διακόπτη και πακτώθηκε στον τοίχο.
- Τροποποίηση των θέσεων των καλωδίων στο χώρο, έτσι ώστε να μην επηρεαστούν από το νερό ή τη θερμοκρασία του κλιβάνου.
- Οι σωλήνες του νερού τοποθετήθηκαν έτσι ώστε να είναι μακριά από το ρεύμα, από τον υπολογιστή και τα ηλεκτρικά εξαρτήματα που περιλαμβάνει η διάταξη.
- Ελέγχθηκαν οι συνδέσεις και οι συναρμολογήσεις των σωλήνων για πιθανές διαρροές.
- Δόθηκε προσοχή ώστε η θέση φόρτωσης του αερίου να είναι μακριά από την πηγή θερμότητας (κλίβανος) και από το ρεύμα.

Δόθηκε επίσης έμφαση σε θέματα ασφάλειας τα οποία έχουν περισσότερη σχέση με το μηχανικό:

1. Έλεγχος των προδιαγραφών των σωλήνων, των οργάνων και των βαλβίδων ώστε να αντέχουν στις πιέσεις και στις

θερμοκρασίες που θα επικρατούν κατά τη διάρκεια του πειράματος,

2. Έλεγχος των προδιαγραφών των καλωδίων ρεύματος-σήματος και των μανόμετρων-θερμόμετρων που θα τοποθετηθούν στον κλίβανο, σε ότι αφορά την αντοχή τους στη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του πειράματος.

4.3 Ογκομετρική βαθμονόμηση του συστήματος

4.3.1 Εισαγωγή

Ένα από τα πιο σημαντικά φυσικά μεγέθη που μετρώνται κατά τη διάρκεια μίας μελέτης PVT είναι ο όγκος, τόσο αυτός των ρευστών που φορτώνονται στα κελιά, όσο και οι μεταβολές που υφίσταται με την αλλαγή της πίεσης και της θερμοκρασίας.

Στο εργαστήριο οι μεταβολές του όγκου μετρώνται έμμεσα με τη βοήθεια της αντλίας ISCO, μέσω του νερού που εισάγεται ή εξάγεται από το πιστόνι. Κατά τη διάρκεια της μελέτης αλλάζουν οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του αερίου που βρίσκεται στο πιστόνι. Επομένως μεταβάλλονται τόσο οι εσωτερικοί όγκοι των επιμέρους στοιχείων (αντλία, σωληνώσεις, κελί, βαλβίδες), όσο και η πυκνότητα του νερού εξ αιτίας των θερμικών διαστολών και της συμπιεστότητάς του. Το αποτέλεσμα είναι η τιμή της μεταβολής του όγκου που δείχνει η αντλία να μην είναι η πραγματική μεταβολή του όγκου του αερίου. Επομένως απαιτείται ο προσδιορισμός των μεταβολών του όγκου για κάθε κλάδο της διάταξης PVT, της πυκνότητας του νερού, ακόμα και της τριβής του πιστονιού σε σχέση με την πίεση και τη θερμοκρασία. Διάφορες μεθοδολογίες χρησιμοποιήθηκαν για την ογκομέτρηση - βαθμονόμηση, οι οποίες περιγράφονται από συναρτήσεις της μορφής:

$$\Delta V_{\text{εξοπλισμού}} = f(P) + g(T)$$

Έτσι γνωρίζοντας την ακριβή τιμή του όγκου του συστήματος για κάθε ζεύγος τιμών P,T, καθώς και τον ονομαστικό όγκο του νερού που εξέρχεται από την αντλία, μπορεί να υπολογιστεί ο πραγματικός όγκος των ρευστών στο πιστόνι.

Έγιναν μετρήσεις σε διάφορες συνθήκες πιέσεων και θερμοκρασιών και στη συνέχεια κατασκευάστηκε ένα μαθηματικό μοντέλο που εκφράζει τη θερμική διαστολή του εξοπλισμού για τις τρεις θερμοκρασίες των μετρήσεων (28, 50, 70 °C), καθώς και για τη μεταβολή της συμπιεστότητας του εξοπλισμού με την αύξηση της πίεσης.

4.3.2 Βαθμονόμηση των οργάνων

Η ακρίβεια των μετρήσεων είναι ένα εξαιρετικά σημαντικός παράγοντας στις εργαστηριακές μελέτες. Για να λαμβάνονται ακριβείς μετρήσεις απαιτείται εξοπλισμός με υψηλό κόστος. Ένας τρόπος για αποφυγή του υψηλού κόστους είναι

η χρήση εξοπλισμού με χαμηλότερο κόστος και περιοδική βαθμονόμηση του εξοπλισμού αυτού.

Με τη χρήση των μανομέτρων για μεγάλο χρονικό διάστημα είναι αναμενόμενο να υπάρχει μεταβολή στην ακρίβειά τους. Η μεταβολή αυτή οφείλεται κατά μεγάλο μέρος στη μεμβράνη του ίδιου του μανομέτρου, η οποία επηρεάζεται από τη χρήση, από τις αλλαγές της θερμοκρασίας, και τις ουσίες με τις οποίες έρχεται σε επαφή. Για αυτό το λόγο πραγματοποιείται σε τακτικά χρονικά διαστήματα βαθμονόμηση στα μανόμετρα και στα υπόλοιπα όργανα που χρησιμοποιούνται στην πειραματική διάταξη, έτσι ώστε η τιμή που δίνει το κάθε όργανο να αντιστοιχεί στην πραγματική τιμή. Η διαδικασία της βαθμονόμησης έγινε με τον εξής τρόπο: εκτός από τα τρία μανόμετρα που υπάρχουν στη διάταξη ένα (Isco και άλλα δύο Omega), συνδέονται επιπλέον δύο μανόμετρα (Omega) τα οποία έχουν πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια καθώς:

- Συνοδεύονται από πιστοποιητικό ακριβείας
- Έχουν λίγες ώρες λειτουργίας.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται η βαθμονόμηση με την ταυτόχρονη συλλογή μετρήσεων και από τα πέντε μανόμετρα, ξεκινώντας από 2 bar και φτάνοντας στη μεγαλύτερη τιμή πίεσης του πειράματος 500 bar με βήμα ανά 10 bar, ενώ καταγράφονται συνεχώς οι τιμές των πέντε μανομέτρων. Το ίδιο πείραμα επαναλαμβάνεται για θερμοκρασίες, 50 °C και 70 °C. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μετρήσεις αυτές στο Διάγραμμα 5.1.

Με τη χρήση του Διαγράμματος 5.1 έγινε η διόρθωση στην τιμή της πίεσης κάθε μανομέτρου. Στον οριζόντιο άξονα είναι η πίεση που δείχνουν τα μανόμετρα ακριβείας, ενώ στον κατακόρυφο άξονα είναι η διαφορά πίεσης (ΔP) ή η απόκλιση της ένδειξης της πίεσης του κάθε οργάνου από την πραγματική τιμή της. Επομένως, για τη διόρθωση της πίεσης, από το Διάγραμμα 5.1 χρησιμοποιήθηκε η εξής μαθηματική έκφραση για κάθε μανόμετρο:

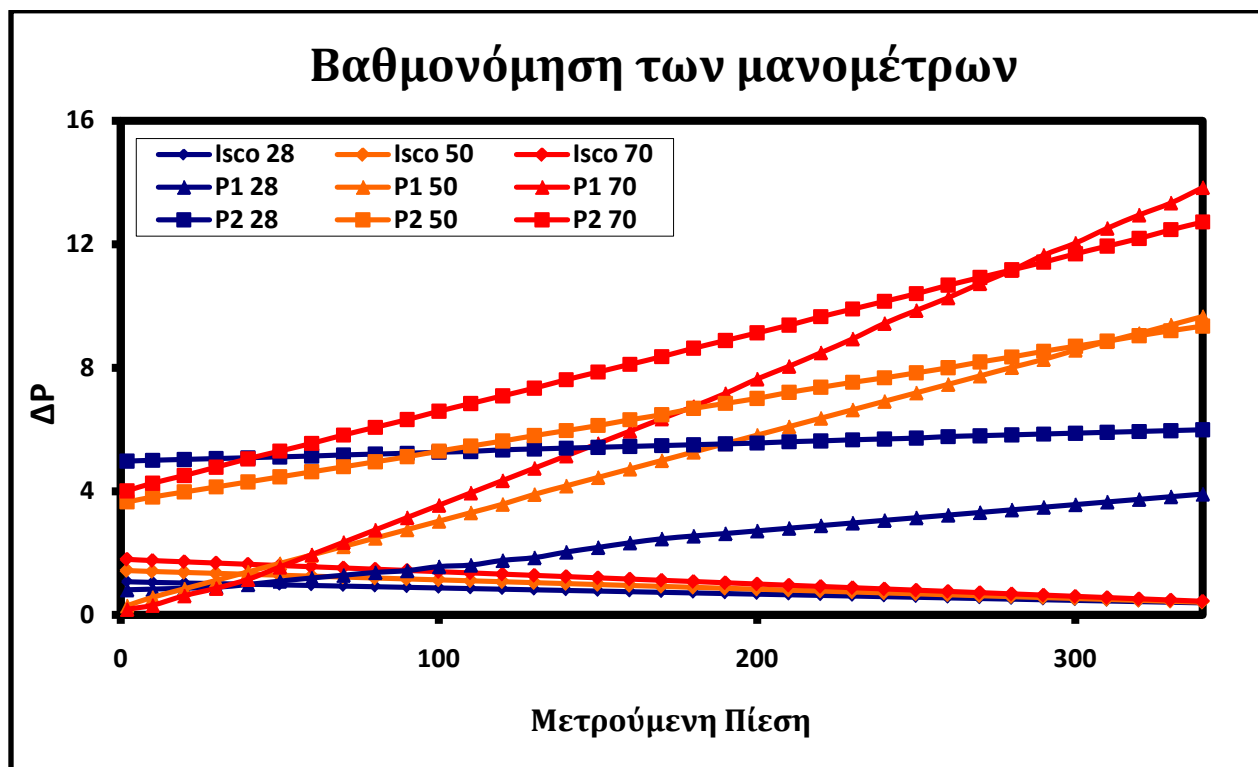
$$P_{\text{διορθωμένη}} = P_{\text{μετρούμενη}} - \Delta P$$

Για παράδειγμα εάν η ένδειξη του μανομέτρου της αντλίας (Isco) ισούται με 10 bar τότε η πραγματική τιμή είναι 10 – ΔP . Ανάλογα ισχύουν για τις τιμές των τριών μανομέτρων και στις τρεις θερμοκρασίες.

Στο Διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται τρεις καμπύλες για κάθε μανόμετρο (ISCO, Pt₁, Pt₂) που αντιστοιχούν σε τρεις θερμοκρασίες, περιβάλλοντος, 50, 70 °C. Από αυτό το διάγραμμα παρατηρείται ότι:

- Οι πλέον αξιόπιστες τιμές είναι οι τιμές του μανομέτρου της αντλίας (πιο κοντά στην πραγματική τιμή)
- Υπάρχει σημαντική απόκλιση μεταξύ της ένδειξης του κάθε μανομέτρου και της πραγματικής τιμής της πίεσης.
- Η απόκλιση διαφέρει από μανόμετρο σε μανόμετρο τόσο ως προς πίεση όσο και ως προς τη θερμοκρασία
- Σε χαμηλές πιέσεις η απόκλιση του μανομέτρου της αντλίας (Isco) είναι περίπου 2 bar, αλλά όσο η πίεση αυξάνεται, αυτή η απόκλιση μειώνεται σταδιακά και τείνει στο μηδέν.

Γενικά, παρατηρείται ότι το μανόμετρο της αντλίας δίνει πιο αξιόπιστες τιμές σχέση με τα αλλά δυο της Omega. Αυτό οφείλεται κατά μεγάλο μέρος στο ότι το μανόμετρο της αντλίας είναι πάντα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ τα αλλά δυο μανόμετρα της OMEGA είναι μέσα στον κλίβανο.



Διάγραμμα 3.1 Βαθμονόμηση των μανομέτρων

4.3.3 Ογκομέτρηση των κλάδων της διάταξης

Η ογκομέτρηση της διάταξης γίνεται για τους παρακάτω λόγους:

1. Προσδιορισμός των κενών χώρων οι οποίοι θα πληρωθούν με αέριο.
2. Προσδιορισμός του όγκου που αντιστοιχεί στην πρώτη μέτρηση.
3. Για την εκτίμηση των αποκλίσεων λόγω της συμπιεστότητας του νερού, του εξοπλισμού και της θερμικής διαστολής.

Για τον υπολογισμό του όγκου του αερίου με βάση τις ενδείξεις της αντλίας ακολουθήθηκε η παρακάτω μεθοδολογία:

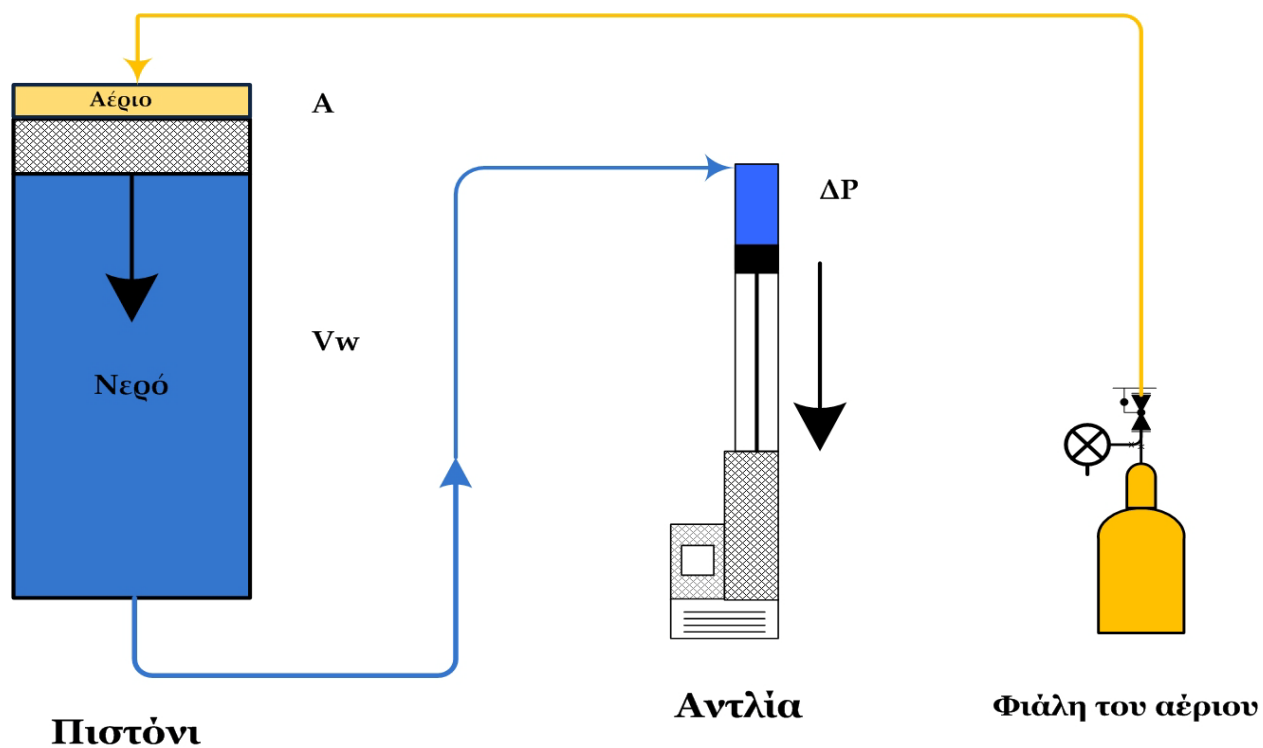
- Αρχικά μετράται ο όγκος του νερού που καταλαμβάνει κάθε μέρος της διάταξης ξεχωριστά υπό-σταθερή πίεση και θερμοκρασία. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1.
- Αφού μετρηθεί όγκος του νερού που εισέρχεται στο εξοπλισμό, αφαιρείται η μεταβολή του όγκου του νερού λόγω συμπιεστότητας του εξοπλισμού, του νερού και της θερμικής διαστολής.

Πίνακας 3.6 Οι όγκοι του πειραματικού εξοπλισμού για 20 bar σύμφωνα με το Σχήμα 5:2

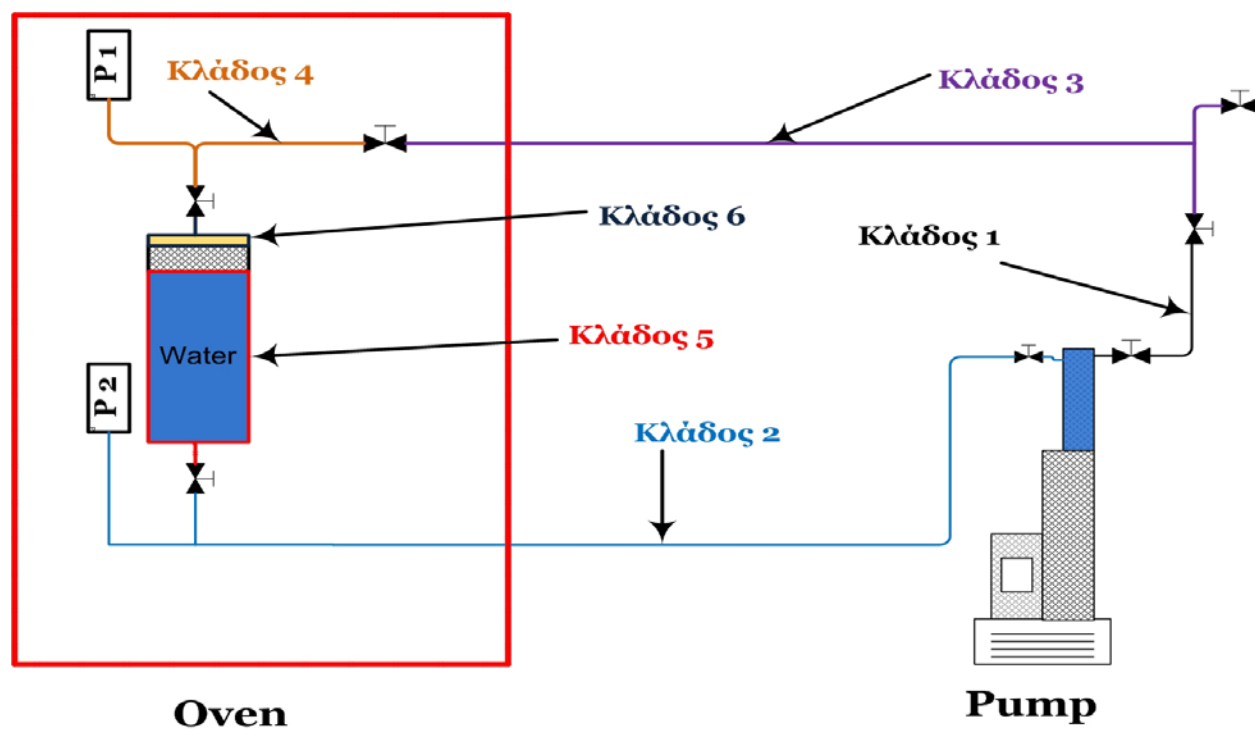
ΟΓΚΟΙ ΤΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΑΝΑ ΚΛΑΔΟ	ΔV ml
Κλάδος (1)	5.213
Κλάδος (2)	6.189
Κλάδος (3)	11.401
Κλάδος (4)	1.273
Κλάδος (5)	588.382
Κλάδος (6)	2.700
Συνολική χωρητικότητα της διάταξης	615.158

- Η ποσότητα του αερίου στο πιστόνι θα ισούται με τη τιμή της συνολικής χωρητικότητα της διάταξης (εκτός των κλάδων 3, 4 και 6) αφαιρείται η ένδειξη της αντλίας η οποία δείχνει τον όγκο του νερού λαμβάνοντας τις διορθώσεις που απαιτούνται. Δηλαδή:

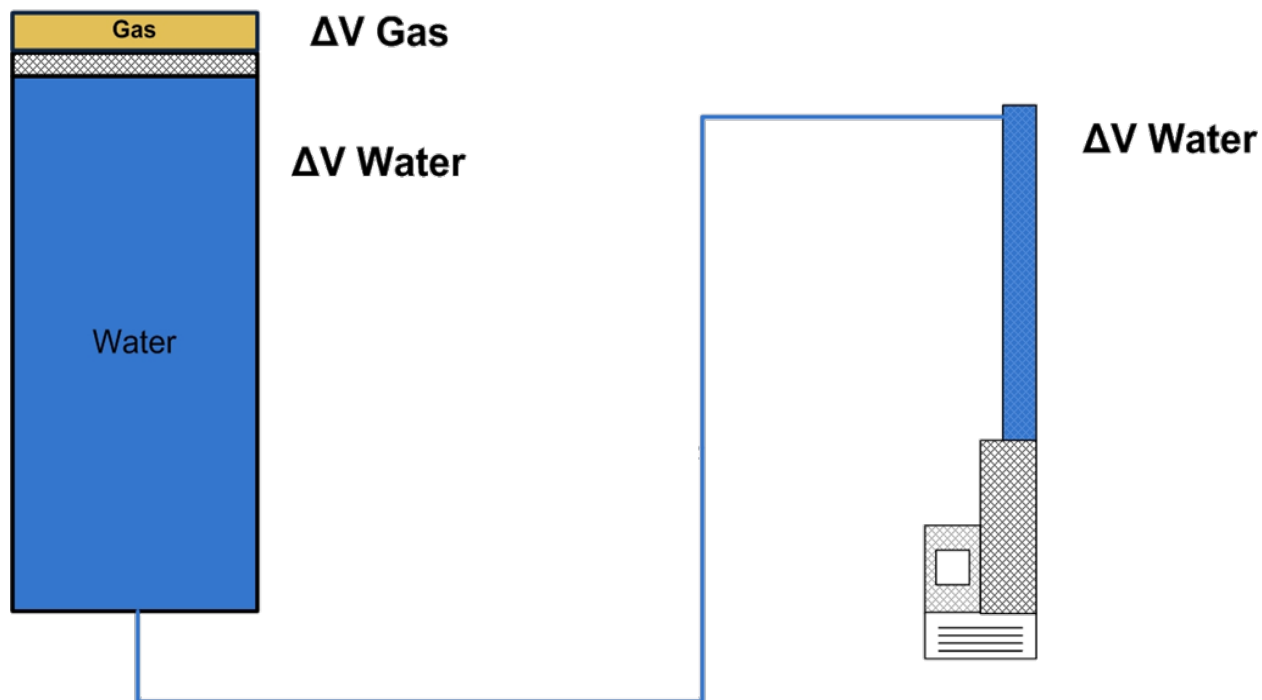
$$V_{gas} = (V_{water})_{\text{Αρχικός}} - \Delta V_{\text{τελικός}} \text{ όπου ο αρχικός όγκος } 615.158 - (11.401 + 1.273 + 2.7) \text{ cc}$$



Σχήμα 3.7 Μεθοδολογία φόρτωσης



Σχήμα 3.8 Επί μέρους κλάδοι της διάταξης κατά την ογκομέτρηση



Σχήμα 3.9 Όγκος του νερού σχέση με το όγκο αερίου στις υψηλές πιέσεις

Νεκρός όγκος

Ο νεκρός όγκος, (dead volume) είναι ο όγκος του αερίου ο οποίος αντιστοιχεί στους κλάδους 4 και 6, όπως δείχνει το Σχήμα 5.2. Αυτός ο όγκος προστίθεται στον όγκο που συμμετέχει στους υπολογισμούς του συντελεστή συμπίεστος.

Θερμική διαστολή

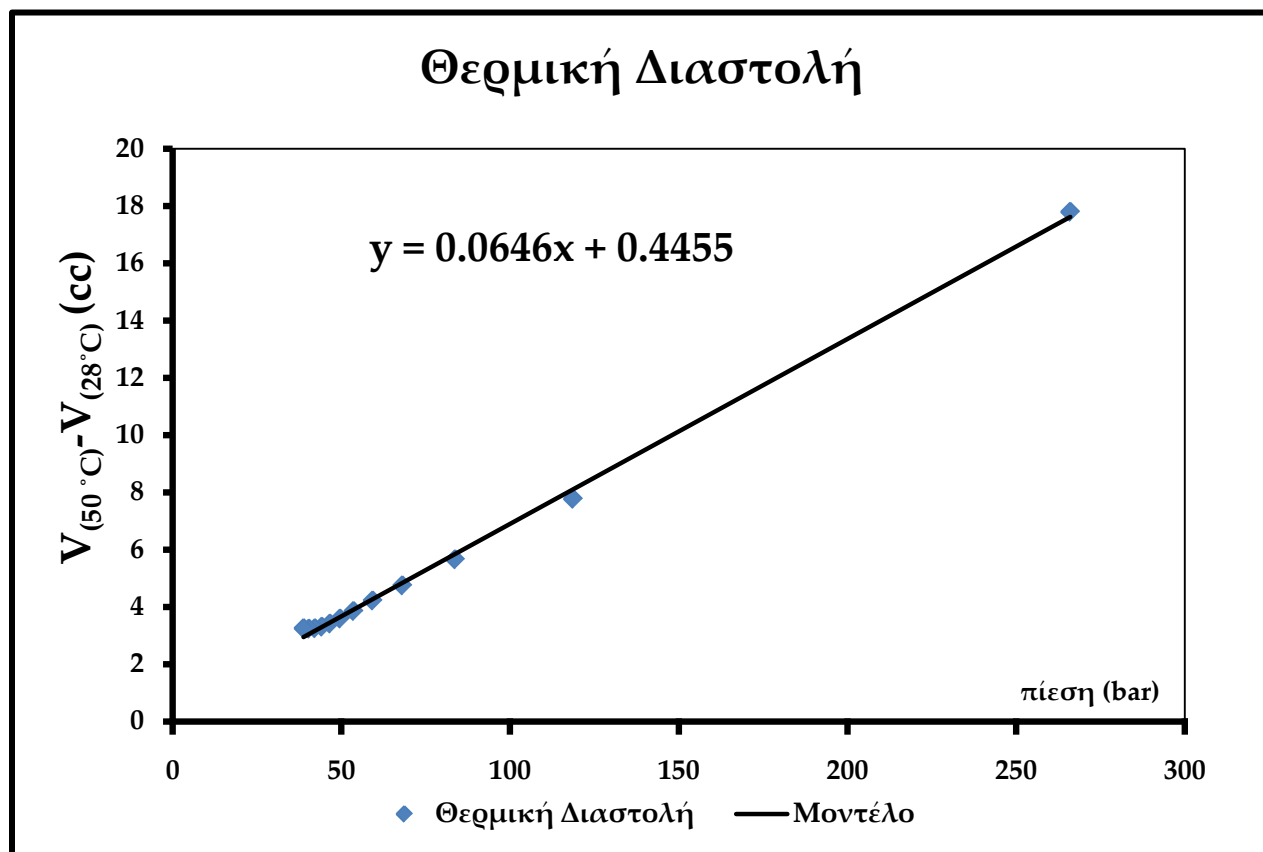
Με την αύξηση της θερμοκρασίας του συστήματος κατά τη διάρκεια τις εκτέλεσης του πειράματος εισάγεται μια επιπλέον παράμετρος στον προσδιορισμό του όγκου, η θερμική διαστολή. Για να ληφθεί υπόψιν η απόκλιση αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα μαθηματικό μοντέλο που πρόκυψε από πειραματικές μετρήσεις σε δυο διαφορετικές θερμοκρασίες, όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.2, στους 28 και 50 °C. Το μοντέλο έχει την παρακάτω μορφή:

$$\Delta V = A + BX$$

όπου:

- ΔV , η μεταβολή του όγκου του ρευστού
- A , η θερμική διαστολή του εξοπλισμού για τη δεδομένη θερμοκρασία

- B, η θερμική διαστολή του νερού για δεδομένη θερμοκρασία
- X, η μετρούμενη τιμή του όγκου της αντλίας για δεδομένη θερμοκρασία



Διάγραμμα 3.2 Μεταβολή του όγκου μεταξύ θερμοκρασιών 28 και 50 °C σε σχέση με την πίεση

Ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα

Όπως έχει προαναφερθεί, μια σημαντική παράμετρος είναι η συμπίεστικότητα του συστήματος με την αύξηση της πίεσης. Δεδομένου ότι οι μετρήσεις του πειράματος φτάνουν σε πολύ υψηλές τιμές πίεσης είναι βέβαιο ότι η υψηλή πίεση προκαλεί συστηματική μεταβολή στον όγκο στον εξοπλισμό επίσης καθώς και στο νερό. Άρα ο όγκος του νερού που μετريέται δεν είναι ο πραγματικός όγκος αλλά είναι ο μετρούμενος όγκος - συμπίεστικότητα.

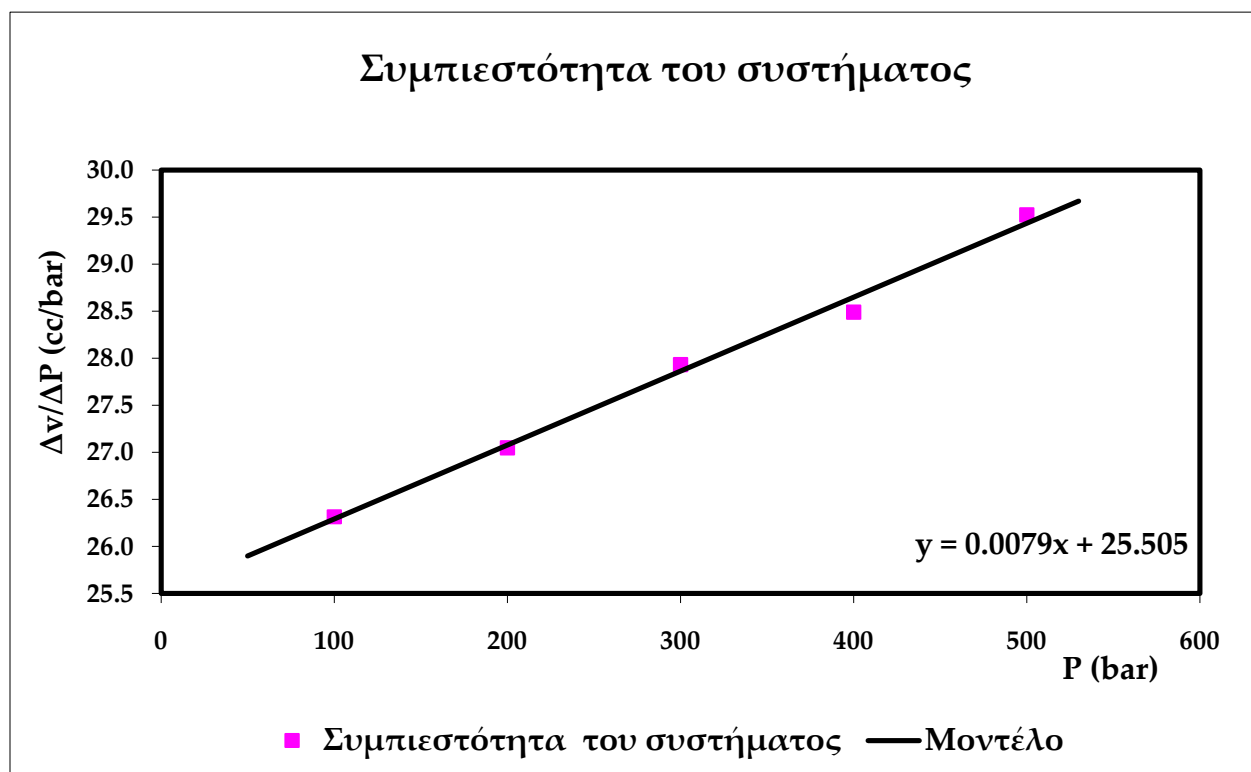
Για τον παραπάνω λόγο πραγματοποιηθήκαν πειράματα εκτίμησης της συμπίεστικότητας για τρεις θερμοκρασίες 28, 50 70 °C. Στην συνέχεια βρέθηκε ότι η τιμή της συμπίεστικότητας δεν είναι σταθερή αλλά μεταβαλλόμενη ως προς την

πίεση. Από τα πειραματικά δεδομένα καταστρώθηκε ένα γραμμικό μαθηματικό μοντέλο που εκφράζει τη συμπιεστότητα. $\frac{\Delta V}{\Delta P} = Ax + B$

όπου:

- ✓ A η συμπιεστότητα του νερού
- ✓ B η συμπιεστότητα του εξοπλισμού
- ✓ X η μετρούμενη τιμή του όγκου της αντλίας για δεδομένη θερμοκρασία
- ✓ $\Delta V/\Delta P$ η συμπιεστότητα

Το Διάγραμμα 5.3 απεικονίζει το γραμμικό μοντέλο της συμπιεστότητας του συστήματος για θερμοκρασία 50 °C, όπου X η μετρούμενη ένδειξη του όγκου του νερού.



Διάγραμμα 3.3 Γραμμικό μοντέλο της συμπιεστότητας του συστήματος στους 50 οC

Διόρθωση των μετρήσεων

Με βάση τα παραπάνω, οι διορθώσεις που πρέπει να γίνουν στις ενδείξεις πίεσης και όγκου είναι οι εξής:

1. Διόρθωση των ενδείξεων των μανόμετρων

$$P = P_{\text{measurement}} - \Delta P.$$

2. Διόρθωση του όγκου ως προς τη συμπίεστικότητα:

$$V_p = V_{\text{Isco}} + p \cdot \frac{\Delta V}{\Delta p}$$

3. Διόρθωση του όγκου ως προς τη θερμική διαστολή γίνεται ως εξής:

$$V_T = V_p - (a + b \cdot V_p)$$

Όπου:

- a , η θερμική διαστολή του εξοπλισμού
- b , η θερμική διαστολή του νερού

a και b είναι μηδέν όταν το σύστημα βρίσκεται στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Η τιμή του b , όπως έχει προκύψει από το γραμμικό μοντέλο, προκαλεί μεγάλη διαταραχή στην τιμή του όγκου του αερίου για μικρούς όγκους αερίου. Αντιθέτως δεν προκαλεί σημαντική διαταραχή στην τιμή του όγκου του νερού, καθώς ο όγκος του νερού στο πιστόνι είναι μεγάλος, έτσι ώστε μικρή μεταβολή στην τιμή της παραμέτρου b δεν επηρεάζει τον όγκο του νερού. Από την άλλη, η τιμή του a η οποία είναι η θερμική διαστολή του εξοπλισμού δεν επηρεάζει δραματικά ούτε τον όγκο του νερού ούτε τον όγκο του αερίου επειδή η μεταβολή γίνεται σε όλο το σύστημα ταυτόχρονα.

4.3.4 Διαδικασία ψηφιοποίησης

Τα σήματα που παράγουν τα μανόμετρα είναι αναλογικά, εκτός του μανόμετρου της αντλίας που στέλνει ψηφιακό σήμα. Όμως ο υπολογιστής μπορεί να λάβει μόνο σήματα σε ψηφιακή μορφή. Έτσι χρειάζεται μια διαδικασία που λέγεται ψηφιοποίηση. Ουσιαστικά είναι η μετατροπή των αναλογικών σημάτων σε ψηφιακό σήμα με χρήση της ψηφιακής κάρτας, (Εικόνα 3.13). Κάθε μανόμετρο συνοδεύεται από μια οθόνη που δείχνει την τιμή της πίεσης άμεσα, αλλά χωρίς δεκαδικά ψηφία. Το όφελος από τη χρήση της κάρτας και του υπολογιστή μέσω του προγράμματος (LabView) είναι η μεγαλύτερη ακρίβεια.

Το θερμόμετρο, που χρησιμοποιείται είναι της σειράς P600 Εικόνα 3.12 και θεωρείται αρκετά αξιόπιστο, ώστε να μη χρειάζεται διόρθωση στην τιμή του. Παρόλο που ο κλίβανος έχει θερμόμετρο, χρησιμοποιείται το θερμόμετρο P600 για μεγαλύτερη ακρίβεια. Η χρήση του συγκεκριμένου θερμομέτρου δίνει τη δυνατότητα να μετρηθεί η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και του κλιβάνου ταυτόχρονα, με την ύπαρξη δύο διαφορετικών αισθητήρων.

4.3.5 Τριβή

Ένας τελευταίος έλεγχος που πραγματοποιείται στο στάδιο της βαθμονόμησης, είναι ο έλεγχος της τριβής (friction test) του εμβόλου του πιστονιού.

Τριβή ορίζεται ως η αντίσταση στη σχετική κίνηση δύο στερεών σωμάτων ή υλικών. Ο έλεγχος της τριβής πραγματοποιείται αυξάνοντας τις παραμέτρους (P, T) για τρεις θέσεις του εμβόλου. Στη συνέχεια πραγματοποιείται το ίδιο πείραμα μειώνοντας τις παραμέτρους (P, T) στις ίδιες θέσεις όπως προηγούμενως. Έπειτα συγκρίνονται οι τιμές των παραμέτρων για τα δύο πειράματα και ελέγχεται αν αποκλίνουν. Πιο συγκεκριμένα:

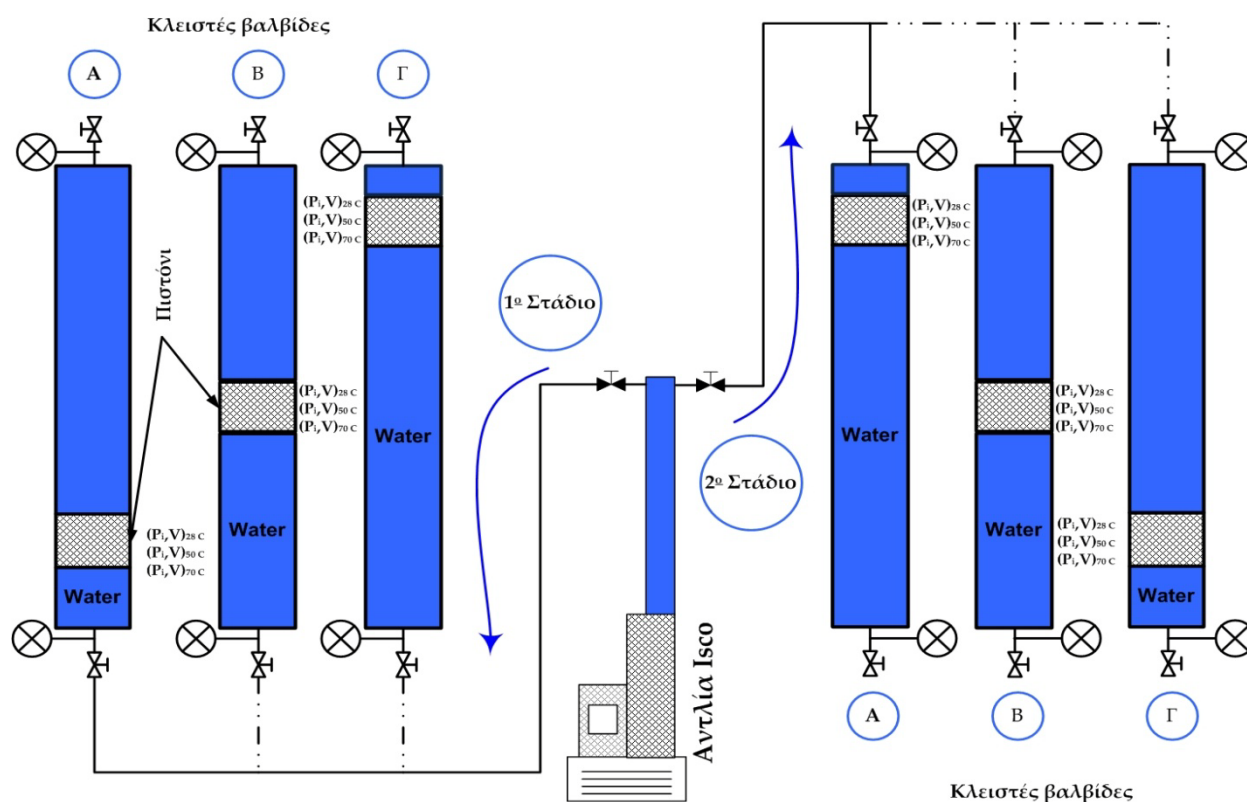
- Ορίζονται τρεις θέσεις του εμβόλου που αντιστοιχούν στα 50, 250 και 450 ml .
- Για κάθε θέση από τις παραπάνω λαμβάνονται τρεις διαφορές πίεσης τιμές πίεσης (20, 200, 400 bar) σαν πρώτο στάδιο ελέγχου.
- Στο δεύτερο στάδιο ελέγχου το έμβολο τοποθετείται στις ίδιες θέσεις κατά αντίθετη φορά, όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.4 .
- Λαμβάνονται οι διαφορές πίεσης μπροστά και πίσω του εμβόλου για τα δύο στάδια
- Συγκρίνονται οι τιμές της διαφοράς πίεσης αν αποκλίνουν

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε δύο θερμοκρασίες (28 και 70 °C). Οι τιμές παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.2

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η τριβή που υπάρχει είναι αμελητέα, και επομένως δε λαμβάνεται υπόψη στους υπολογισμούς.

Πίνακας 3.7 Αποτελέσματα της τριβής

Θέση του εμβόλου εκφρασμένη σε ml νερού στο πιστόνι	Πίεση P (bar)	Έλεγχος της τριβής στους 28 °C		Έλεγχος της τριβής στους 70 °C	
		1 ^ο Στάδιο ελέγχου	2 ^ο Στάδιο ελέγχου	1 ^ο Στάδιο ελέγχου	2 ^ο Στάδιο ελέγχου
	P (Bar)	ΔP (Bar)	ΔP (Bar)	ΔP (Bar)	ΔP (Bar)
50.00	20	0.08	0.07	0.11	0.13
	200	0.08	0.07	0.12	0.15
	400	0.08	0.08	0.13	0.16
250.00	20	0.17	0.17	0.12	0.16
	200	0.18	0.18	0.14	0.17
	400	0.18	0.19	0.16	0.16
450.00	20	0.22	0.21	0.19	0.21
	200	0.23	0.22	0.20	0.23
	400	0.23	0.23	0.20	0.24



Σχήμα 3.10 Διαδικασία του ελέγχου της τριβής

4.4 Πειραματικές διαδικασίες

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η διαδικασία η οποία εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του συντελεστή απόκλισης Z σε καθαρά συστατικά και σε μείγματα υδρογονανθράκων.

4.4.1 Διαδικασία μέτρησης συντελεστή απόκλισης

Τα πειράματα προσδιορισμού του συντελεστή απόκλισης Z γίνονται υπό σταθερή μάζα ($\Delta m = 0$). Το δείγμα τοποθετείται στο πιστόνι στον πάνω θάλαμο και στη συνέχεια αυξάνεται η πίεση σταδιακά εισάγοντας νερό στο πιστόνι από τον κάτω θάλαμο μέσω της αντλίας ISCO, ενώ ταυτόχρονα μετράται ο όγκος του ρευστού με βάση τις ενδείξεις της αντλίας Isco. Ακολουθούνται εξής βήματα:

- Συνδέεται η φιάλη που περιέχει το αέριο με την πειραματική διάταξη Σχήμα 4.1.
- Απομακρύνεται τυχόν αέρας ο οποίος είναι μέσα στην πειραματική διάταξη με τη χρήση του συστήματος κενού που διαθέτει το εργαστήριο.
- Δημιουργείται κενός όγκος στον πάνω θάλαμο στο πιστόνι μέσω της αντλίας με την εντολή refill. Οι βαλβίδες στο σωλήνα φόρτωσης του αερίου παραμένουν κλειστές.
- Ανοίγονται οι βαλβίδες του αερίου. Έτσι εισέρχεται στο πιστόνι μια ποσότητα αερίου που έχει προϋπολογιστεί. Αν το αέριο δεν είναι μονοφασικό απαιτείται ο συνδυασμός πολλών φιαλών όπως εξηγείται στην επομένη παράγραφο.
- Υπό σταθερή θερμοκρασία η πίεση αυξάνεται σταδιακά και σημειώνεται η αντίστοιχη τιμή του όγκου. (Αύξηση της πίεσης $\Rightarrow$ μείωση όγκου του αερίου $\Rightarrow$ αύξηση όγκου του νερού στο πιστόνι).
- Όταν φτάσει η πίεση του αερίου μέσα στο πιστόνι στην επιθυμητή τιμή, κλείνονται οι βαλβίδες φόρτωσης.
- Η ποσότητα του αερίου είναι αρκετή έτσι ώστε να μπορούν να μετρηθούν όγκοι σε μέγιστη πίεση 500 bar.

- Η τιμή των mole (n) μετρείται στο τέλος κάθε πειράματος με τη συσκευή του gas meter που θα αναλυθεί στο τέλος του κεφαλαίου αυτού.
- Στη συνέχεια υπολογίζεται συντελεστής συμπιεστότητας Z και κατασκευάζεται το διάγραμμα πίεσης-όγκου αερίου ή πίεσης-συντελεστή συμπιεστότητας αερίου.

4.5 Διαδικασία φόρτωσης μείγματος

Όταν ζητηθεί μια αναλογία ενός μείγματος θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η σειρά φόρτωσης των αερίων καθώς κάθε αέριο βρίσκεται σε διαφορετική φιάλη και σε διαφορετική πίεση. Για κάθε αέριο που θα φορτωθεί θα πρέπει η πίεσή του στην φιάλη μεταφοράς να είναι μεγαλύτερη από αυτήν που επικρατεί στο πιστόνι. Για παράδειγμα δεν είναι δυνατόν να γίνει φόρτωση σε ένα αέριο που έχει πίεση φιάλης 4 bar, εάν η πίεση που επικρατεί μέσα στο πιστόνι είναι 10 bar. Η χωρητικότητα του πιστονιού είναι ένας ακόμη περιορισμός στη διαδικασία της φόρτωσης. Αυτή η διαδικασία γίνεται πιο σαφής με το ακόλουθο παράδειγμα:

Παράδειγμα υπολογισμού φόρτωσης

Στον Πίνακα 6.1 παρουσιάζονται έξι συστατικά με τη ζητούμενη σύσταση στο τελικό μείγμα και την πίεση φιάλης για κάθε συστατικό. Με χρήση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων υπολογίζεται, ο όγκος του κάθε αερίου, καθώς και ο τελικός όγκος στην τελική πίεση. Η σχέση που χρησιμοποιείται στον υπολογισμό του όγκου για κάθε βήμα και κάθε συστατικό είναι η καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Δε χρησιμοποιείται η καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων για τους εξής λόγους:

- I. Για διευκόλυνση του υπολογισμού, διότι αν λαμβάνεται υπόψη ο συντελεστής συμπιεστότητας στην εξίσωση, αυτός δεν είναι γνωστός.
- II. Η τιμή των 20 bar δεν είναι πολύ μακριά από την ατμοσφαιρική πίεση. Επομένως δεν προκαλεί μεγάλο σφάλμα στο υπολογισμό.
- III. Αν και τα σφάλματα των υπολογισμών οδηγούν σε μερικές αποκλίσεις μεταξύ της επιθυμητής και της πραγματικής σύστασης, θα εξεταστεί η σύσταση στο τέλος χρωματογραφικά για μεγαλύτερη ακρίβεια.
- IV. Τα αέρια με χαμηλότερη πίεση βρασμού, φορτώνονται πρώτα και σε χαμηλή πίεση.

Ο υπολογισμός γίνεται σε στάδια αυξανόμενης πίεσης και υπολογίζεται η κατάλληλη ποσότητα ή ο κατάλληλος όγκος σε κάθε στάδιο έτσι ώστε να προκύπτει κατάλληλη σύσταση στις τελικές συνθήκες.

Για να γίνει κατανοητή η διαδικασία υπολογισμού των όγκων κάθε συστατικού που θα πρέπει να φορτώνονται σε κάθε βήμα, παρουσιάζεται αρχικά ένα απλό παράδειγμα δύο συστατικών. Στη συνέχεια το παράδειγμα γενικεύεται για οποιοδήποτε αριθμό συστατικών και οποιαδήποτε πίεση φιάλης κάθε συστατικού.

Έστω δύο συστατικά C_3 και C_4 τα οποία βρίσκονται σε φιάλες με πιέσεις 4 bar και 2 bar αντίστοιχα. Πρέπει να υπολογιστούν οι όγκοι εισαγωγής κάθε συστατικού στην αντίστοιχη πίεση εισαγωγής προκειμένου να σχηματιστεί μίγμα με συγκεκριμένη αναλογία z_{C_3} , z_{C_4} . Για το συγκεκριμένο παράδειγμα λαμβάνεται $z_{C_3}=25\%$ και $z_{C_4}=75\%$.

Προφανώς, το πιστόνι θα πρέπει πρώτα να πληρωθεί με κατάλληλη ποσότητα του συστατικού το οποίο βρίσκεται στη φιάλη με τη μικρότερη πίεση. Στη συνέχεια, θα πρέπει να φορτωθεί κατάλληλη ποσότητα του συστατικού το οποίο βρίσκεται στη φιάλη με τη μεγαλύτερη πίεση. Οι ποσότητες θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε ο όγκος των αερίων σε κάθε βήμα να είναι πάντα μικρότερος ή ίσος του συνολικού όγκου του πιστονιού (615 cc). Επίσης θα πρέπει να είναι τέτοιες ώστε η αναλογία των δύο συστατικών στο τέλος της διαδικασίας να ισούται με τη ζητούμενη (25%, 75%).

Έστω $V_{C_3}|_{p_{C_3}}$ και $V_{C_4}|_{p_{C_4}}$ οι ζητούμενοι όγκοι, καθώς και $V_{C_3}|_{p_f}$ και $V_{C_4}|_{p_f}$ οι όγκοι που θα καταλαμβάνουν οι ποσότητες που έχουν εισαχθεί στο πιστόνι, στην τελική πίεση. Η τελική πίεση p_f ισούται με την πίεση της φιάλης του συστατικού που φορτώνεται τελευταίο και επομένως ισούται με την υψηλότερη από τις πιέσεις των φιαλών.

Τα moles κάθε συστατικού στην αρχική πίεση της κάθε φιάλης υπολογίζονται από τις :

$$n_{C_3} = \frac{p_{C_3} V_{C_3}|_{p_{C_3}}}{RT} \text{ και } n_{C_4} = \frac{p_{C_4} V_{C_4}|_{p_{C_4}}}{RT}$$

Τα συνολικά moles στην τελική πίεση p_f υπολογίζονται από την :

$$n_{C_3} + n_{C_4} = \frac{p_f V_{C_3}|_{p_f} + p_f V_{C_4}|_{p_f}}{RT}$$

Η αναλογία των moles είναι γνωστή και υπολογίζεται από την :

$$\frac{n_{C_3}}{n_{C_4}} = \frac{25}{75} = 0.333$$

Ο όγκος στην τελική πίεση p_f ισούται με ολόκληρο τον όγκο του πιστονιού V_π ο οποίος είναι γνωστός :

$$V_{C_3}|_{p_f} + V_{C_4}|_{p_f} = V_\pi$$

Συνδυάζοντας τις δύο πρώτες εξισώσεις προκύπτει :

$$n_{C_3} + n_{C_4} = \frac{p_{C_3} V_{C_3}|_{p_{C_3}}}{RT} + \frac{p_{C_4} V_{C_4}|_{p_{C_4}}}{RT} = \frac{p_f (V_{C_3}|_{p_f} + V_{C_4}|_{p_f})}{RT} = \frac{p_f V_\pi}{RT}$$

Η αναλογία των moles γράφεται ως :

$$\frac{n_{C_3}}{n_{C_4}} = \frac{\frac{p_{C_3} V_{C_3}|_{p_{C_3}}}{RT}}{\frac{p_{C_4} V_{C_4}|_{p_{C_4}}}{RT}} = \frac{p_{C_3} V_{C_3}|_{p_{C_3}}}{p_{C_4} V_{C_4}|_{p_{C_4}}} = 0.333$$

Οι δύο τελευταίες σχέσεις αποτελούν ένα σύστημα δύο γραμμικών εξισώσεων το οποίο μπορεί εύκολα να λυθεί ως προς τους δύο ζητούμενους όγκους:

$$\left. \begin{aligned} p_{C_3} V_{C_3}|_{p_{C_3}} + p_{C_4} V_{C_4}|_{p_{C_4}} &= p_f V_\pi \\ \frac{p_{C_3} V_{C_3}|_{p_{C_3}}}{p_{C_4} V_{C_4}|_{p_{C_4}}} &= \frac{z_{C_3}}{z_{C_4}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \left. \begin{aligned} V_{C_4}|_{p_{C_4}} &= \frac{p_f V_\pi - p_{C_3} V_{C_3}|_{p_{C_3}}}{p_{C_4}} \\ V_{C_3}|_{p_{C_3}} &= \frac{z_{C_3}}{z_{C_4}} \frac{p_{C_4}}{p_{C_3}} V_{C_4}|_{p_{C_4}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow$$

$$\left. \begin{aligned} V_{C_4}|_{p_{C_4}} &= \frac{p_f V_\pi}{p_{C_4} \left(\frac{z_{C_3}}{z_{C_4}} + 1 \right)} \\ V_{C_3}|_{p_{C_3}} &= \frac{z_{C_3}}{z_{C_4}} \frac{p_f}{p_{C_3}} \frac{V_\pi}{\frac{z_{C_3}}{z_{C_4}} + 1} \end{aligned} \right\}$$

με βάση τα παραπάνω, η διαδικασία φόρτωσης γίνεται ως εξής :

1. Με χρήση της αντλίας, η πίεση του πιστονιού αυξάνεται στην πίεση του πρώτου συστατικού (του βουτανίου), δηλαδή σε πίεση 2 bar.
2. Η φιάλη του βουτανίου συνδέεται με το πιστόνι. Όγκος βουτανίου ίσος με $V_{C_4}|_{p_{C_4}}$, όπως υπολογίστηκε παραπάνω, μεταφέρεται στο πιστόνι ισοβαρώς, αφαιρώντας ταυτόχρονα νερό από το πιστόνι.
3. Με εισπίεση νερού, ο όγκος του πιστονιού μειώνεται έτσι ώστε η πίεση να αυξηθεί σε αυτή της δεύτερης φιάλης (του προπανίου), δηλαδή στα 4 bar.
4. Η φιάλη του προπανίου συνδέεται με το πιστόνι. Όγκος προπανίου ίσος με $V_{C_3}|_{p_{C_3}}$, όπως υπολογίστηκε παραπάνω, μεταφέρεται στο πιστόνι ισοβαρώς, αφαιρώντας ταυτόχρονα νερό από το πιστόνι.

5. Η τελική σύσταση του μίγματος θα ισούται με τη ζητούμενη z_{C_3}, z_{C_4} .

Ο παραπάνω υπολογισμός μπορεί εύκολα να γενικευτεί για n συστατικά τα οποία είναι αποθηκευμένα σε φιάλες, κάθε μία εκ των οποίων έχει πίεση p_i . Τα moles κάθε συστατικού στην αρχική πίεση της κάθε φιάλης υπολογίζονται από τις :

$$n_i = \frac{p_i V_i|_{p_i}}{RT}$$

Τα συνολικά moles στην τελική πίεση p_f (η οποία ταυτίζεται με τη μέγιστη από τις πιέσεις φιαλών p_i) υπολογίζονται από την :

$$\sum_{i=1}^n n_i = \frac{\sum_{i=1}^n p_f V_i|_{p_f}}{RT} = \frac{p_f}{RT} \sum_{i=1}^n V_i|_{p_f}$$

Η αναλογία των moles είναι γνωστή και επομένως για κάθε ζεύγος συστατικών με αυξανόμενη πίεση φιάλης ισχύει η επόμενη :

$$\frac{n_i}{n_{i+1}} = \frac{z_i}{z_{i+1}}, i = 1, 2, \dots, n-1$$

Η τελική πίεση ισούται με την υψηλότερη από τις πιέσεις των φιαλών. Ο όγκος στην τελική πίεση p_f ισούται με ολόκληρο τον όγκο του πιστονιού V_π ο οποίος είναι γνωστός :

$$\sum_{i=1}^n V_i|_{p_f} = V_\pi$$

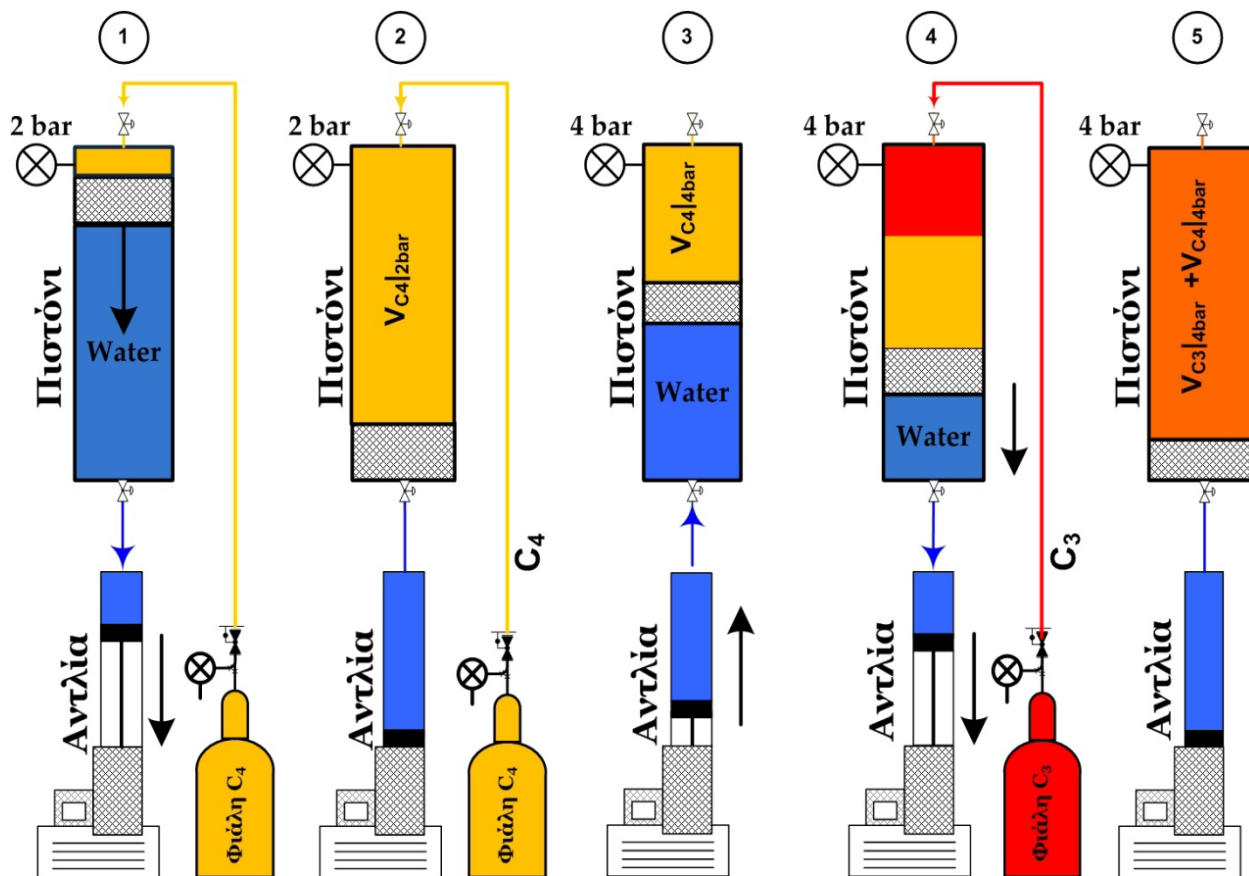
Συνδυάζοντας τις δύο πρώτες εξισώσεις προκύπτει :

$$\sum_{i=1}^n n_i = \sum_{i=1}^n \frac{p_i V_i|_{p_i}}{RT} = \frac{p_f \sum_{i=1}^n V_i|_{p_f}}{RT} \Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{p_i V_i|_{p_i}}{RT} = \frac{p_f V_\pi}{RT} \Rightarrow \sum_{i=1}^n p_i V_i|_{p_i} = p_f V_\pi$$

Οι αναλογίες των moles γράφονται ως :

$$\frac{n_i}{n_{i+1}} = \frac{\frac{p_i V_i|_{p_i}}{RT}}{\frac{p_{i+1} V_{i+1}|_{p_{i+1}}}{RT}} = \frac{p_i V_i|_{p_i}}{p_{i+1} V_{i+1}|_{p_{i+1}}} = \frac{z_i}{z_{i+1}}, i = 1, 2, \dots, n-1$$

Οι δύο τελευταίες σχέσεις αποτελούν ένα σύστημα η γραμμικών εξισώσεων το οποίο μπορεί εύκολα να λυθεί ως προς τους ζητούμενους όγκους.



Σχήμα 3.11 Αλληλοχία φόρτωσης μείγματος

Συλλογή μετρήσεων

Οι μετρήσεις λαμβάνονται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή μέσω του προγράμματος LabView όπου καταγράφονται οι τιμές των πιέσεων από τα τρία μανόμετρα, η αντίστοιχη τιμή του όγκου και η θερμοκρασία. Οι μετρήσεις λαμβάνονται όταν δεν υπάρχει πλέον παροχή από την αντλία ISCO, δηλαδή όταν το σύστημα ισορροπεί.

Οι μετρήσεις ξεκινούν από τιμή πίεσης 2 bar μέχρι τα 500 bar, ανά 20 ή 30 bar. Στην συνέχεια οι τιμές διορθώνονται και κατασκευάζεται το διάγραμμα πίεσης - συντελεστή συμπίεστικότητας.

Μέτρηση των moles

Η μέτρηση των mole έγινε με δυο τρόπους:

I. προσεγγιστικός τρόπος

Με την χρήση της καταστατικής εξίσωσης υπολογίζεται η τιμή των mole προσεγγιστικά εφόσον η πίεση είναι γνώστη, ο όγκος, καθώς και η θερμοκρασία, με την παραδοχή ότι η τιμή του συντελεστή συμπίεστικότητας είναι ίσος με τη μονάδα, ($Z=1$). Ο υπολογισμός γίνεται στην τελευταία πίεση φόρτωσης. Ο προσεγγιστικός υπολογισμός των moles είναι απαραίτητος στα αρχικά στάδια των μετρήσεων όπου δεν είναι δυνατή η εξαγωγή και μέτρηση της ποσότητας του μετρούμενου αερίου.

II. Μέτρηση των mole με gas meter

Η λειτουργία του gas meter έχει αναλυθεί πριν. Για να μετρηθούν τα mole ενός μείγματος, στο τελικό στάδιο της μέτρησης γίνεται εκτόνωση του αερίου από το πιστόνι στη συσκευή gas meter. Στην ουσία μετράται ο όγκος του αερίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, όπου ο συντελεστής συμπίεστικότητας είναι $Z = 1$, καθώς όλα τα αέρια σε ατμοσφαιρικές συνθήκες συμπεριφέρονται σαν ιδανικά αέρια. Με χρήση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων υπολογίζονται τα mole με ακρίβεια.

4.5.1 Προσδιορισμός της σύστασης

Με χρήση του χρωματογράφου γίνεται προσδιορισμός της σύστασης του μείγματος. Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία των μετρήσεων, λαμβάνεται ένα δείγμα από το gas meter με χρήση ειδικής σύριγγας. Εν συνέχεια τροφοδοτείται στο χρωματογράφο όπου και γίνεται ο προσδιορισμός της σύστασης. Η λειτουργία του χρωματογράφου έχει αναλυθεί στο προηγούμενο στην παράγραφο 3.2.

4.5.2 Εκτόνωση και καθαρισμός

Μετά τον προσδιορισμό των moles γίνεται εκτόνωση του αερίου στην ατμόσφαιρα και καθαρίζεται η συσκευή του gas meter. Στη συνέχεια, η πειραματική διάταξη συνδέεται με το σύστημα κενού του εργαστηρίου για να γίνει η προετοιμασία για το επόμενο μείγμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

Μελέτες σταθερής μάζας

5.1 Πειράματα ελέγχου των μετρήσεων της διάταξης

Στα εργαστηριακά πειράματα ο παράγοντας της ακρίβειας παίζει μεγάλο ρόλο. Συχνά δαπανούνται πολλά χρήματα για τη βελτίωση της ακρίβειας και της αξιοπιστίας των εργαστηριακών αποτελεσμάτων.

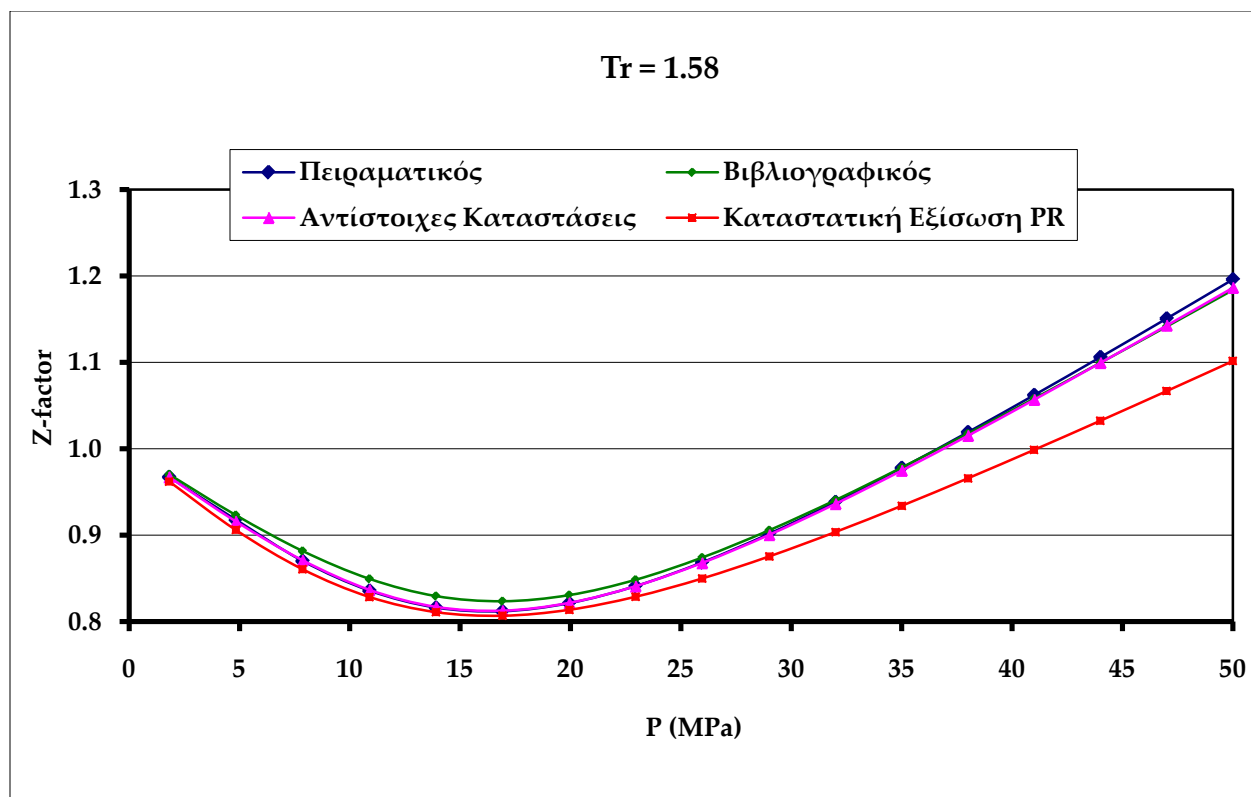
Προκειμένου να εξεταστεί η αξιοπιστία των μετρήσεων που λαμβάνονται από τη διάταξη μετά τη βαθμονόμηση της διάταξης και των οργάνων, έγινε επιπλέον έλεγχος για εκτιμηθεί το σφάλμα της μέτρησης. Για το λόγο αυτό έγιναν έξι μελέτες σταθερής μάζας με καθαρό μεθάνιο και καθαρό διοξείδιο του άνθρακα σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες. Τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με τις τιμές που παρέχονται στη βιβλιογραφία.

5.1.1 Πειράματα με καθαρό μεθάνιο

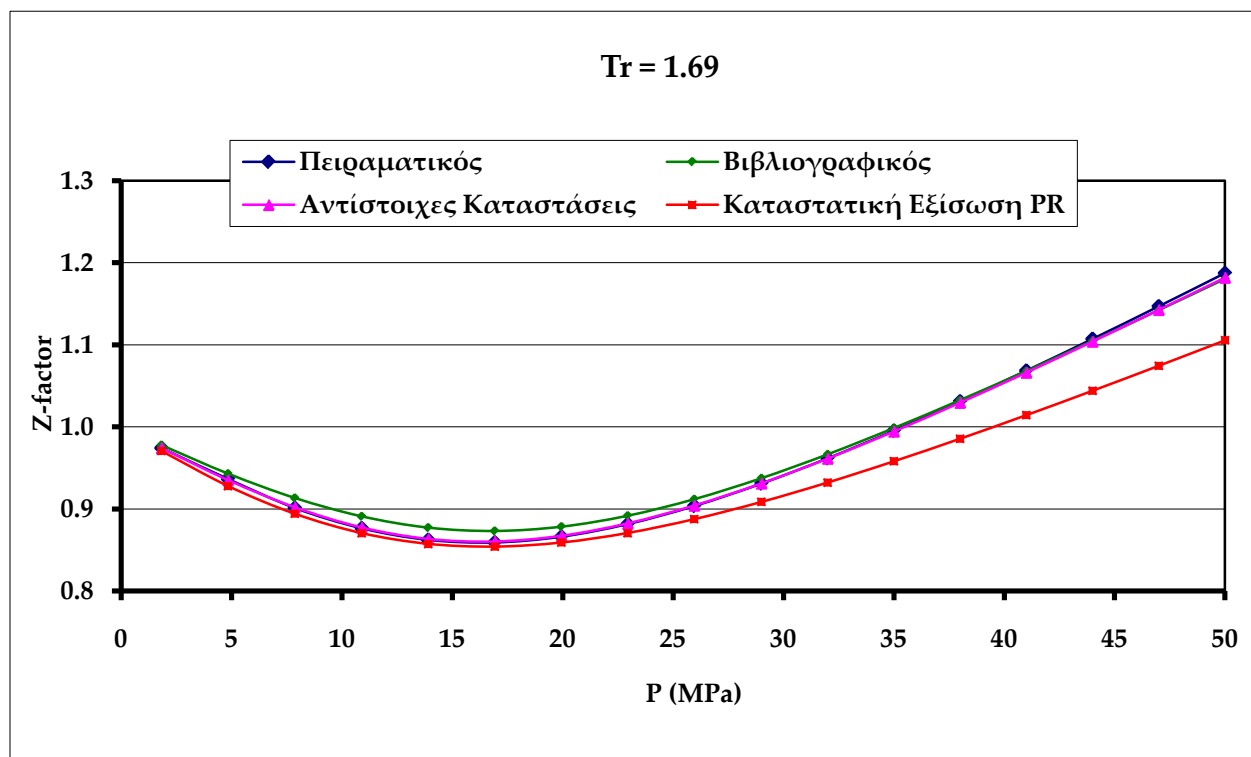
Το αέριο μεθάνιο επιλέχτηκε για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας της διάταξης για τους εξής λόγους:

- Το μεθάνιο βρίσκεται σε μεγάλη πίεση στη φιάλη του εργαστήριου, με συνέπεια κατά τη φόρτωσή του να φορτώνονται περισσότερα moles.
- Έχει μεγάλη καθαρότητα 99.997 %
- Λόγω της χαμηλής κρίσιμης θερμοκρασίας του αποφεύγεται ο σχηματισμός δύο φάσεων.
- Υπάρχει πληθώρα πειραματικών δεδομένων στη βιβλιογραφία για σύγκριση με τα αποτελέσματα του πειράματος.

Στα Διαγράμματα 8.1 – 8.3 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συμπίεστικότητας για τρεις θερμοκρασίες 28, 50 και 70 °C. Λαμβάνοντας υπόψη την κρίσιμη θερμοκρασία του μεθανίου, αυτές οι θερμοκρασίες αντιστοιχούν σε τιμές ανηγμένης θερμοκρασίας ίσες με 1.58, 1.69 και 1.85 αντίστοιχα.

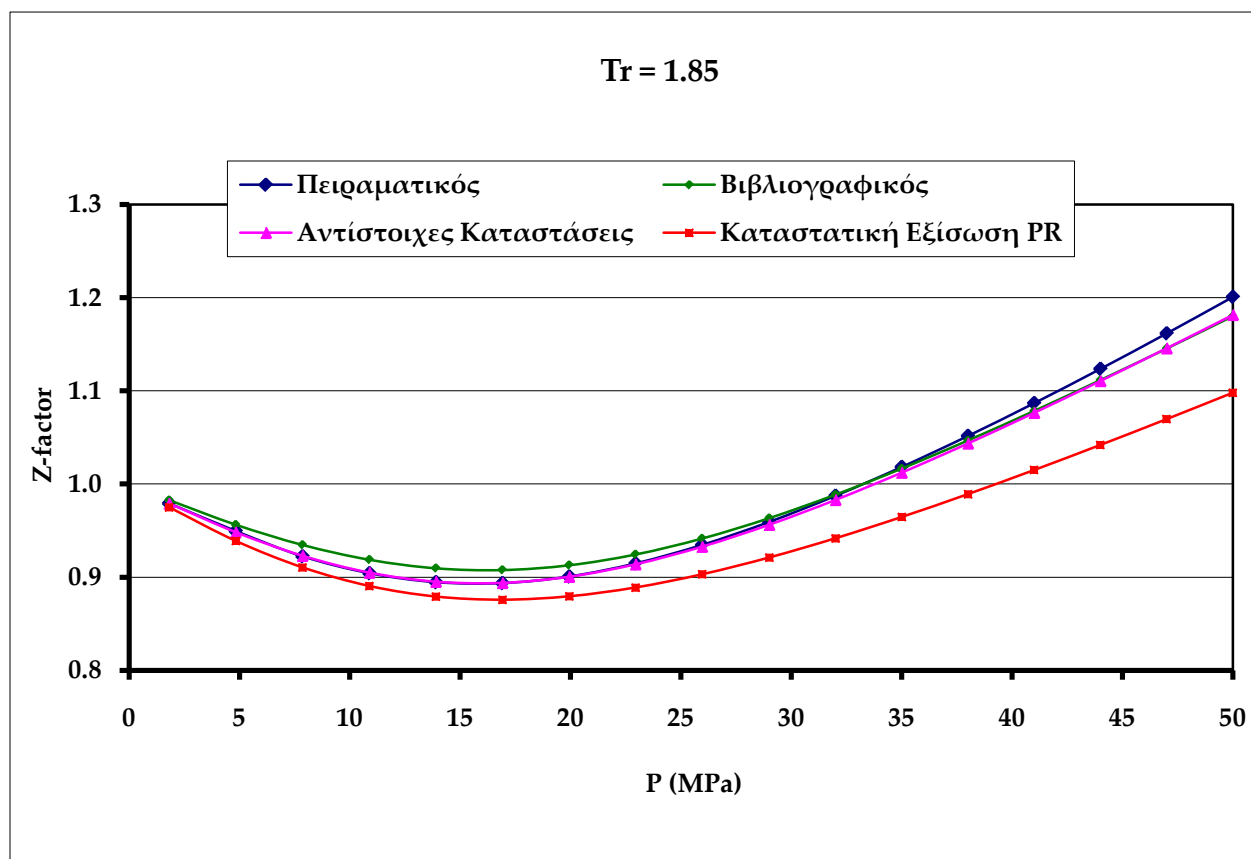


Διάγραμμα 3.4 Συμπίεστικότητα του μεθανίου στους 28 °C



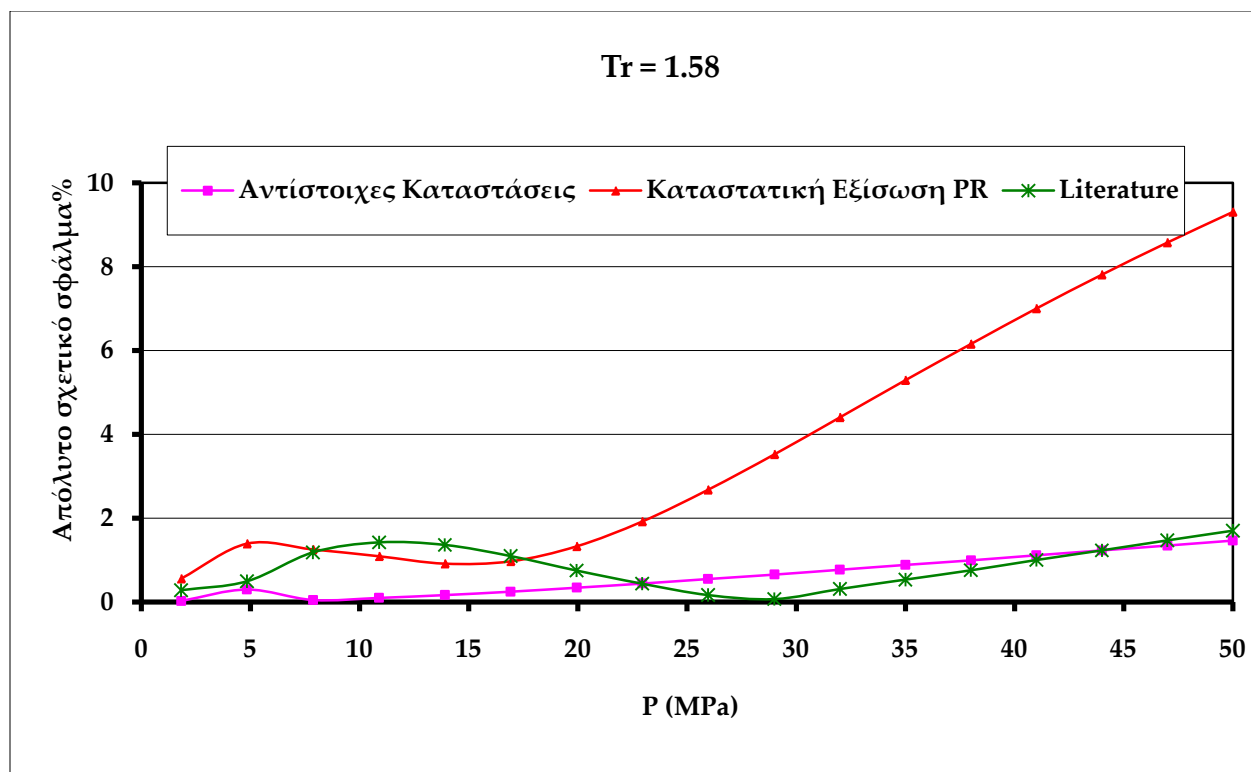
Διάγραμμα 3.5 Συμπίεστικότητα του μεθανίου στους 50 °C

Σε κάθε διάγραμμα παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές καθώς και οι τιμές που υπολογίζονται με χρήση της κυβικής καταστατικής των Peng-Robinson και της μεθόδου των αντίστοιχων καταστάσεων του Sutton. Επίσης παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές του συντελεστή απόκλισης όπως δίνονται από το National Institute of Standards and Technology (NIST).

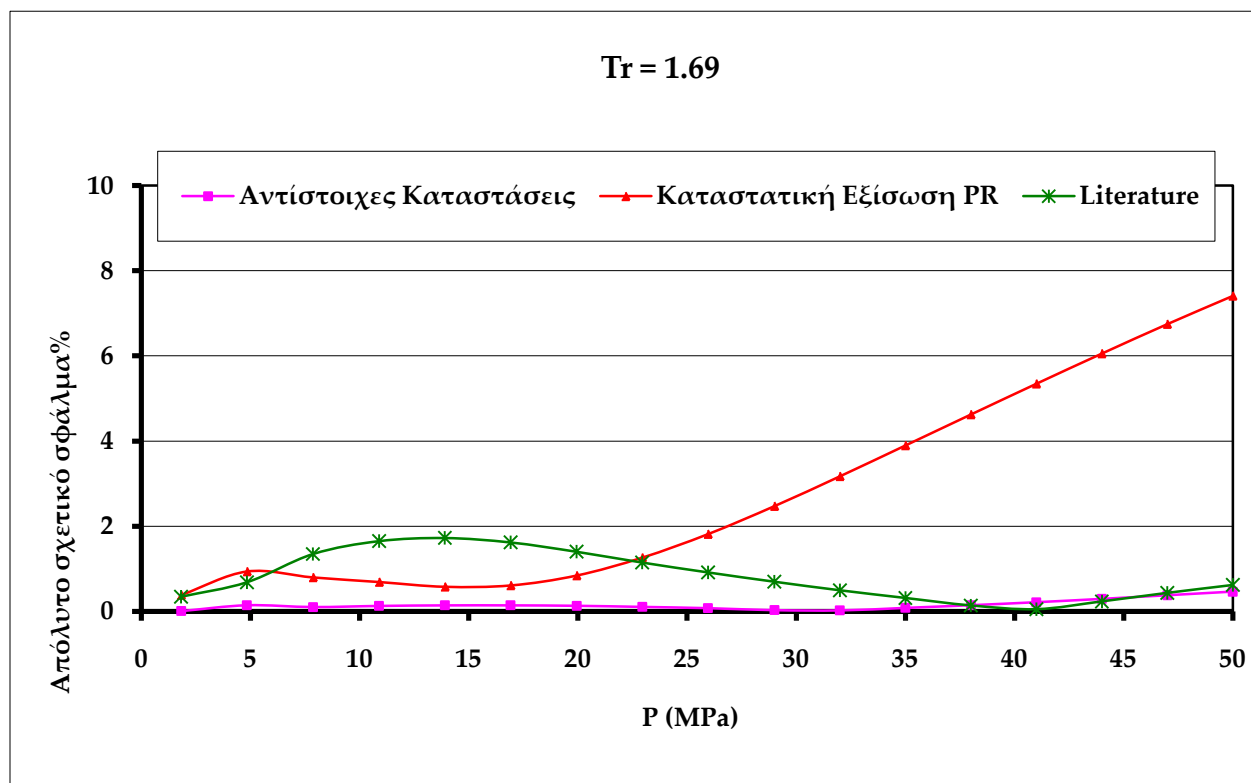


Διάγραμμα 3.6 Συμπίεστικότητα του μεθανίου στους 70 °C

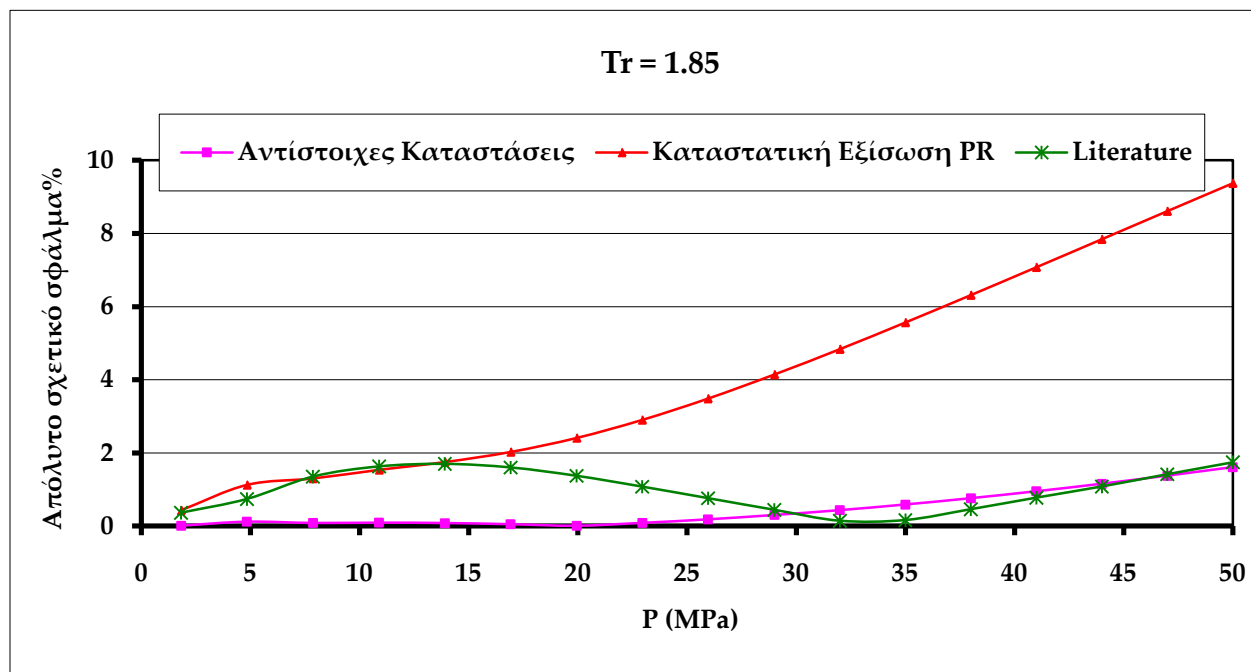
Από τα Διαγράμματα 8.1 – 8.3 φαίνεται ότι υπάρχει ελάχιστη απόκλιση μεταξύ των τιμών που μετρήθηκαν και αυτών της βιβλιογραφίας ή της μεθόδου των αντίστοιχων καταστάσεων. Η απόκλιση αυτή δεν υπερβαίνει το 1.85 % με μέση τιμή 0.7 %. Ωστόσο μεγαλύτερη απόκλιση παρουσιάζουν οι προβλέψεις της καταστατικής εξίσωσης των PR οι οποίες αυξάνονται καθώς αυξάνεται η πίεση. Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται από τα Διαγράμματα 8.4-8.6 στα οποία παρουσιάζεται το απόλυτο σχετικό σφάλμα μεταξύ των μετρημένων τιμών του συντελεστή συμπίεστικότητας και αυτών που δίνουν οι υπόλοιπες μέθοδοι.



Διάγραμμα 3.7 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C

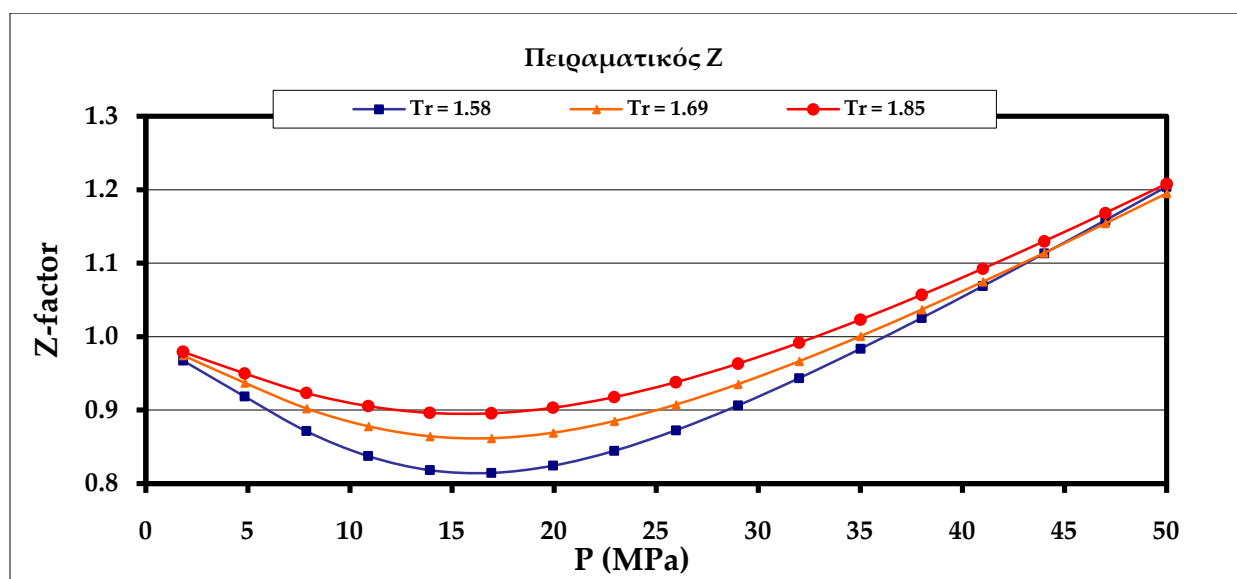


Διάγραμμα 3.8 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C

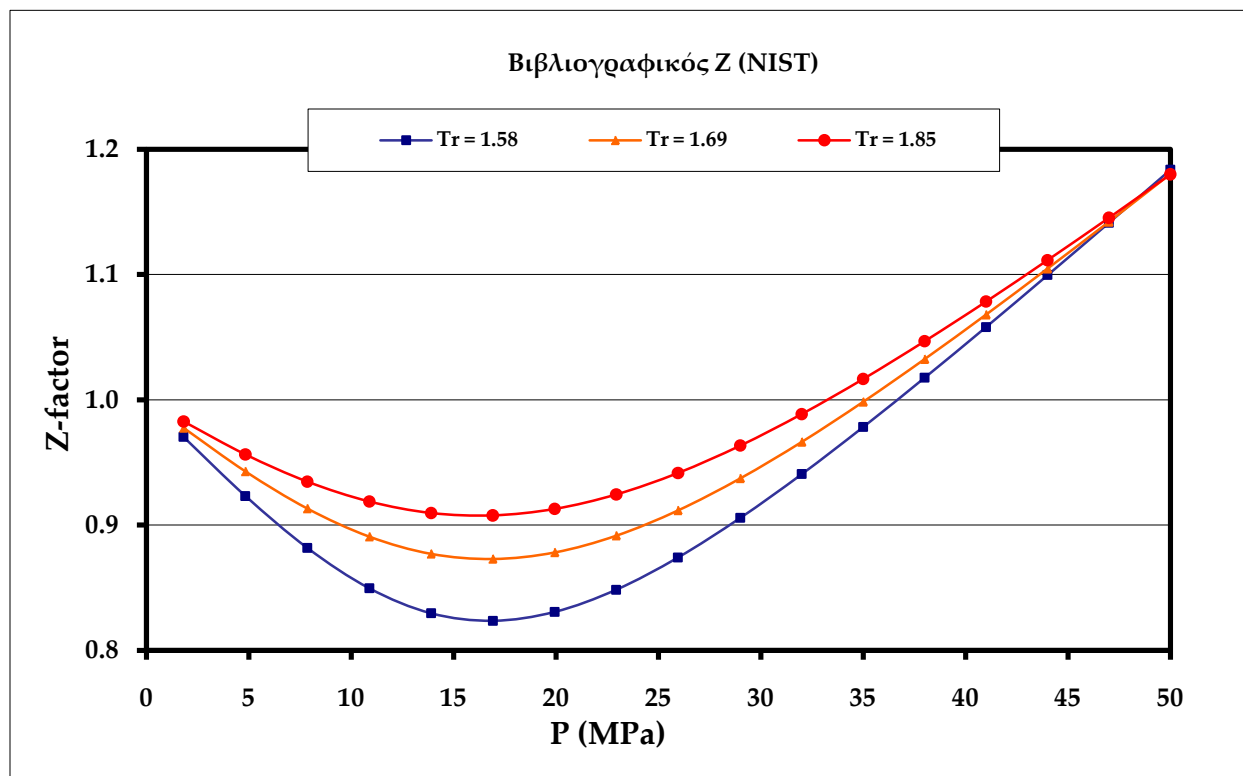


Διάγραμμα 3.9 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπίεστικότητας στους 70 °C

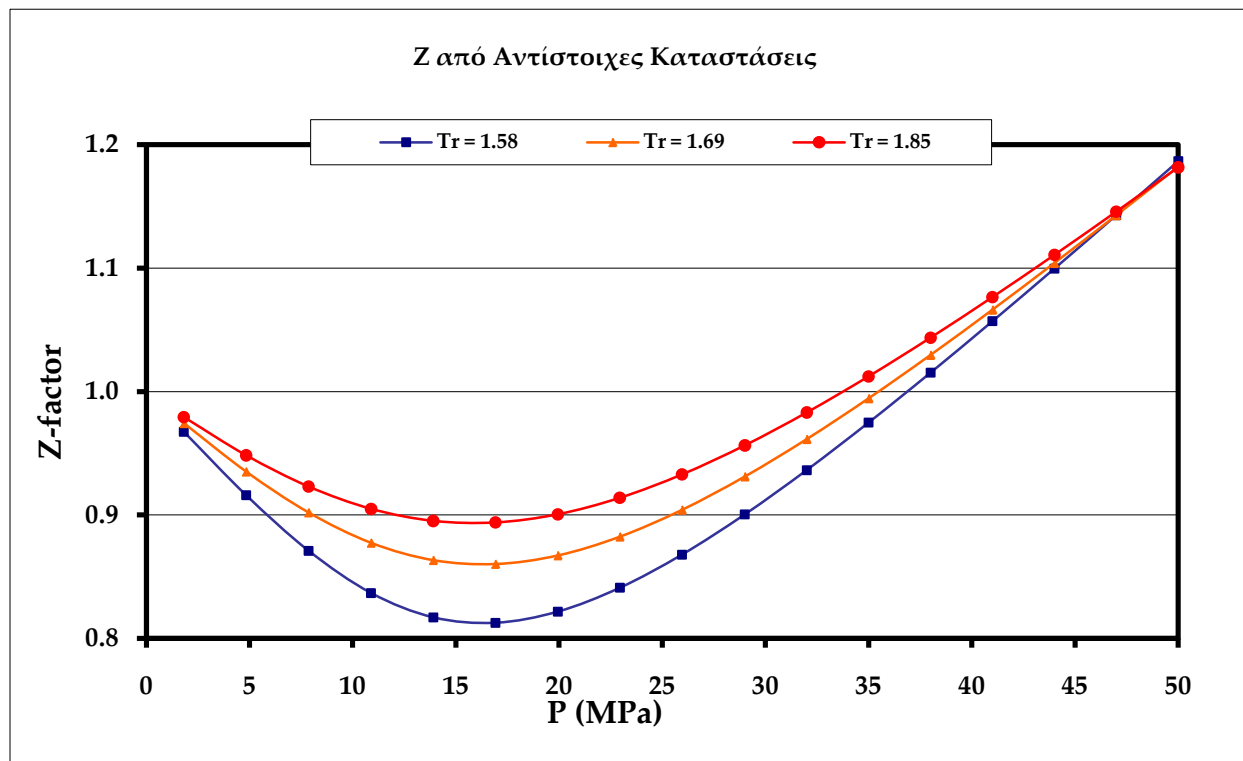
Το γεγονός ότι οι αποκλίσεις μεταβάλλονται ομαλά με την πίεση δείχνουν ότι ο τυχαίος θόρυβος των μετρήσεων είναι ελάχιστος. Στα Διαγράμματα 8.7-8.10 παρουσιάζεται η σχετική μεταβολή των καμπυλών του Z μεταξύ των τριών θερμοκρασιών για όλους τους τρόπους προσδιορισμού του Z (πειραματικές μετρήσεις, βιβλιογραφία και μοντέλα).



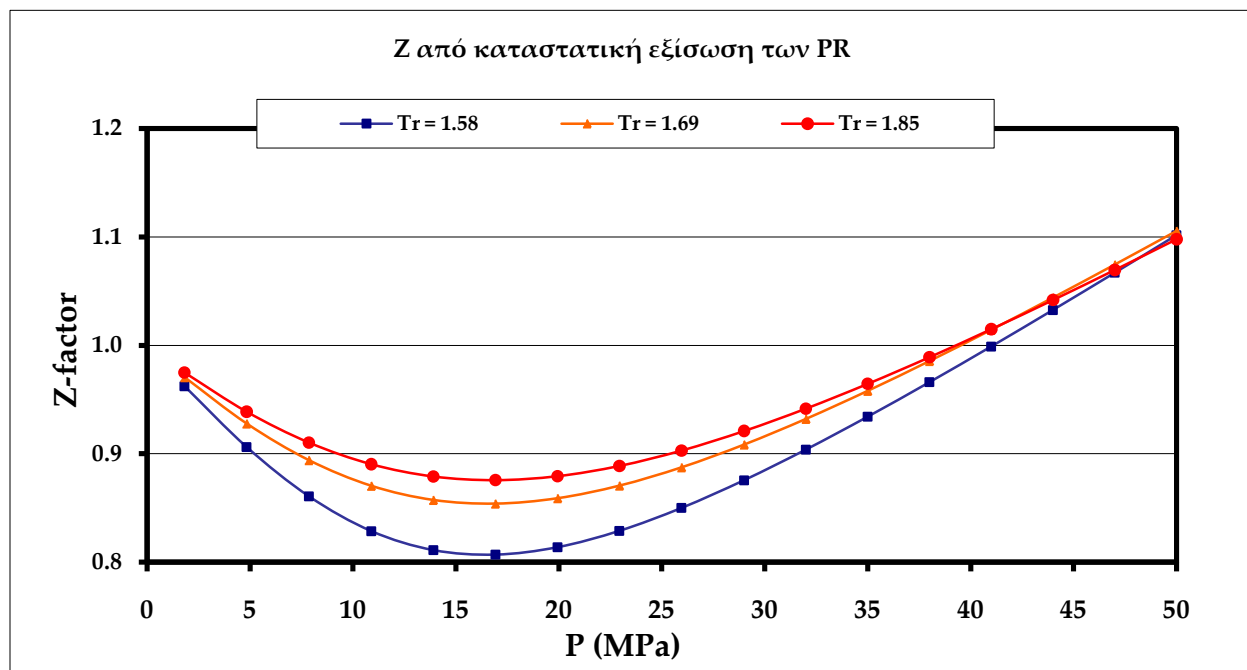
Διάγραμμα 3.10 Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.11 Βιβλιογραφικές τιμές του Z (NIST) στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.12 Εκτίμηση Z από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.13 Εκτίμηση Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C

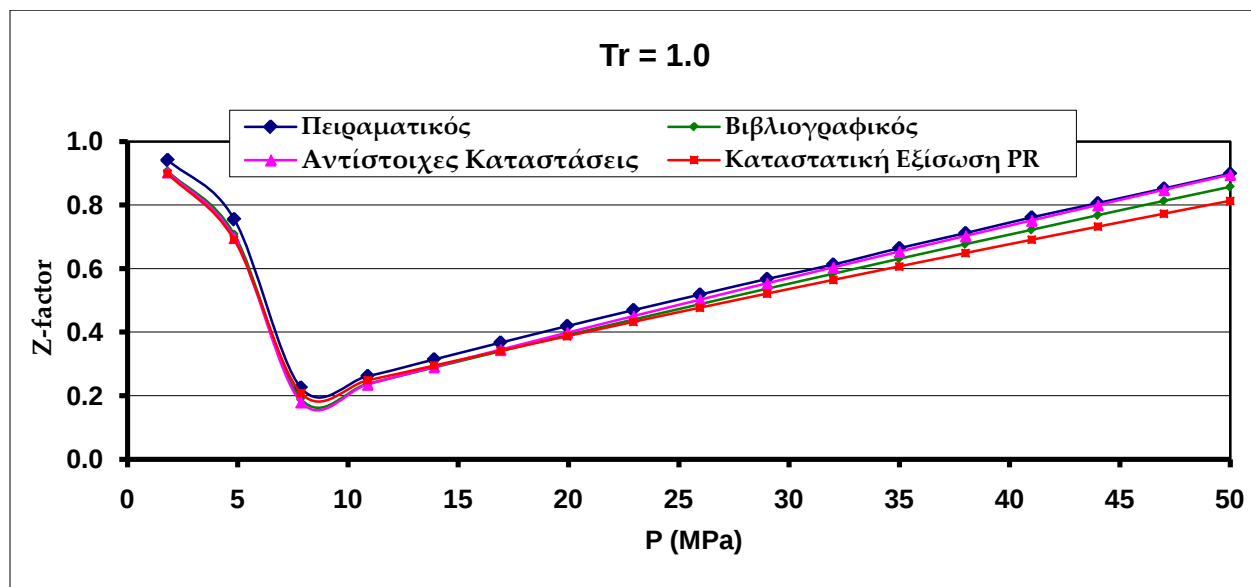
5.1.2 Πειράματα με καθαρό διοξείδιο του άνθρακα

Επιλέχθηκε το αέριο διοξείδιο του άνθρακα για τον έλεγχο της σωστής λειτουργίας της διάταξης σε συνθήκες κοντά στις κρίσιμες. Το διοξείδιο του άνθρακα επιλέχθηκε για τους εξής λόγους:

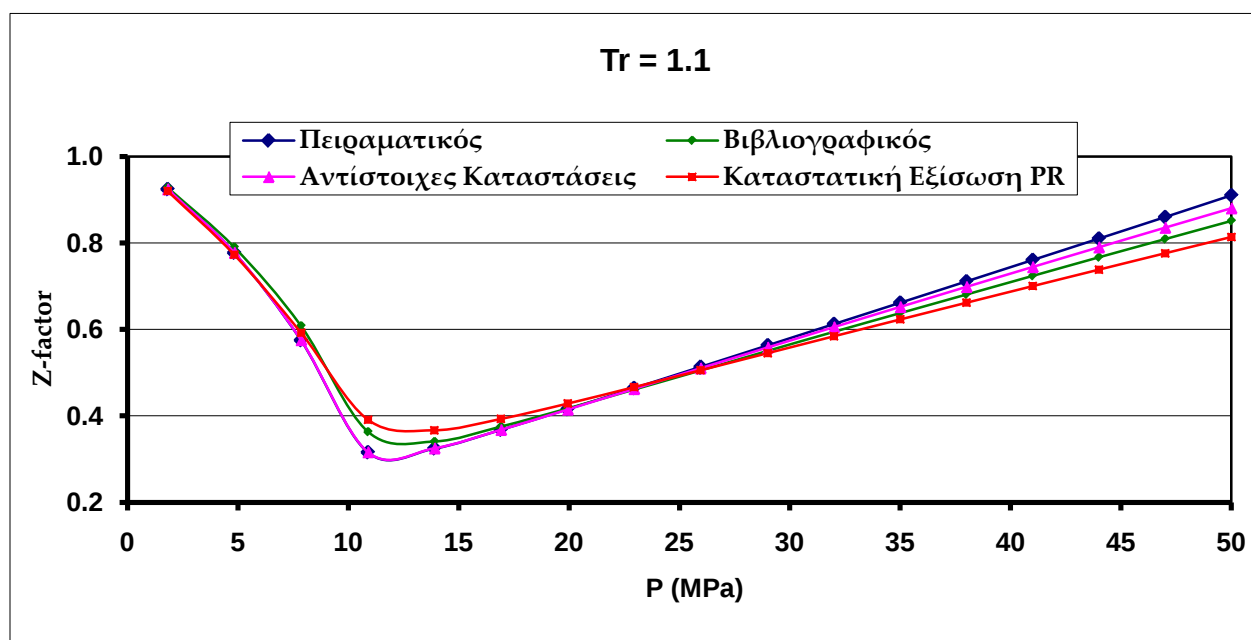
- Το διοξείδιο του άνθρακα βρίσκεται σε σχετικά υψηλή πίεση στη φιάλη 60 bar του εργαστηρίου, με συνέπεια να επιτρέπει να φορτώνονται περισσότερα moles
- Λόγω της υψηλής κρίσιμης θερμοκρασίας του, έτσι ώστε να εξεταστεί η πειραματική διάταξη κοντά στις κρίσιμες συνθήκες
- Υπάρχει πληθώρα πειραματικών δεδομένων στη βιβλιογραφία για σύγκριση με τα δεδομένα του πειράματός μας

Στα Διαγράμματα 8.11 - 8.13 παρουσιάζονται τέσσερις καμπύλες του συντελεστή συμπιεστότητας πειραματικές μετρήσεις, χρήση της κυβικής εξίσωσης των PR, από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων καθώς και τη βιβλιογραφία όπως δίνεται από το National Institute of Standards and Technology (NIST). Κάθε

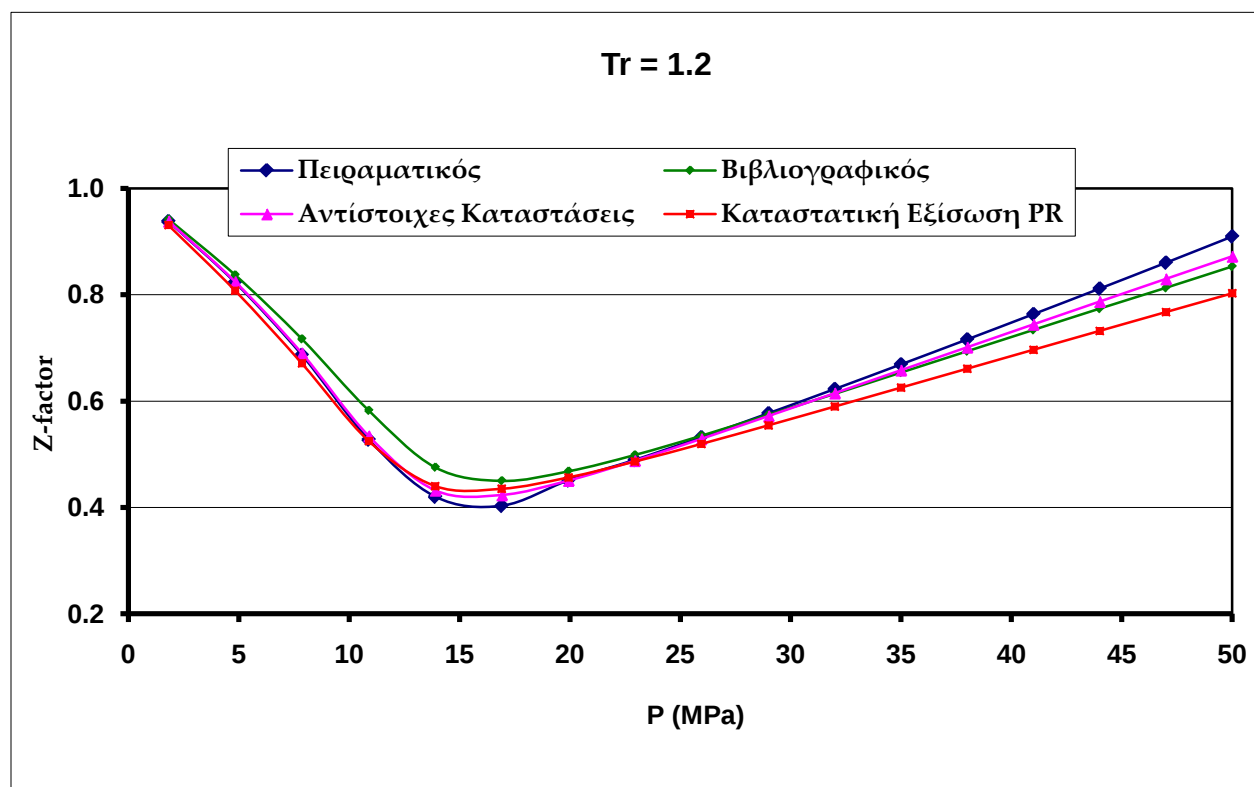
διάγραμμα είναι σε τρεις ανηγμένες θερμοκρασίες 1.0, 1.1 και 1.2 αντίστοιχα. Διακρίνεται ομοιόμορφη συμπεριφορά και των τεσσάρων καμπύλων. Παρατηρείται επίσης ότι η μέγιστη απόκλιση μεταξύ βιβλιογραφίας και πειράματος εμφανίζεται στις υψηλότερες και χαμηλότερες τιμές πιέσεων. Σε σύγκριση με την καμπύλη των αντίστοιχων καταστάσεων δείχνει πολύ καλή συμπεριφορά τόσο στις υψηλές πιέσεις όσο και στις χαμηλές. Η καμπύλη που παρουσιάζει μεγαλύτερη απόκλιση είναι η καμπύλη που προέρχεται από την καταστατική εξίσωση των PR.



Διάγραμμα 3.14 Z στους 28 °C (Πειραματικός, βιβλιογραφικός & μαθηματικά μοντέλα)

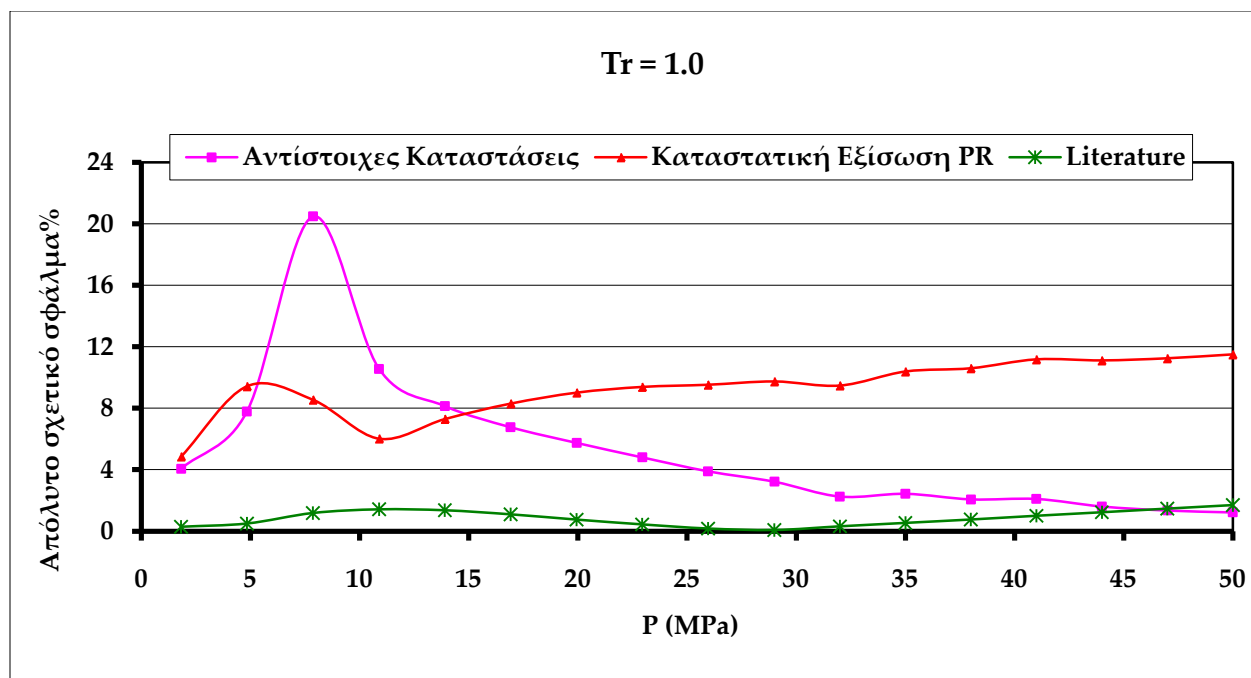


Διάγραμμα 3.1 Z στους 50 °C (Πειραματικός, βιβλιογραφικός & μαθηματικά μοντέλα)



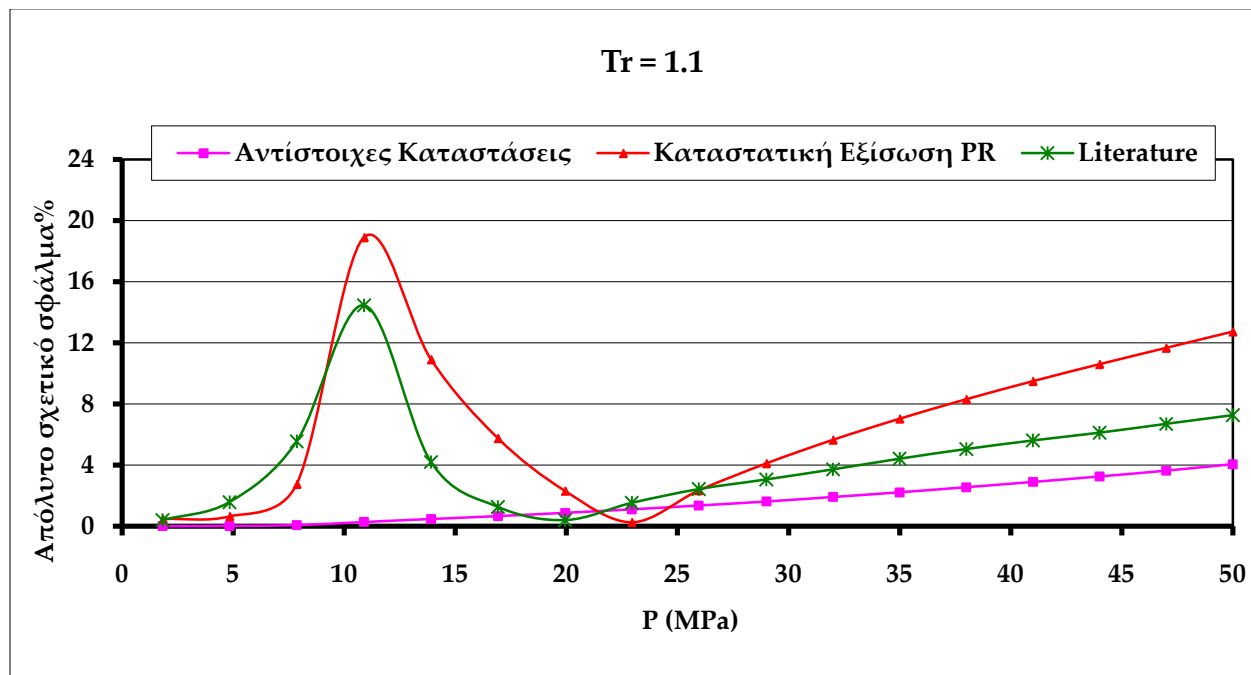
Διάγραμμα 3.15 Z στους 50 °C (Πειραματικός, βιβλιογραφικός & μαθηματικά μοντέλα)

Από τα διαγράμματα 8.14 – 8.16 συνάγεται ότι το πειραματικό Z παρουσιάζει μικρό σχετικό σφάλμα στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος ενώ το σφάλμα αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του πειράματος. Για την καμπύλη του Z που προκύπτει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων, το μέγιστο σφάλμα είναι κοντά στην πίεση 12 MPa. Αν και η κυβική καταστατική εξίσωση των PR δείχνει πιο ομαλή συμπεριφορά, παρουσιάζει μεγαλύτερο σφάλμα στις υψηλές πιέσεις διότι οι παράμετροι της εξίσωσης αυτής A και B έχουν ρυθμιστεί για θερμοκρασίες κάτω από την κρίσιμη. Επομένως, η PR δίνει καλύτερη εκτίμηση του Z σε χαμηλές τιμές T_r . Αυτό διακρίνεται εύκολα από τα Διαγράμματα 8.14 – 8.16, όπου για πίεση 12 MPa και $T_r = 1.0$ δίνει το μικρότερο σφάλμα. Φαίνεται επίσης ότι το πειραματικό Z έχει μικρό σφάλμα σχέση με το βιβλιογραφικό και γενικά δεν υπερβαίνει 2% στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος, αλλά στις θερμοκρασίες 50 και 70 °C το σφάλμα μεγαλώνει και υπερβαίνει το 12%. Η μέθοδος των αντίστοιχων καταστάσεων παρουσιάζει μεγάλο σφάλμα μόνο στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος ενώ είναι βελτιώνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.

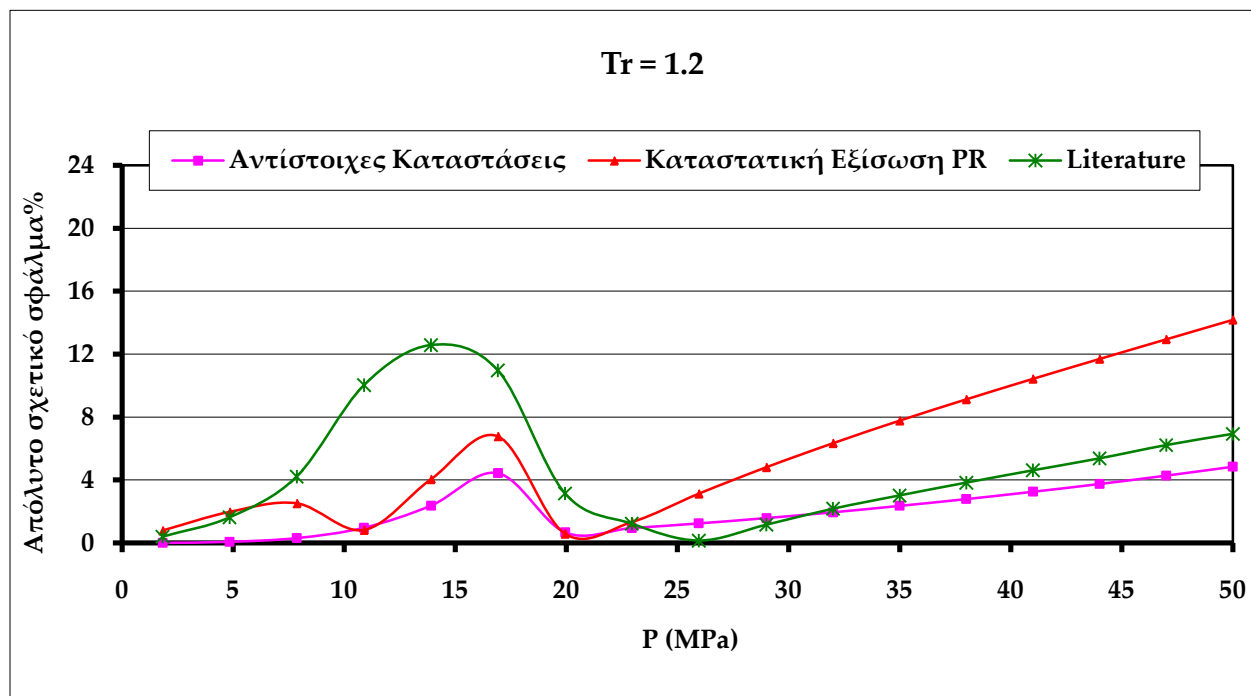


Διάγραμμα 3.16 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C

Η αύξηση των σφαλμάτων με τη θερμοκρασία οφείλεται στο ότι το διοξείδιο του άνθρακα που υπάρχει στο εργαστήριο δεν έχει μεγάλη καθαρότητα αλλά περιέχει προσμείξεις, με αποτέλεσμα να προκύπτουν μεγάλα σφάλματα κοντά στις κρίσιμες συνθήκες.

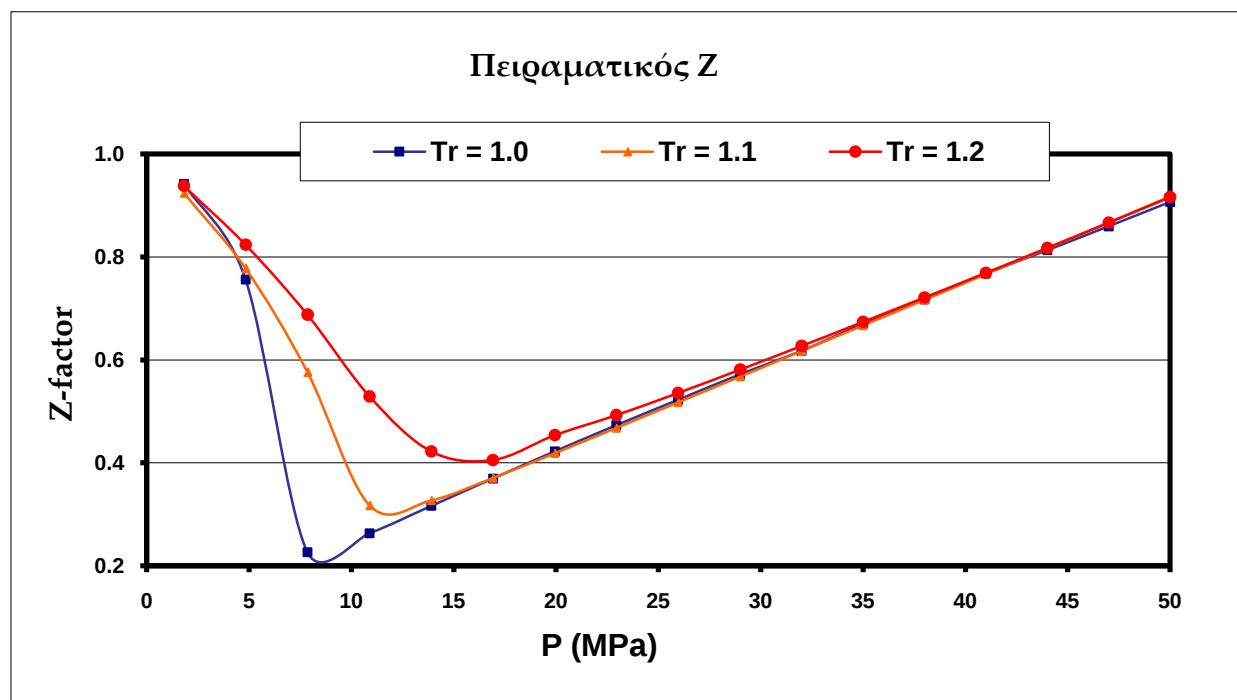


Διάγραμμα 3.17 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C

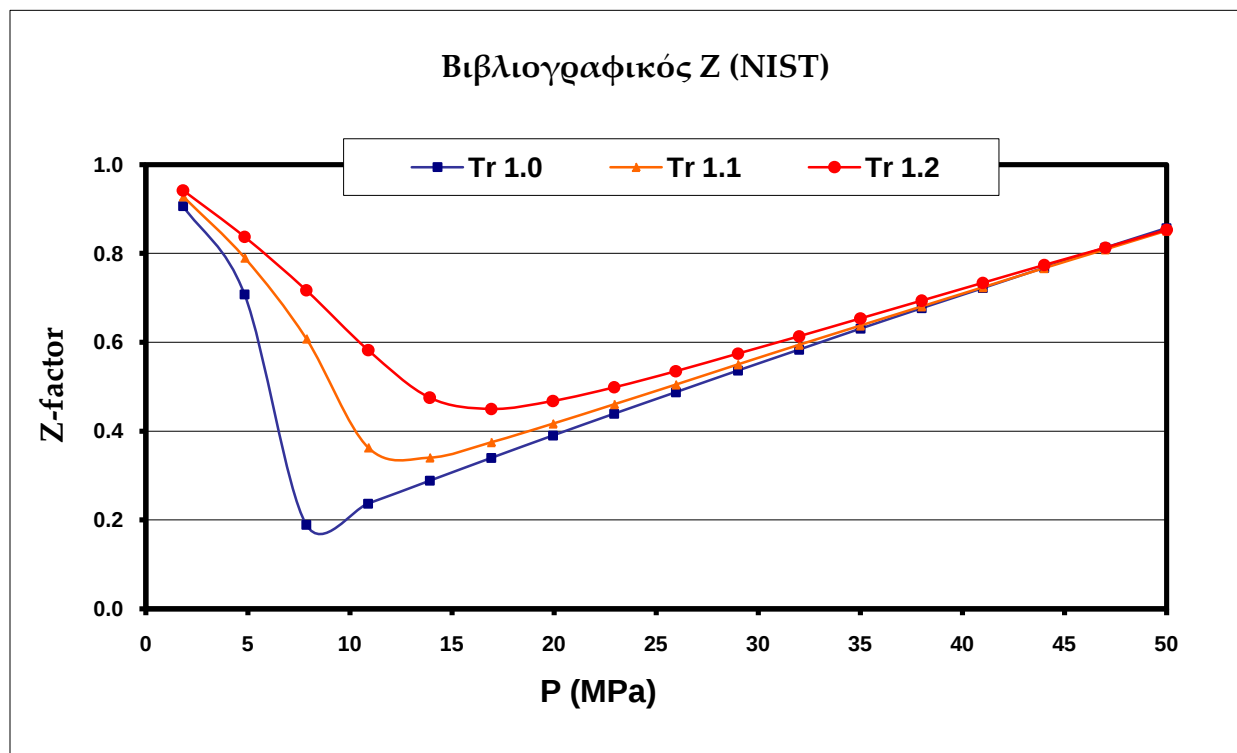


Διάγραμμα 3.18 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C

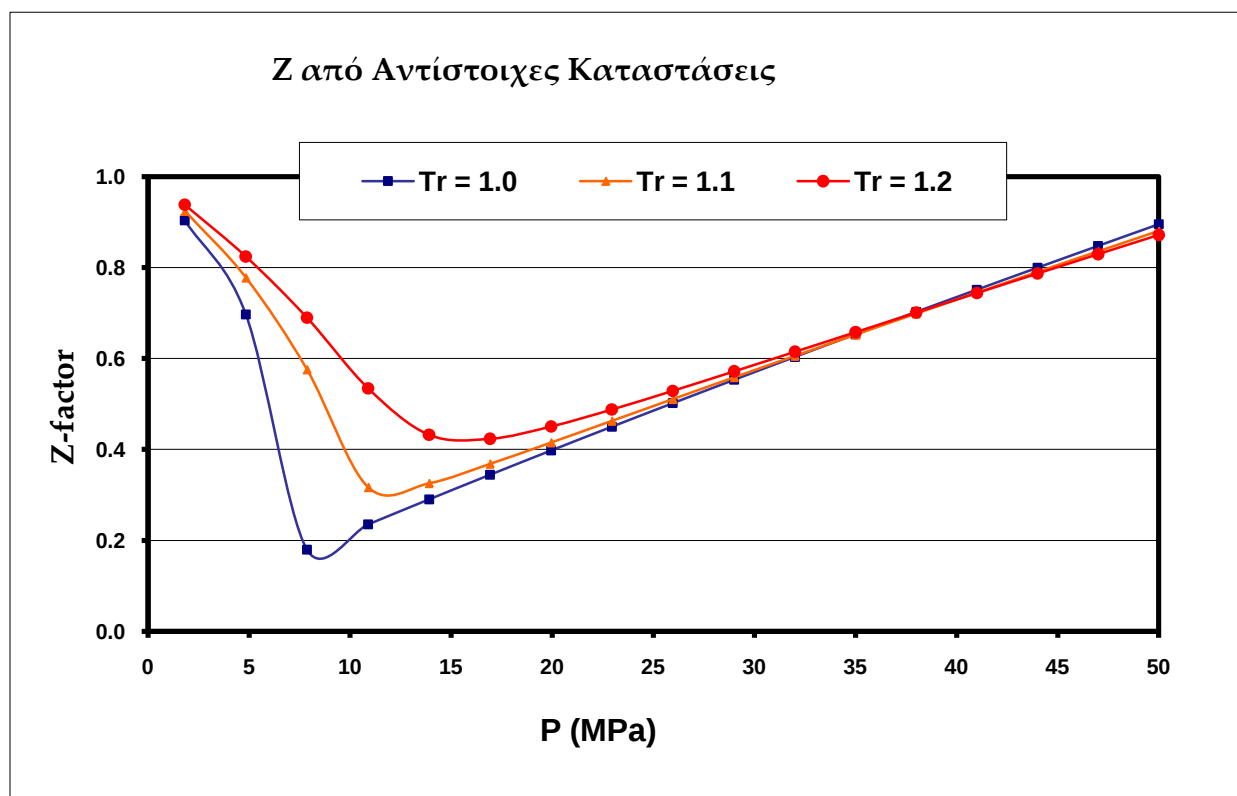
Στα Διαγράμματα 8.17 – 8.20 παρουσιάζεται η σχετική μεταβολή των καμπύλων του Z μεταξύ των τριών θερμοκρασιών για τα μοντέλα, τη βιβλιογραφία καθώς και για το πείραμα..



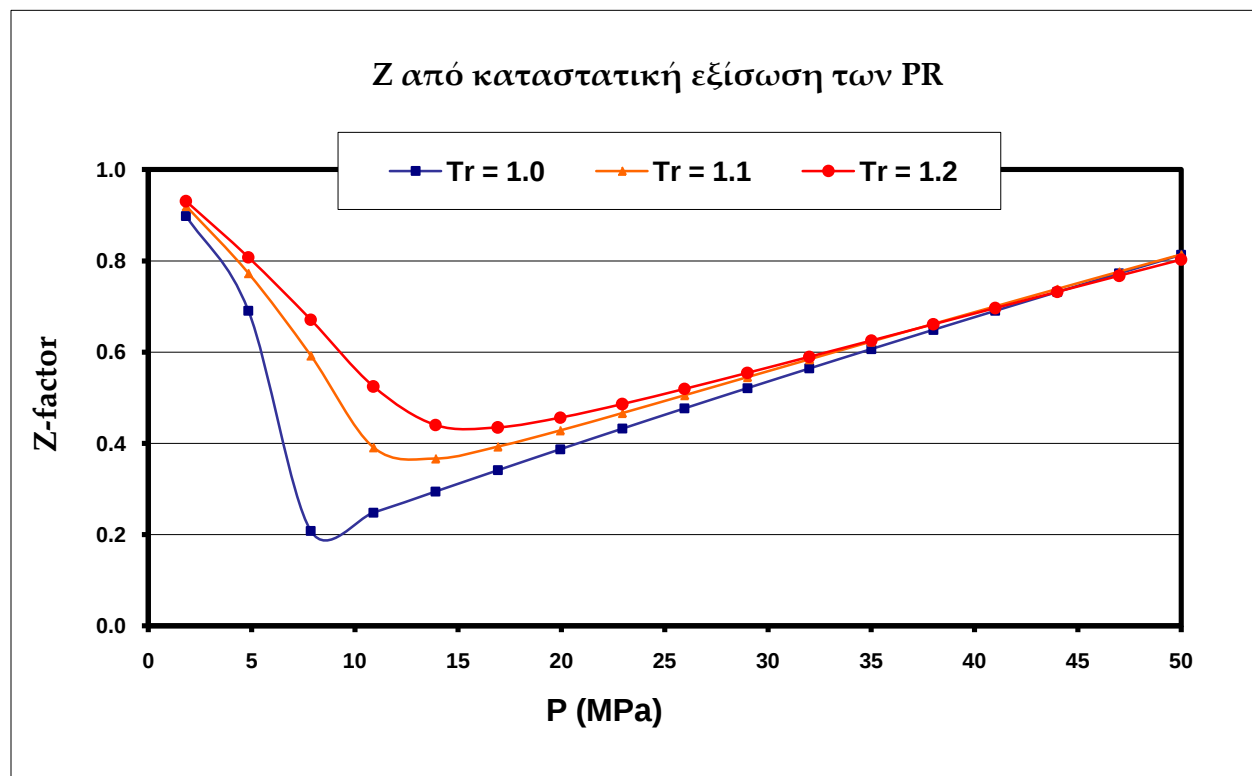
Διάγραμμα 3.19 Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.20 Βιβλιογραφικός Z (NIST) στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.21 Z από τη μέθοδο των Αντίστοιχων καταστάσεων στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.22 Z από τη καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C

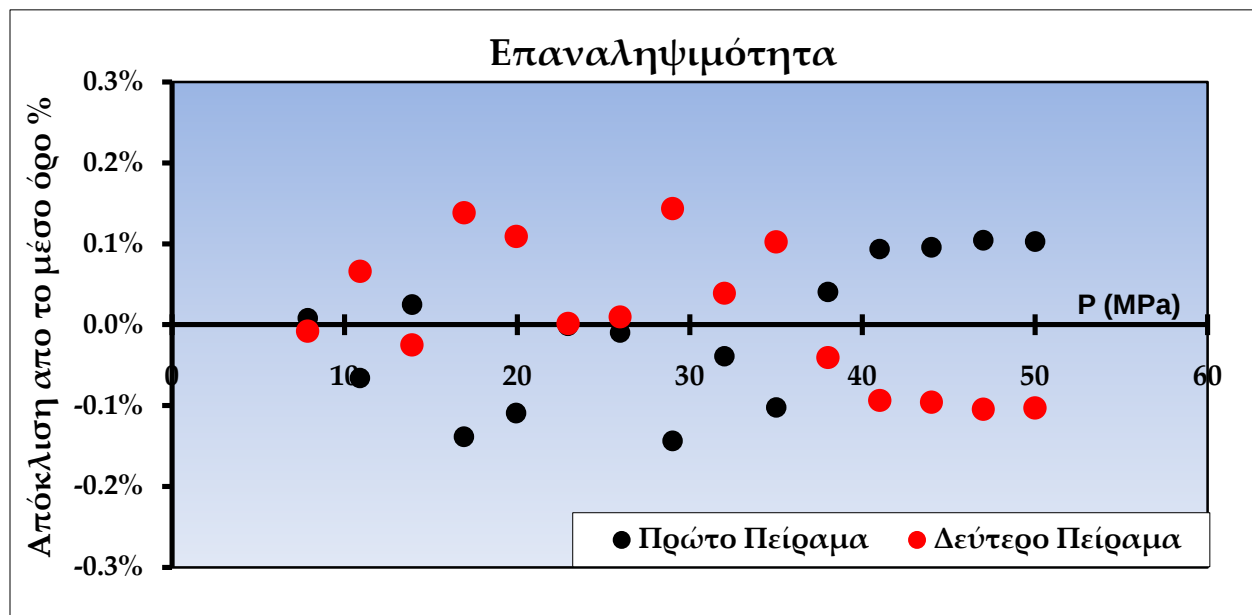
5.1.3 Επαναληψιμότητα των μετρήσεων

Ένα μέτρο της αξιοπιστίας των μετρήσεων είναι κατά πόσο η τιμή της ιδιότητας που μετράμε είναι και επαναλήψιμη. Η **επαναληψιμότητα** (repeatability) μιας σειράς μετρήσεων χαρακτηρίζει τη συμφωνία των αποτελεσμάτων ίδιων πειραμάτων μεταξύ τους. Καλή επαναληψιμότητα δηλώνει ότι η διασπορά των μετρήσεων είναι μικρή, δηλαδή τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται κοντά το ένα στο άλλο.

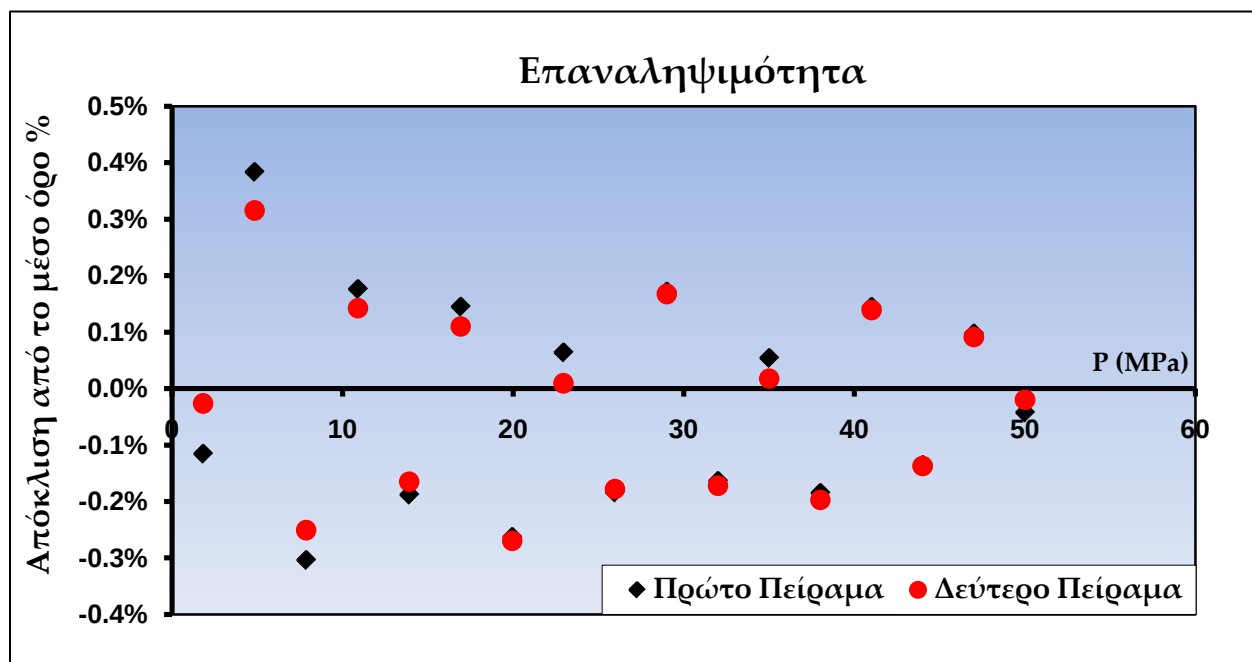
Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές επαναληψιμότητας με καθαρό μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα στις ίδιες συνθήκες με τα προηγούμενα πειράματα.

Τα πειράματα επαναληψιμότητας πραγματοποιήθηκαν στις θερμοκρασίες 28, 50 και 70 °C για τα δύο συστατικά CH₄ και CO₂. Στα Διαγράμματα 8.21 και 8.22 για το μεθάνιο και το διοξείδιο αντίστοιχα παρουσιάζεται στον κάθετο άξονα το σχετικό σφάλμα % και στον οριζόντιο άξονα η πίεση σε (MPa). Σε αυτά τα διαγράμματα παρουσιάζεται το σχετικό σφάλμα δυο σειρών μετρήσεων από δυο επαναληπτικά πειράματα για το κάθε συστατικό (CH₄ και CO₂). Για την περίπτωση του μεθανίου το Διάγραμμα 8.21 είναι στους 50 °C, ενώ για το διοξείδιο είναι στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Το σχετικό σφάλμα μεταξύ του πρώτου και

δεύτερου πειράματος δεν υπερβαίνει το 0.2 % για την περίπτωση του μεθανίου και το ίδιο παρατηρείται και στην περίπτωση του διοξειδίου με εξαίρεση για το εύρος των πιέσεων μεταξύ 3 – 10 MPa όπου το σχετικό σφάλμα των δυο πειράματων φτάνει στα 0.4 %. Από τα Διαγράμματα 8.21 και 8.22 επιβεβαιώνεται ότι οι μετρήσεις της πειραματικής διάταξης είναι επαναλήψιμες.



Διάγραμμα 3.23 Επαναληψιμότητα των μετρήσεων μεθανίου στους 50 °C

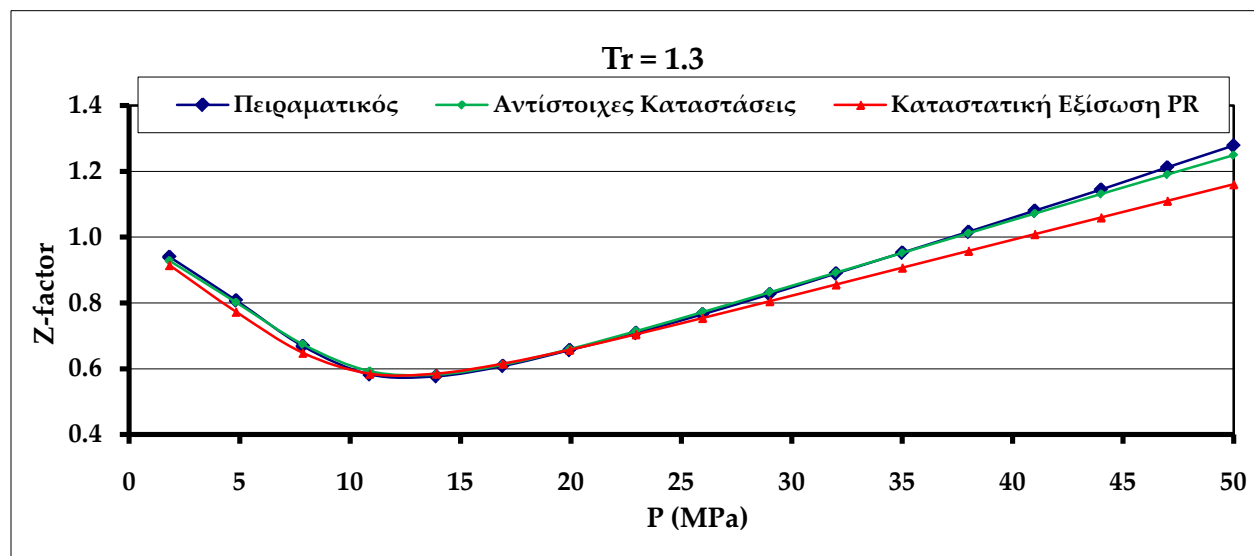


Διάγραμμα 3.24 Επαναληψιμότητα των μετρήσεων CO₂ στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος

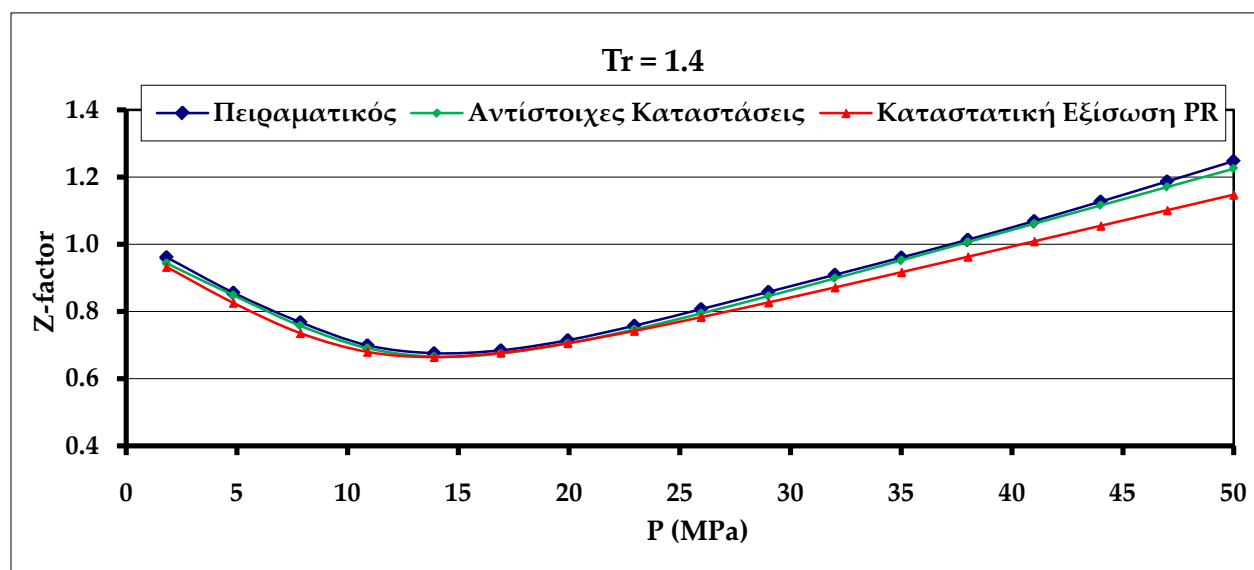
5.2 Αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων σε μείγματα

5.2.1 Μείγμα μεθάνιο-βουτάνιο με σύσταση 82-18%

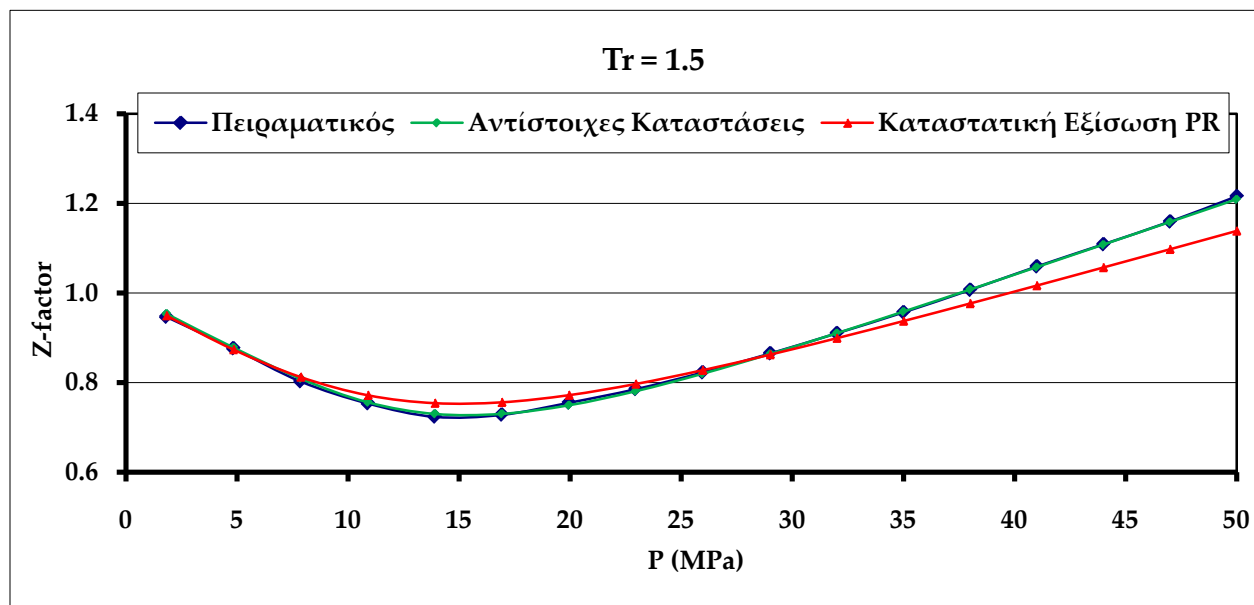
Στα Διαγράμματα 9.1 – 9.3 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συμπιεστότητας για τρεις θερμοκρασίες 28, 50 και 70 °C. Λαμβάνοντας υπόψιν την κρίσιμη θερμοκρασία του μείγματος, οι θερμοκρασίες αυτές αντιστοιχούν σε τιμές ανηγμένης θερμοκρασίας ίσες με 1.3, 1.4 και 1.5 αντίστοιχα.



Διάγραμμα 3.25 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα

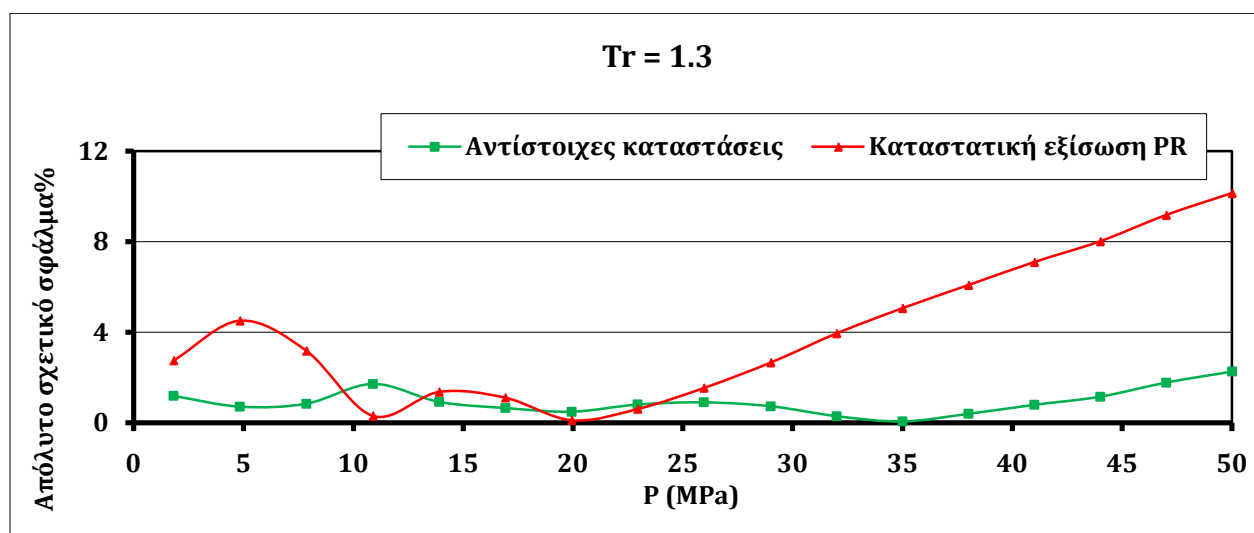


Διάγραμμα 3.26 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα

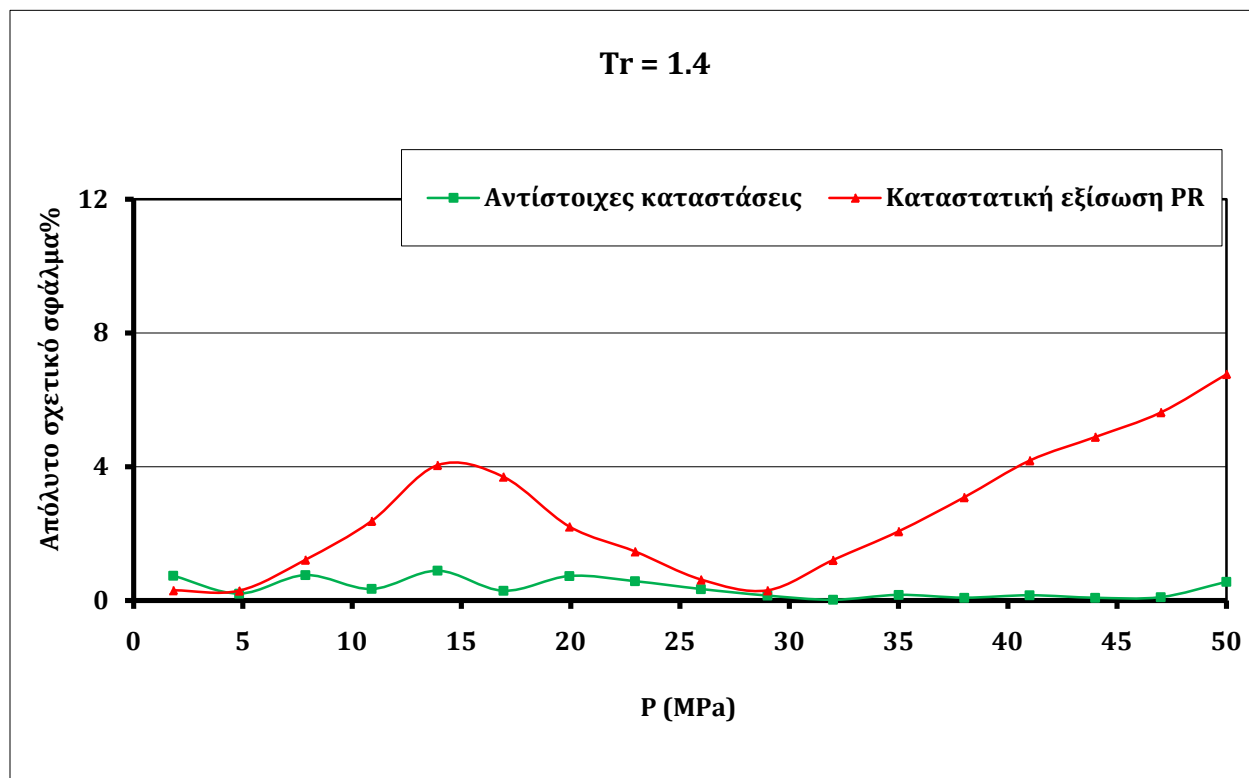


Διάγραμμα 3.27 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα

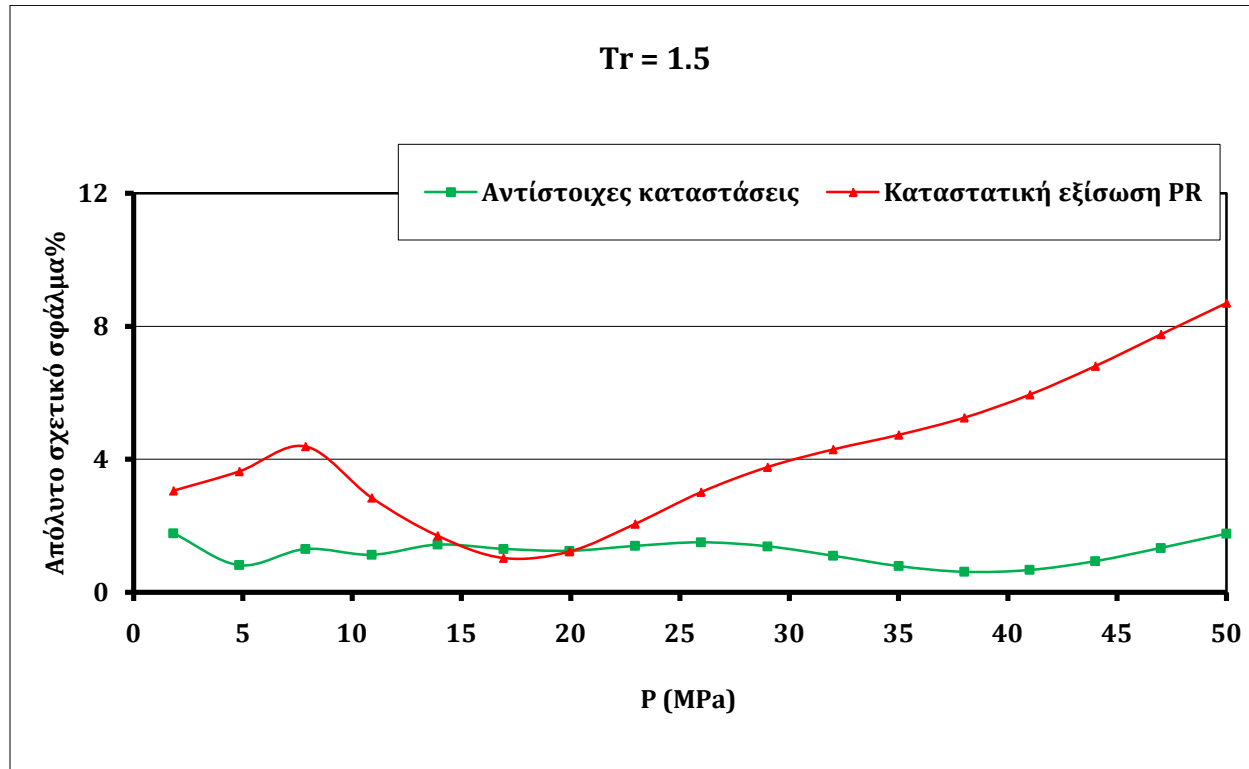
Οι τιμές των αποκλίσεων των αποτελεσμάτων των μοντέλων προσομοίωσης από τα αντίστοιχα πειραματικά παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9.4 - 9.6. Στα Διαγράμματα 9.4 - 9.6 διακρίνεται ότι τα σφάλματα είναι κάτω από 3.9%, ενώ γενικά το μέγιστο σφάλμα παρουσιάζεται στις υψηλές πιέσεις. Επίσης όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το σφάλμα με αποτέλεσμα στους 70 °C το μέγιστο σφάλμα να μην υπερβαίνει το 2%. Για τις τιμές που έχουν προκύψει από την καταστατική εξίσωση των PR παρουσιάζεται γενικά μεγάλο σφάλμα. Ειδικά στις υψηλές πιέσεις, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το σφάλμα.



Διάγραμμα 3.28 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπίεσης στους 28 °C

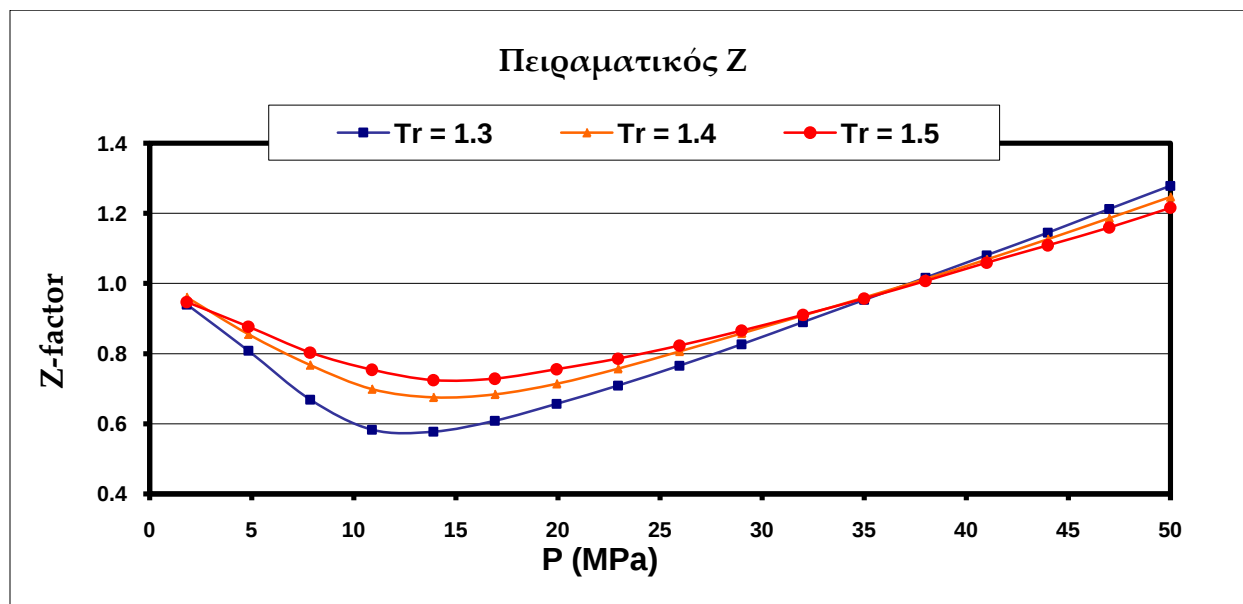


Διάγραμμα 3.29 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C

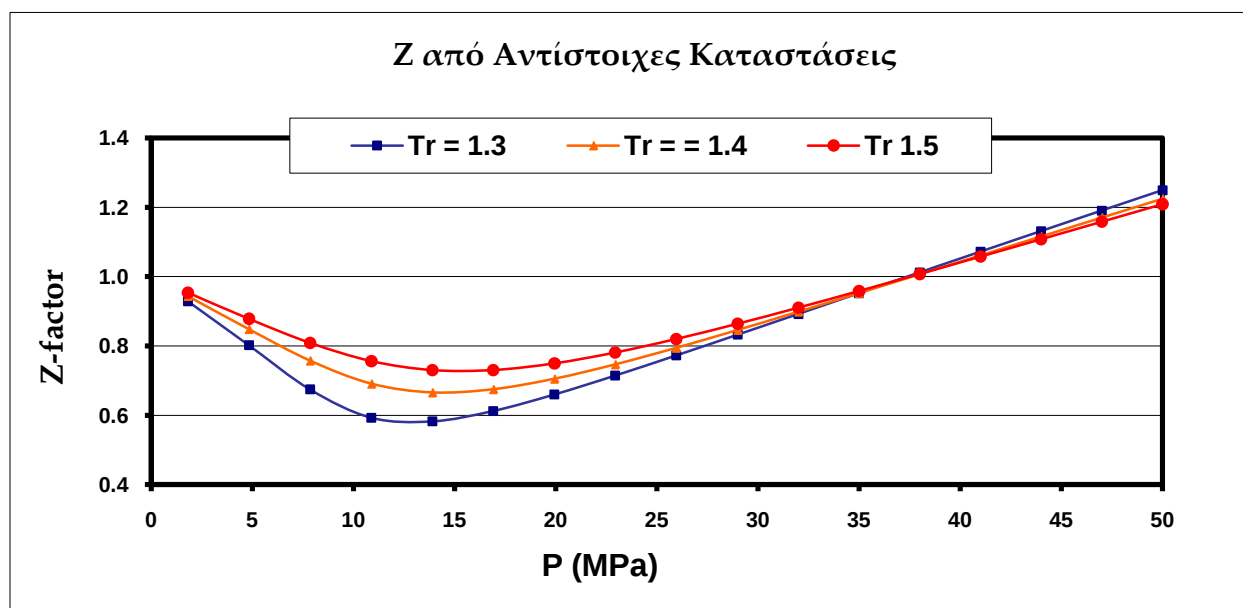


Διάγραμμα 3.30 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας 70 °C

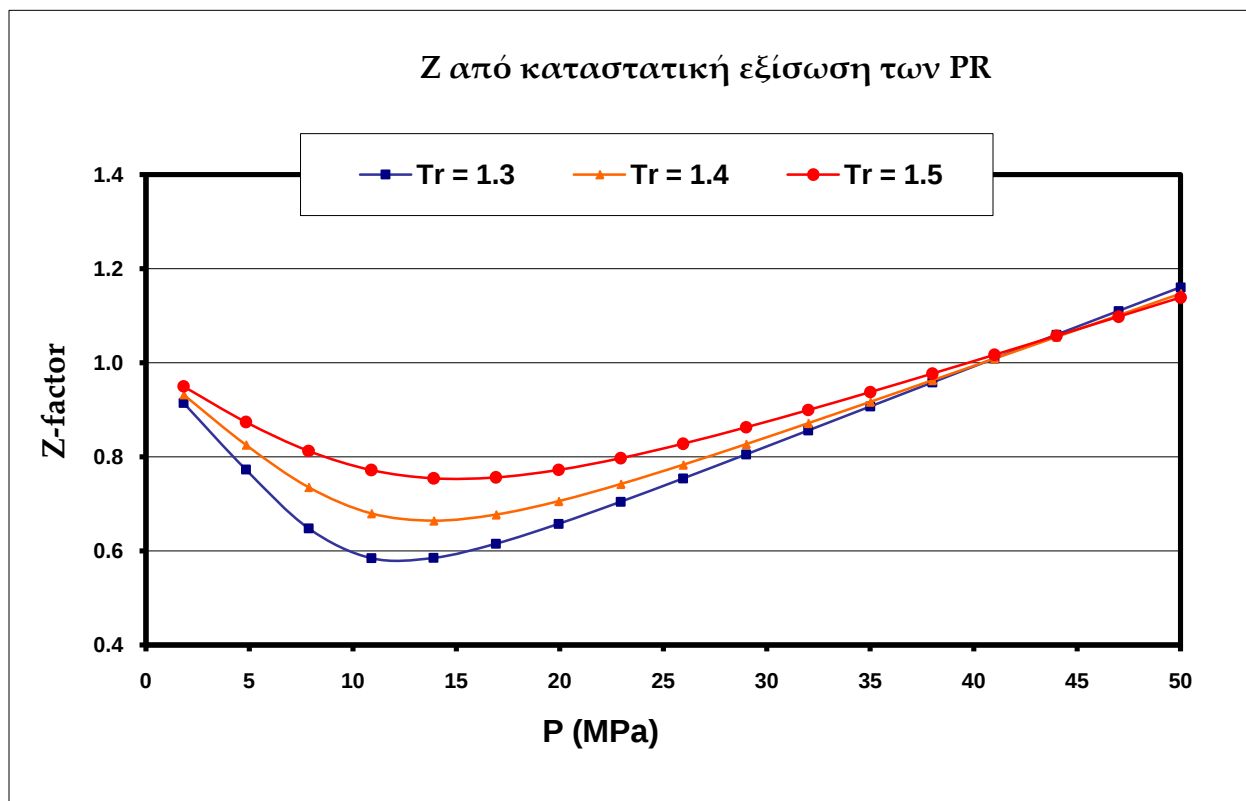
Οι αποκλίσεις μεταβάλλονται ομαλά με την μεταβολή της πίεσης και δείχνουν ότι ο τυχαίος θόρυβος των μετρήσεων είναι ελάχιστος. Μια διαφορετική ομαδοποίηση των δεδομένων των Διαγραμμάτων 9.1-9.3 παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 9.7 - 9.9, όπου φαίνεται ότι η σχετική μεταβολή των καμπυλών του Z μεταξύ των τριών θερμοκρασιών είναι παρόμοια για όλους τους τρόπους προσδιορισμού του Z, με την εξαίρεση ότι τις πειραματικές τιμές, όπου η διαφορά μεταξύ των τριών θερμοκρασιών στην υψηλότερη πίεση είναι λίγο πιο μεγάλη.



Διάγραμμα 3.31 Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.32 Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C

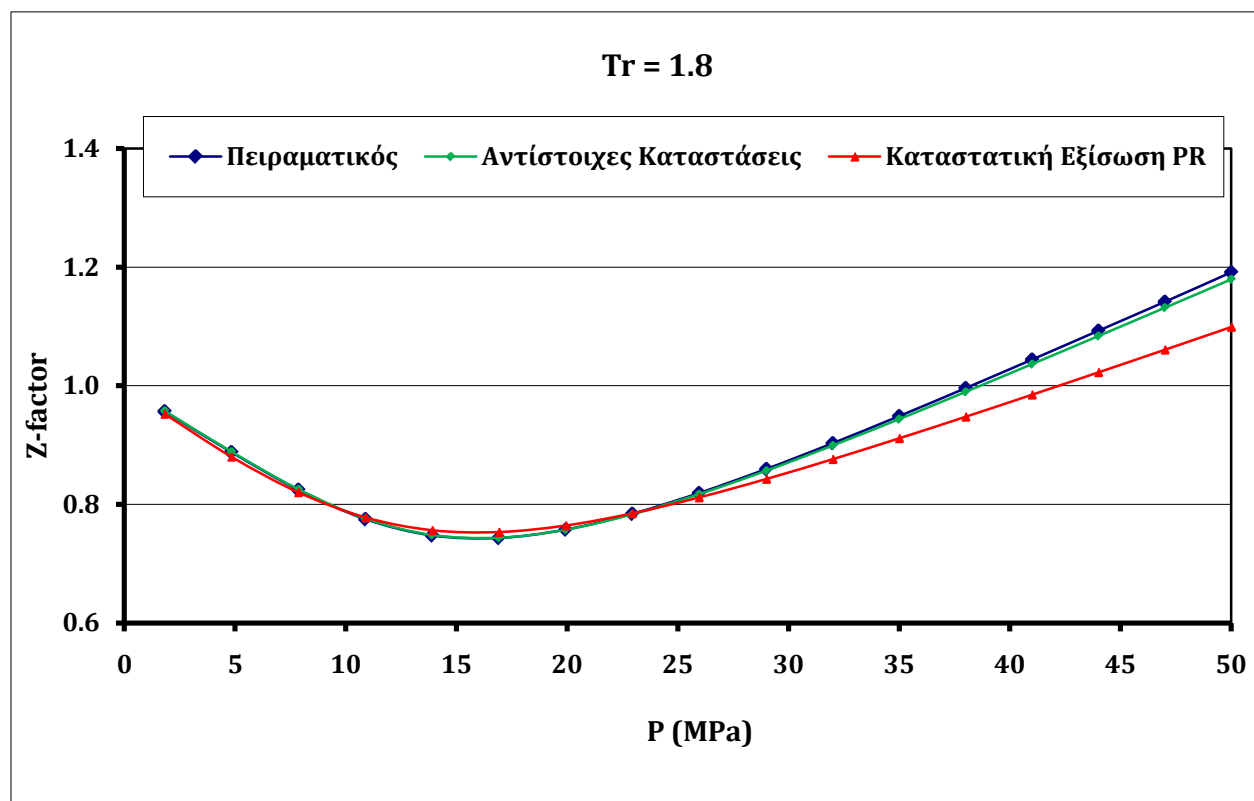


Διάγραμμα 3.33 Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C

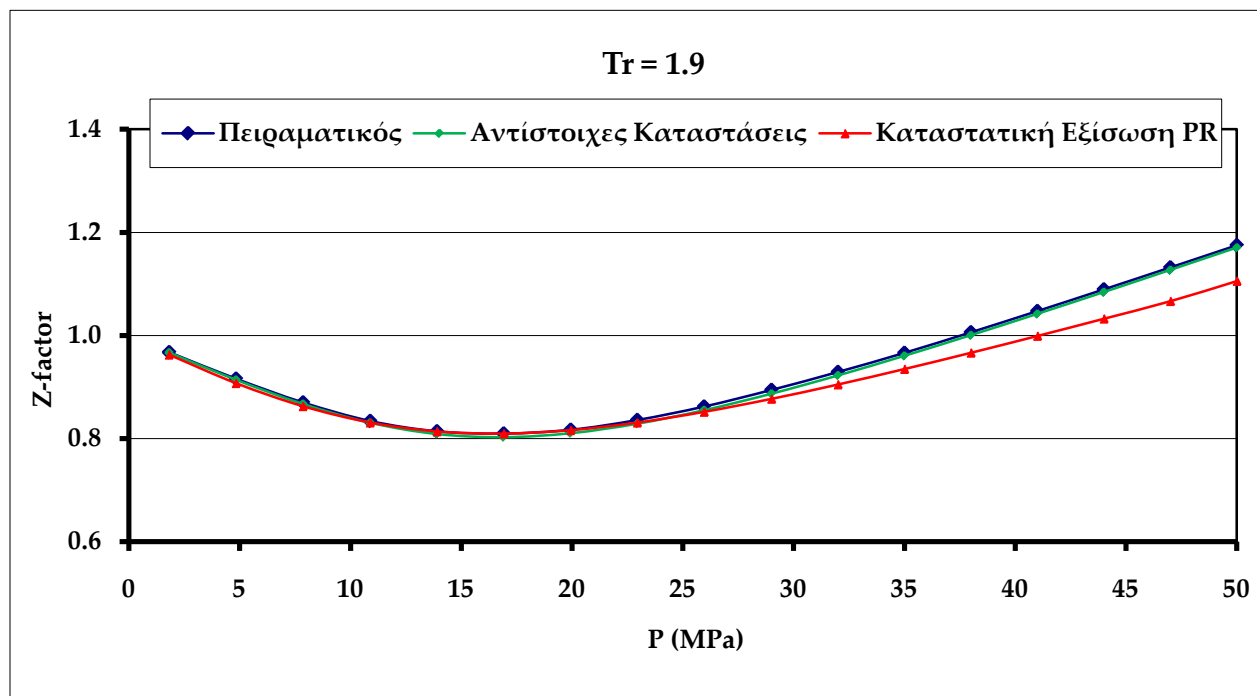
5.3 Μείγματα με προσμείξεις ανόργανων συστατικών

5.3.1 Πρότυπο μείγμα [CH_4 80%, CH_6 4.6%, CH_8 4.6%, CO_2 5.7%, N_2 5.1%]

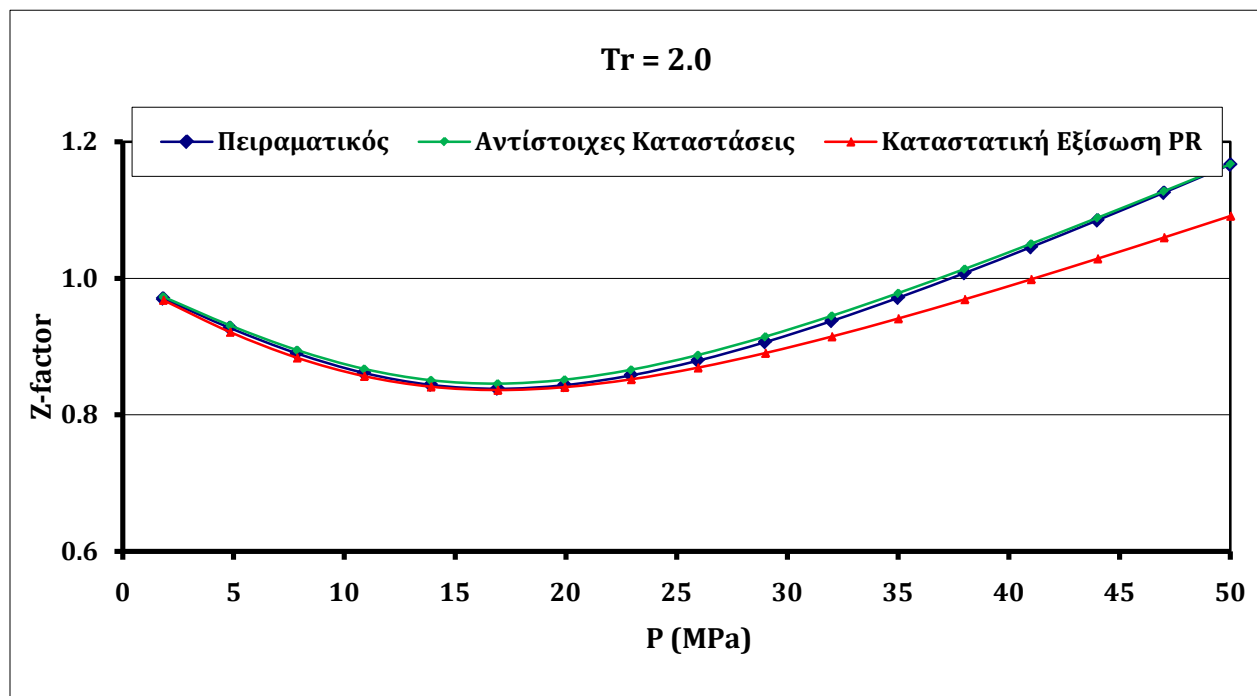
Στα Διαγράμματα 9.10 – 9.12 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συμπίεστικότητας για ένα τυποποιημένο (πρότυπο) μείγμα υδρογονανθράκων σύστασης [CH_4 80%, CH_6 4.6%, CH_8 4.6%, CO_2 5.7%, N_2 5.1%] για θερμοκρασίες 28, 50 και 70 °C. Υπολογίζοντας την κρίσιμη θερμοκρασία του μείγματος, οι θερμοκρασίες αυτές αντιστοιχούν σε τιμές ανηγμένης θερμοκρασίας 1.8, 1.9 και 2.0 αντίστοιχα. Οι πειραματικές τιμές δείχνουν πολύ καλή συμπεριφορά συγκριτικά με τις τιμές που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων, καθώς και σε από τις τιμές της καταστατικής εξίσωσης των PR και ειδικά στις υψηλές πιέσεις όπου η PR δίνει μικρότερες τιμές. Η PR παρουσιάζει καλή εκτίμηση στις περιοχές πιέσεων 1- 25 MPa.



Διάγραμμα 3.34 Συντελεστής συμπίεστικότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



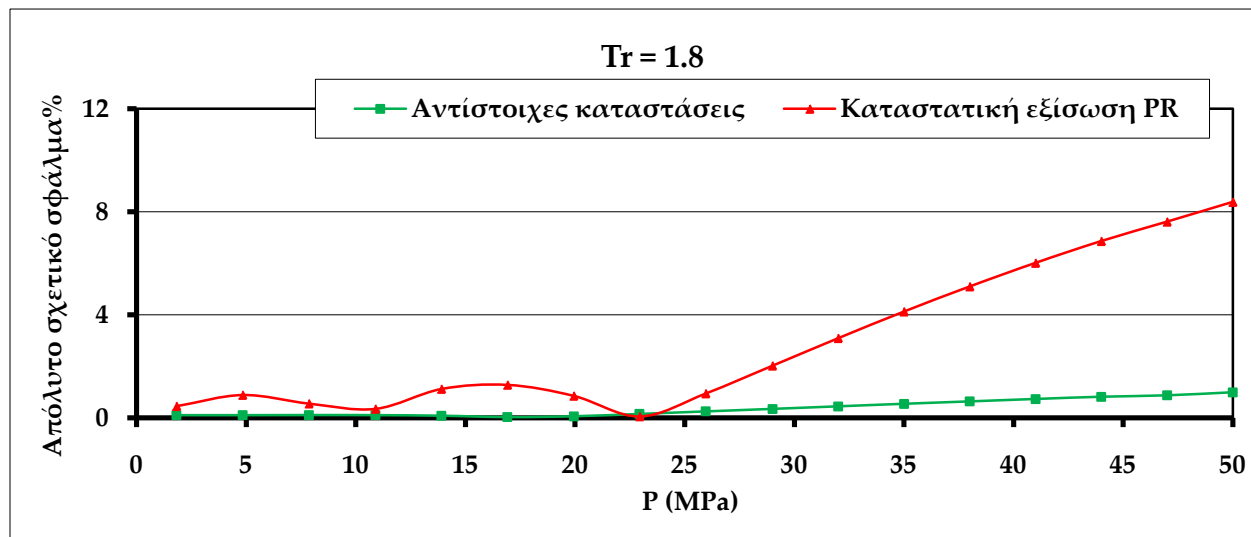
Διάγραμμα 3.35 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



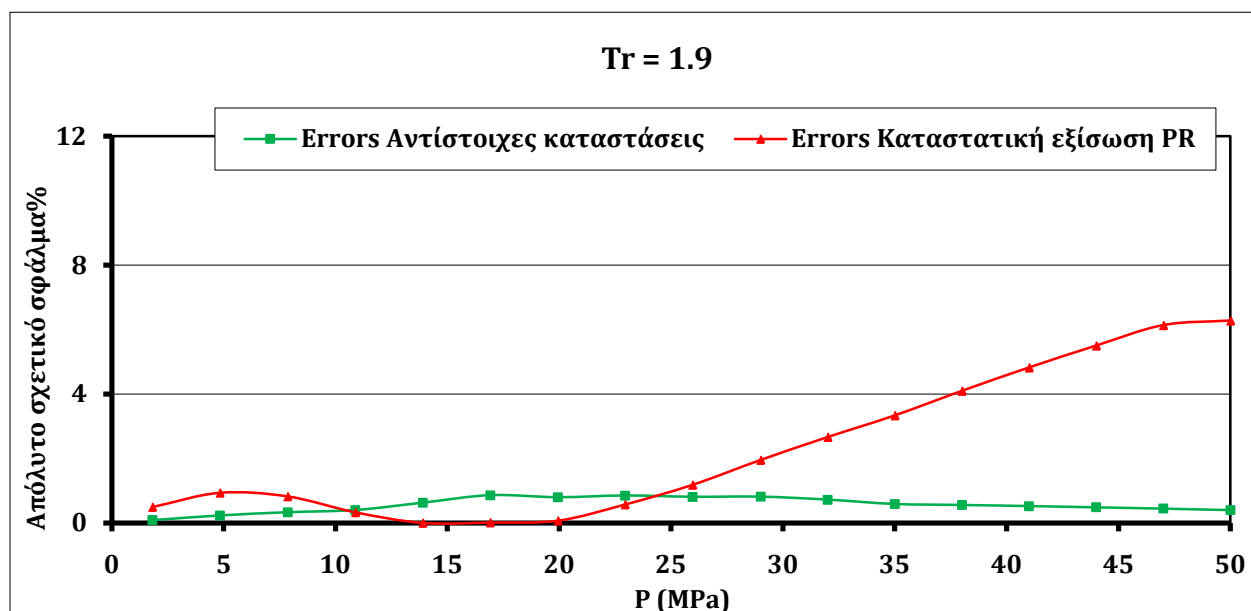
Διάγραμμα 3.36 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα

Οι τιμές των αποκλίσεων των αποτελεσμάτων των μοντέλων προσομοίωσης από τα αντίστοιχα πειραματικά παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9.13 - 9.15. Διακρίνεται ότι οι τιμές του συντελεστή απόκλισης που έχουν προκύψει από τη

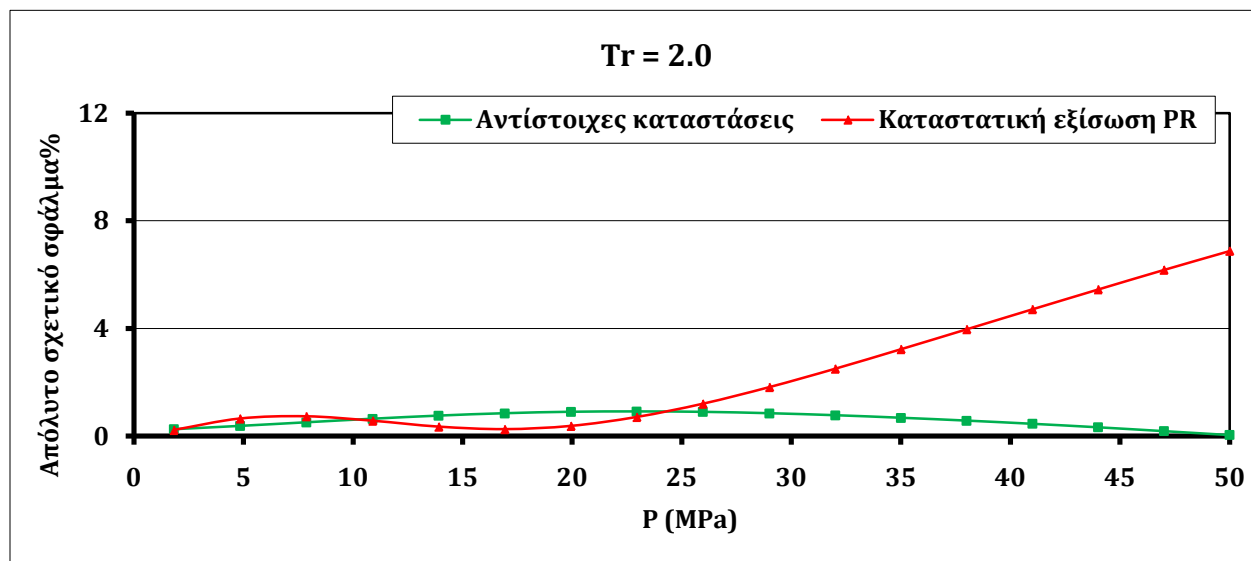
μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων παρουσιάζουν απόκλιση κάτω από 2% συγκριτικά με τις πειραματικές τιμές του Z. Το ελάχιστο σφάλμα, ίσο με 2%, παρουσιάζεται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι τιμές που έχουν προκύψει από την καταστατική εξίσωση των PR παρουσιάζουν μεγάλο σφάλμα και ειδικά στις υψηλές πιέσεις. Όπως και προηγουμένως όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το σφάλμα.



Διάγραμμα 3.37 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C

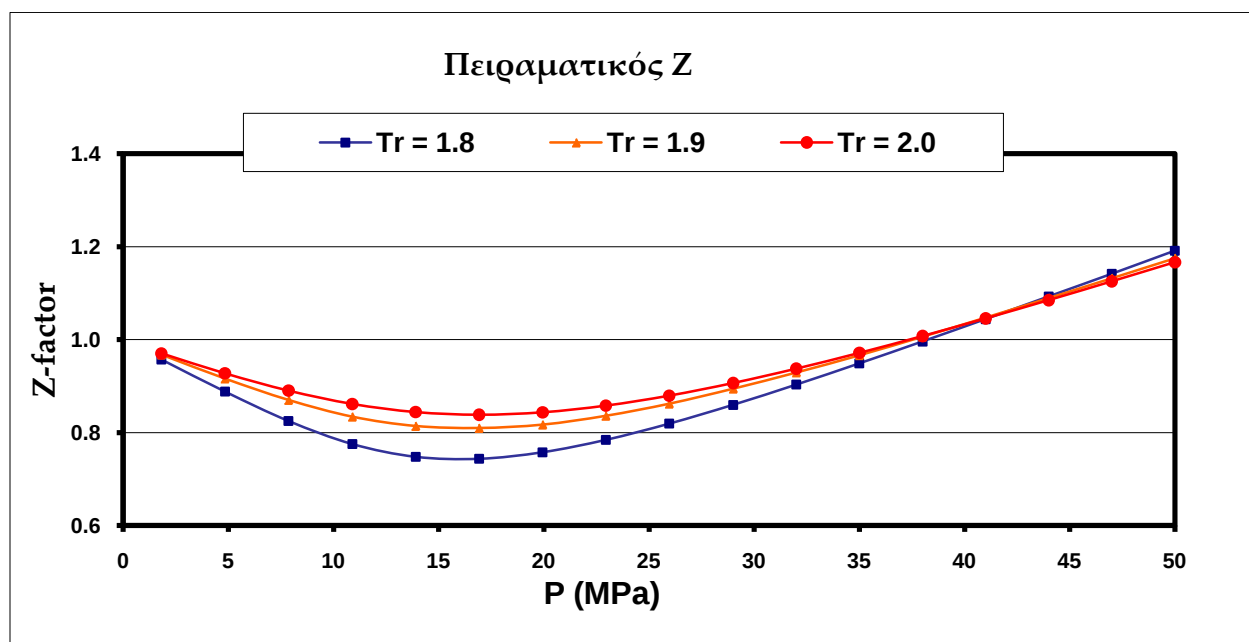


Διάγραμμα 3.38 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C

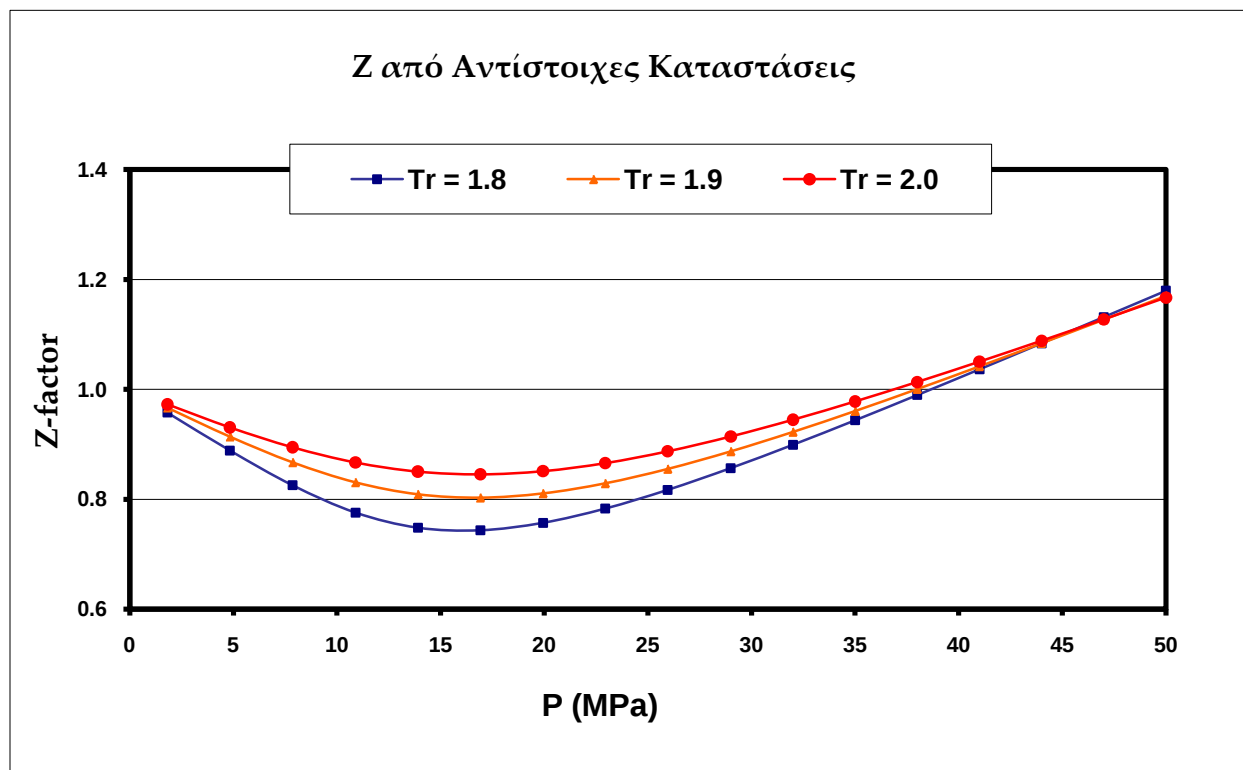


Διάγραμμα 3.39 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C

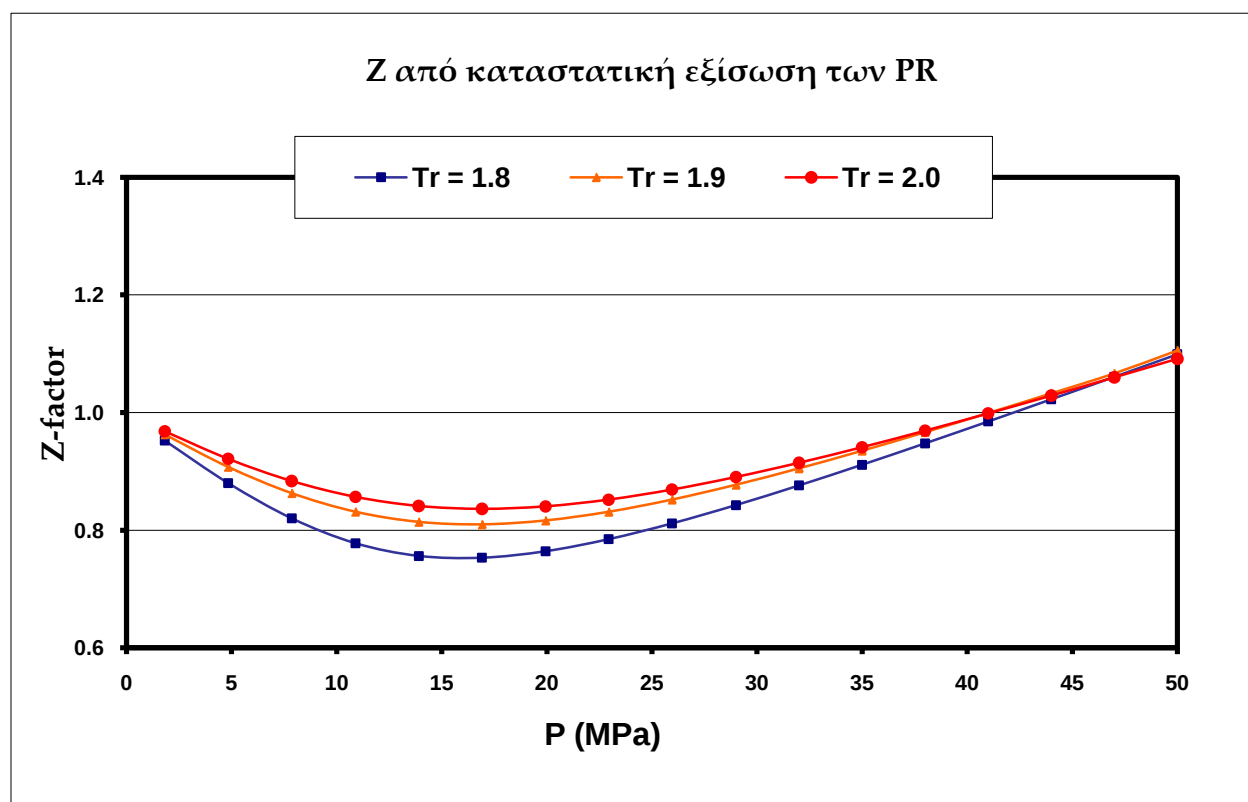
Μια διαφορετική ομαδοποίηση των δεδομένων των Διαγραμμάτων 9.10-9.12 παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 9.16 - 9.18, όπου φαίνεται ότι η σχετική μεταβολή των καμπυλών του Z μεταξύ των τριών θερμοκρασιών είναι παρόμοια για όλους τους τρόπους προσδιορισμού του συντελεστή συμπιεστότητας. Αυτό που παρατηρείται είναι ότι η καταστατική εξίσωση των PR παρουσιάζει χαμηλότερες τιμές του συντελεστή απόκλισης συγκριτικά με τις πειραματικές τιμές ακόμα και με τις τιμές της μεθόδου αντίστοιχων καταστάσεων.



Διάγραμμα 3.40 Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C



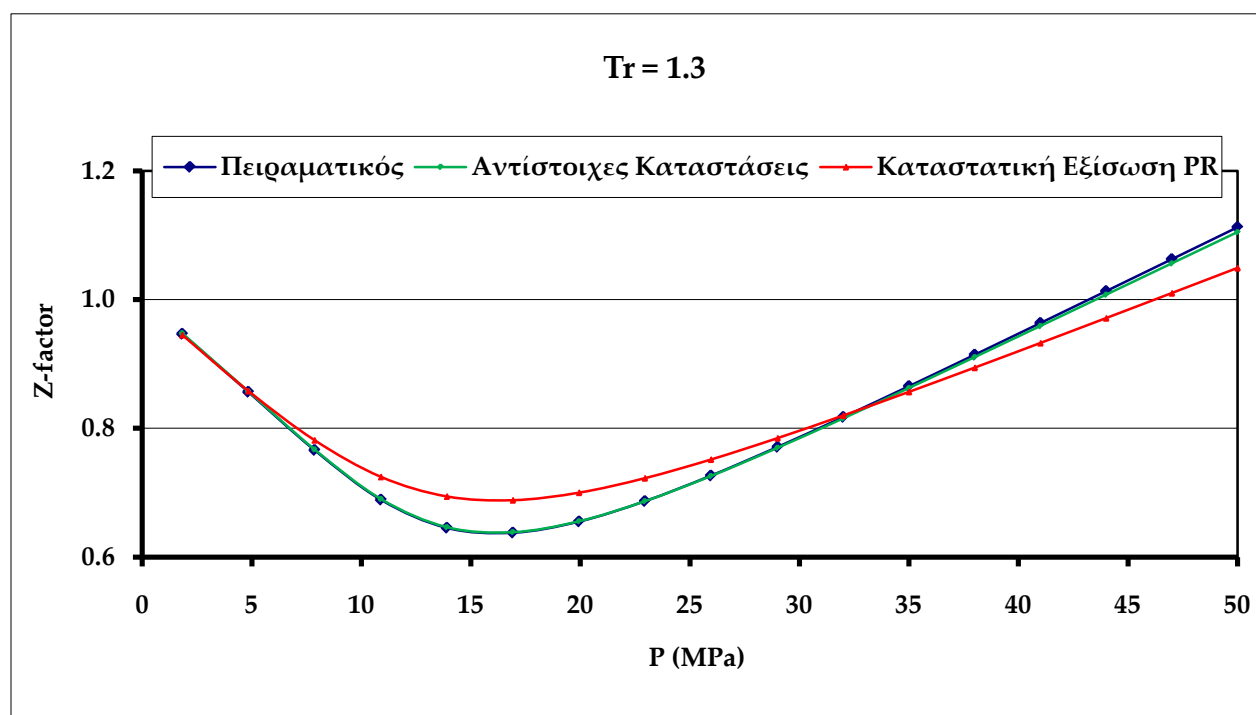
Διάγραμμα 3.41 Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C



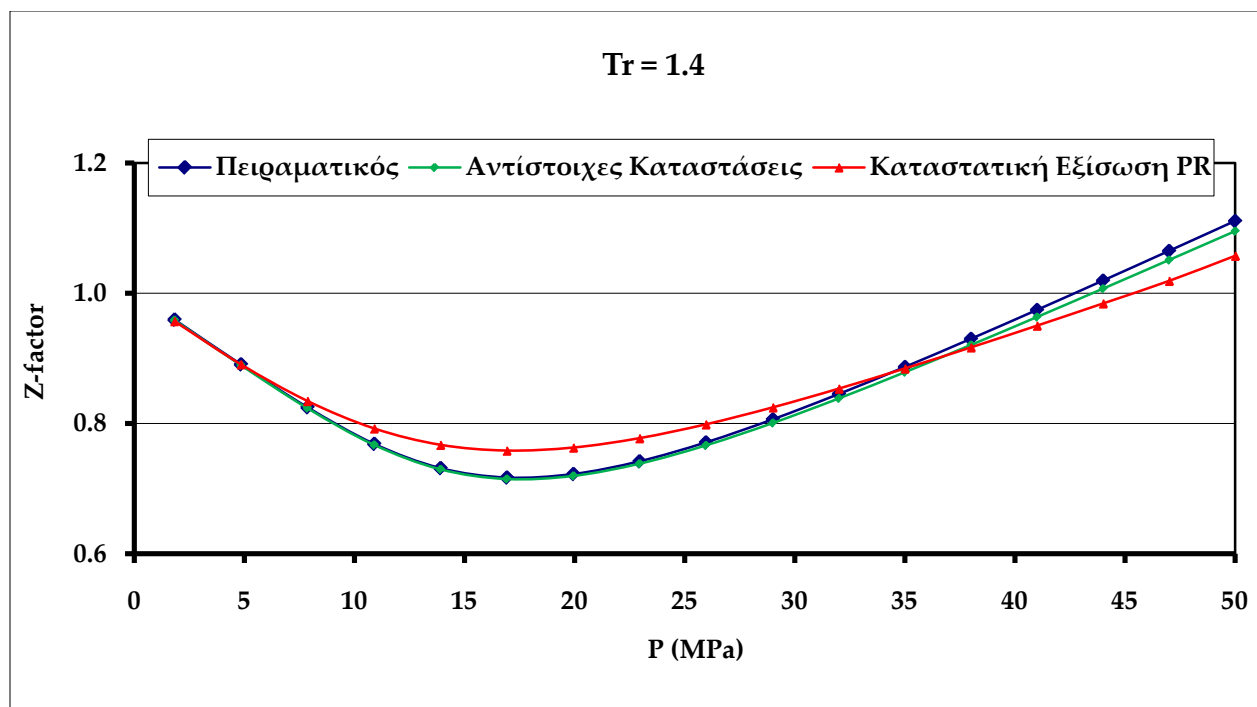
Διάγραμμα 3.42 Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C

5.3.2 Πρότυπο μείγμα εμπλουτισμένο με CO₂ 25 %

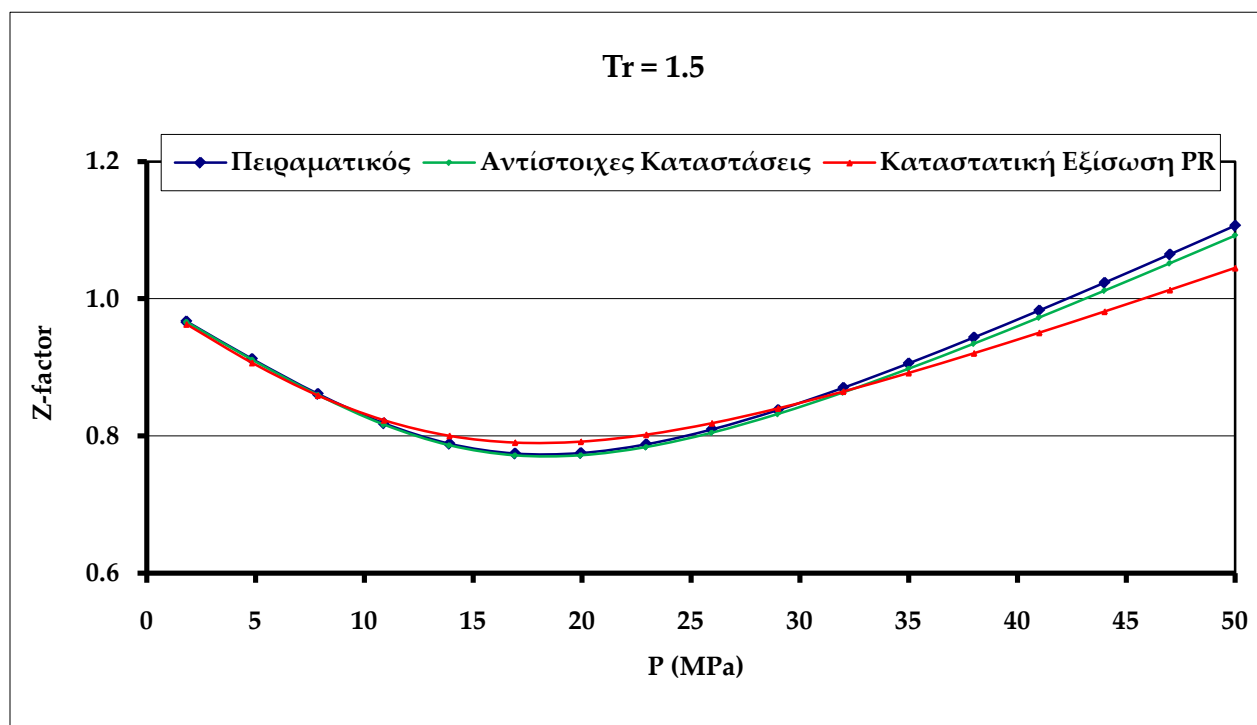
Στα Διαγράμματα 9.19 – 9.21 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συμπιεστότητας για μείγμα υδρογονανθράκων σύστασης [CH₄ 59.91%, CH₆ 3.94%, CH₈ 3.48%, CO₂ 28.44%, N₂ 4.23%] για θερμοκρασίες 28, 50 και 70 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές αντιστοιχούν σε τιμές ανηγμένης θερμοκρασίας ίσες με 1.3, 1.4 και 1.5 αντίστοιχα. Φαίνεται η πολύ καλή συμπεριφορά των πειραματικών τιμών συγκριτικά με τις τιμές που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων, και την καταστατική εξίσωση των PR, με εξαίρεση στις υψηλές πιέσεις όπου η PR δίνει μικρότερες τιμές, και στην περιοχή πιέσεων 10 με 25 MPa όπου η PR δίνει μεγαλύτερες τιμές.



Διάγραμμα 3.43 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



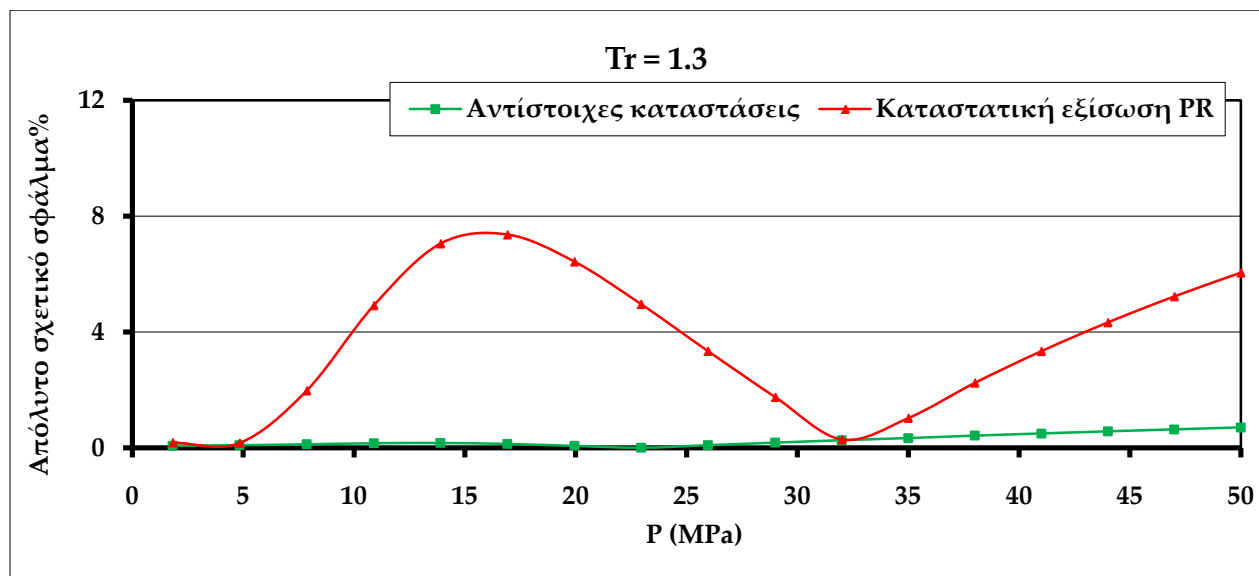
Διάγραμμα 3.44 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



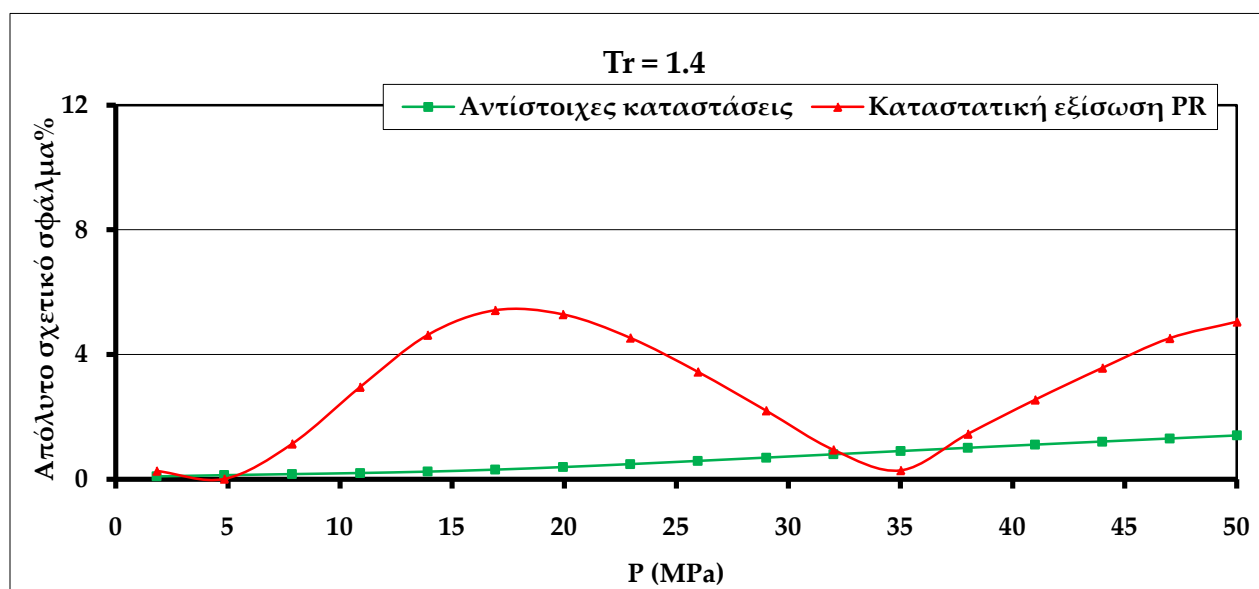
Διάγραμμα 3.45 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα

Οι τιμές των αποκλίσεων των αποτελεσμάτων των μοντέλων προσομοίωσης από τα αντίστοιχα πειραματικά παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9.22- 9.24. Οι

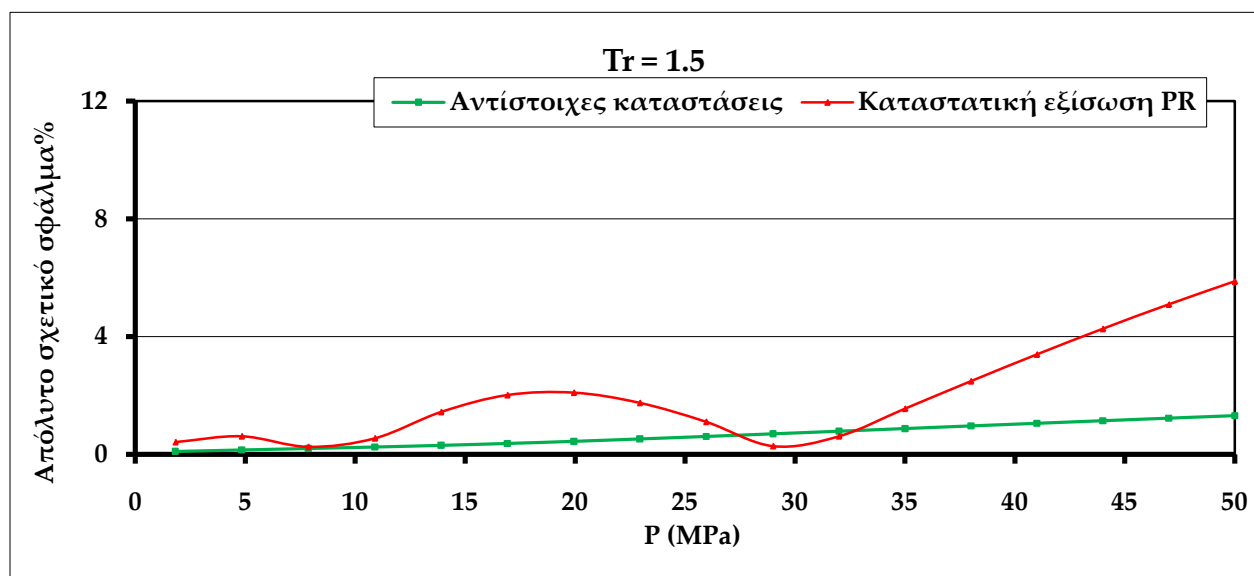
τιμές του συντελεστή απόκλισης που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων παρουσιάζουν σφάλματα κάτω από 2.1 % συγκριτικά με τις πειραματικές τιμές του Z. Με το μέγιστο σφάλμα να παρουσιάζεται στις υψηλές πιέσεις. Επίσης το ελάχιστο σφάλμα παρουσιάζεται στη χαμηλότερη θερμοκρασία $T_r = 1.3$. Οι τιμές που έχουν προκύψει από την καταστατική εξίσωση των PR παρουσιάζουν μεγάλο σφάλμα και ειδικά στις υψηλές πιέσεις, ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το σφάλμα.



Διάγραμμα 3.46 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C

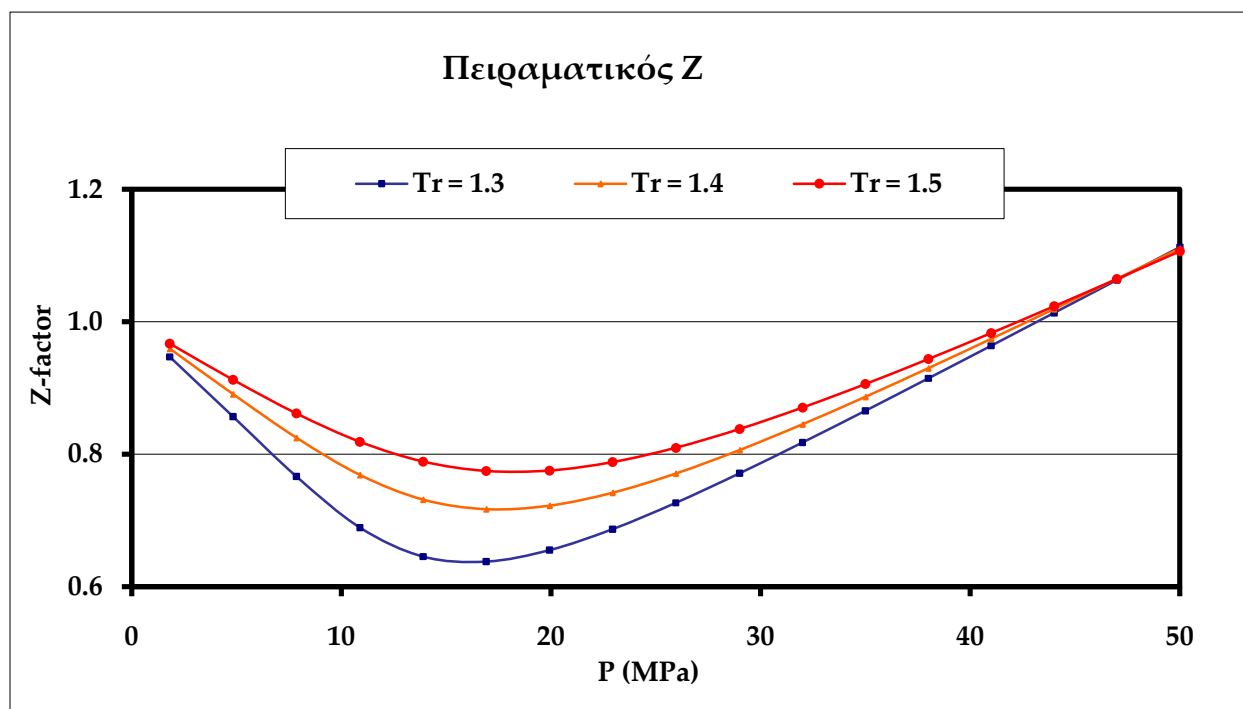


Διάγραμμα 3.47 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C

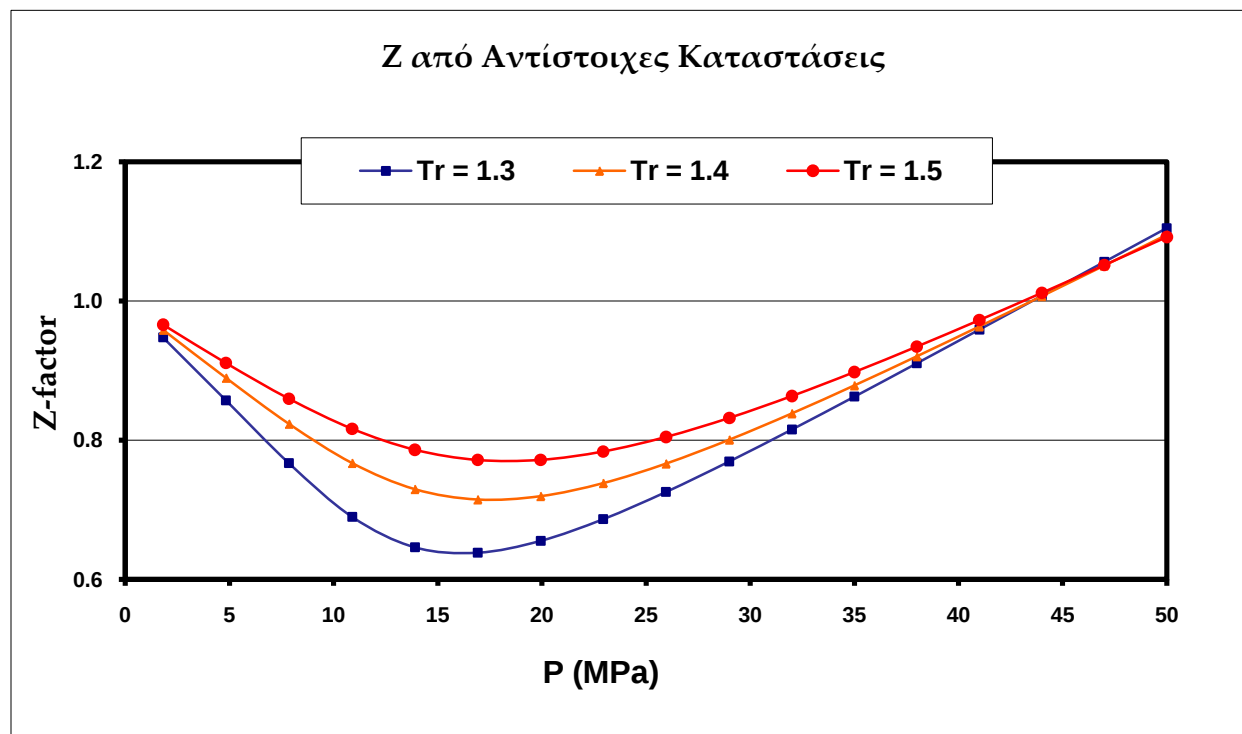


Διάγραμμα 3.48 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C

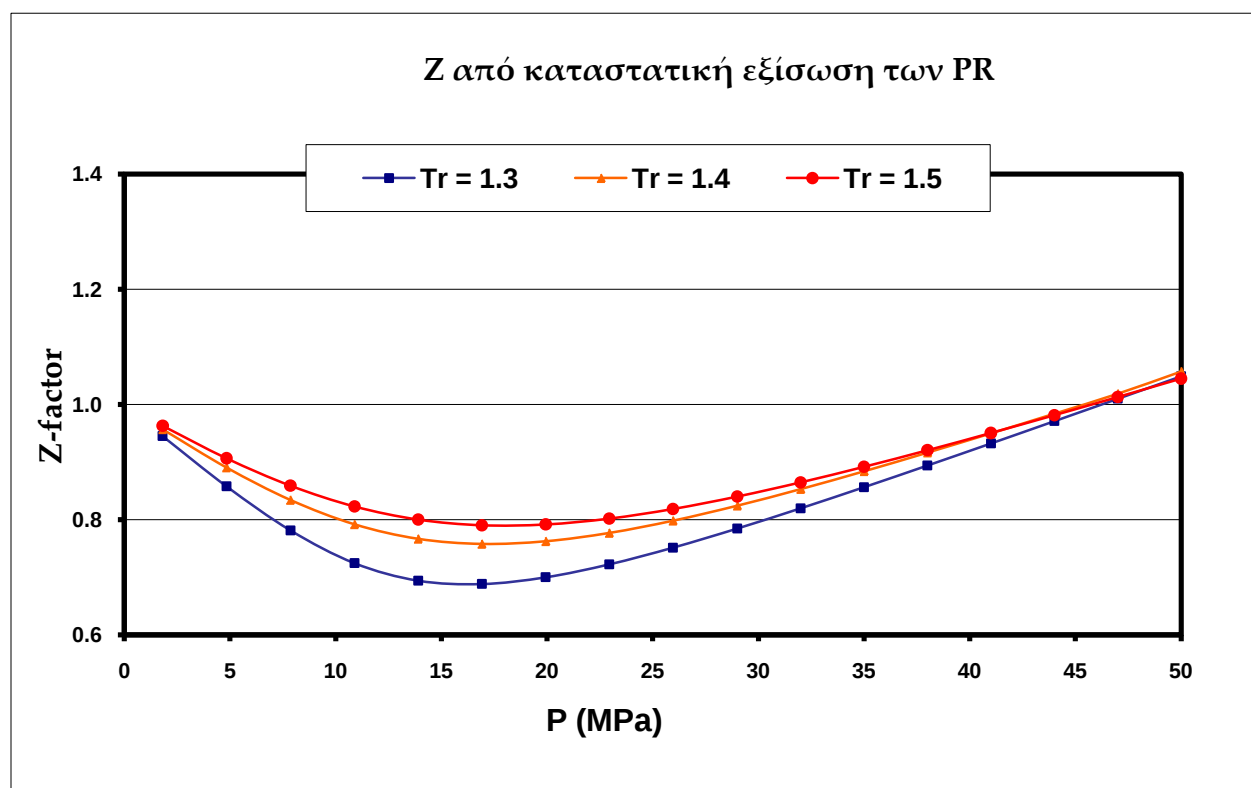
Μια διαφορετική ομαδοποίηση των δεδομένων των Διαγραμμάτων 9.19-9.21 παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 9.24 – 9.26 όπου φαίνεται ότι οι πειραματικές τιμές έχουν ομαλή μεταβολή με τη θερμοκρασία, ανάλογη αυτής των αντίστοιχων καταστάσεων και της καταστατικής εξίσωσης.



Διάγραμμα 3.49 Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C



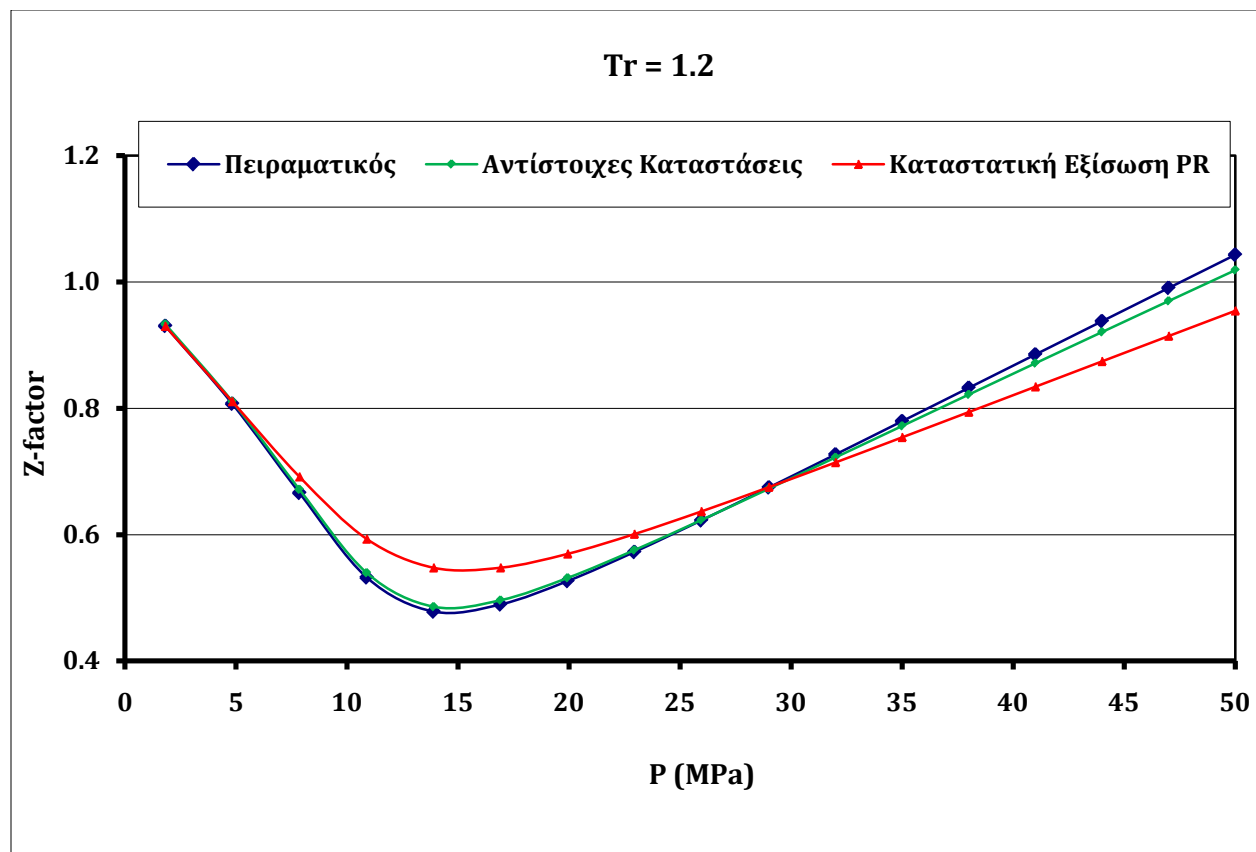
Διάγραμμα 3.50 Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C



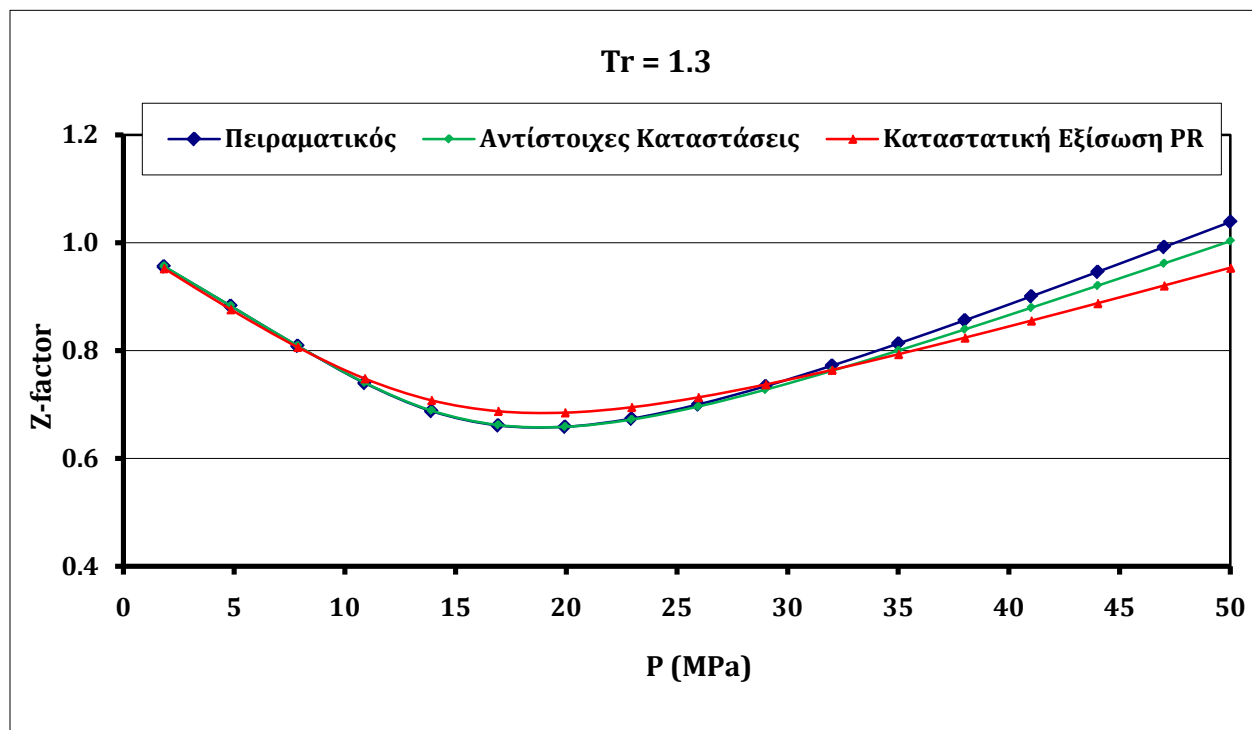
Διάγραμμα 3.51 Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C

5.3.3 Πρότυπο μείγμα εμπλουτισμένο με CO₂ 50%

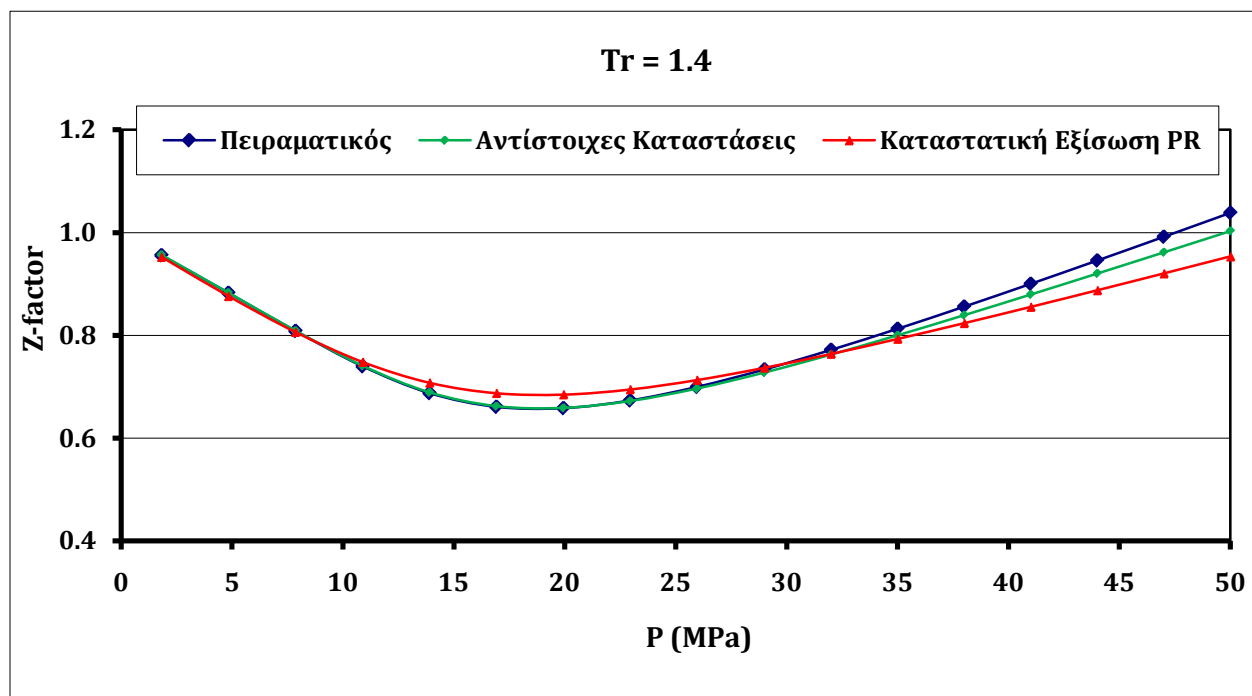
Στα Διαγράμματα 9.28 – 9.30 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συμπιεστότητας για μείγμα υδρογονανθράκων σύστασης [CH₄ 36.1%, CH₆ 9.4%, CH₈ 9.2%, CO₂ 56.4%, N₂ 9.9%] και για θερμοκρασίες 28, 50 και 70 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές αντιστοιχούν σε τιμές ανηγμένης θερμοκρασίας ίσες με 1.2, 1.3 και 1.4 αντίστοιχα. Διακρίνεται η πολύ καλή συμπεριφορά των πειραματικών τιμών σε σχέση με τις τιμές που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων και την καταστατική εξίσωση των PR, με εξαίρεση στις υψηλές πιέσεις όπου PR δίνει μικρότερες τιμές. Το ίδιο παρατηρείται στις περιοχές του ελαχίστου Z όπου η PR δίνει μεγαλύτερες τιμές.



Διάγραμμα 3.52 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



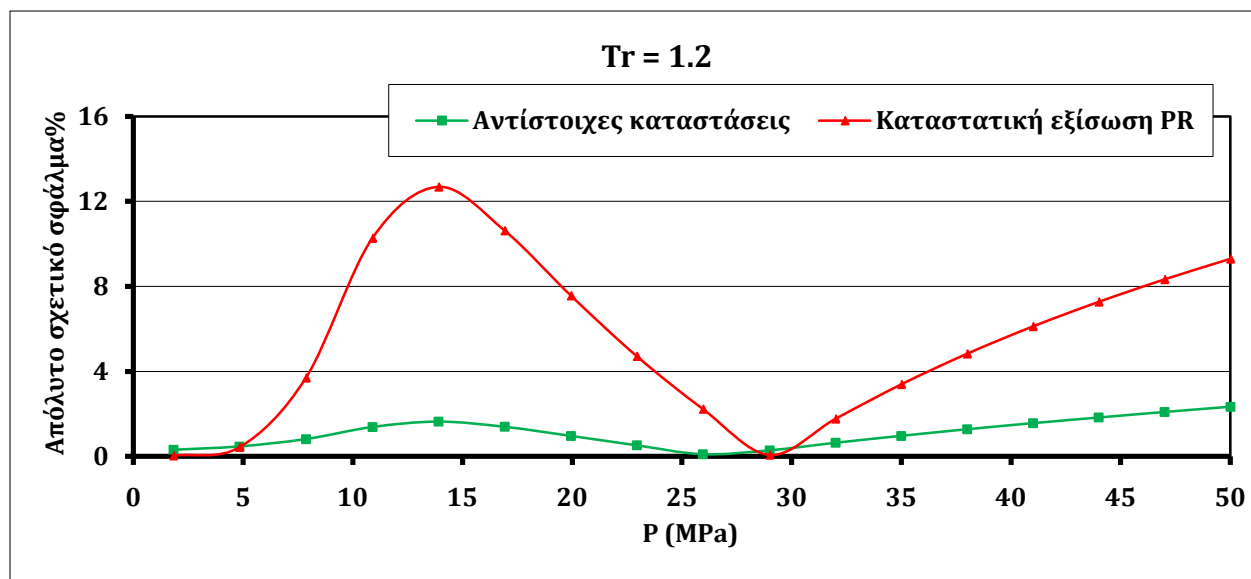
Διάγραμμα 3.53 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



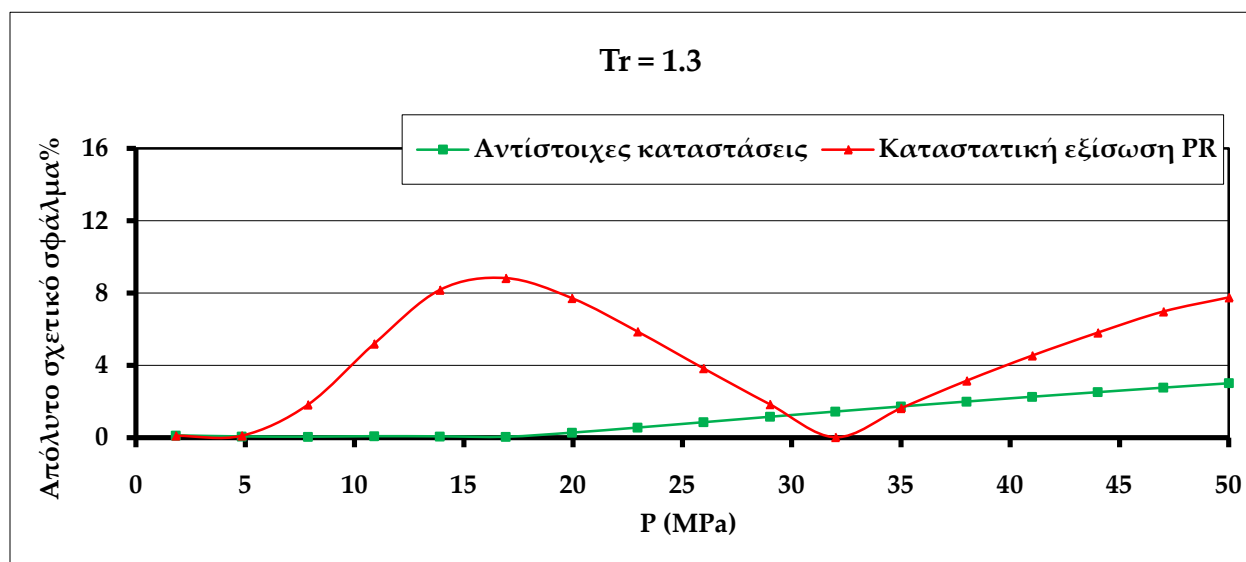
Διάγραμμα 3.54 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα

Οι τιμές των αποκλίσεων των αποτελεσμάτων των μοντέλων προσομοίωσης από τα αντίστοιχα πειραματικά παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9.31 – 9.33. Οι

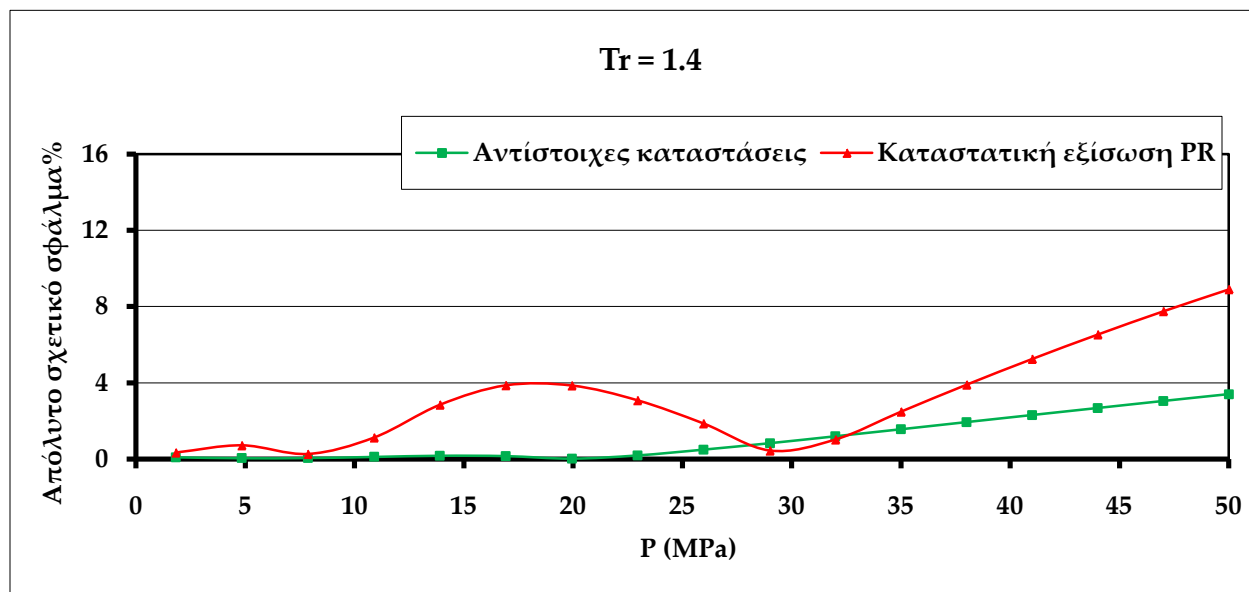
τιμές του συντελεστή απόκλισης που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων παρουσιάζουν σφάλματα κάτω από 2.5 % συγκριτικά με τις πειραματικές τιμές του Z , με το μέγιστο σφάλμα να παρουσιάζεται στις υψηλές πιέσεις. Οι τιμές που έχουν προκύψει από την καταστατική εξίσωση των PR παρουσιάζουν μεγάλο σφάλμα και ειδικά στις υψηλές πιέσεις ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το σφάλμα.



Διάγραμμα 3.55 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C

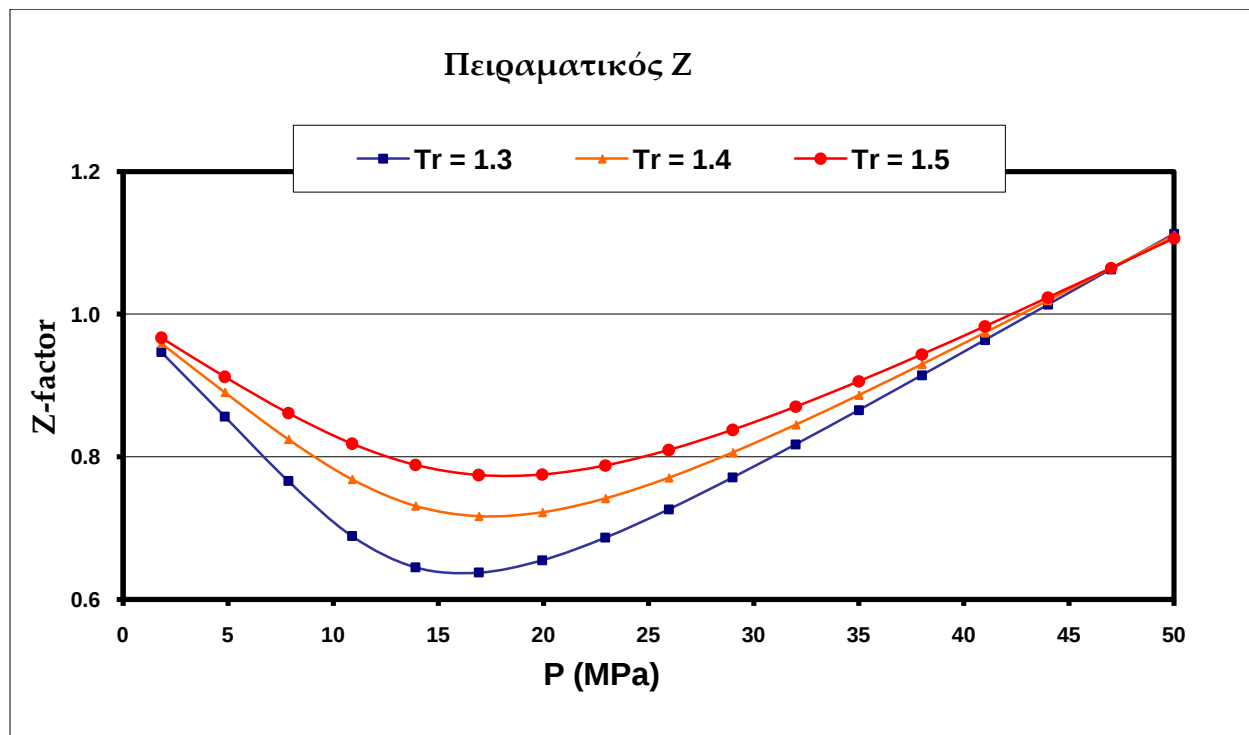


Διάγραμμα 3.56 Σφάλματα ούπειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C

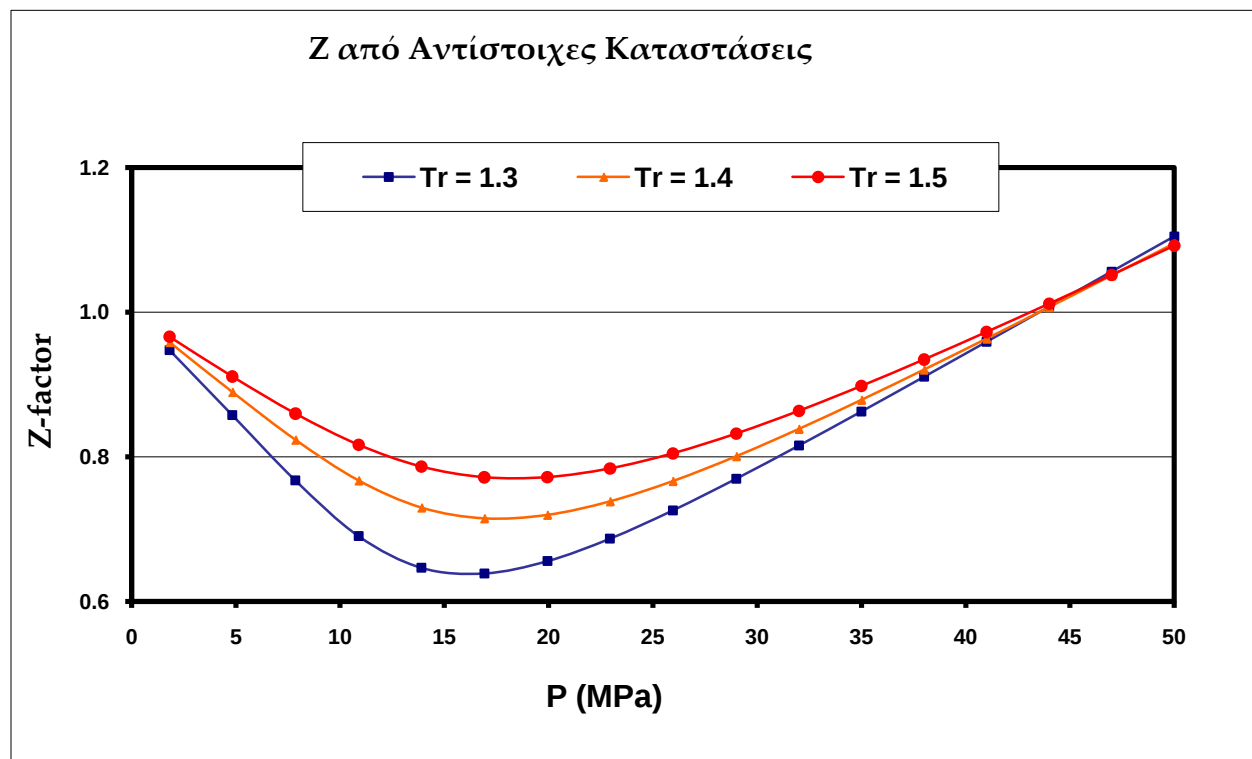


Διάγραμμα 3.57 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C

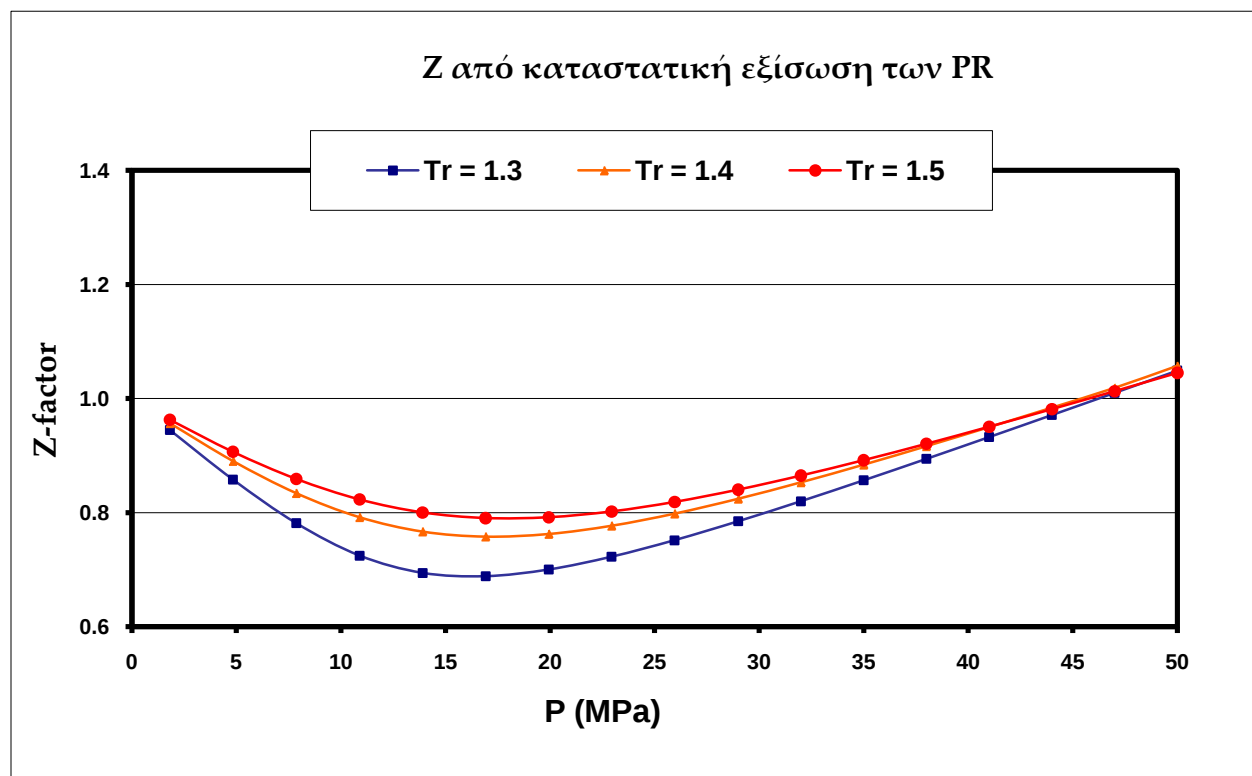
Μια διαφορετική ομαδοποίηση των δεδομένων των Διαγραμμάτων 9.28-9.30 παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 9.34 – 9.36, όπου παρατηρείται ότι οι πειραματικές τιμές έχουν ομαλή μεταβολή με τη θερμοκρασία, ανάλογη αυτής των αντίστοιχων καταστάσεων και της καταστατικής εξίσωσης.



Διάγραμμα 3.58 Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C



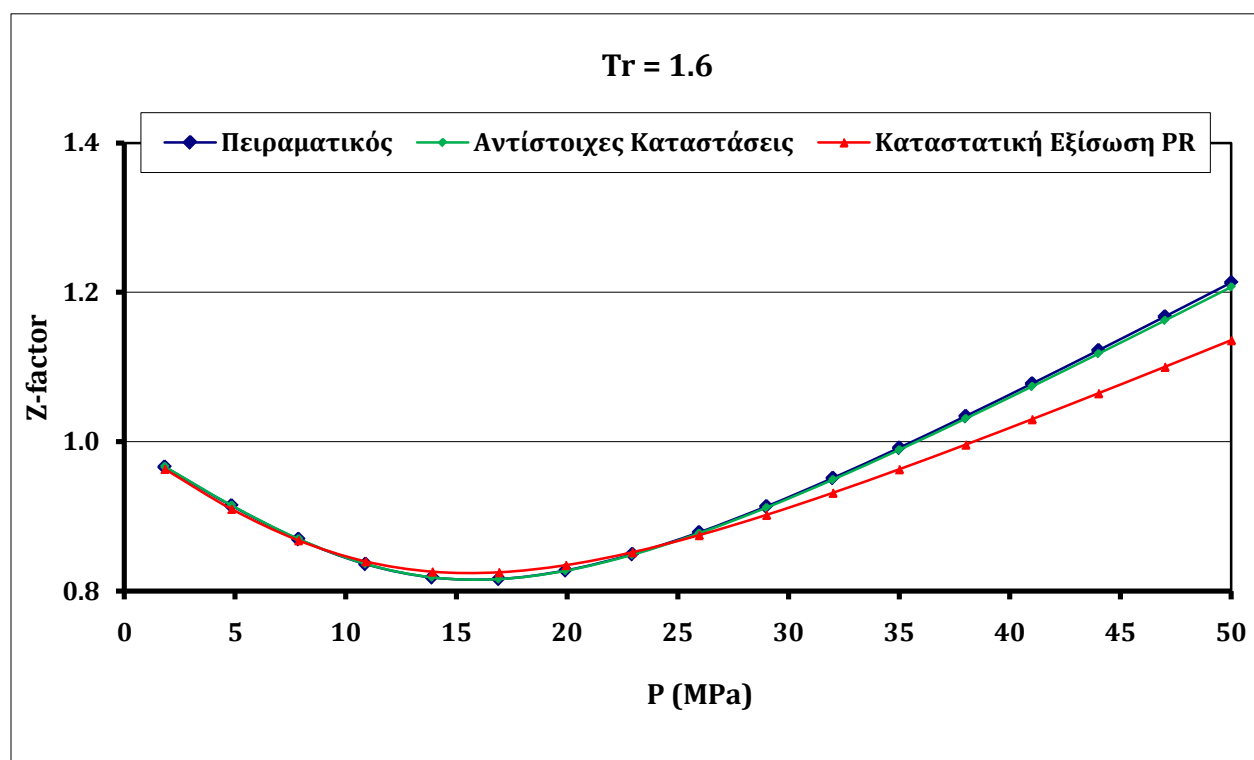
Διάγραμμα 3.59 Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C



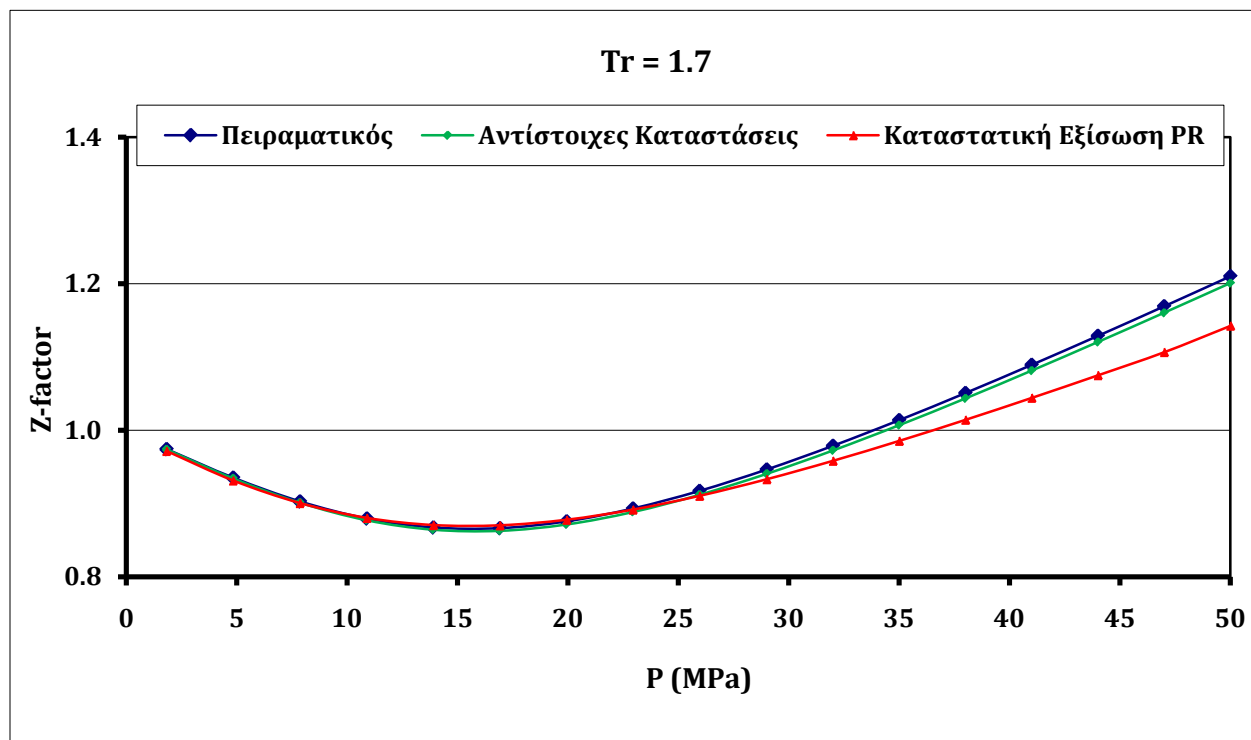
Διάγραμμα 3.60 Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C

5.3.4 Πρότυπο μείγμα εμπλουτισμένο με N₂ 25%

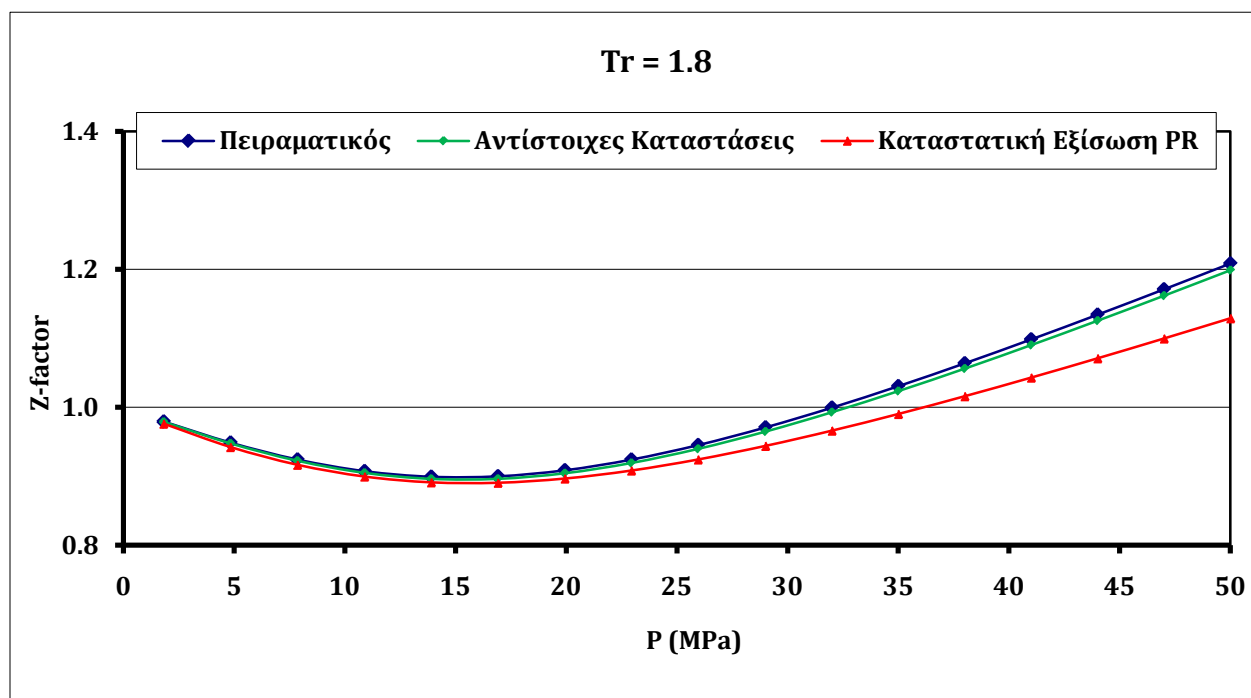
Στα Διαγράμματα 9.37 – 9.39 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συμπιεστότητας για μείγμα υδρογονανθράκων σύστασης [CH₄ 61.46%, CH₆ 4.05%, CH₈ 3.6%, CO₂ 4.71%, N₂ 26.16%] και για θερμοκρασίες 28, 50 και 70 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές αντιστοιχούν σε τιμές ανηγμένης θερμοκρασίας ίσες με 1.6, 1.7 και 1.8 αντίστοιχα. Φαίνεται η πολύ καλή συμπεριφορά των πειραματικών τιμών συγκριτικά με τις τιμές που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων, και την καταστατική εξίσωση των PR με εξαίρεση στις υψηλές πιέσεις όπου η PR δίνει μικρότερες τιμές, και στην περιοχή πιέσεων 10 με 25 MPa όπου η PR δίνει μεγαλύτερες τιμές.



Διάγραμμα 3.61 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



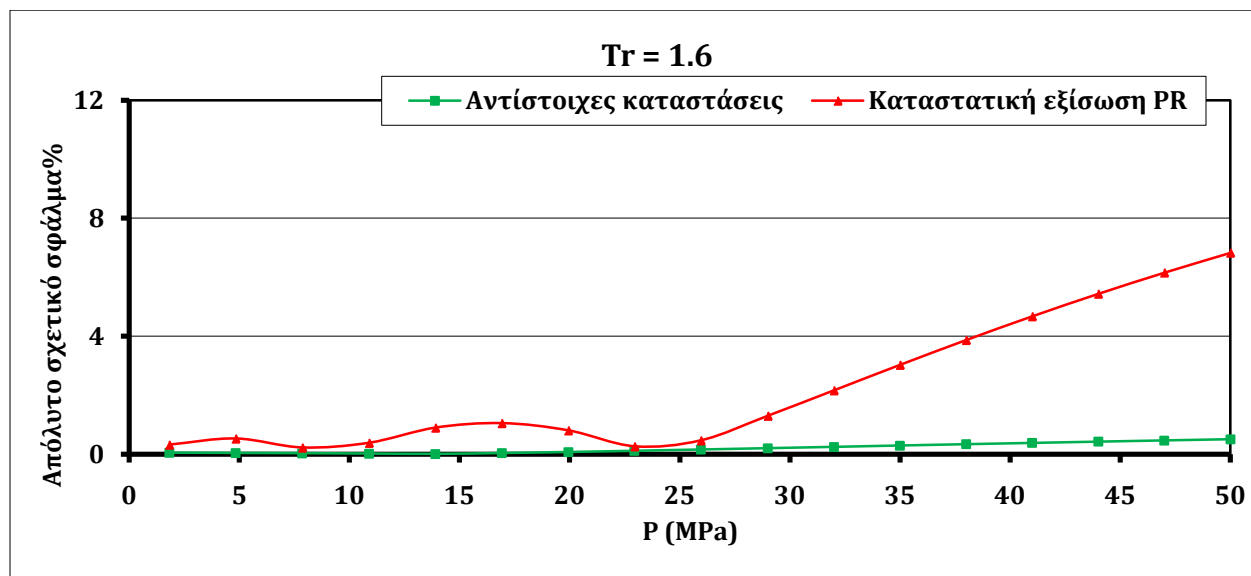
Διάγραμμα 3.62 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



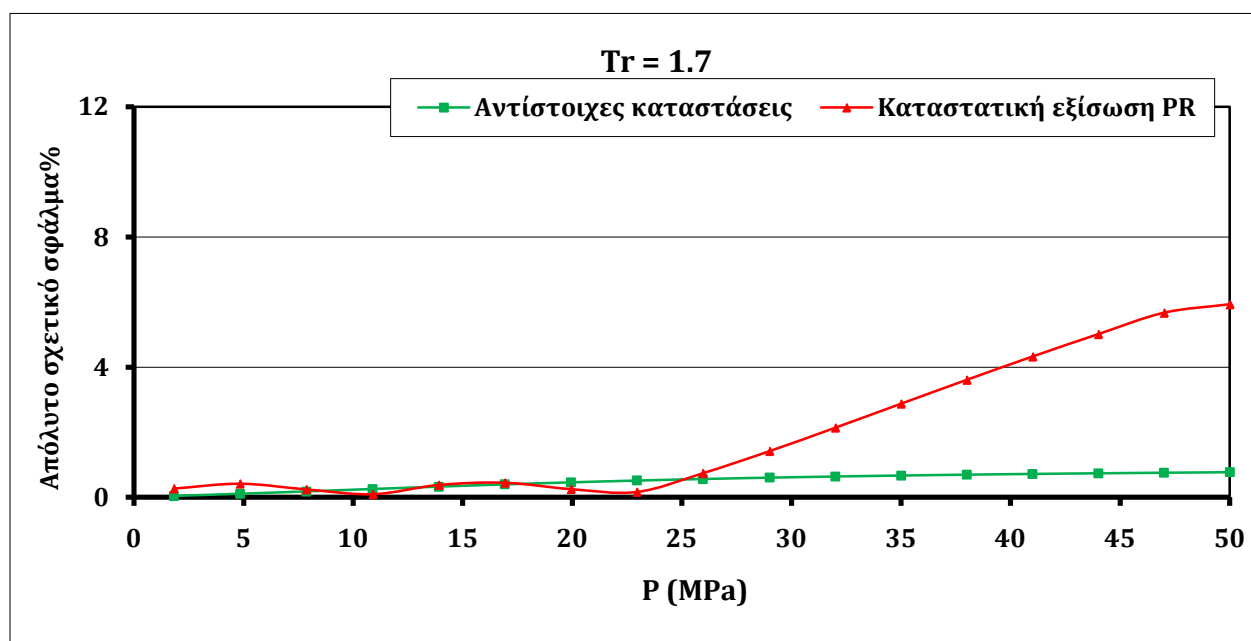
Διάγραμμα 3.63 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα

Οι τιμές των αποκλίσεων των αποτελεσμάτων των μοντέλων προσομοίωσης από τα αντίστοιχα πειραματικά παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9.40 – 9.42. Οι

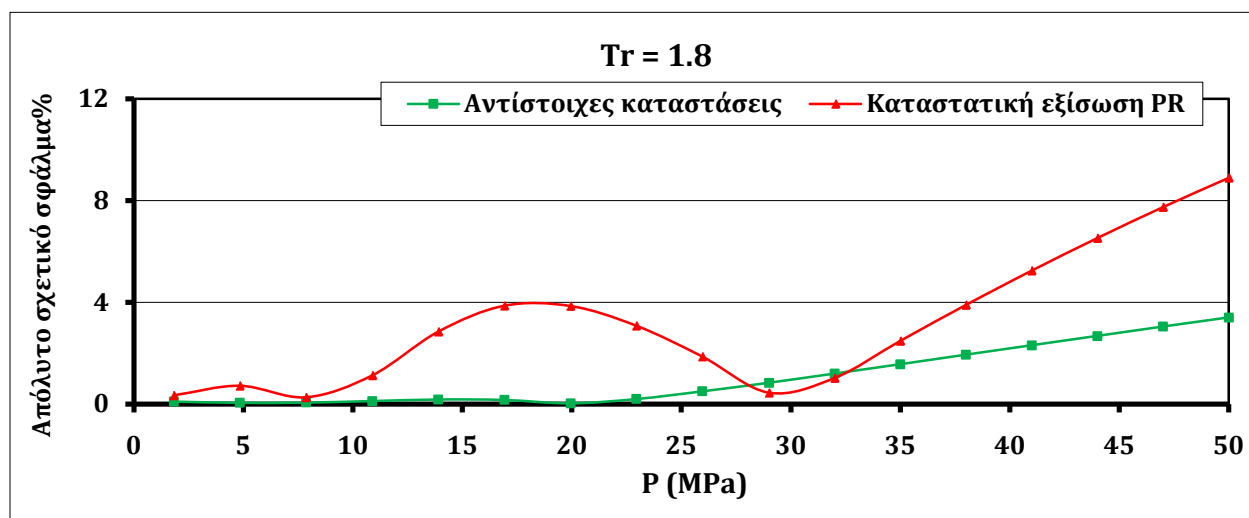
τιμές του συντελεστή απόκλισης που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων παρουσιάζουν σφάλματα κάτω από 1.2% συγκριτικά με τις πειραματικές τιμές του Z , με το μέγιστο σφάλμα να παρουσιάζεται στις υψηλές πιέσεις. Επίσης το ελάχιστο σφάλμα παρουσιάζεται στη χαμηλότερη θερμοκρασία 1.6. Οι τιμές που έχουν προκύψει από την καταστατική εξίσωση των PR παρουσιάζουν μεγάλο σφάλμα και ειδικά στις υψηλές πιέσεις, ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το σφάλμα.



Διάγραμμα 3.64 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C

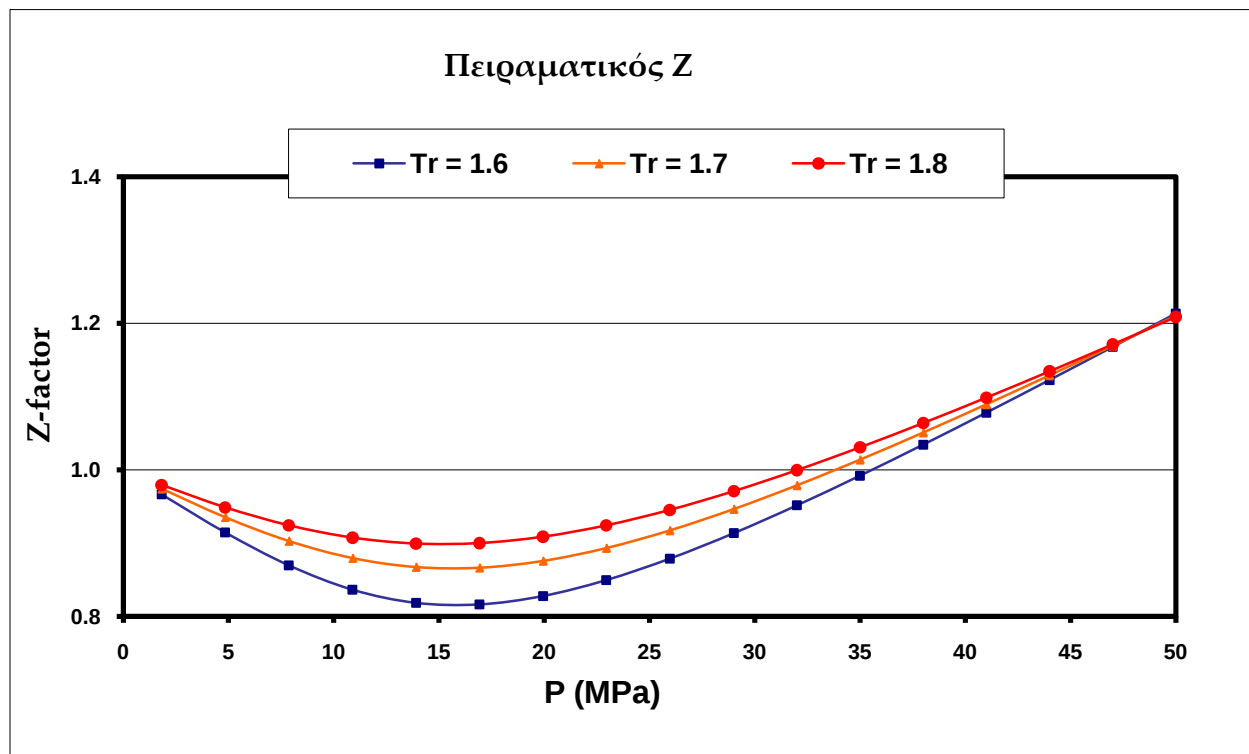


Διάγραμμα 3.65 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C

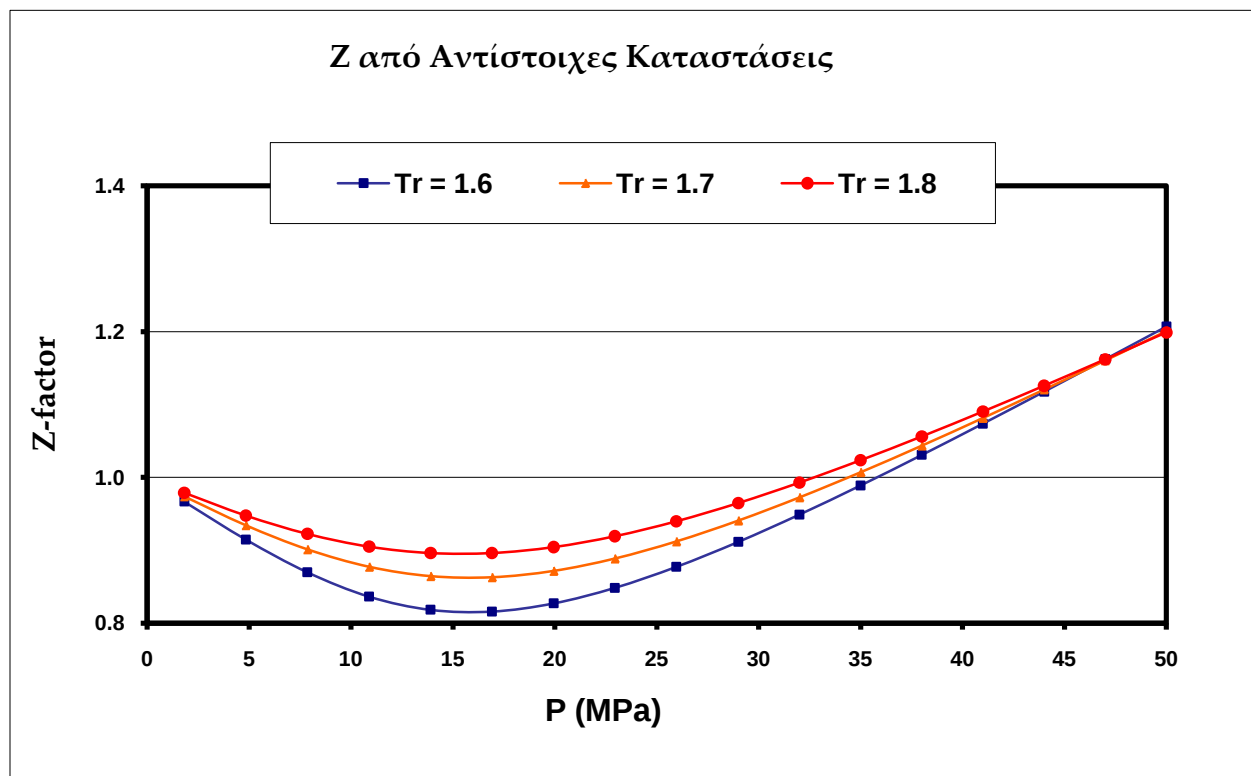


Διάγραμμα 3.66 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C

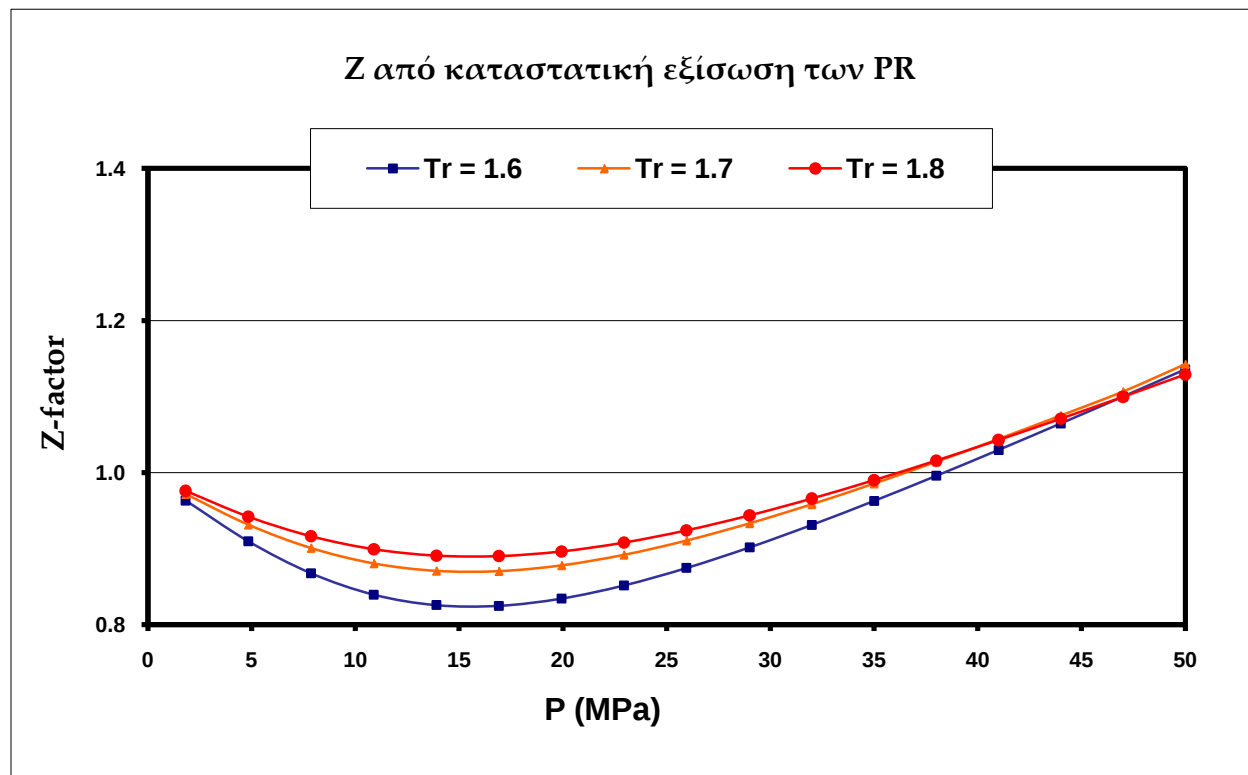
Μια διαφορετική ομαδοποίηση των δεδομένων των Διαγραμμάτων 9.37-9.39 παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 9.43 – 9.45 όπου παρατηρείται ότι οι πειραματικές τιμές έχουν ομαλή μεταβολή με τη θερμοκρασία, ανάλογη αυτής των αντίστοιχων καταστάσεων και της καταστατικής εξίσωσης.



Διάγραμμα 3.67 Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C



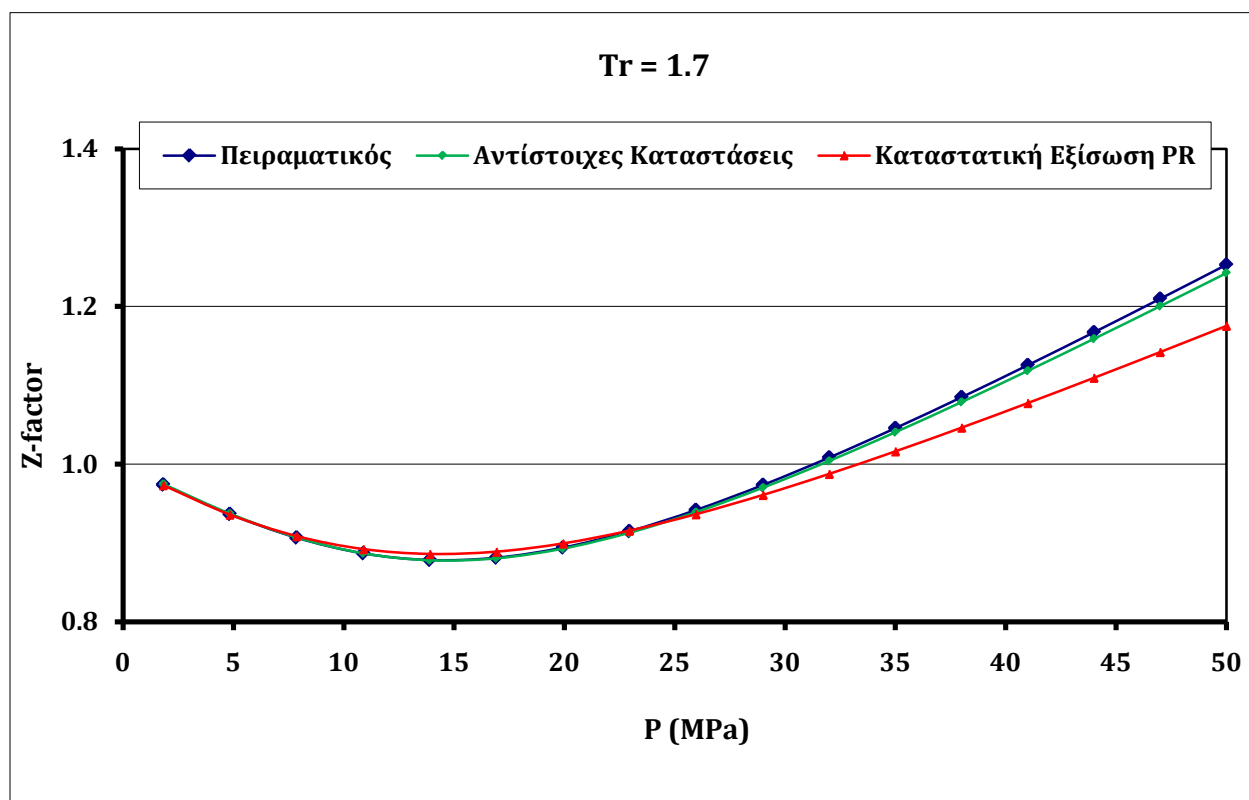
Διάγραμμα 3.68 Z από τις αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C



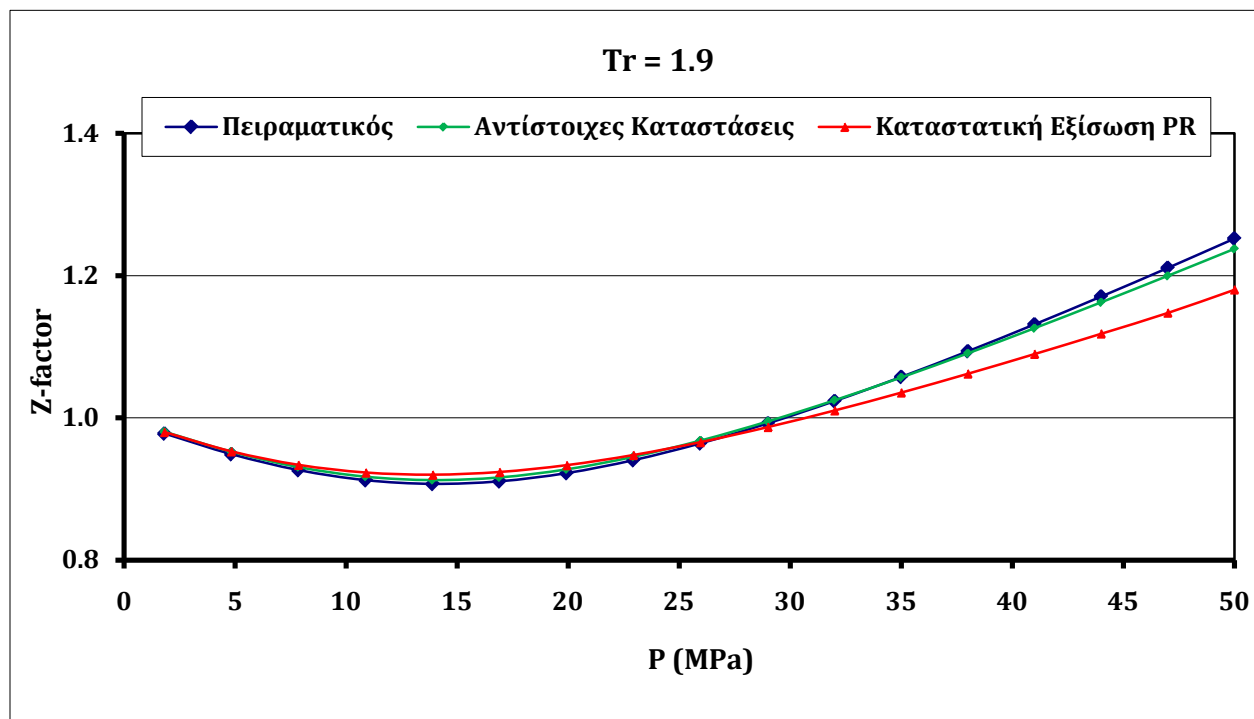
Διάγραμμα 3.69 Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C

5.3.5 Πρότυπο μείγμα εμπλουτισμένο με N₂ 40%

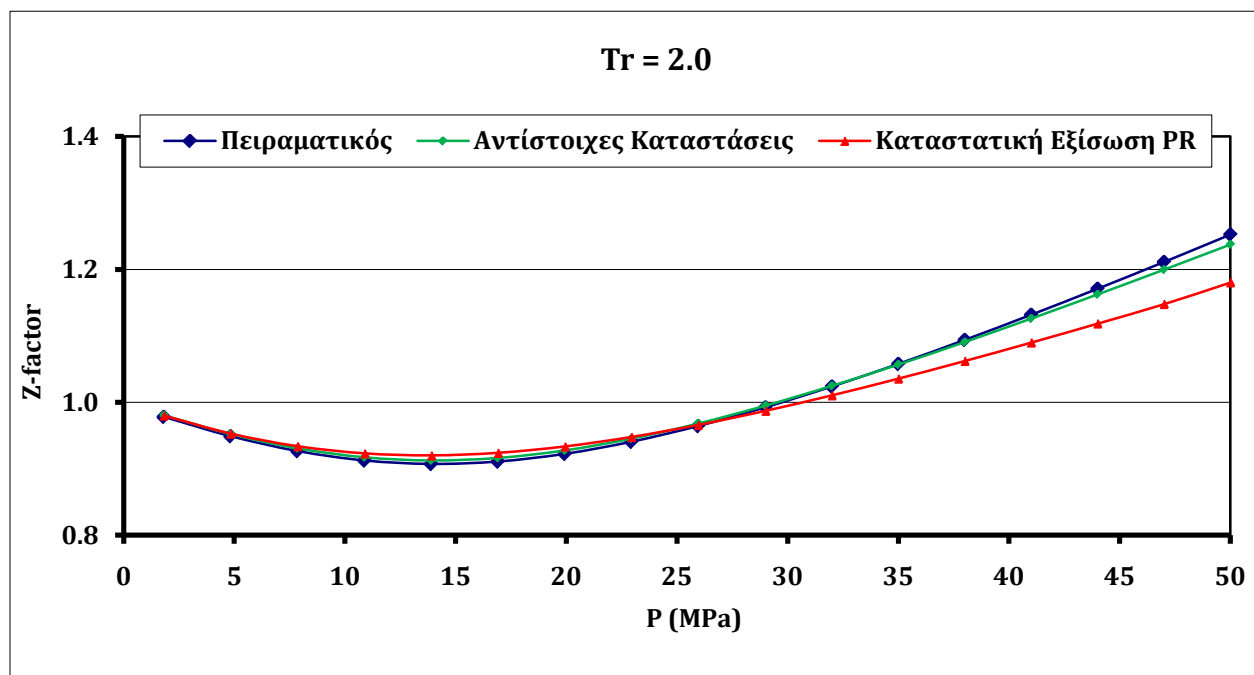
Στα Διαγράμματα 9.46 – 9.48 παρουσιάζονται οι τιμές του συντελεστή συμπιεστότητας για μείγμα υδρογονανθράκων σύστασης [CH₄ 46.0%, CH₆ 3.0%, CH₈ 2.7%, CO₂ 2.9%, N₂ 45.4%] και για θερμοκρασίες 28, 50 και 70 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές αντιστοιχούν σε τιμές ανηγμένης θερμοκρασίας ίσες με 1.7, 1.8 και 2.0 αντίστοιχα. Διακρίνεται η πολύ καλή συμπεριφορά των πειραματικών τιμών σε σχέση με τις τιμές που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων και την καταστατική εξίσωση των PR, με εξαίρεση στις υψηλές πιέσεις όπου PR δίνουν μικρότερες τιμές.



Διάγραμμα 3.70 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 28 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



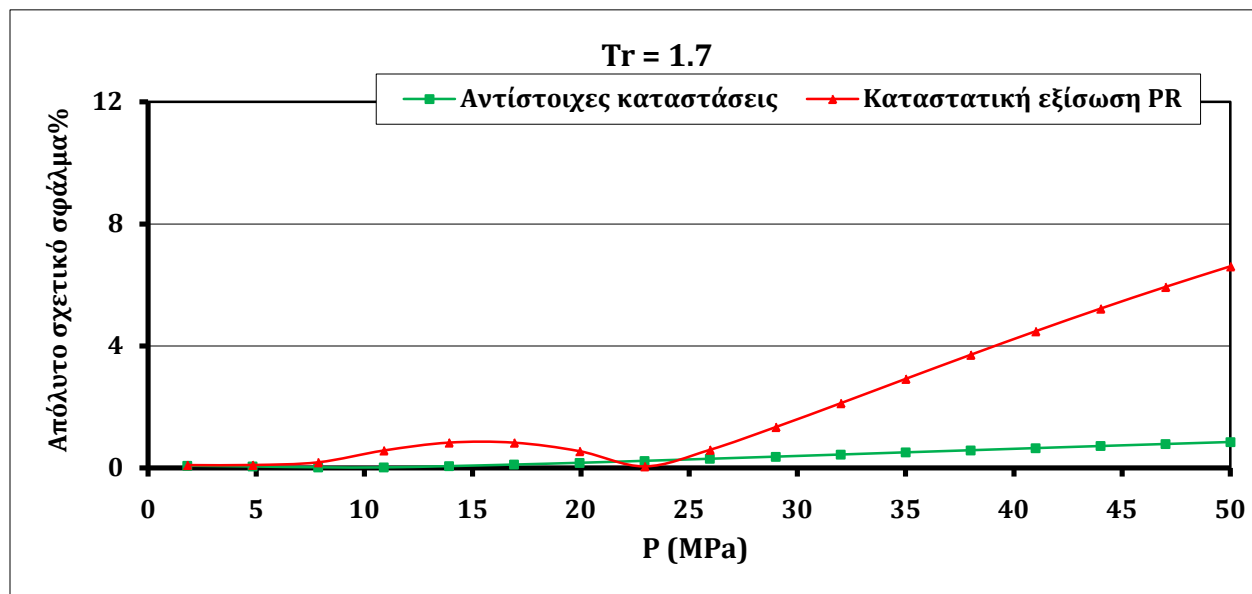
Διάγραμμα 3.71 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 50 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα



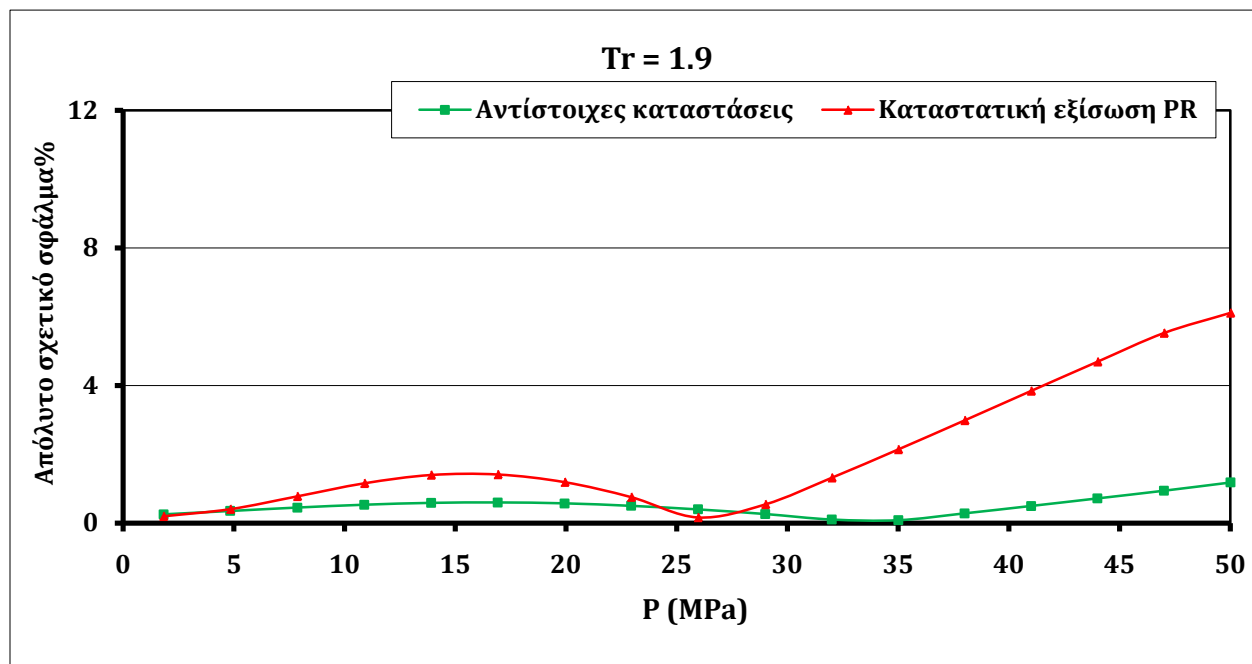
Διάγραμμα 3.72 Συντελεστής συμπιεστότητας στους 70 °C Πειραματικός & Μαθηματικά μοντέλα

Οι τιμές των αποκλίσεων των αποτελεσμάτων των μοντέλων προσομοίωσης από τα αντίστοιχα πειραματικά παρουσιάζονται στα Διαγράμματα 9.49 – 9.51. Οι τιμές του συντελεστή απόκλισης που έχουν προκύψει από τη μέθοδο των

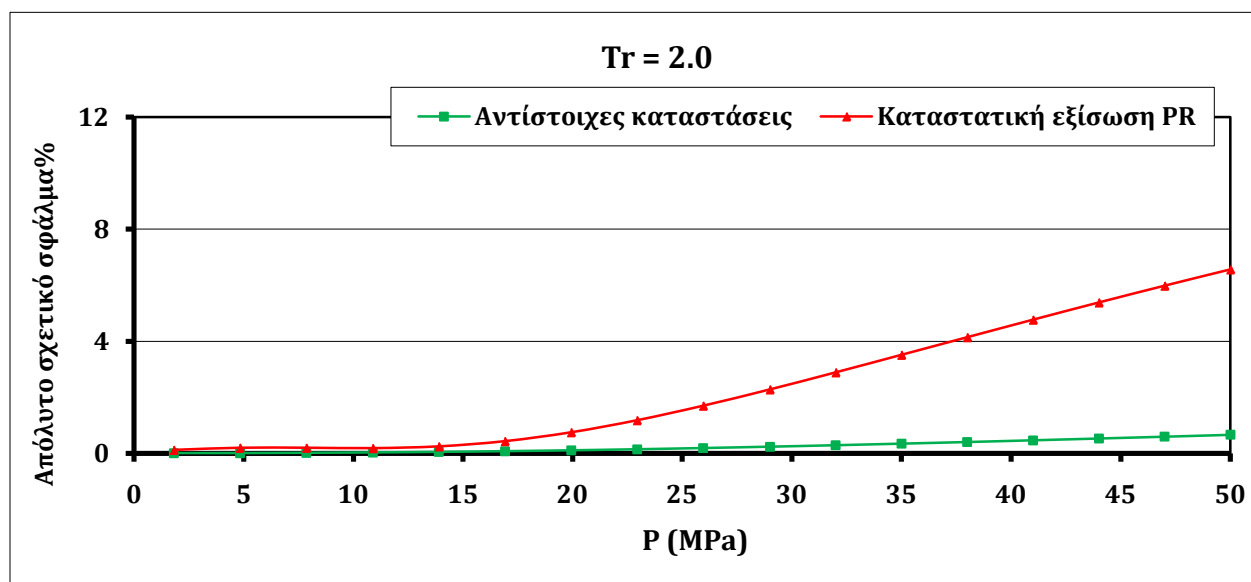
αντίστοιχων καταστάσεων παρουσιάζουν σφάλματα κάτω από 1.2% συγκριτικά με τις πειραματικές τιμές του Z , με το μέγιστο σφάλμα να παρουσιάζεται στις υψηλές πιέσεις. Οι τιμές που έχουν προκύψει από την καταστατική εξίσωση των PR παρουσιάζουν μεγάλο σφάλμα και ειδικά στις υψηλές πιέσεις, ενώ όσο αυξάνεται η θερμοκρασία τόσο μειώνεται το σφάλμα.



Διάγραμμα 3.73 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 28 °C

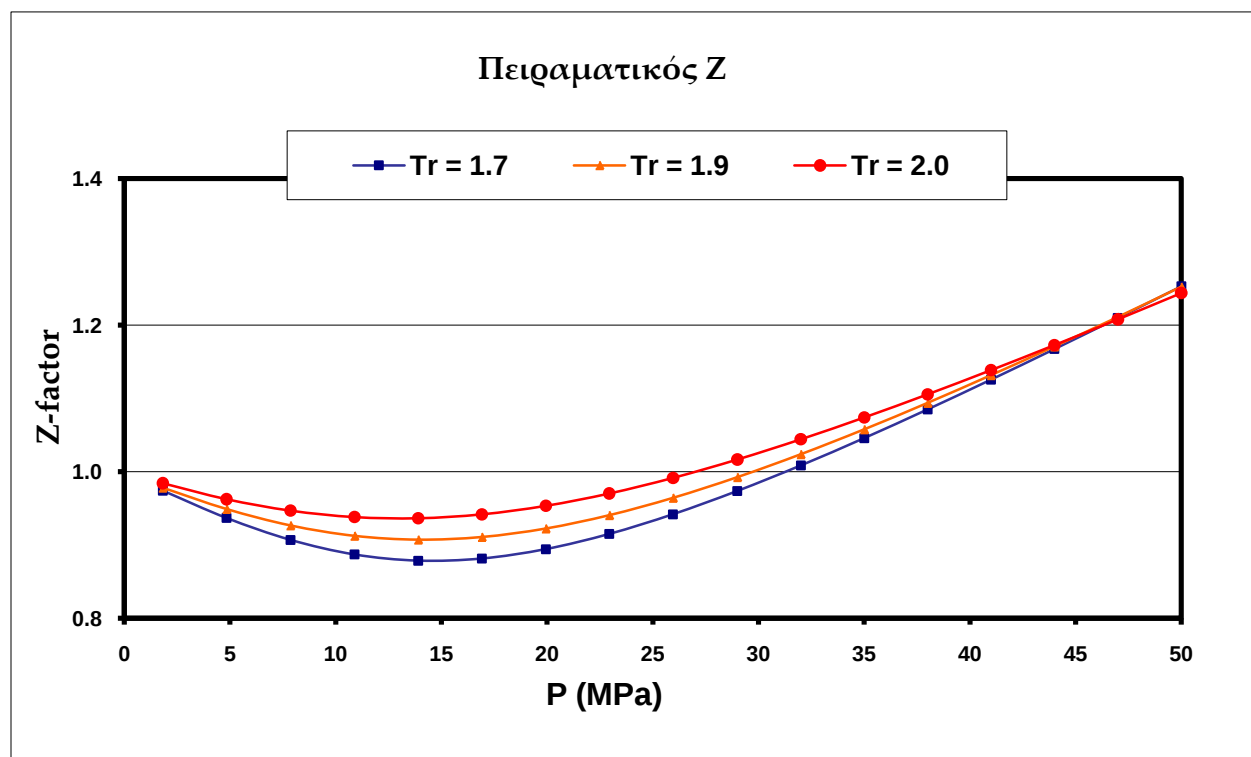


Διάγραμμα 3.74 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 50 °C

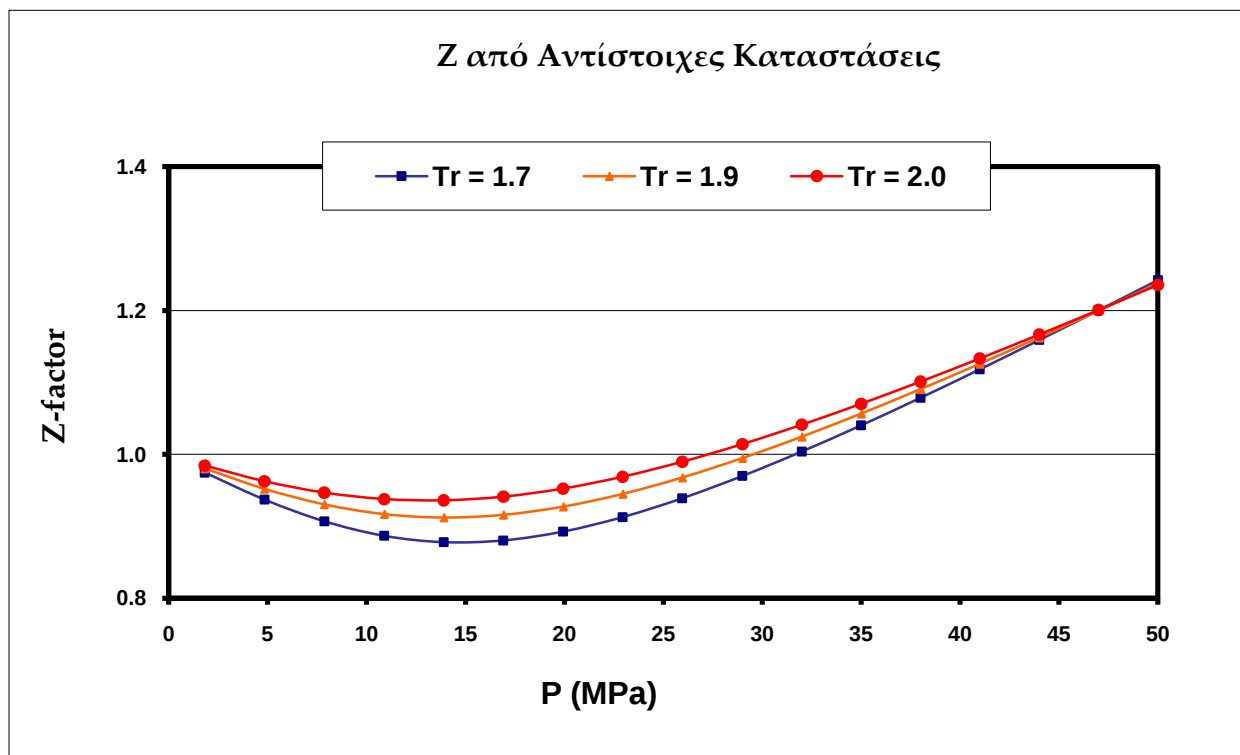


Διάγραμμα 3.75 Σφάλματα του πειραματικού συντελεστή συμπιεστότητας στους 70 °C

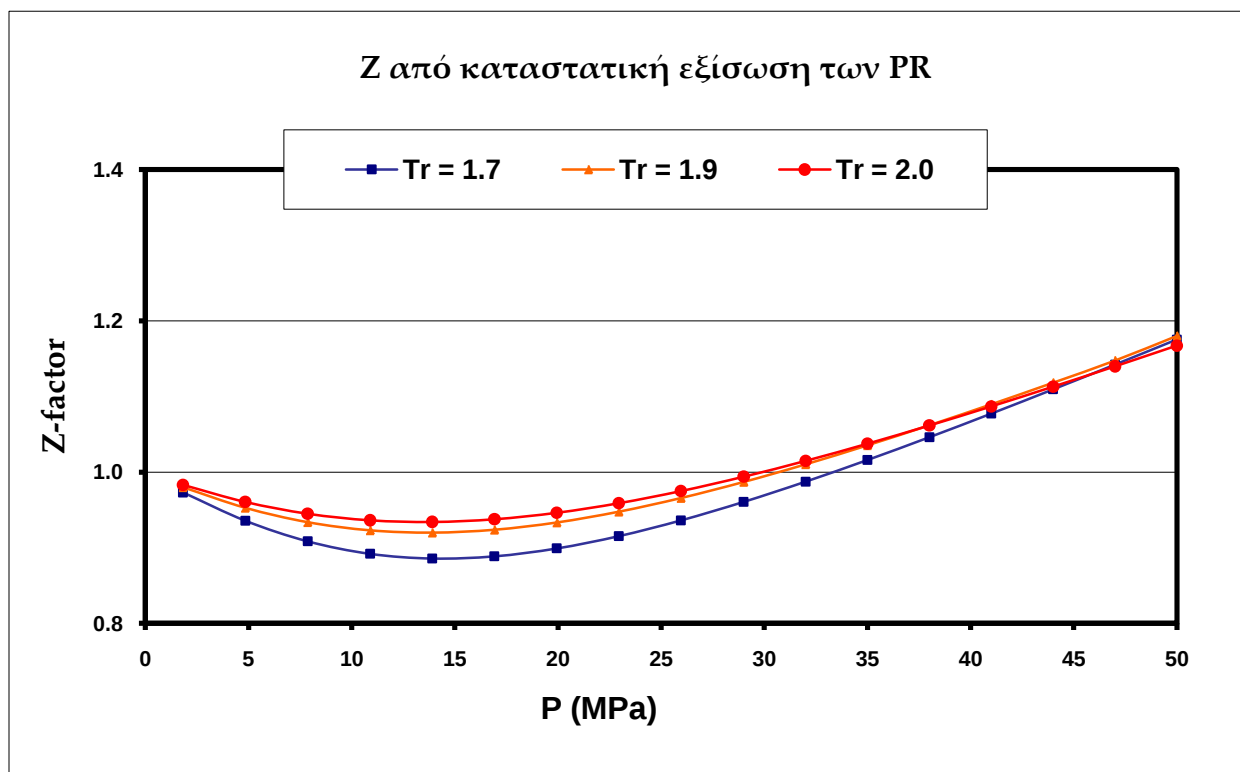
Μια διαφορετική ομαδοποίηση των δεδομένων των Διαγραμμάτων 9.46-9.48 παρουσιάζεται στα Διαγράμματα 9.52 – 9.54, όπου παρατηρείται ότι οι πειραματικές τιμές έχουν ομαλή μεταβολή με την θερμοκρασία, ανάλογη αυτής των αντίστοιχων καταστάσεων και της καταστατικής εξίσωσης.



Διάγραμμα 3.76 Πειραματικός Z στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.77 Z από τις Αντίστοιχες καταστάσεις στους 28, 50, 70 °C



Διάγραμμα 3.78 Z από την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson 28, 50, 70 °C

5.4 Συμπεράσματα

- Κρίσιμο σημείο της πειρατικής εργασίας ήταν ο σχεδιασμός της διάταξης. Ο σχεδιασμός έπρεπε να καλύψει όλες τις απαιτήσεις των πειραματικών μετρήσεων (υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες) λαμβάνοντας υπόψη τόσο τους περιορισμούς του εξοπλισμού όσο και την ασφάλεια του προσωπικού.
- Για να επιτύχουμε ακρίβεια μετρήσεων, συγκρίσιμη με αυτήν της βιβλιογραφίας, απαιτήθηκαν εκτεταμένες βαθμονομήσεις και ογκομετρήσεις των μανομέτρων και της διάταξης. Επιπλέον μετρήσεις σε καθαρά αέρια συστατικά επιβεβαίωσαν την καλή επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων και τη συμφωνία τους με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας.
- Στην περίπτωση του μεθανίου, ο πειραματικός υπολογισμός του συντελεστή συμπίεστικότητας έδωσε πολύ καλά αποτελέσματα σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας. Για το διοξείδιο του άνθρακα, οι αποκλίσεις από τα βιβλιογραφικά δεδομένα αποδίδονται στις προσμείξεις του αερίου.
- Τα διαγράμματα των πειραματικών μετρήσεων του συντελεστή συμπίεστικότητας έχουν παρόμοια μορφή τόσο με αυτά της βιβλιογραφίας, όσο και με τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων.
- Η απόκλιση των μαθηματικών μοντέλων από τα πειραματικά αποτελέσματα αυξάνει στις υψηλές πιέσεις. Επιπλέον αύξηση της απόκλισης παρατηρήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας.
- Το μαθηματικό μοντέλο των Peng-Robinson παρουσιάζει γενικά μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά αποτελέσματα, σε σύγκριση με τη μέθοδο των αντίστοιχων καταστάσεων, δίνοντας πάντα υποεκτίμηση του Z. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στη ρύθμιση των παραμέτρων της εξίσωσης των Peng-Robinson.

5.5 Βιβλιογραφία

- Sutton, R. P.: "Compressibility Factors for High Molecular Weight Reservoir Gases," paper SPE 14265 presented at the SPE Annual Technical Meeting and Exhibition, Las Vegas, Sept. 22-25 1985.
- Corridor, J.H., Piper, L.D., and McCain, W.D.Jr.: "Compressibility factors for Naturally Occurring Petroleum Gases," paper SPE 24864 presented at the SPE Annual Technical Meeting and Exhibition, Washington, D.C., Oct. 4-7, 1992.
- Division of Applied Physics, CSIRO, Sydney 2007, Australia. equation of state; high pressure; methane; modified Benedict-Webb-Rubin equation
- A New Method to Estimate Compressibility Factor for CO₂ Hydrocarbon Mixture. G. Rojas and O. Requena, University de Orient. Paper SPE 23661 presented at the second Latin American petroleum Engineering Conference II LAPEC, of the Society of Petroleum Engineering March 8-11, 1992.
- ADVANCED THERMODYNAMICS ENGINEERING, Annamalai, Kalyan. Advanced thermodynamics engineering / Kalyan Annamalai & Ishwar K. Puri. p. cm. — (CRC series in computational mechanics and applied analysis) Includes bibliographical references and index. ISBN 0-8493-2553-6 (alk. paper) 1. Thermodynamics. I. Puri, Ishwar Kanwar, 1959- II. Title. III. Series.
- Adel M. Elsharkawy and Ali Elkamel, Compressibility Factor for Sour Gas Reservoirs. SPE 64284. College of Engineering and Petroleum, Kuwait University, P.O. Box 5969, Safat 13060, Kuwait.
- Compressibility of a Substance and the Gravitational Effect Near a Phase Boundary. A. D. Alekhin. UDC 532.
- Compression-factor measurements on methane, carbon dioxide, and (methane + carbon dioxide) using a weighing method. P. J. MCELROY," R. BATTINOL and M. K. DOWD Department of Chemical & Process Engineering, University of Canterbury, Christchurch 1, New Zealand (Received 21 August 1989; in final form 10 October 1989).
- Intermolecular Forces & Virial Coefficients: Prausnitz et al., Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, 3rd Ed. (Prentice-Hall, New Jersey, 1999), Ch. 4 & 5.

- Rapidly Estimating Natural Gas Compressibility Factor. Alireza Bahadori, Saeid Mokhatab, Brian F. Towler. Journal of Natural Gas Chemistry 16(2007)349–353.
- Introduct Ionto Chemical Engineering Computing. BRUCEA. FINLAYSON, Ph.D. University Of Washington Seattle, Washington. A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- Isotherms And Thermodynamic Properties Of Methane At Temperatures Between 0° AND 150°C AND AT DENSITIES UP TO 570 AMAGAT Physica 98A (1979) 289-297 @ North-Holland Publishing Co.
- Measured Z-Factor of CO₂-- Dry Gas/Wet Gas/Gas Condensates for CO₂ Storage in Depleted Gas Reservoirs. P.S Adisoemrta, SPE S. M. Frailey, SPE, A. S. Lawal, SPE, Texas Tech Univerity SPE 89466.
- (p,V_m,T)and phase equilibrium measurements for a natural gas-like mixture using an automated isochoric apparatus Jing jun Zhou, Prashant Patil, Saquib Ejaz, Mert Atilhan, James C. Holste, Kenneth R. Hall. J.Chem.Thermodynamics 38(2006)1489–1494.
- Compressibility Factors for CO₂-Methane Mixtures. SPE-AIME, Chevron Oil Field Research Co. C. J. Fesmire, Chev on Oil CO. M. Dicharry, SpE-AIME, Chevron Oil Field Research Co F. H. Vorhis, Chevron Research Co.
- Experimental (p, V_m, T) for pure CO₂, between 220 and 450 K. J. C. HOLSTE," K. R. HALL. P. T. EUBANK, G. ESPER, M. Q. WATSON, W. WAROWNY.' D. M. BAILEY. J. G. YOUNG. And M. T. BELLOMY.
- Gorelick, S.M 1983 a review of distributed parameter groundwater management modeling methods. Water Resources Research 19, (2), 305-319.
- Latinopoulos, P., Theodossiou, N., Mylopoulos, Y., Mylopoulos, N. (1994) A sensitivity analysis and parametric study for the evaluation of the optimal management of a contaminated aquifer.
- Latinopoulos, P., Tolikas, D., Mylopoulos, Y.(a985)
- Murtagh, B.A., Saunders, M.A. (1987) MINOS 5.1 user's guide. Tech. rep. SOL 83-20 R, Dep. Oper. Res., Stanford University, Stanford, California.

- Production of accurate gas and vapour mixture by D. W. HILL, M. SC., A.M.I.EE., AA.Inst>p., Research Department of Anaesthetics, Royal College of Surgeons of England, London, W.C.2 10th March 1961.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

πειραματικά δεδομένα

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Βιβλιογραφικός συντελεστής συμπιεστότητας	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with corresponding state	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation
20	18.170	265.995	227.034	0.9664	0.9704	0.967	0.9623
50	48.340	118.645	80.842	0.9155	0.9233	0.916	0.9061
80	78.590	83.705	47.046	0.8662	0.8818	0.871	0.8607
110	108.900	68.074	32.544	0.8302	0.8496	0.837	0.8286
140	139.020	59.267	24.842	0.8091	0.8296	0.817	0.8111
170	169.150	53.605	20.271	0.8033	0.8237	0.813	0.8069
200	199.380	49.620	17.364	0.8110	0.8308	0.822	0.8138
230	229.420	46.628	15.428	0.8292	0.8485	0.841	0.8289
250	259.570	44.217	14.062	0.8551	0.8742	0.868	0.8500
280	290.000	42.167	13.052	0.8867	0.9058	0.901	0.8756
310	320.000	40.401	12.298	0.9219	0.9407	0.936	0.9038
340	350.000	38.812	11.706	0.9598	0.9783	0.975	0.9341
370	380.000	37.352	11.229	0.9996	1.0177	1.015	0.9660
400	410.000	35.990	10.838	1.0410	1.0582	1.057	0.9989
430	440.000	34.705	10.510	1.0834	1.0995	1.100	1.0326
470	470.000	33.460	10.231	1.1265	1.1414	1.143	1.0669
500	500.000	32.285	9.990	1.1702	1.1837	1.186	1.1016

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 50 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Βιβλιογραφικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation
20	18.170	283.795	244.701	0.9734	0.9776	0.974	0.9706
50	48.340	126.424	88.272	0.9342	0.9429	0.935	0.9278
80	78.590	89.373	52.155	0.8974	0.9133	0.902	0.8940
110	108.900	72.832	36.539	0.8711	0.8909	0.878	0.8704
140	139.020	63.496	28.111	0.8556	0.8772	0.863	0.8573
170	169.150	57.467	22.980	0.8510	0.8731	0.860	0.8539
200	199.380	53.219	19.623	0.8566	0.8783	0.867	0.8589
230	229.420	50.052	17.331	0.8705	0.8917	0.882	0.8706
250	259.570	47.532	15.679	0.8910	0.9118	0.904	0.8874
280	290.000	45.428	14.442	0.9169	0.9374	0.931	0.9084
310	320.000	43.648	13.507	0.9463	0.9664	0.961	0.9321
340	350.000	42.075	12.769	0.9785	0.9984	0.995	0.9580
370	380.000	40.653	12.174	1.0128	1.0325	1.030	0.9855
400	410.000	39.346	11.684	1.0488	1.0680	1.066	1.0143
430	440.000	38.129	11.275	1.0861	1.1047	1.104	1.0440
470	470.000	36.968	10.927	1.1244	1.1421	1.143	1.0745
500	500.000	35.788	10.628	1.1634	1.1801	1.182	1.1056

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 70 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Βιβλιογραφικός συντελεστής συμπιεστότητας	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with corresponding state	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation
20	18.170	307.913	268.779	0.9784	0.9827	0.979	0.9750
50	48.340	136.075	97.817	0.9473	0.9564	0.948	0.9388
80	78.590	95.746	58.358	0.9188	0.9347	0.923	0.9104
110	108.900	77.749	41.223	0.8993	0.9188	0.905	0.8904
140	139.020	67.577	31.898	0.8884	0.9097	0.895	0.8791
170	169.150	60.988	26.147	0.8860	0.9078	0.894	0.8757
200	199.380	56.342	22.327	0.8918	0.9129	0.901	0.8794
230	229.420	52.878	19.681	0.9045	0.9245	0.914	0.8889
250	259.570	50.128	17.751	0.9231	0.9416	0.933	0.9030
280	290.000	47.856	16.291	0.9465	0.9635	0.956	0.9211
310	320.000	45.953	15.180	0.9732	0.9887	0.983	0.9417
340	350.000	44.291	14.302	1.0028	1.0166	1.012	0.9645
370	380.000	42.806	13.593	1.0348	1.0468	1.044	0.9891
400	410.000	41.456	13.011	1.0687	1.0784	1.076	1.0150
430	440.000	40.211	12.527	1.1042	1.1115	1.111	1.0419
470	470.000	39.037	12.118	1.1410	1.1453	1.146	1.0696
500	500.000	37.941	11.769	1.1788	1.1800	1.182	1.0979

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ CO₂ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Βιβλιογραφικός συντελεστής συμπιεστότητας	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with corresponding state	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation
20	18.170	260.000	221.039	0.9409	0.9067	0.904	0.8985
50	48.340	104.277	66.474	0.7528	0.7075	0.697	0.6910
80	78.590	48.655	11.996	0.2208	0.1893	0.180	0.2084
110	108.900	45.561	10.031	0.2559	0.2370	0.235	0.2484
140	139.020	43.844	9.419	0.3068	0.2883	0.290	0.2947
170	169.150	42.370	9.036	0.3581	0.3396	0.345	0.3412
200	199.380	41.005	8.749	0.4087	0.3900	0.398	0.3873
230	229.420	39.709	8.509	0.4573	0.4392	0.450	0.4324
250	259.570	38.454	8.299	0.5047	0.4875	0.502	0.4769
280	290.000	37.243	8.128	0.5522	0.5363	0.554	0.5212
310	320.000	36.053	7.950	0.5960	0.5834	0.604	0.5643
340	350.000	34.985	7.879	0.6460	0.6305	0.654	0.6068
370	380.000	33.894	7.771	0.6918	0.6766	0.703	0.6489
400	410.000	32.854	7.702	0.7398	0.7218	0.752	0.6905
430	440.000	31.792	7.597	0.7831	0.7678	0.800	0.7318
470	470.000	30.745	7.516	0.8275	0.8129	0.848	0.7726
500	500.000	29.745	7.450	0.8727	0.8570	0.896	0.8132

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ CO₂ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 50 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Βιβλιογραφικός συντελεστής συμπιεστότητας	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with corresponding state	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation
20	18.170	271.214	232.120	0.9234	0.9282	0.925	0.9202
50	48.340	111.379	73.227	0.7750	0.7903	0.778	0.7731
80	78.590	70.420	33.202	0.5713	0.6082	0.576	0.5926
110	108.900	49.318	13.025	0.3105	0.3633	0.317	0.3914
140	139.020	45.836	10.451	0.3181	0.3406	0.325	0.3670
170	169.150	44.202	9.715	0.3598	0.3752	0.368	0.3931
200	199.380	42.898	9.302	0.4060	0.4170	0.415	0.4286
230	229.420	41.744	9.023	0.4532	0.4607	0.463	0.4666
250	259.570	40.668	8.815	0.5010	0.5049	0.510	0.5056
280	290.000	39.637	8.651	0.5493	0.5503	0.559	0.5453
310	320.000	38.663	8.522	0.5970	0.5944	0.606	0.5843
340	350.000	37.721	8.415	0.6448	0.6376	0.652	0.6232
370	380.000	36.806	8.327	0.6928	0.6807	0.699	0.6619
400	410.000	35.914	8.252	0.7407	0.7238	0.745	0.7003
430	440.000	35.043	8.189	0.7888	0.7668	0.790	0.7385
470	470.000	34.176	8.135	0.8371	0.8089	0.836	0.7764
500	500.000	33.253	8.093	0.8859	0.8510	0.880	0.8140

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ CO₂ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 70 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Βιβλιογραφικός συντελεστής συμπιεστότητας	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with corresponding state	συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation
20	18.170	296.596	257.462	0.9372	0.9419	0.938	0.9309
50	48.340	123.042	84.784	0.8211	0.8372	0.824	0.8079
80	78.590	80.791	43.403	0.6833	0.7169	0.690	0.6710
110	108.900	60.495	23.969	0.5229	0.5823	0.534	0.5249
140	139.020	50.553	14.874	0.4142	0.4754	0.432	0.4401
170	169.150	46.519	11.678	0.3957	0.4500	0.424	0.4350
200	199.380	45.085	11.070	0.4422	0.4680	0.451	0.4564
230	229.420	43.626	10.429	0.4793	0.4987	0.488	0.4862
250	259.570	42.389	10.012	0.5206	0.5349	0.529	0.5194
280	290.000	41.279	9.714	0.5644	0.5745	0.572	0.5545
310	320.000	40.266	9.493	0.6086	0.6136	0.615	0.5898
340	350.000	39.311	9.322	0.6536	0.6536	0.658	0.6254
370	380.000	38.398	9.185	0.6992	0.6937	0.701	0.6610
400	410.000	37.520	9.075	0.7454	0.7338	0.744	0.6966
430	440.000	36.671	8.987	0.7922	0.7738	0.787	0.7321
470	470.000	35.835	8.916	0.8395	0.8129	0.830	0.7675
500	500.000	35.032	8.860	0.8874	0.8530	0.872	0.8027

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ-ΒΟΥΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 28 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	207.474	168.513	0.9406	0.929	0.9149	0.9167
50	48.340	92.314	54.511	0.8095	0.802	0.7730	
80	78.590	64.476	27.817	0.6716	0.675	0.6483	
110	108.900	53.066	17.536	0.5867	0.593	0.5848	
140	139.020	48.050	13.625	0.5819	0.583	0.5852	
170	169.150	45.155	11.821	0.6143	0.613	0.6154	
200	199.380	43.089	10.833	0.6636	0.660	0.6576	
230	229.420	41.367	10.167	0.7166	0.715	0.7045	0.7015
250	259.570	39.866	9.711	0.7744	0.773	0.7540	
280	290.000	38.502	9.387	0.8363	0.833	0.8051	
310	320.000	37.264	9.161	0.9006	0.892	0.8560	
340	350.000	36.078	8.972	0.9647	0.952	0.9070	
370	380.000	34.938	8.815	1.0291	1.012	0.9580	
400	410.000	33.840	8.688	1.0944	1.072	1.0089	
430	440.000	32.772	8.577	1.1594	1.131	1.0596	
470	470.000	31.733	8.504	1.2279	1.190	1.1102	
500	500.000	30.726	8.431	1.2951	1.249	1.1605	1.1495

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ-ΒΟΥΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 50 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	223.927	184.833	0.9615	0.944	0.9324	0.9339
50	48.340	100.076	61.924	0.8570	0.848	0.8254	
80	78.590	71.446	34.228	0.7701	0.758	0.7354	
110	108.900	58.821	22.528	0.7024	0.691	0.6796	
140	139.020	52.466	17.081	0.6798	0.666	0.6641	
170	169.150	48.721	14.234	0.6893	0.675	0.6770	
200	199.380	46.218	12.622	0.7205	0.705	0.7055	
230	229.420	44.360	11.639	0.7645	0.747	0.7420	0.7401
250	259.570	42.816	10.963	0.8147	0.794	0.7829	
280	290.000	41.429	10.443	0.8671	0.846	0.8268	
310	320.000	40.171	10.030	0.9189	0.899	0.8714	
340	350.000	38.998	9.692	0.9712	0.953	0.9168	
370	380.000	37.902	9.423	1.0251	1.007	0.9626	
400	410.000	36.876	9.214	1.0816	1.061	1.0087	
430	440.000	35.908	9.054	1.1405	1.116	1.0548	
470	470.000	34.968	8.927	1.2012	1.171	1.1010	
500	500.000	33.981	8.821	1.2627	1.225	1.1472	1.1373

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΘΑΝΙΟΥ-ΒΟΥΤΑΝΙΟΥ ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 70 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	238.194	199.060	0.9475	0.954	0.9499	0.9459
50	48.340	107.594	69.336	0.8781	0.878	0.8741	
80	78.590	76.497	39.109	0.8052	0.809	0.8128	
110	108.900	63.058	26.532	0.7569	0.756	0.7721	
140	139.020	55.668	19.989	0.7280	0.730	0.7545	
170	169.150	51.389	16.548	0.7333	0.731	0.7564	
200	199.380	48.585	14.570	0.7610	0.750	0.7723	
230	229.420	46.378	13.181	0.7922	0.781	0.7973	0.7778
250	259.570	44.588	12.211	0.8304	0.820	0.8280	
280	290.000	43.066	11.501	0.8738	0.864	0.8628	
310	320.000	41.742	10.969	0.9196	0.911	0.8995	
340	350.000	40.537	10.548	0.9672	0.959	0.9377	
370	380.000	39.439	10.226	1.0180	1.008	0.9770	
400	410.000	38.418	9.973	1.0713	1.058	1.0169	
430	440.000	37.415	9.731	1.1217	1.108	1.0573	
470	470.000	36.448	9.529	1.1733	1.159	1.0980	
500	500.000	35.565	9.393	1.2303	1.209	1.1389	1.1316

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD) ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 28 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	187.336	148.375	0.9528	0.958	0.9526	0.9524
50	48.340	89.374	51.571	0.8811	0.889	0.8803	
80	78.590	65.991	29.332	0.8147	0.826	0.8202	
110	108.900	55.334	19.804	0.7622	0.776	0.7779	
140	139.020	49.326	14.901	0.7322	0.748	0.7562	
170	169.150	45.474	12.140	0.7258	0.744	0.7531	
200	199.380	42.731	10.475	0.7382	0.757	0.7641	
230	229.420	40.614	9.414	0.7634	0.783	0.7846	0.7842
250	259.570	38.844	8.689	0.7972	0.817	0.8115	
280	290.000	37.279	8.164	0.8368	0.857	0.8427	
310	320.000	35.881	7.778	0.8797	0.899	0.8761	
340	350.000	34.583	7.477	0.9249	0.944	0.9113	
370	380.000	33.358	7.235	0.9717	0.990	0.9477	
400	410.000	32.189	7.037	1.0198	1.037	0.9849	
430	440.000	31.065	6.870	1.0684	1.084	1.0226	
470	470.000	29.950	6.721	1.1164	1.132	1.0608	
500	500.000	28.901	6.606	1.1674	1.180	1.0992	1.0993

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD) ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 50 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	200.250	161.156	0.9645	0.967	0.9628	0.9627
50	48.340	95.213	57.061	0.9085	0.914	0.9076	
80	78.590	70.453	33.235	0.8603	0.867	0.8629	
110	108.900	59.251	22.958	0.8234	0.831	0.8313	
140	139.020	52.789	17.404	0.7969	0.809	0.8140	
170	169.150	48.590	14.103	0.7857	0.803	0.8098	
200	199.380	45.718	12.122	0.7960	0.810	0.8164	
230	229.420	43.487	10.766	0.8135	0.829	0.8312	0.8305
250	259.570	41.692	9.839	0.8412	0.855	0.8519	
280	290.000	40.129	9.143	0.8733	0.887	0.8772	
310	320.000	38.791	8.650	0.9117	0.922	0.9051	
340	350.000	37.584	8.278	0.9543	0.961	0.9351	
370	380.000	36.434	7.955	0.9956	1.001	0.9666	
400	410.000	35.352	7.690	1.0385	1.042	0.9992	
430	440.000	34.324	7.470	1.0825	1.084	1.0326	
470	470.000	33.323	7.282	1.1273	1.127	1.0666	
500	500.000	32.282	7.122	1.1729	1.170	1.1057	1.101

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD) ΓΙΑ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ 70 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	215.379	176.245	0.9652	0.973	0.9682	0.9699
50	48.340	101.457	63.199	0.9208	0.931	0.9214	
80	78.590	74.630	37.242	0.8821	0.895	0.8836	
110	108.900	62.492	25.966	0.8522	0.867	0.8567	
140	139.020	55.578	19.899	0.8338	0.850	0.8411	
170	169.150	51.071	16.230	0.8274	0.845	0.8362	
200	199.380	47.869	13.854	0.8325	0.851	0.8405	
230	229.420	45.451	12.254	0.8473	0.866	0.8519	0.8673
250	259.570	43.493	11.116	0.8696	0.887	0.8690	
280	290.000	41.843	10.278	0.8983	0.914	0.8904	
310	320.000	40.428	9.655	0.9312	0.945	0.9146	
340	350.000	39.162	9.173	0.9676	0.978	0.9411	
370	380.000	38.003	8.790	1.0067	1.013	0.9692	
400	410.000	36.926	8.481	1.0481	1.050	0.9985	
430	440.000	35.913	8.229	1.0912	1.088	1.0289	
470	470.000	34.939	8.020	1.1360	1.127	1.0599	
500	500.000	34.016	7.844	1.1820	1.167	1.0914	1.1052

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+25% CO₂) ΣΤΟΥΣ 28 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	246.904	207.907	0.9429	0.948	0.9451	0.9449
50	48.340	108.371	70.474	0.8503	0.857	0.8581	
80	78.590	75.409	38.599	0.7572	0.767	0.7817	
110	108.900	60.653	24.918	0.6773	0.690	0.7247	
140	139.020	52.880	18.197	0.6315	0.646	0.6943	
170	169.150	48.387	14.743	0.6225	0.639	0.6885	
200	199.380	45.458	12.842	0.6391	0.656	0.7002	
230	229.420	43.315	11.707	0.6704	0.687	0.7227	0.7219
250	259.570	41.571	10.960	0.7101	0.726	0.7517	
280	290.000	40.047	10.430	0.7550	0.770	0.7849	
310	320.000	38.691	10.041	0.8020	0.815	0.8200	
340	350.000	37.430	9.734	0.8504	0.863	0.8567	
370	380.000	36.247	9.492	0.9003	0.911	0.8943	
400	410.000	35.114	9.289	0.9506	0.959	0.9326	
430	440.000	34.026	9.118	1.0014	1.007	0.9712	
470	470.000	32.953	8.970	1.0524	1.056	1.0101	
500	500.000	31.929	8.843	1.1036	1.105	1.0491	1.049

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+25% CO₂) ΣΤΟΥΣ 50 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	266.639	227.545	0.9618	0.959	0.9569	0.9567
50	48.340	117.495	79.343	0.8922	0.890	0.8906	
80	78.590	82.349	45.131	0.8251	0.823	0.8343	
110	108.900	66.593	30.300	0.7675	0.767	0.7921	
140	139.020	57.937	22.552	0.7293	0.730	0.7670	
170	169.150	52.645	18.158	0.7145	0.715	0.7581	
200	199.380	49.126	15.530	0.7203	0.720	0.7627	
230	229.420	46.603	13.882	0.7408	0.738	0.7771	0.7762
250	259.570	44.630	12.777	0.7715	0.766	0.7984	
280	290.000	42.980	11.994	0.8091	0.801	0.8244	
310	320.000	41.568	11.427	0.8506	0.838	0.8532	
340	350.000	40.300	10.994	0.8951	0.879	0.8841	
370	380.000	39.132	10.653	0.9417	0.920	0.9165	
400	410.000	38.039	10.377	0.9897	0.963	0.9499	
430	440.000	37.003	10.149	1.0387	1.007	0.9840	
470	470.000	35.998	9.957	1.0886	1.051	1.0186	
500	500.000	34.955	9.795	1.1392	1.095	1.0572	1.0533

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+25% CO₂) ΣΤΟΥΣ 70 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	290.323	251.189	0.9715	0.966	0.9629	0.965
50	48.340	127.294	89.142	0.9172	0.911	0.9067	
80	78.590	89.013	51.795	0.8664	0.860	0.8591	
110	108.900	71.823	35.530	0.8236	0.816	0.8231	
140	139.020	62.217	26.833	0.7940	0.786	0.8003	
170	169.150	56.163	21.677	0.7805	0.772	0.7905	
200	199.380	52.040	18.438	0.7825	0.772	0.7918	
230	229.420	49.054	16.326	0.7973	0.784	0.8020	0.8205
250	259.570	46.721	14.871	0.8216	0.805	0.8187	
280	290.000	44.805	13.822	0.8532	0.832	0.8403	
310	320.000	43.195	13.058	0.8894	0.863	0.8649	
340	350.000	41.775	12.474	0.9293	0.898	0.8919	
370	380.000	40.489	12.015	0.9719	0.934	0.9207	
400	410.000	39.302	11.647	1.0164	0.973	0.9506	
430	440.000	38.191	11.345	1.0625	1.012	0.9815	
470	470.000	37.125	11.093	1.1098	1.052	1.0130	
500	500.000	36.119	10.881	1.1581	1.092	1.0450	1.0606

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+50% CO₂) ΣΤΟΥΣ 28 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	333.298	294.385	0.9288	0.933	0.9301	0.9299
50	48.340	133.445	95.772	0.8039	0.811	0.8108	
80	78.590	84.869	48.423	0.6608	0.672	0.6917	
110	108.900	62.991	27.760	0.5249	0.540	0.5932	
140	139.020	53.476	19.437	0.4692	0.486	0.5476	
170	169.150	49.177	16.316	0.4792	0.496	0.5477	
200	199.380	46.574	14.881	0.5152	0.532	0.5696	
230	229.420	44.610	14.063	0.5602	0.576	0.6009	0.6003
250	259.570	42.928	13.518	0.6093	0.623	0.6368	
280	290.000	41.395	13.119	0.6606	0.673	0.6752	
310	320.000	39.986	12.815	0.7121	0.722	0.7143	
340	350.000	38.649	12.569	0.7639	0.772	0.7540	
370	380.000	37.367	12.366	0.8160	0.822	0.7941	
400	410.000	36.127	12.193	0.8680	0.871	0.8342	
430	440.000	34.922	12.042	0.9201	0.921	0.8743	
470	470.000	33.729	11.911	0.9721	0.970	0.9144	
500	500.000	32.580	11.795	1.0240	1.019	0.9544	0.9543

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+50% CO₂) ΣΤΟΥΣ 50 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	359.973	321.060	0.9440	0.947	0.9450	0.9448
50	48.340	146.514	108.841	0.8514	0.855	0.8552	
80	78.590	95.672	59.227	0.7532	0.758	0.7714	
110	108.900	72.684	37.454	0.6600	0.666	0.7022	
140	139.020	60.591	26.554	0.5974	0.605	0.6581	
170	169.150	53.952	21.094	0.5774	0.585	0.6417	
200	199.380	49.933	18.244	0.5886	0.595	0.6462	
230	229.420	47.172	16.630	0.6174	0.621	0.6636	0.6625
250	259.570	45.014	15.610	0.6557	0.657	0.6886	
280	290.000	43.177	14.908	0.6996	0.697	0.7183	
310	320.000	41.567	14.404	0.7459	0.739	0.7503	
340	350.000	40.089	14.019	0.7940	0.783	0.7838	
370	380.000	38.703	13.714	0.8433	0.827	0.8184	
400	410.000	37.387	13.466	0.8934	0.872	0.8536	
430	440.000	36.125	13.259	0.9440	0.917	0.8893	
470	470.000	34.887	13.084	0.9951	0.962	0.9252	
500	500.000	33.582	12.934	1.0465	1.007	0.9639	0.9608

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+50% CO₂) ΣΤΟΥΣ 70 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	394.105	355.192	0.9556	0.957	0.9525	0.9552
50	48.340	161.062	123.389	0.8832	0.883	0.8763	
80	78.590	106.016	69.571	0.8096	0.809	0.8064	
110	108.900	81.187	45.958	0.7411	0.741	0.7482	
140	139.020	67.526	33.490	0.6894	0.689	0.7079	
170	169.150	59.338	26.481	0.6633	0.662	0.6876	
200	199.380	54.108	22.410	0.6616	0.659	0.6849	
230	229.420	50.501	19.950	0.6777	0.672	0.6948	0.7205
250	259.570	47.757	18.356	0.7055	0.696	0.7131	
280	290.000	45.522	17.258	0.7411	0.728	0.7370	
310	320.000	43.639	16.482	0.7810	0.763	0.7639	
340	350.000	41.962	15.899	0.8240	0.800	0.7931	
370	380.000	40.428	15.446	0.8691	0.839	0.8237	
400	410.000	38.997	15.085	0.9158	0.879	0.8553	
430	440.000	37.645	14.790	0.9636	0.920	0.8876	
470	470.000	36.336	14.545	1.0123	0.961	0.9204	
500	500.000	35.093	14.339	1.0616	1.003	0.9534	0.972

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+25% N₂) ΣΤΟΥΣ 28 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	264.528	225.531	0.9627	0.967	0.9633	0.9632
50	48.340	117.974	80.077	0.9094	0.915	0.9098	
80	78.590	83.550	46.740	0.8630	0.870	0.8678	
110	108.900	68.108	32.373	0.8282	0.836	0.8396	
140	139.020	59.459	24.776	0.8092	0.818	0.8258	
170	169.150	53.934	20.290	0.8063	0.816	0.8250	
200	199.380	50.067	17.451	0.8174	0.827	0.8345	
230	229.420	47.177	15.569	0.8391	0.849	0.8517	0.8513
250	259.570	44.855	14.244	0.8686	0.877	0.8746	
280	290.000	42.885	13.268	0.9039	0.912	0.9018	
310	320.000	41.190	12.540	0.9427	0.949	0.9313	
340	350.000	39.668	11.972	0.9844	0.989	0.9629	
370	380.000	38.270	11.515	1.0280	1.031	0.9958	
400	410.000	36.965	11.140	1.0730	1.074	1.0299	
430	440.000	35.735	10.827	1.1192	1.118	1.0647	
470	470.000	34.544	10.561	1.1661	1.162	1.1000	
500	500.000	33.419	10.333	1.2137	1.207	1.1357	1.1358

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+25% N₂) ΣΤΟΥΣ 50 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	283.681	244.587	0.9730	0.974	0.9718	0.9717
50	48.340	126.334	88.182	0.9333	0.934	0.9315	
80	78.590	89.527	52.309	0.9000	0.901	0.9008	
110	108.900	73.036	36.743	0.8760	0.877	0.8805	
140	139.020	63.752	28.367	0.8634	0.865	0.8708	
170	169.150	57.775	23.288	0.8624	0.863	0.8704	
200	199.380	53.576	19.980	0.8721	0.872	0.8780	
230	229.420	50.451	17.730	0.8905	0.889	0.8919	0.8913
250	259.570	47.969	16.116	0.9159	0.912	0.9106	
280	290.000	45.897	14.911	0.9467	0.941	0.9333	
310	320.000	44.146	14.005	0.9812	0.973	0.9584	
340	350.000	42.599	13.293	1.0186	1.007	0.9856	
370	380.000	41.201	12.722	1.0584	1.044	1.0143	
400	410.000	39.916	12.254	1.1000	1.082	1.0442	
430	440.000	38.720	11.866	1.1430	1.121	1.0750	
470	470.000	37.577	11.536	1.1871	1.160	1.1066	
500	500.000	36.415	11.255	1.2320	1.201	1.1425	1.1384

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+25% N₂) ΣΤΟΥΣ 70 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	308.651	269.517	0.9811	0.979	0.9760	0.9776
50	48.340	136.359	98.101	0.9500	0.948	0.9421	
80	78.590	96.142	58.754	0.9250	0.923	0.9164	
110	108.900	78.139	41.613	0.9078	0.905	0.8993	
140	139.020	67.983	32.304	0.8997	0.896	0.8909	
170	169.150	61.418	26.577	0.9006	0.896	0.8903	
200	199.380	56.797	22.782	0.9100	0.904	0.8964	
230	229.420	53.357	20.160	0.9266	0.919	0.9080	0.9216
250	259.570	50.628	18.251	0.9491	0.940	0.9241	
280	290.000	48.373	16.808	0.9765	0.965	0.9438	
310	320.000	46.486	15.713	1.0073	0.993	0.9659	
340	350.000	44.836	14.847	1.0410	1.024	0.9901	
370	380.000	43.361	14.148	1.0771	1.056	1.0159	
400	410.000	42.018	13.573	1.1149	1.090	1.0429	
430	440.000	40.779	13.095	1.1543	1.126	1.0709	
470	470.000	39.608	12.689	1.1947	1.162	1.0997	
500	500.000	38.510	12.338	1.2358	1.199	1.1291	1.1425

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+50% N₂) ΣΤΟΥΣ 28 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	239.601	200.640	0.9707	0.975	0.9732	0.9731
50	48.340	110.197	72.394	0.9317	0.937	0.9358	
80	78.590	79.685	43.026	0.9003	0.907	0.9086	
110	108.900	65.842	30.312	0.8789	0.887	0.8920	
140	139.020	57.909	23.484	0.8693	0.878	0.8859	
170	169.150	52.678	19.344	0.8712	0.880	0.8887	
200	199.380	48.895	16.639	0.8833	0.893	0.8992	
230	229.420	45.992	14.792	0.9036	0.913	0.9154	0.9149
250	259.570	43.615	13.460	0.9303	0.939	0.9363	
280	290.000	41.574	12.459	0.9620	0.970	0.9607	
310	320.000	39.805	11.702	0.9970	1.004	0.9875	
340	350.000	38.210	11.104	1.0348	1.040	1.0161	
370	380.000	36.743	10.620	1.0745	1.079	1.0462	
400	410.000	35.374	10.223	1.1159	1.118	1.0774	
430	440.000	34.084	9.889	1.1585	1.159	1.1094	
470	470.000	32.835	9.606	1.2021	1.200	1.1421	
500	500.000	31.657	9.362	1.2464	1.242	1.1753	1.1752

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+50% N₂) ΣΤΟΥΣ 50 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	256.123	217.029	0.9785	0.980	0.9799	0.9798
50	48.340	117.373	79.221	0.9502	0.952	0.9528	
80	78.590	84.839	47.621	0.9286	0.931	0.9337	
110	108.900	70.165	33.871	0.9152	0.917	0.9229	
140	139.020	61.791	26.406	0.9108	0.912	0.9199	
170	169.150	56.295	21.808	0.9153	0.916	0.9237	
200	199.380	52.348	18.752	0.9277	0.928	0.9333	
230	229.420	49.352	16.631	0.9467	0.945	0.9476	0.947
250	259.570	46.932	15.079	0.9712	0.968	0.9657	
280	290.000	44.887	13.901	1.0003	0.995	0.9870	
310	320.000	43.143	13.002	1.0324	1.025	1.0103	
340	350.000	41.594	12.288	1.0672	1.057	1.0354	
370	380.000	40.189	11.710	1.1041	1.091	1.0620	
400	410.000	38.895	11.233	1.1428	1.126	1.0897	
430	440.000	37.688	10.834	1.1828	1.162	1.1183	
470	470.000	36.535	10.494	1.2238	1.200	1.1476	
500	500.000	35.364	10.204	1.2659	1.238	1.1802	1.1771

ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (STANDARD+50% N₂) ΣΤΟΥΣ 70 °C

Πίεση αντλίας αρχική(bar)	Πίεση αντλίας διορθωμέ νη(bar)	Όγκος νερού	Όγκος του αέριου διορθωμένο	Πειραματικός συντελεστής συμπιεστότητας	Συντελεστής συμπιεστότητας collected with corresponding state	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with Peng- Robinson equation	Συντελεστής συμπιεστότη τας collected with CMG
20	18.170	277.791	238.657	0.9846	0.984	0.9832	0.9846
50	48.340	126.046	87.788	0.9635	0.963	0.9607	
80	78.590	90.597	53.209	0.9494	0.947	0.9451	
110	108.900	74.620	38.094	0.9419	0.938	0.9364	
140	139.020	65.516	29.837	0.9418	0.936	0.9342	
170	169.150	59.546	24.705	0.9488	0.941	0.9378	
200	199.380	55.274	21.259	0.9624	0.952	0.9464	
230	229.420	52.040	18.843	0.9815	0.969	0.9590	0.9706
250	259.570	49.437	17.060	1.0054	0.990	0.9750	
280	290.000	47.260	15.695	1.0334	1.014	0.9940	
310	320.000	45.420	14.647	1.0642	1.041	1.0149	
340	350.000	43.800	13.811	1.0975	1.070	1.0376	
370	380.000	42.343	13.130	1.1328	1.101	1.0617	
400	410.000	41.013	12.568	1.1700	1.133	1.0868	
430	440.000	39.782	12.098	1.2086	1.167	1.1129	
470	470.000	38.617	11.698	1.2483	1.201	1.1398	
500	500.000	37.528	11.356	1.2891	1.236	1.1672	1.1797