



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ

«Πειραματικός προσδιορισμός πυκνοτήτων και συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπίεστότητας φάσεων μειγμάτων υδρογονανθράκων με διοξείδιο του άνθρακα, σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες»

Διπλωματική εργασία

Μιχαηλίδη Μελίνα

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ. Ν. Βαρότσης (επιβλέπων)

Καθ. Ν. Πασαδάκης

Δρ. Δ. Μαρινάκης

Χανιά

Νοέμβριος, 2015

Ευχαριστίες

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Βαρότση για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, για την πολύτιμη καθοδήγησή του και τη συνεισφορά του στην υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας μου.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στον δρ. Δημήτρη Μαρινάκη, για την αμέριστη βοήθεια και στήριξη που μου προσέφερε απλόχερα καθώς και την υπομονή που επέδειξε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή και για τον χρόνο που αφιέρωσε στη διόρθωση της εργασίας καθώς και την κα. Ελένη Χαμηλάκη για τη βοήθεια που μου προσέφερε στο χώρο του εργαστηρίου.

Τέλος, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους φίλους μου για τη συμπαράστασή τους και τις όμορφες στιγμές που περάσαμε μαζί όλα αυτά τα χρόνια της φοιτητικής μας ζωής.

Την παρούσα διπλωματική εργασία την αφιερώνω στην οικογένεια μου ως ένδειξη ευγνωμοσύνης για όλα όσα μου προσέφεραν και συνεχίζουν να μου προσφέρουν καθώς και για την αμέριστη συμπαράστασή τους.

Μιχαηλίδη Μελίνα

Περίληψη

Τις τελευταίες δεκαετίες η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας αυξάνεται διαρκώς. Μια από τις βασικότερες πηγές ενέργειας, αν και μη ανανεώσιμη, είναι το πετρέλαιο. Η συνεχής αύξηση της ζήτησής του, έχει ως συνέπεια τη διαρκή μείωση των μη ανεξάντλητων αποθεμάτων του. Με το πέρας της ολοκλήρωσης των συμβατικών μεθόδων παραγωγής πετρελαίου, μεγάλη ποσότητα πετρελαίου (της τάξης 60-70% αυτού που υπήρχε στον ταμιευτήρα κατά την ανακάλυψή του) παραμένει εγκλωβισμένη. Προκειμένου να παραταθεί η διάρκεια ζωής του ταμιευτήρα, οι επιστήμονες ανέπτυξαν μεθόδους οι οποίες ανήκουν στην τριτογενή παραγωγή ή επαυξημένη απόληψη πετρελαίου. Μια από τις μεθόδους επαυξημένης απόληψης είναι και η εκτόπιση του ρευστού του ταμιευτήρα με εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα (ή και εμπλουτισμένου φυσικού αερίου) υπό συνθήκες ανάμειξης (CO_2 -EOR). Οι μέθοδοι αυτές, είναι πιο δαπανηρές από τις συμβατικές, με αποτέλεσμα να καθίσταται αναγκαία η κατά το δυνατόν πρόβλεψη του οικονομικού αποτελέσματος που θα αποφέρουν.

Η πρόβλεψη αυτή γίνεται μέσω καταστατικών εξισώσεων (Equations of State – EoS) οι οποίες περιγράφουν την ογκομετρική συμπεριφορά των φάσεων των ρευστών του ταμιευτήρα. Οι συγκεκριμένες εξισώσεις περιέχουν έναν αριθμό παραμέτρων οι οποίες ρυθμίζονται προκειμένου οι τιμές που προβλέπει η εξίσωση για συγκεκριμένες ιδιότητες των συστατικών να πλησιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις τιμές που έχουν προσδιοριστεί εργαστηριακά. Το πλέον αδύνατο σημείο στις προβλέψεις των καταστατικών αυτών εξισώσεων, είναι η ακρίβεια στην εκτίμηση των πυκνοτήτων των υγρών φάσεων των υδρογονανθράκων ιδιαίτερα αν περιέχεται και διοξείδιο του άνθρακα στο μείγμα. Η βιβλιογραφία είναι περιορισμένη όσον αφορά πειραματικές μετρήσεις συνθετικών μειγμάτων συστατικών μεταξύ των οποίων είναι και το διοξείδιο του άνθρακα.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να εμπλουτιστεί η βιβλιογραφία με πειραματικές μετρήσεις πυκνοτήτων των φάσεων μειγμάτων υδρογονανθράκων με διοξείδιο του άνθρακα και να καταστούν διαθέσιμες αξιόπιστες μετρήσεις για την καλύτερη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων που θα έχει ως αποτέλεσμα την ακριβέστερη πρόβλεψη πυκνοτήτων. Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν πειραματικά, σε μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών, οι πυκνότητες μείγματος πεντανίου, μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα. Στη συνέχεια, μέσω των τιμών των πυκνοτήτων υπολογίστηκε η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστικότητα του μείγματος στη μονοφασική περιοχή. Για τον πειραματικό προσδιορισμό των πυκνοτήτων, κατασκευάστηκε διάταξη η οποία επιτρέπει την ξεχωριστή μέτρηση πυκνοτήτων υγρής αλλά και αέριας φάσης χρησιμοποιώντας πυκνόμετρο δονούμενου σωλήνα ακρίβειας $1 \cdot 10^{-5}$ g/cc (σε

ιδανικές συνθήκες). Εν συνεχεία, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του πυκνομέτρου χρησιμοποιώντας καθαρά συστατικά των οποίων οι πυκνότητες σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες έχουν προσδιοριστεί πειραματικά από άλλους ερευνητές και υπολογίστηκε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Για την ολοκλήρωση της βαθμονόμησης ήταν απαραίτητη η εύρεση μιας εξίσωσης η οποία να μετατρέπει με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια τη μετρούμενη περίοδο ταλάντωσης του σωλήνα του πυκνομέτρου, σε πυκνότητα. Έπειτα από δοκιμές, προέκυψε ότι η χρήση μιας εξίσωσης με σταθερούς συντελεστές για όλο το εύρος πυκνοτήτων από 0 έως 1 g/cc δεν μπορεί να δώσει ακριβή αποτελέσματα, οπότε αναπτύχθηκαν δύο εξισώσεις: η μια για πυκνότητες ρευστού μεγαλύτερες από 0,6g/cc (εξίσωση TUC-L) και η άλλη για πυκνότητες μικρότερες από 0,6g/cc (εξίσωση TUC-G). Με βάση αυτές τις εξισώσεις, προσδιορίστηκαν οι πυκνότητες της κάθε φάσης του μείγματος σε κάθε συνδυασμό συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που προέκυψαν για τις αντίστοιχες συνθήκες μέσω καταστατικών εξισώσεων – και συγκεκριμένα της καταστατικής των Peng-Robinson – του προγράμματος προσομοίωσης WinProp της CMG (Computer Modelling Group).

Σε υψηλές πιέσεις, παρατηρήθηκε καλή συμφωνία μεταξύ πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών πυκνότητας της υγρής φάσης. Αντίθετα, σε χαμηλές πιέσεις οι πυκνότητες οι υπολογιζόμενες από την καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson, βρέθηκαν μικρότερες των μετρηθεισών έως και 0,1 g/cc. Στην αέρια φάση, οι πειραματικές από τις προβλεπόμενες τιμές διαφέρουν κατά μέσο όρο 0,03 g/cc ενώ η μέγιστη απόκλιση δεν ξεπερνά τα 0,05 g/cc.

Πίνακας περιεχομένων

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	II
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	IV
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ.....	VI
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	14
1.1 ΓΕΝΙΚΑ	14
1.2 ΣΥΣΤΑΣΗ-ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ-ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	14
1.3 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ.....	17
1.3.1 Συμβατικές μέθοδοι παραγωγής πετρελαίου	17
1.3.2 Τριτογενής παραγωγή ή επαυξημένη απόληψη πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery-EOR)	19
1.4 ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΦΑΣΕΩΝ – ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ	22
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ.....	29
2.1 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΑ.....	30
2.1.1 Καταστατική εξίσωση Van Der Waals (1873)	32
2.1.2 Καταστατική εξίσωση Soave – Redlich – Kwong (SRK) (1972).....	33
2.1.3 Καταστατική εξίσωση Peng – Robinson (PR) (1976)	35
2.1.4 Κανόνες ανάμειξης για τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις	36
2.2 ΡΥΘΜΙΣΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ	36
2.3 ΕΥΡΕΣΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ ΜΕΣΩ ΤΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ	37
2.4 ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΟΓΚΟΥ (VOLUME SHIFT)	39
2.5 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ	40
2.5.1 Μελέτη σταθερής μάζας (Constant Mass Study – CMS).....	41
2.6 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	43
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	45
3.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	45
3.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΥ	47
3.2.1 Αντλίες ISCO	47
3.2.2 Εμβολοφόροι κύλινδροι υψηλής πίεσης.....	49
3.2.3 Εργαστηριακός κλίβανος	51
3.2.4 Πυκνόμετρο	51
3.2.5 Μανόμετρο	54
3.2.6 Σωλήνες, σύνδεσμοι και βαλβίδες.....	55
3.2.7 Δοχείο φόρτωσης υγρών	56

3.2.8 Φιάλες φόρτωσης αερίων – μανοεκτονωτής	56
3.2.9 Χρωματογράφος.....	57
3.3 ΜΕΤΡΑ ΑΣΦΑΛΕΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ	61
3.4 ΈΛΕΓΧΟΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ	62
3.4.1 Καθαρισμός πειραματικής διάταξης.....	62
3.4.2 Έλεγχος στεγανότητας	63
3.5 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΕΣ ΦΟΡΤΩΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ	64
3.5.1 Απομάκρυνση και φόρτωση νέου ρευστού.....	64
3.5.2 Φόρτωση υγρών.....	65
3.5.3 Φόρτωση αερίων.....	65
3.5.4 Φόρτωση μείγματος	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ	72
4.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΜΑΝΟΜΕΤΡΩΝ	72
4.2 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	76
4.2.1 Επαναληψιμότητα μετρήσεων πυκνότητας	86
4.2.2 Μετατροπή περιόδου ταλάντωσης σε πυκνότητα	89
4.2.3 Πειραματικές μετρήσεις συστατικών.....	90
Πειραματικές μετρήσεις νερού	90
Πειραματικές μετρήσεις τολουενίου.....	92
Πειραματικές μετρήσεις επτανίου	94
Πειραματικές μετρήσεις πεντανίου.....	96
Πειραματικές μετρήσεις αιθανίου	98
Πειραματικές μετρήσεις μεθανίου.....	100
4.2.4 Δοκιμές εύρεσης παραμέτρων της εξίσωσης μετατροπής περιόδου ταλάντωσης σε πυκνότητα.....	102
4.2.5 Η εξίσωση TUC-G.....	108
4.2.6 Η εξίσωση TUC-L.....	113
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΜΕ CO₂.....	119
5.1 ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ	121
5.1.2 Πίνακας πυκνοτήτων μείγματος	123
5.1.3 Σύγκριση πειραματικών τιμών πυκνότητας μείγματος και αντίστοιχων τιμών πυκνότητας που έχουν εξαχθεί με προσομοίωση χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα WinProp της CMG (Computer Modelling Group).....	124
5.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ	131
5.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	135

REFERENCES	138
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	140
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	144
I. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΜΑΝΟΜΕΤΡΩΝ ΑΝΤΛΙΩΝ.....	144
II. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΗΚΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΑΘΑΡΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ	144
A. ΜΕΘΑΝΙΟ	144
B. ΑΙΘΑΝΙΟ.....	145
C. ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ	146
D. ΠΕΝΤΑΝΙΟ	147
E. ΕΠΤΑΝΙΟ	147
F. ΤΟΛΟΥΕΝΙΟ.....	148
III. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ (48,22 CO ₂ – 18.82 CH ₄ – 32.96 NC ₅)	149

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1.1 ΤΥΠΙΚΗ ΜΟΡΦΗ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	15
ΕΙΚΟΝΑ 1.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΣΤΟ ΠΟΡΩΔΕΣ ΠΕΤΡΩΜΑ.....	16
ΕΙΚΟΝΑ 1.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΩΤΟΓΕΝΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ	17
ΕΙΚΟΝΑ 1.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ	17
ΕΙΚΟΝΑ 1.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ (HTTP://WWW.OPEN.EDU/OPENLEARNWORKS).....	18
ΕΙΚΟΝΑ 1.6 ΜΕΘΟΔΟΣ ΕΠΑΥΣΗΜΕΝΗΣ ΑΠΟΛΗΨΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ ΜΕ ΕΙΣΠΙΕΣΗ CO ₂ (HTTP://WWW.KGS.KU.EDU/PUBLICATIONS)	20
ΕΙΚΟΝΑ 1.7 1) ΣΥΝΥΠΑΡΕΧ ΎΓΡΗΣ ΚΑΙ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ ΑΙΘΑΝΙΟΥ 2) ΜΟΡΦΗ ΡΕΥΣΤΟΥ ΣΤΟ ΚΡΙΣΙΜΟ ΣΗΜΕΙΟ (ΔΕΝ ΕΙΝΑΙ ΕΦΙΚΤΟΣ Ο ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΦΑΣΕΩΝ 3) ΥΠΕΡΚΡΙΣΙΜΟ ΡΕΥΣΤΟ (HTTPS://EN.WIKIPEDIA.ORG)	25
ΕΙΚΟΝΑ 2.1 ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΜΑΖΑΣ.....	42
ΕΙΚΟΝΑ 3.1 ΑΝΤΛΙΕΣ ISCO	47
ΕΙΚΟΝΑ 3.2 ΕΜΒΟΛΟΦΟΡΟΣ ΚΥΛΙΝΔΡΟΣ	49
ΕΙΚΟΝΑ 3.3 ΑΥΤΟΚΛΕΙΣΤΑ 1&2	50
ΕΙΚΟΝΑ 3.4 ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΣ ΚΛΙΒΑΝΟΣ	51
ΕΙΚΟΝΑ 3.5 ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟ	52
ΕΙΚΟΝΑ 3.6 ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟ ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΕΝΤΟΣ ΤΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΟΥ ΚΛΙΒΑΝΟΥ.	53
ΕΙΚΟΝΑ 3.7 ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟ ΤΟΠΟΘΕΤΗΜΕΝΟ ΣΤΙΣ ΒΑΣΕΙΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΚΡΑΔΑΣΜΩΝ.....	53
ΕΙΚΟΝΑ 3.8 ΔΟΧΕΙΟ ΦΟΡΤΩΣΗΣ ΥΓΡΟΥ	56
ΕΙΚΟΝΑ 3.9 ΑΕΡΙΟΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟΣ	57
ΕΙΚΟΝΑ 3.10 ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ.....	59

ΕΙΚΟΝΑ 3.11 ΑΝΙΧΝΕΥΤΗΣ ΙΟΝΙΣΜΟΥ ΦΛΟΓΑΣ	60
ΕΙΚΟΝΑ 3.12 (Α)ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΑΠΟ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ FID (Β) ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑ ΑΠΟ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ TCD	60
ΕΙΚΟΝΑ 3.13 ΦΟΡΤΩΣΗ ΥΓΡΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	63
ΕΙΚΟΝΑ 5.1 ΕΙΚΟΝΑ ΚΛΑΔΩΝ ΚΑΙ ΑΥΤΟΚΛΕΙΣΤΩΝ ΤΗ ΧΡΟΝΙΚΗ ΣΤΙΓΜΗ ΠΟΥ ΜΕΤΡΑΤΑΙ Η ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ..	122

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1.1 ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΚΑΘΑΡΟΥ ΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ (ΝΕΡΟ) (HTTP://NUCLEARPOWERTRAINING.TRUB.COM) ..	24
ΣΧΗΜΑ 1.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΙΕΣΗΣ-ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΟ ΝΕΡΟ	26
ΣΧΗΜΑ 1.3 ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΦΑΣΕΩΝ (HTTP://WWW.SLIDESHARE.NET/LARRYHOWARD)	26
ΣΧΗΜΑ 1.4 ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΝΗΘΟΥΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ	27
ΣΧΗΜΑ 1.5 ΦΑΚΕΛΟΣ ΦΑΣΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ.....	28
ΣΧΗΜΑ 1.6 ΤΡΙΑΔΙΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΦΑΣΕΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΜΕ ΤΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ (Α,Β,Σ).....	28
ΣΧΗΜΑ 2.1 ΚΡΙΣΙΜΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΣΕ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ P-V.....	33
ΣΧΗΜΑ 3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	46
ΣΧΗΜΑ 3.2 ΦΟΡΤΩΣΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΤΗΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ	66
ΣΧΗΜΑ 4.1 ΘΕΣΗ ΜΑΝΟΜΕΤΡΟΥ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ	73

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΑΝΤΛΙΑΣ 1	48
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΑΝΤΛΙΑΣ 2	48
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΑΥΤΟΚΛΕΙΣΤΩΝ.....	50
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	54
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΜΑΝΟΜΕΤΡΟΥ	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΣΥΝΔΕΣΜΩΝ	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.7 ΠΡΟΔΙΑΓΡΑΦΕΣ ΒΑΛΒΙΔΩΝ.....	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΚΛΙΣΕΩΝ ΤΩΝ ΔΥΟ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΑΠΟ ΤΟΥΣ LAGOURETTE ΚΑΙ SOUSA.	78
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.24) ΟΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΠΙΕΣΗΣ, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ.....	102

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗ, ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΟΛΑ ΤΑ ΡΕΥΣΤΑ ΤΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ.....	102
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.24) ΟΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ 2 ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ ΣΥΣΤΑΤΙΚΑ.	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗ, ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ 2 ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ ΓΙΑ ΤΗ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ.....	103
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗ ΟΠΩΣ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ 3 ΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟ.	104
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗ, ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΟΛΑ ΤΑ ΡΕΥΣΤΑ ΤΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ ΓΙΑ ΤΗ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΩΝ (ΜΕΘΑΝΙΟ ΜΕ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ 3).	104
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.25) ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΟΛΩΝ ΤΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΤΗΣ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ.....	105
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΠΟΥ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΗΚΑΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.25) ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΤΟΥΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΤΟΥ ΠΙΝΑΚΑ ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8.	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.10 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.25) ΟΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΟΛΑ ΤΑ ΡΕΥΣΤΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ 2 ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ.....	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.11 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.25) ΜΕ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ 2 ΣΤΑ ΑΕΡΙΑ.	106
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.12 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.25) ΟΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΑΝ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΩΝΤΑΣ ΟΛΑ ΤΑ ΡΕΥΣΤΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ 3 ΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟ.	107
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.13 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.25) ΜΕ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΒΑΡΥΤΗΤΑΣ 3 ΣΤΟ ΜΕΘΑΝΙΟ.....	107
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.14 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.24)	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.15 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.25)	108
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.16 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΓΙΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΜΙΚΡΟΤΕΡΕΣ ΤΟΥ 0,6g/cc	109
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.17 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.24) ΟΠΩΣ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΝΕΡΟΥ, ΤΟΛΟΥΕΝΙΟΥ, ΕΠΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΝΙΟΥ.....	113
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.18 ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΕΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (4.25) ΟΠΩΣ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΤΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΝΕΡΟΥ, ΤΟΛΟΥΕΝΙΟΥ, ΕΠΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΠΕΝΤΑΝΙΟΥ.....	114
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.19 ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ ΓΙΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΕΣ ΤΟΥ 0,6g/cc	114
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.1 ΤΕΛΙΚΗ ΣΥΣΤΑΣΗ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΟΠΩΣ ΠΡΟΕΚΥΨΕ ΑΠΟ ΤΟΝ ΑΕΡΙΟ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΟ	120
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ	123
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.3 VOLUME SHIFT ΚΑΙ Z_{RA} ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ	124
ΠΙΝΑΚΑΣ 5.4 ΤΙΜΕΣ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ C.	132

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΙΕΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΟΠΟΙΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΖΕΤΑΙ ΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ	41
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ Z (STANDING AND KATZ, TRANS. AIME, 1942)	69
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗΣ ΣΕ ΧΑΜΗΛΕΣ ΨΕΥΔΟΑΝΗΓΜΕΝΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ (LYDERSEN ET AL., UNIVERSITY OF WISCONSIN ENGINEERING EXPERIMENT STATION, 1955)	70
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.1 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΜΑΝΟΜΕΤΡΟΥ ΑΝΤΛΙΑΣ 1.....	73
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2 ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗ ΜΑΝΟΜΕΤΡΟΥ ΑΝΤΛΙΑΣ 2.....	75
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.3 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ ΜΕ $T_{MAX}=260^{\circ}C$ (BETTIN, H.; SPIEWECK, F, 1990) ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΟ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ.....	82
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΝΕΡΟΥ ΜΕ $P_{MAX}=700BAR$ (BETTIN, H.; SPIEWECK, F, 1990) ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΙΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.	83
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΠΕΝΤΑΝΙΟΥ ΜΕ $T_{MAX}=296,85^{\circ}C$ (KRATZKE ET. AL, 1985) ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΙΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.....	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.6 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΕΣ ΠΕΝΤΑΝΙΟΥ ΜΕ $P_{MAX}=600BAR$ (KRATZKE ET. AL, 1985) ΚΑΙ ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥΣ ΜΕ ΤΙΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ΔΙΕΞΑΓΩΓΗΣ ΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ.	85
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.7 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΡΙΟΔΟΥ-ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΟΛΑ ΤΑ ΡΕΥΣΤΑ ΣΕ ΠΙΕΣΗ ΙΣΗ ΜΕ 150 BAR.	86
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.8 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΠΕΡΙΟΔΟΥ-ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΓΙΑ ΟΛΑ ΤΑ ΡΕΥΣΤΑ ΣΕ ΠΙΕΣΗ ΙΣΗ ΜΕ 350 BAR.	87
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.9 ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΡΙΟΔΩΝ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ ΜΕ ΕΠΤΑΝΙΟ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ $90,66^{\circ}C$	88
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.10 ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΡΙΟΔΩΝ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ ΜΕ ΕΠΤΑΝΙΟ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ $51^{\circ}C$...	88
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.11 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΑΠΟΛΥΤΩΝ ΑΠΟΚΛΙΣΕΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ $P<0,6G/CC$ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ 50,70 ΚΑΙ $90^{\circ}C$ ΚΑΙ ΠΙΕΣΕΙΣ 20-517 BAR (ΠΕΝΤΑΝΙΟ) ΚΑΙ 68-517 BAR (ΜΕΘΑΝΙΟ).	109
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.12 ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P<0,6G/CC$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ $50^{\circ}C$	110
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.13 ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P<0,6G/CC$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ $70^{\circ}C$	110
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.14 ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P<0,6G/CC$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ $90^{\circ}C$	111
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.15 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΣΧΕΤΙΚΩΝ ΑΠΟΚΛΙΣΕΩΝ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ $P<0,6G/CC$ ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ 50,70 ΚΑΙ $90^{\circ}C$ ΚΑΙ ΠΙΕΣΕΙΣ 20-517 BAR (ΠΕΝΤΑΝΙΟ) ΚΑΙ 68-517 BAR (ΜΕΘΑΝΙΟ).	111
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.16 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P<0,6G/CC$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ $50^{\circ}C$	112
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.17 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P<0,6G/CC$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ $70^{\circ}C$	112
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.18 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P<0,6G/CC$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ $90^{\circ}C$	113

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.19 ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ $P > 0,6 \text{ G/CC}$ ΣΕ ΕΥΡΟΣ ΠΙΕΣΕΩΝ 20-517 BAR ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ 50,70 ΚΑΙ 90°C.	115
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.20 ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P > 0,6 \text{ G/CC}$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 50°C.....	115
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.21 ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P > 0,6 \text{ G/CC}$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 70°C.....	116
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.22 ΑΠΟΛΥΤΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P > 0,6 \text{ G/CC}$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 90°C.....	116
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.23 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΓΙΑ $P > 0,6 \text{ G/CC}$ ΣΕ ΠΙΕΣΕΙΣ 20-517 BAR ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ 50,70 ΚΑΙ 90°C.	117
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.24 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P > 0,6 \text{ G/CC}$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 50°C.....	117
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.25 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P > 0,6 \text{ G/CC}$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 70°C.....	118
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.26 ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΑΠΟΚΛΙΣΕΙΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ($P > 0,6 \text{ G/CC}$) ΣΕ ΣΧΕΣΗ ΜΕ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 90°C.....	118
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.1 ΦΑΚΕΛΟΣ ΦΑΣΕΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ 40% ΣΕ ΠΕΝΤΑΝΙΟ, 39% ΣΕ CO_2 ΚΑΙ 21% ΣΕ ΜΕΘΑΝΙΟ. ..	119
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.2 ΦΑΚΕΛΟΣ ΦΑΣΕΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ 32,96% ΣΕ ΠΕΝΤΑΝΙΟ, 48,22% ΣΕ CO_2 ΚΑΙ 18,82% ΣΕ ΜΕΘΑΝΙΟ.	121
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.3 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 50°C.	125
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.4 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 50°C.	125
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 50°C ΚΑΙ ΚΟΝΤΑ ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ.	126
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 70°C.	126
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.7 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 70°C.	127
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.8 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 70°C ΚΑΙ ΚΟΝΤΑ ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ.	127
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.9 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 90°C.....	128
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.10 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΑΕΡΙΑΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 90°C.....	128
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.11 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΦΑΣΗΣ ΤΟΥ ΜΕΙΓΜΑΤΟΣ ΣΤΟΥΣ 90°C ΚΑΙ ΚΟΝΤΑ ΣΤΟ ΣΗΜΕΙΟ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ.	129

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.12 ΑΠΟΛΥΤΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 50°C.	129
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.13 ΑΠΟΛΥΤΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 70°C.	130
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.14 ΑΠΟΛΥΤΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΠΡΟΒΛΕΠΟΜΕΝΩΝ ΤΙΜΩΝ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 90°C.	130
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.15 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 50°C	133
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.16 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 70°C	133
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 5.17 ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΙΣΟΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΤΟΤΗΤΑΣ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΠΙΕΣΗ ΣΤΟΥΣ 90°C	134

Κεφάλαιο 1 Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Η παγκόσμια κατανάλωση ενέργειας, αυξάνεται συνεχώς ως συνέπεια της αύξησης του πληθυσμού, της βελτίωσης του βιοτικού επιπέδου καθώς και της ανάπτυξης που έχει παρουσιάσει η βιομηχανία τις τελευταίες δεκαετίες. Μία από τις βασικότερες πηγές ενέργειας αποτελούν τα ορυκτά καύσιμα (γαιάνθρακες, φυσικό αέριο, πετρέλαιο).

Από τα ορυκτά καύσιμα, το πετρέλαιο θεωρείται παγκοσμίως η κυριότερη ενεργειακή πρώτη ύλη, εξαιτίας του υψηλού ενεργειακού περιεχομένου του, αλλά και λόγω της υγρής μορφής του, που καθιστά εύκολη τη μεταφορά, τη διακίνηση και την αποθήκευση του. Σήμερα, υπολογίζεται ότι το πετρέλαιο καλύπτει περίπου το 32% των παγκόσμιων ενεργειακών αναγκών, το 29% οι γαιάνθρακες, το 21% το φυσικό αέριο και το υπόλοιπο 18% οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και η πυρηνική ενέργεια. (πηγή: EU energy in figures-statistical pocketbook 2014, European Commission)

Το 90% του παραγόμενου πετρελαίου, χρησιμοποιείται σαν καύσιμο και το 10% σαν πρώτη ύλη για την παραγωγή υλικών από την πετροχημική βιομηχανία, όπως συνθετικές ίνες, πλαστικά, απορρυπαντικά, χρώματα, καθώς και για την παραγωγή λιπαντικών και δομικών υλικών (άσφαλτος). (Πασαδάκης, Ν. ,2010)

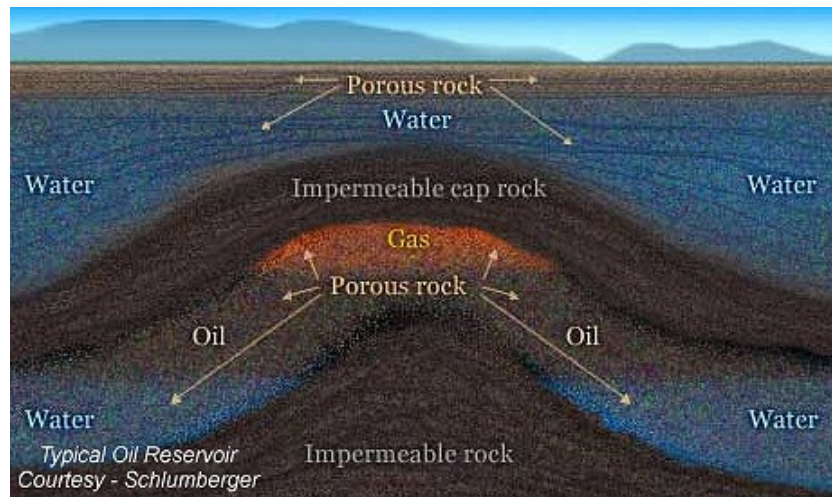
Το πετρέλαιο κατατάσσεται στις μη ανανεώσιμες πηγές ενέργειας, λόγω της οργανικής προέλευσής του και του βραδέως ρυθμού σχηματισμού που διαρκεί ορισμένα εκατομμύρια χρόνια. Κατά συνέπεια τα αποθέματα του μειώνονται διαρκώς εξαιτίας της υψηλής ζήτησης που παρουσιάζει.

1.2 Σύσταση-προέλευση-δημιουργία ταμιευτήρων πετρελαίου

Το πετρέλαιο είναι ένα εξαιρετικά σύνθετο μείγμα υδρογονανθράκων, στο οποίο μπορούν να περιέχονται και ανόργανα συστατικά όπως οξυγόνο, άζωτο, θείο καθώς και μέταλλα. Η κυρίαρχη αντίληψη είναι ότι προέρχεται από τον μετασχηματισμό της οργανικής ύλης νεκρών ζώικών και φυτικών οργανισμών (κυρίως θαλάσσιων), η οποία έχει παγιδευτεί στα ιζηματογενή πετρώματα κατά την δημιουργία τους και έχει ανοικοδομηθεί κάτω από αναερόβιες συνθήκες.

Μετά το σχηματισμό του, το πετρέλαιο μεταναστεύει σε ανώτερους σχηματισμούς και είτε φτάνει στην επιφάνεια, είτε συσσωρεύεται υπόγεια, στην περίπτωση που συναντήσει έναν α-

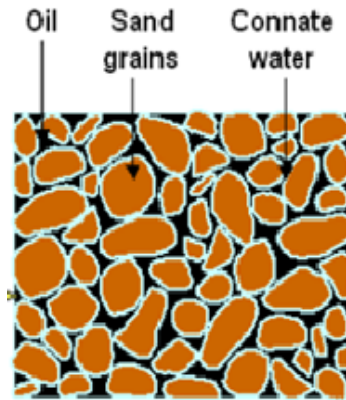
διαπέρατο σχηματισμό (Cap Rock). Η γεωλογική παγίδα που σχηματίζεται ονομάζεται ταμιευτήρας πετρελαίου (oil reservoir) (Εικόνα 1.1). Το πέτρωμα κάτω από τον αδιαπέρατο σχηματισμό, το οποίο φιλοξενεί στους πόρους του το πετρέλαιο ονομάζεται πέτρωμα ταμιευτήρας (reservoir rock). Το πέτρωμα ταμιευτήρας, είναι ουσιαστικά ένας πορώδης¹ και διαπερατός² γεωλογικός σχηματισμός ο οποίος είναι ικανός να αποθηκεύει ρευστά και να επιτρέπει την ροή τους μέσω των πόρων του. Στις περισσότερες περιπτώσεις, το πέτρωμα ταμιευτήρας είναι ένα ψαμμιτικό ή ασβεστολιθικό πέτρωμα, το οποίο φιλοξενεί στους πόρους του το πετρέλαιο σε υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.



Εικόνα 1.1 Τυπική μορφή ταμιευτήρα πετρελαίου

¹ Πορώδες : εκφράζει τον διαθέσιμο χώρο ενός ταμιευτήρα στον οποίον μπορούν να αποθηκευτούν οι ρευστοί υδρογονάνθρακες. Εξαρτάται από την διάταξη των κόκκων, το βάθος και τον τύπο του πετρώματος.

² Διαπερατότητα: είναι η ιδιότητα του πορώδους μέσου να επιτρέπει την ροή των ρευστών. Εξαρτάται από το μέγεθος των κόκκων.



Εικόνα 1.2 Παρουσία πετρελαίου στο πορώδες πέτρωμα

Για την ανίχνευση ταμιευτήρων πετρελαίου, αρχικά πραγματοποιούνται επιφανειακές, γεωλογικές και γεωφυσικές έρευνες, οι οποίες δίνουν πληροφορίες για τη γεωλογική δομή του υπεδάφους και εντοπίζουν δομές στις οποίες ενδέχεται να έχει παγιδευτεί πετρέλαιο. Τα αποτελέσματα των ερευνών αυτών αξιολογούνται και εφόσον προκύψουν απόχρωσες ενδείξεις, επιλέγεται το σημείο όπου θα γίνει η πρώτη ερευνητική γεώτρηση. Ο στόχος της ερευνητικής γεώτρησης, είναι να δώσει περισσότερες πληροφορίες για τις ιδιότητες των πετρωμάτων αλλά και των ρευστών που περιέχονται στους πόρους τους. Αυτό επιτυγχάνεται με δειγματοληψία και εργαστηριακή ανάλυση πυρήνων³ και με την πραγματοποίηση γεωφυσικών διαγραφιών. Στην συνέχεια, πραγματοποιείται αρχική εκτίμηση του όγκου των υδρογονανθράκων που περιέχονται στον ταμιευτήρα καθώς επίσης και του ποσοστού εξ αυτών που είναι δυνατό να ανακτηθεί και αποφασίζεται εάν θα προχωρήσει η διαδικασία στο σχέδιο παραγωγής ή αν θα εγκαταλειφθεί το κοίτασμα.

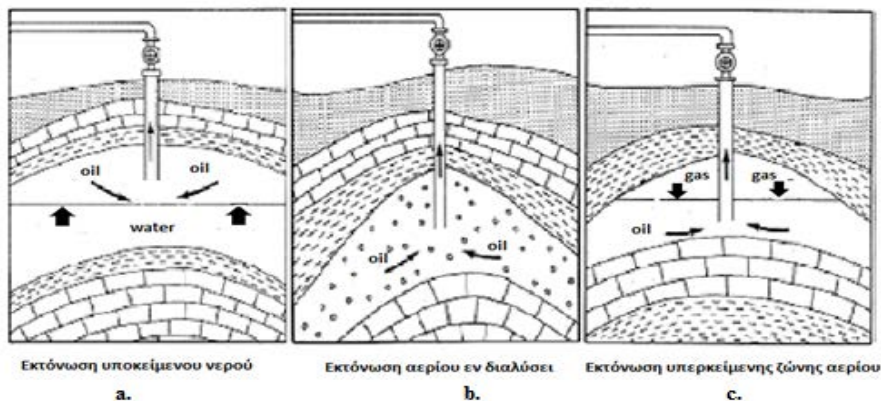
³ Πυρήνας ονομάζεται το τμήμα του πετρώματος που λαμβάνεται κατά την δειγματοληψία μέσω γεωτρήσεων.

1.3 Παραγωγή πετρελαίου

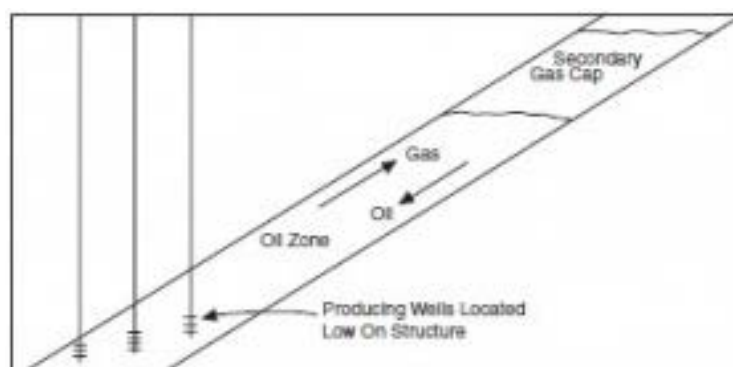
1.3.1 Συμβατικές μέθοδοι παραγωγής πετρελαίου

Η παραγωγή του ταμιευτήρα πετρελαίου ξεκινά με την πρωτογενή παραγωγή στην οποία χρησιμοποιείται η φυσική εσωτερική ενέργεια του ταμιευτήρα για να ανακτηθεί το πετρέλαιο. Η ενέργεια αυτή, μπορεί να προέρχεται από :

- την εκτόνωση του αερίου που αρχικά ήταν διαλυμένο στην υγρή φάση
- την εκτόνωση της υπερκείμενης ζώνης αερίου η οποία ήταν παρούσα στον ταμιευτήρα κατά την ανακάλυψη του
- τη διείσδυση νερού το οποίο προέρχεται από κάποιον γειτονικό υδροφόρο ορίζοντα ο οποίος επικοινωνεί με τον ταμιευτήρα.
- την επίδραση των δυνάμεων βαρύτητας



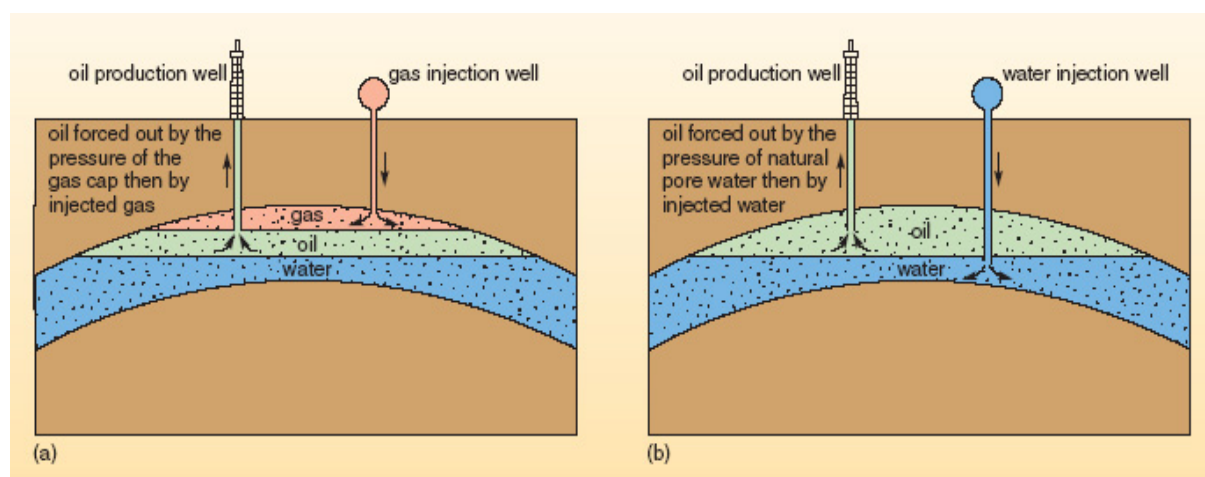
Εικόνα 1.3 Μηχανισμοί πρωτογενούς παραγωγής



Εικόνα 1.4 Επίδραση δυνάμεων βαρύτητας

Κατά την πρωτογενή παραγωγή ανακτάται συνήθως το 5-20% του ΟΟΙΡ⁴. Η εκμετάλλευση του κοιτάσματος υπό συνθήκες πρωτογενούς παραγωγής, είναι η οικονομικότερη που δύναται να υπάρξει και γι' αυτό η πρωτογενής παραγωγή επιδιώκεται να επεκταθεί για όσο το δυνατό περισσότερο χρονικό διάστημα. Το χρονικό διάστημα αυτό, περιορίζεται από την πίεση του ταμιευτήρα όπου μεγάλη πτώση της συνεπάγεται και πτώση της αποληψιμότητας.

Την πρωτογενή παραγωγή διαδέχεται (ή ενδεχομένως συνοδεύει) η δευτερογενής παραγωγή κατά την οποία η εισπίεση νερού ή αερίου μπορεί να αυξήσει την φυσική ενέργεια του ταμιευτήρα και να εκτοπίσει μια πρόσθετη ποσότητα πετρελαίου προς στη γεώτρηση παραγωγής. Αν η πίεση του ταμιευτήρα είναι πολύ χαμηλή, οι δύο παραγωγές (πρωτογενής και δευτερογενής) μπορούν να ξεκινήσουν ταυτόχρονα. Κατά τη δευτερογενή παραγωγή ανακτάται ένα 10 με 20% του ΟΟΙΡ.



Εικόνα 1.5 Μηχανισμοί δευτερογενούς παραγωγής (<http://www.open.edu/openlearnworks>)

Συνήθως μετά την ολοκλήρωση των συμβατικών μεθόδων παραγωγής (πρωτογενής και δευτερογενής) μια ποσότητα της τάξεως του 60-70% του ΟΟΙΡ παραμένει εγκλωβισμένη λόγω τριχοειδών φαινομένων στον ταμιευτήρα είτε υπό την μορφή σταγόνων στους πόρους του πετρώματος, είτε με την μορφή ενός φιλμ προσροφημένου στην επιφάνεια των κόκκων του πετρώματος. Η μεγαλύτερη ποσότητα πετρελαίου παραμένει στις περιοχές του ταμιευτήρα στις οποίες δεν κατάφερε να φτάσει το εισπιεζόμενο ρευστό κατά τη δευτερογενή παραγωγή.

⁴ ΟΟΙΡ: Original oil in place. Η ποσότητα του πετρελαίου που υπήρχε στον ταμιευτήρα κατά την ανακάλυψή του.

Η συνεχώς αυξανόμενη ζήτηση του πετρελαίου, οδήγησε στην ανάπτυξη μεθόδων που μπορούν να ανακτήσουν επιπλέον ποσότητες πετρελαίου (περίπου 20% του ΟΟΙΡ) από τον ταμειυτήρα. Οι μέθοδοι αυτές ανήκουν στην τριτογενή παραγωγή.

1.3.2 Τριτογενής παραγωγή ή επαυξημένη απόληψη πετρελαίου (Enhanced Oil Recovery-EOR)

Κατά την τριτογενή παραγωγή, προσφέρεται ενέργεια και μάζα στο σύστημα, οι οποίες έχουν σαν στόχο την αλλαγή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των ρευστών του ταμειυτήρα.

Οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι μπορεί να είναι θερμικές, χημικές, μικροβιακές ή μέθοδοι εισπίεσης αερίου υπό συνθήκες ανάμειξης.

Από τις σημαντικότερες μεθόδους της τριτογενούς παραγωγής, είναι η **εκτόπιση του ρευστού του ταμειυτήρα με εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα (ή και εμπλουτισμένου φυσικού αερίου) υπό συνθήκες ανάμειξης (CO₂-EOR)** (Εικόνα 1.6).

Η μέθοδος αυτή εμφανίστηκε την δεκαετία του 1930 και αναπτύχθηκε σε μεγάλο βαθμό κατά τη δεκαετία του 1970. Εξακολουθεί να μελετάται μέχρι σήμερα και πλέον αποτελεί την βασικότερη τεχνική της επαυξημένης απόληψης πετρελαίου κυρίως για πετρέλαια τα οποία χαρακτηρίζονται σαν ελαφριά και σαν ενδιάμεσα.

Η μέθοδος αυτή μπορεί να παρατείνει τη ζωή του ταμειυτήρα και μέχρι 15 με 20 χρόνια και να οδηγήσει στη ανάκτηση μιας επιπρόσθετης ποσότητας της τάξης του 15-25% του ΟΟΙΡ.

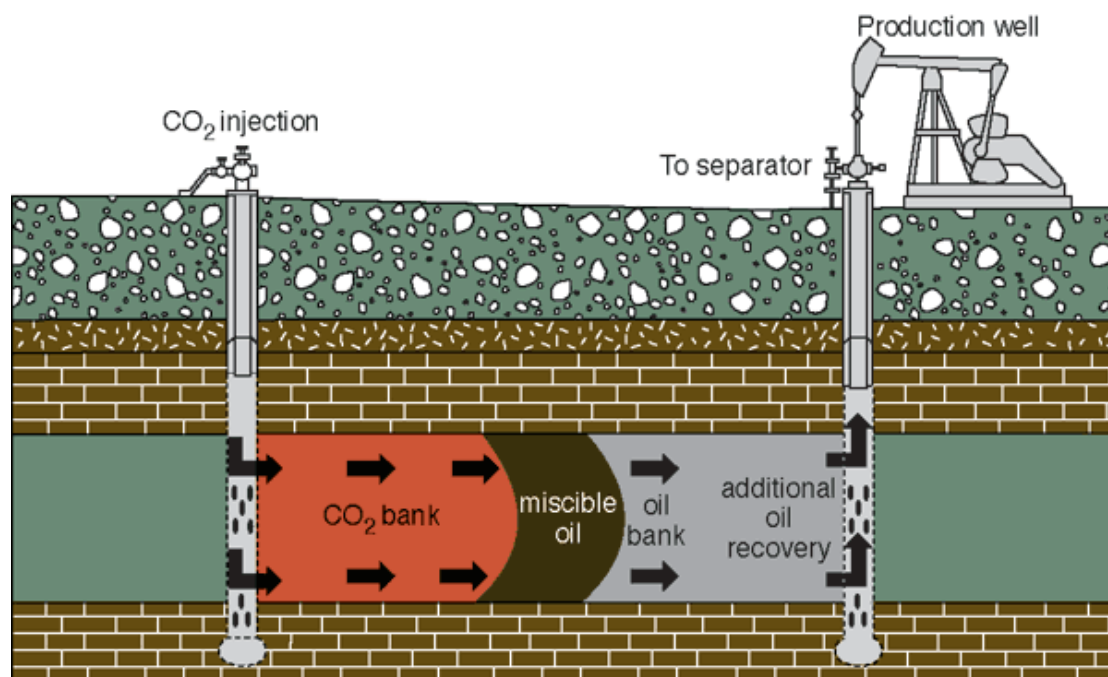
Η διαδικασία ξεκινάει με την εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα στη γεώτρηση, το οποίο αντιδρά φυσικά με το περιεχόμενο πετρέλαιο και με το πέτρωμα ταμειυτήρα και δημιουργεί συνθήκες ευνοϊκές για την ανάκτηση. Οι συνθήκες αυτές περιλαμβάνουν:

- τη μείωση των διεπιφανειακών τάσεων μεταξύ πετρελαίου και πετρώματος-ταμειυτήρα και την εξασθένηση των τριχοειδών πιέσεων οι οποίες είναι υπεύθυνες για την παρεμπόδιση της ροής των σταγόνων του πετρελαίου μέσω των πόρων του πετρώματος
- τη διόγκωση του πετρελαίου (oil swelling) και την ακόλουθη μείωση του ιξώδους του

Η δυνατότητα ανάμειξης του CO₂ με το πετρέλαιο, εξαρτάται από τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που επικρατούν στον ταμειυτήρα, από τη σύσταση του πετρελαίου καθώς επίσης και από την πίεση με την οποία εισπνέζεται το CO₂ στον ταμειυτήρα. Εάν το CO₂, μπορεί να εισέλθει στον ταμειυτήρα σε πίεση μεγαλύτερη από την ελάχιστη πίεση αναμειξιμότητας

(Minimum Miscibility Pressure-MMP)⁵, τότε τα ρευστά θα είναι αναμειξιμα. Η ελάχιστη πίεση αναμειξιμότητας διαφέρει ανάλογα με τον τύπο του πετρελαίου και τη θερμοκρασία του συστήματος και συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 100-150bar.

Στην περίπτωση που το CO₂ είναι πλήρως αναμειξιμο με το πετρέλαιο, τότε σχηματίζεται σταδιακά ένα ενιαίο ρευστό. Όταν εισέρχεται το διοξείδιο του άνθρακα στον ταμιευτήρα, έρχεται αρχικά σε επαφή μια ποσότητα πετρελαίου και η σύστασή του εμπλουτίζεται με τα πτητικά συστατικά του πετρελαίου. Αυτό προκαλεί αντίστοιχη αλλαγή και στη σύσταση του πετρελαίου η οποία εμπλουτίζεται με CO₂. Η διαδικασία αυτή συνεχίζεται σε στάδια, με ολοένα και περισσότερη ποσότητα CO₂ να διαλύεται στην πετρελαϊκή φάση αλλά και το αντίστροφο. Η ζώνη εντός του ταμιευτήρα όπου πραγματοποιείται αυτό το φαινόμενο, ονομάζεται ζώνη αναμειξιμότητας (miscible zone). Τελικά, σχηματίζεται ένα μονοφασικό ρευστό, με χαμηλότερο ιξώδες και καλύτερη κινητικότητα από το αρχικό πετρέλαιο, το οποίο κατευθύνεται προς την γεώτρηση παραγωγής (Εικόνα 1.6).



Εικόνα 1.6 Μέθοδος επανξημένης απόληψης πετρελαίου με εισπύεση CO₂ (<http://www.kgs.ku.edu/Publications>)

⁵ Minimum Miscibility Pressure: η πίεση στην οποία η φάση του CO₂ και η φάση του πετρελαίου αποκτούν ίδιες εντατικές ιδιότητες έχοντας ίδια σύσταση και απουσία διεπιφάνειας.

Στην περίπτωση που το διοξείδιο του άνθρακα δεν είναι πλήρως αναμειγνύσιμο με το πετρέλαιο, τα τριχοειδή φαινόμενα δεν εξαλείφονται, μειώνεται όμως η επίδρασή τους και σε συνδυασμό με τη μείωση του ιξώδους είναι δυνατή η ανάκτηση μιας ποσότητας πετρελαίου (μικρότερη από αυτή που ανακτάται όταν το CO₂ είναι αναμειγνύσιμο με το πετρέλαιο).

Η αποτελεσματικότητα της εκτόπισης του πετρελαίου ελέγχεται από τον λόγο της κινητικότητας των ρευστών (mobility ratio). Αν το εκτοπίζον ρευστό (π.χ. διοξείδιο του άνθρακα) έχει μεγαλύτερη κινητικότητα από το εκτοπιζόμενο ρευστό (πετρέλαιο), τότε η εκτόπιση θα είναι αναποτελεσματική. Το διοξείδιο του άνθρακα θα κινηθεί γρήγορα προς τις γεωτρήσεις παραγωγής και δεν θα έρθει σε σημαντική επαφή με την ποσότητα πετρελαίου που παραμένει στον ταμειυτήρα. Ο λόγος κινητικότητας είναι ευνοϊκός ως προς την παραγωγή του πετρελαίου όταν είναι χαμηλότερος της μονάδας.

Η συγκεκριμένη μέθοδος παραγωγής, όπως άλλωστε και οι περισσότερες μέθοδοι τριτογενούς παραγωγής, είναι δαπανηρή σε σχέση με τα προαναφερθέντα συμβατικά στάδια παραγωγής και απαιτεί εύκολη πρόσβαση σε μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα. Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι πρέπει να υπάρχει σε κοντινή απόσταση, βιομηχανία που παράγει ως απόβλητο το διοξείδιο του άνθρακα ή κάποιο κοίτασμα διοξειδίου του άνθρακα έτσι ώστε η μεταφορά του και αγορά του να είναι όσο το δυνατόν οικονομικότερη. Το όφελος χρήσης του CO₂ μπορεί να είναι διπλό: τόσο ως προς την αποτελεσματική εκμετάλλευση των κοιτασμάτων πετρελαίου όσο και ως προς τη μείωση της συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στην ατμόσφαιρα το οποίο είναι το κύριο αέριο του φαινομένου του θερμοκηπίου.

Πολλές από τις βιομηχανίες που παράγουν ως απόβλητο διοξείδιο του άνθρακα, συνεργάζονται με πετρελαϊκές εταιρείες προκειμένου οι τελευταίες να το χρησιμοποιήσουν και έτσι να αποθηκευτεί μόνιμα κάτω από την επιφάνεια του εδάφους.

1.4 Ισορροπία φάσεων – θερμοδυναμικές ιδιότητες των ρευστών

Η συμπεριφορά φάσεων (phase behavior), περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλονται οι φάσεις⁶ ενός ρευστού όταν αλλάζουν οι θερμοδυναμικές συνθήκες όπως η πίεση, η θερμοκρασία και η σύσταση (αν πρόκειται για μείγμα). Συνήθως αυτή η μεταβολή περιγράφεται με τα διαγράμματα φάσεων (διαγράμματα $p - T$) τα οποία απεικονίζουν τα όρια μεταξύ των φάσεων ενός ρευστού.

Τα πετρελαϊκά ρευστά, τόσο μέσα στον ταμιευτήρα κατά την παραγωγή όσο και κατά την άφιξή τους στην επιφάνεια, υφίστανται μεταβολές ως προς την επικρατούσα πίεση και θερμοκρασία καθώς επίσης και ως προς τα χαρακτηριστικά των φάσεων όπως είναι η σύσταση, η πυκνότητα, ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπίεστότητας της κάθε φάσης καθώς και η αναλογία τους. Οι μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας επηρεάζουν και τον όγκο του πετρελαίου που βρίσκεται στον ταμιευτήρα, αλλά και τον όγκο που τελικά θα μπορέσει να παραχθεί στην επιφάνεια. Αυτό σημαίνει ότι η γνώση της συμπεριφοράς των φάσεων, είναι απαραίτητη για την προσομοίωση του ταμιευτήρα, την αξιολόγηση των αποθεμάτων, την πρόβλεψη της παραγωγής, τον σχεδιασμό των εγκαταστάσεων παραγωγής και πολλά άλλα.

Παρόλο που το πετρέλαιο του ταμιευτήρα είναι μείγμα πολλών συστατικών, οι βασικές αρχές της συμπεριφοράς των φάσεων του πετρελαίου μπορούν να εξηγηθούν εξετάζοντας τη συμπεριφορά καθαρών συστατικών και απλών μειγμάτων.

Όταν δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία, ο ρυθμός μεταφοράς των μορίων των συστατικών της μίας φάσης είναι αντίστοιχος με το ρυθμό μεταφοράς των μορίων της άλλης φάσης. Σε κατάσταση ισορροπίας τα χαρακτηριστικά του συστήματος δε μεταβάλλονται. Σε περίπτωση όμως μεταβολής της πίεσης, της θερμοκρασίας ή της σύστασης, η κατάσταση ισορροπίας διαταράσσεται και οι φάσεις μεταβάλλονται σύμφωνα με τα διαγράμματα $p - T$ (Σχήμα 1.2 και Σχήμα 1.3).

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

$$C = -\frac{1}{v} \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (1.1)$$

⁶ Ως φάση ορίζεται το μέρος ενός συστήματος το οποίο παρουσιάζει ομοιόμορφες φυσικές και χημικές ιδιότητες, έχει ομοιογενή σύσταση και διαχωρίζεται από τις άλλες συνυπάρχουσες φάσεις, με σαφή όρια.

Ο συντελεστής συμπιεστότητας εξαρτάται και από την πυκνότητα του ρευστού όπως φαίνεται στην εξίσωση (1.2). Η εξίσωση αυτή προκύπτει από αντικατάσταση του όγκου ($V = \frac{m}{\rho}$) στην εξίσωση (1.1).

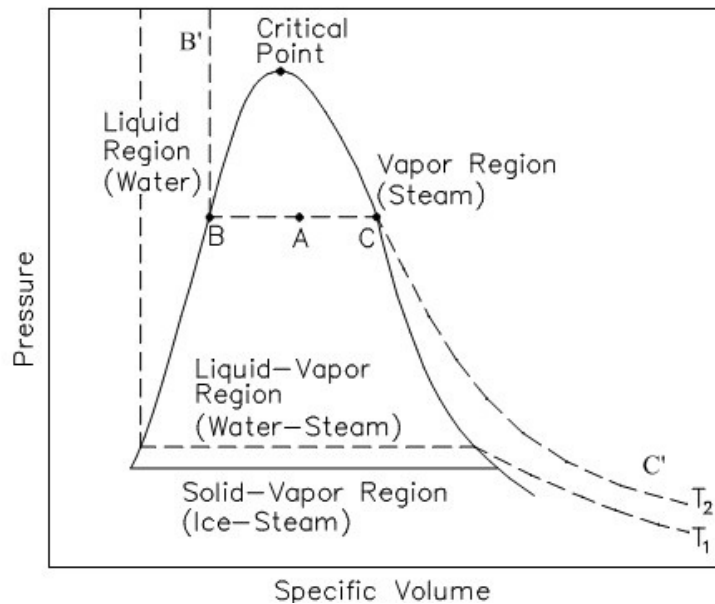
$$C = -\frac{\rho}{m} \cdot \frac{d\left(\frac{m}{\rho}\right)}{dp} \rightarrow C = \frac{\rho \cdot m \cdot d\rho}{m \cdot \rho^2 \cdot dp} \rightarrow C = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp} \quad (1.2)$$

Η πυκνότητα του ρευστού και ο συντελεστής ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας, καθιστούν δυνατό τον υπολογισμό των όγκων του πετρελαίου που μπορεί να παραχθεί από τον ταμιευτήρα σε συνάρτηση με την πίεση.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η ισορροπία φάσεων σε ένα καθαρό συστατικό (συστατικό που αποτελείται από μία χημική ένωση), ενώ ακολουθεί η ισορροπία σε πολυσυστατικά μείγματα στα οποία ανήκει και το πετρέλαιο.

Το Σχήμα 1.1 παρουσιάζει τη μεταβολή της πίεσης συναρτήσει του όγκου για ένα καθαρό συστατικό (νερό). Κατά την εκτόνωση, από το σημείο Β' μέχρι το σημείο Β παρατηρείται ότι για μικρή αύξηση του όγκου, η πτώση πίεσης είναι αξιοσημείωτα μεγάλη, το οποίο οφείλεται στη χαμηλή συμπιεστότητα των υγρών. Το σημείο Β, ονομάζεται σημείο φυσαλίδας (bubble point) για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, καθώς με την παραμικρή αύξηση του διαθέσιμου όγκου, μια ποσότητα υγρού μετατρέπεται σε αέριο.

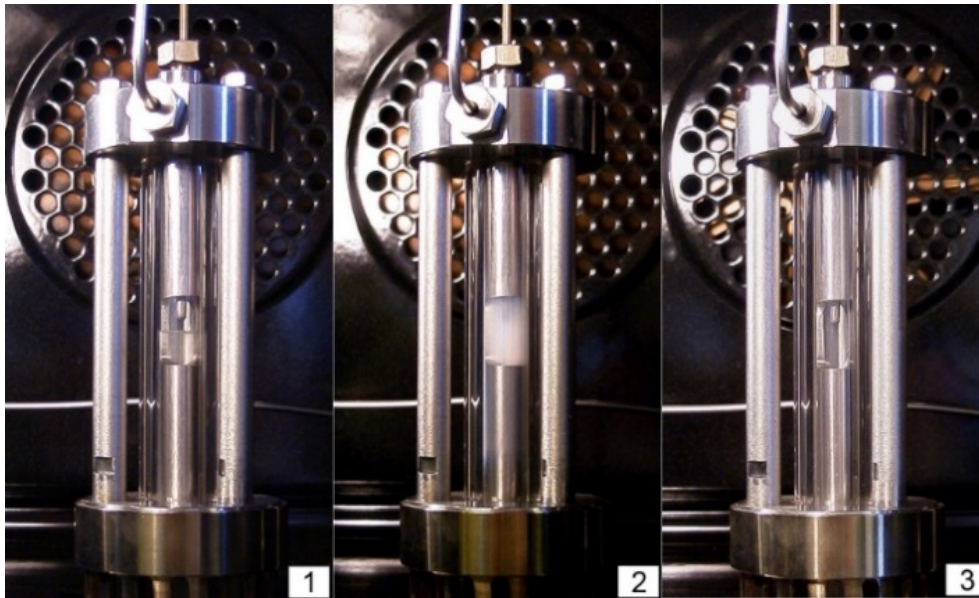
Για τα καθαρά συστατικά η πίεση παραμένει σταθερή όσο αυξάνει ο όγκος από το Β στο C με παράλληλη μετατροπή ολόενα και μεγαλύτερου μέρους της υγρής φάσης σε αέριο. Στο σημείο C, το οποίο ονομάζεται σημείο δρόσου (dew point) για τη συγκεκριμένη θερμοκρασία, όλη η ποσότητα του υγρού έχει μετατραπεί σε αέρια φάση. 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 ομαλή πτώση της πίεσής του.



Σχήμα 1.1 Ογκομετρικό διάγραμμα καθαρού συστατικού (νερό) (<http://nuclearpowertraining.tpub.com>)

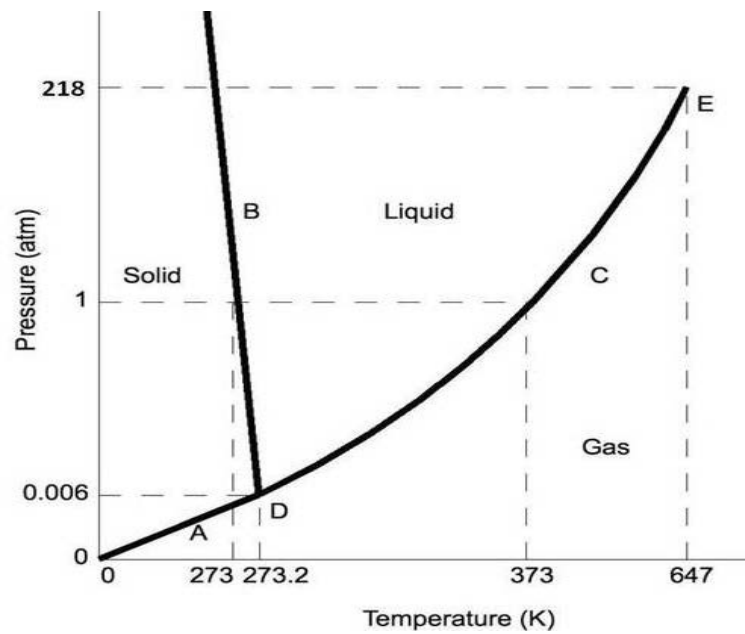
Σε κάθε ισόθερμη καμπύλη ενός ρευστού (όπως είναι η καμπύλη B'-B-A-C-C' στο Σχήμα 1.1), αντιστοιχεί ένα σημείο φυσαλίδας και ένα σημείο δρόσου. Τα σημεία φυσαλίδας και δρόσου τείνουν να συγκλίνουν όσο αυξάνει η θερμοκρασία και ταυτίζονται όταν η θερμοκρασία φτάσει αυτήν του κρίσιμου σημείου. Επομένως, μια σειρά ισόθερμων σχηματίζει γεωμετρικούς τόπους σημείων φυσαλίδας και σημείων δρόσου οι οποίες συναντώνται στο κρίσιμο σημείο C.

Το κρίσιμο σημείο, αντιστοιχεί σε μία κατάσταση στην οποία οι φάσεις υγρού και αερίου τείνουν να παρουσιάζουν παρόμοιες ιδιότητες (Εικόνα 1.7-2) και ορίζεται από την κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και την κρίσιμη πίεση (P_c). Κρίσιμη θερμοκρασία, T_c , μίας καθαρής ουσίας ονομάζεται η θερμοκρασία πάνω από την οποία η ουσία δε μπορεί να υγροποιηθεί όσο και αν συμπιεστεί, ενώ κρίσιμη πίεση, P_c , η ελάχιστη πίεση η οποία απαιτείται για να υγροποιηθεί το αέριο στην κρίσιμη θερμοκρασία. Πάνω από την κρίσιμη πίεση, δεν μπορεί να υπάρξει διφασική ισορροπία όσο και αν αυξηθεί η θερμοκρασία.

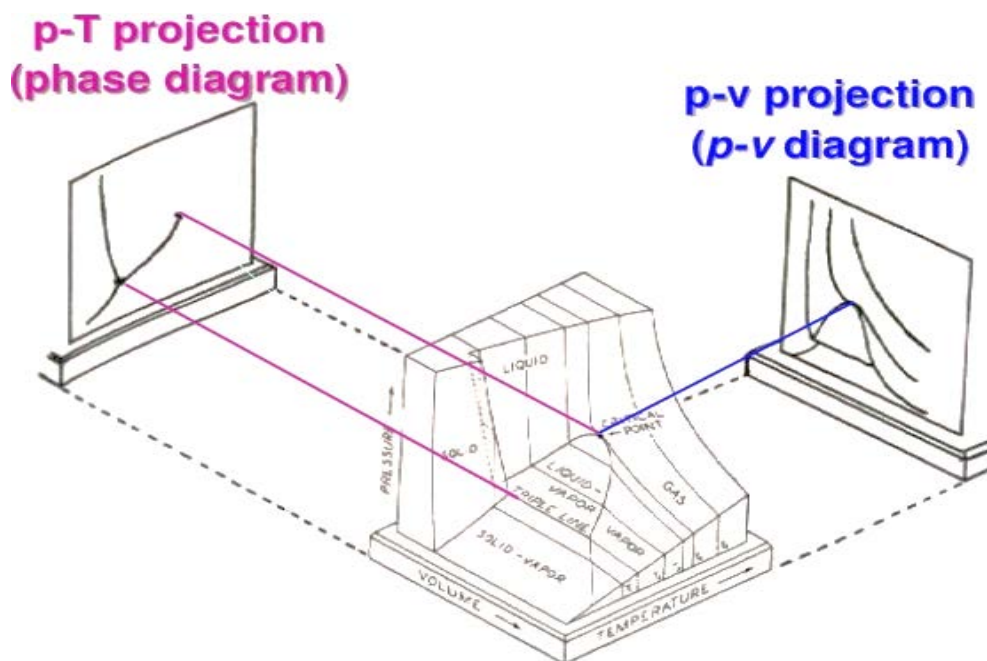


Εικόνα 1.7 1) Συνύπαρξη υγρής και αέριας φάσης αιθανίου 2) Μορφή ρευστού στο κρίσιμο σημείο (δεν είναι επι-
κτός ο διαχωρισμός των φάσεων 3) Υπερκρίσιμο ρευστό (<https://en.wikipedia.org>)

Το διάγραμμα πίεσης – θερμοκρασίας για μονοσυστατικό ρευστό (στην συγκεκριμένη περί-
πτωση, νερό) παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2. Η καμπύλη DE αντιστοιχεί στις συνθήκες στις
οποίες συνυπάρχουν η υγρή και αέρια φάση. Εκτός της καμπύλης, υπάρχει μόνο η υγρή (άνω-
θεν) ή μόνο η αέρια (κάτωθεν) φάση. Αντίστοιχα, στη γραμμή DB συνυπάρχει η στερεή με την
υγρή φάση ενώ εκατέρωθεν υπάρχει μόνο η στερεή (αριστερά) ή μόνο η υγρή (δεξιά) φάση.
Το σημείο D ονομάζεται τριπλό σημείο (triple point) και αντιστοιχεί στις συνθήκες πίεσης και
θερμοκρασίας στις οποίες δύναται να συνυπάρξουν και οι τρεις φάσεις του νερού (υγρή-αέρια-
στερεή). Τέλος, το σημείο E αντιστοιχεί στο κρίσιμο σημείο πάνω από το οποίο το ρευστό
παρουσιάζει ιδιότητες που δε θα μπορούσαν να χαρακτηρίσουν ούτε ένα υγρό, αλλά ούτε και
ένα αέριο, γι' αυτό το λόγο και θεωρείται ότι βρίσκεται σε μία νέα κατάσταση που ονομάζεται
υπερκρίσιμη (supercritical).

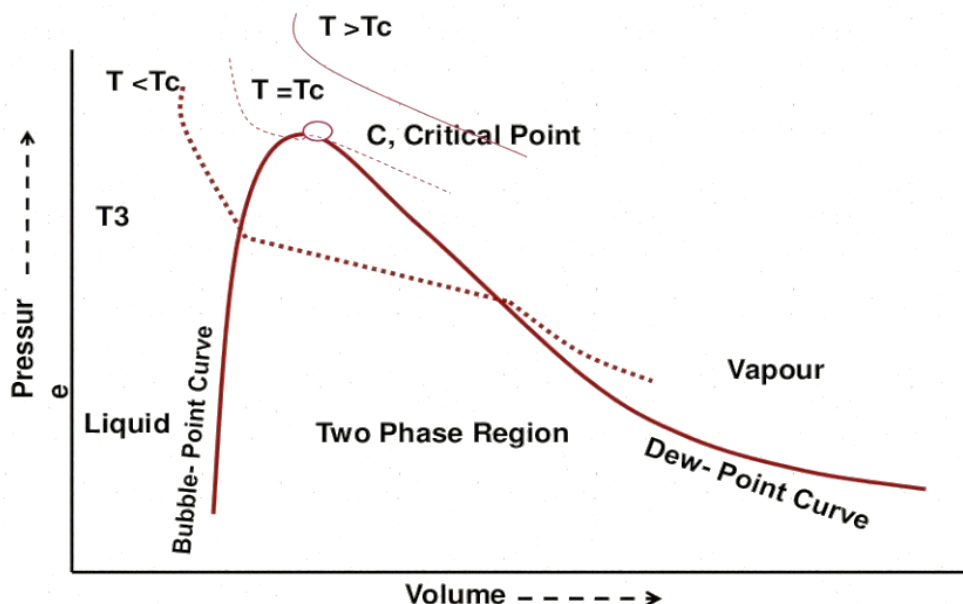


Σχήμα 1.2 Διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας για το νερό



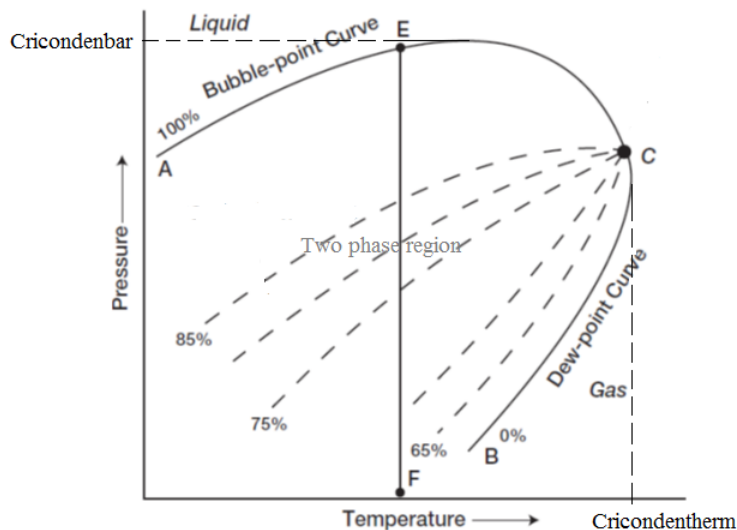
Σχήμα 1.3 Τρισδιάστατο διάγραμμα ισορροπίας φάσεων (<http://www.slideshare.net/LarryHoward>)

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. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη διαφοροποίηση των σημείων φυσαλίδας και δρόσου όπως φαίνεται στο διάγραμμα P-V (Σχήμα 1.4) ενός συνήθους πετρελαίου.



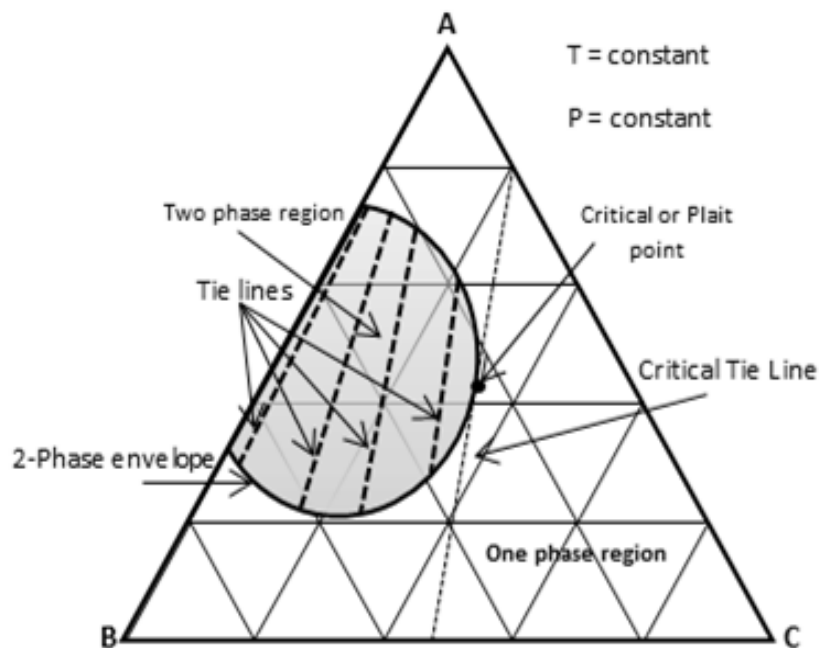
Σχήμα 1.4 Ογκομετρικό διάγραμμα συνήθους πετρελαίου

Εξαιτίας της διαφοροποίησης των σημείων φυσαλίδας και δρόσου, το διάγραμμα φάσεων δεν είναι πλέον μια απλή καμπύλη γραμμή όπως στην περίπτωση των καθαρών συστατικών (Σχήμα 1.2), αλλά σχηματίζει έναν φάκελο φάσεων (phase envelope) (Σχήμα 1.5) ο οποίος οριοθετεί τη διφασική περιοχή (Σχήμα 1.5). Η πάνω καμπύλη που φτάνει μέχρι το κρίσιμο σημείο, αποτελεί το γεωμετρικό τόπο των σημείων φυσαλίδας ενώ η αντίστοιχη κάτω καμπύλη αποτελεί το γεωμετρικό τόπο των σημείων δρόσου. Στο διάγραμμα παρατηρούνται δύο νέα μεγέθη, τα cricondenthern και cricondenbar. Ως Cricondenthern, T_{cr} , ορίζεται ως η μέγιστη θερμοκρασία για την οποία δύναται να υπάρξει διφασική ισορροπία για το συγκεκριμένο μείγμα ενώ ως cricondenbar, P_{cr} , είναι η μέγιστη πίεση κάτω από την οποία δύναται να υπάρξει διφασική ισορροπία για το συγκεκριμένο μείγμα. Το κρίσιμο σημείο του μείγματος όπου οι ιδιότητες των δύο φάσεων ταυτίζονται, δεν συμπίπτει υποχρεωτικά με κανένα από τα δύο αυτά σημεία, ούτε είναι απαραίτητα ανάμεσά τους.



Σχήμα 1.5 Φάκελος φάσεων πετρελαίου

Η ισορροπία των φάσεων μπορεί να απεικονιστεί και σε τριγωνικό διάγραμμα της μορφής του σχήματος 1.6. Η κάθε κορυφή αντιστοιχεί στο 100% του συστατικού το οποίο απεικονίζει ενώ μέσα στο τρίγωνο η σύσταση μεταβάλλεται για σταθερές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η καμπύλη οριοθετεί τη διφασική περιοχή ενώ έξω από αυτήν το ρευστό είναι μονοφασικό. Στη διφασική περιοχή, κάθε γραμμή (tie line), αντιστοιχεί σε διαφορετική σύσταση και τέμνει την καμπύλη σε δύο σημεία τα οποία είναι τα σημεία κορεσμού.



Σχήμα 1.6 Τριγωνικό διάγραμμα φάσεων μείγματος με τρία συστατικά (A,B,C).

Κεφάλαιο 2 Προσδιορισμός ισορροπίας φάσεων

Η ισορροπία των φάσεων και η συμπεριφορά των ρευστών του ταμιευτήρα, μπορεί να προσδιοριστεί είτε εργαστηριακά είτε μέσω της προσομοίωσης του ταμιευτήρα.

Οι εργαστηριακές μελέτες είναι απαραίτητες καθώς δείχνουν την πραγματική συμπεριφορά του δείγματος του ταμιευτήρα. Όμως, παρουσιάζουν και αρκετά μειονεκτήματα. Οι μελέτες αυτές απαιτούν αρκετό χρόνο για ένα μόνο δείγμα. Επίσης απαιτούν μεγάλη ποσότητα δείγματος η οποία δεν είναι πάντα διαθέσιμη. Η μελέτη γίνεται για ένα συγκεκριμένο δείγμα ρευστού, από συγκεκριμένο σημείο του ταμιευτήρα και σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Για την ολοκληρωμένη εικόνα του ταμιευτήρα θα ήταν απαραίτητη η μελέτη δειγμάτων ρευστών από όλα τα σημεία του ταμιευτήρα και καθ' όλη την διάρκεια της παραγωγής, κάτι τέτοιο όμως είναι αδύνατο.

Λόγω των αδυναμιών που παρουσιάζουν οι εργαστηριακές μελέτες, αναπτύχθηκαν αριθμητικά υπολογιστικά μοντέλα τα οποία προσομοιώνουν τις συνθήκες που επικρατούν σε ένα ταμιευτήρα και περιγράφουν με ακρίβεια την ογκομετρική συμπεριφορά των φάσεων μέσα σε αυτόν. Πρόκειται για αλγόριθμους προσομοίωσης (κώδικες) οι οποίοι χρησιμοποιούν καταστατικές εξισώσεις⁷ (Equation Of State, EOS) που περιγράφουν τη θερμοδυναμική συμπεριφορά του ρευστού. Το δυσκολότερο μέρος της προσομοίωσης είναι η ρύθμιση των παραμέτρων που περιέχουν οι καταστατικές εξισώσεις. Οι παράμετροι αυτές ρυθμίζονται έτσι ώστε οι τελικές εξισώσεις να πλησιάζουν την πραγματική συμπεριφορά των ρευστών. Τα πλεονεκτήματα της προσομοίωσης είναι ότι δίνει άμεσα αποτελέσματα σε διάφορα μεγέθη (όπως πυκνότητα και συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπίεστικότητας), και σε οποιοδήποτε στάδιο της παραγωγής ενώ έχει την δυνατότητα να προβλέπει την συμπεριφορά των ρευστών ακόμα και σε σημεία που βρίσκονται μακριά από την γεώτρηση εν αντιθέσει με τις εργαστηριακές μελέτες. Με την εξέλιξη των εξισώσεων αυτών, είναι πλέον δυνατή η προσομοίωση της πολύπλοκης διαδικασίας της εκμετάλλευσης του ταμιευτήρα και η πρόβλεψη της εξέλιξης της με το χρόνο κάτω από διαφορετικά πιθανά σενάρια εκμετάλλευσης.

⁷ Καταστατικές εξισώσεις: θερμοδυναμικές εξισώσεις που περιγράφουν την κατάσταση της ύλης υπό δεδομένες φυσικές συνθήκες. Συσχετίζουν αλγεβρικά τα τρία βασικά θερμοδυναμικά μεγέθη (πίεση, θερμοκρασία και όγκο) ενός ρευστού.

2.1 Προσομοίωση ταμιευτήρα

Καταστατικές εξισώσεις

Η πιο απλή καταστατική εξίσωση, είναι αυτή των ιδανικών αερίων.

Ιδανικό αέριο θεωρείται ένα αέριο το οποίο ικανοποιεί τις εξής συνθήκες:

- Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του θεωρούνται αμελητέες
- Ο μοριακός όγκος του θεωρείται αμελητέος σε σχέση με τον όγκο που καταλαμβάνουν τα αέρια
- Οι συγκρούσεις των μορίων του θεωρούνται ελαστικές οπότε δεν υπάρχει απώλεια ενέργειας μετά τη σύγκρουση

Η εξίσωση των ιδανικών αερίων αποτελεί μια καταστατική εξίσωση η οποία έχει προκύψει από συνδυασμό των νόμων του Boyle (1662) και του Gay Lussac (1802) και ορίζεται ως:

$$PV = nRT \quad (2.1)$$

Όπου:

P: απόλυτη πίεση⁸

V: ο όγκος

T: απόλυτη θερμοκρασία⁹

n: ο αριθμός των moles

R: η παγκόσμια σταθερά των αερίων η οποία ισούται με $8.314 \frac{J}{mol \cdot K}$ (S.I) ή με $0,08205 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}$

Η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου είναι ακριβής στα αέρια, σε πολύ χαμηλές σε πιέσεις (της τάξεως της ατμοσφαιρικής) και θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε αυτές τις συνθήκες η καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου ισχύει ακόμα και για μείγματα υδρογονανθράκων τα οποία αν και δεν χαρακτηρίζονται ως ιδανικά, παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

⁸ Απόλυτη πίεση: η πίεση η μέτρηση της οποίας ξεκινάει από το απόλυτο κενό.

⁹ Απόλυτη θερμοκρασία: κάθε θερμοκρασία που έχει ως αρχή μέτρησης το απόλυτο μηδέν. Οι κλίμακες που ξεκινούν να μετρούν θερμοκρασία από το απόλυτο μηδέν είναι οι Kelvin και Rankin.

Για την περιγραφή της συμπεριφοράς των πραγματικών αερίων προστέθηκε μια νέα παράμετρος στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Η νέα αυτή παράμετρος συμβολίζεται με Z και ονομάζεται συντελεστής συμπιεστότητας (compressibility factor) ή συντελεστής απόκλισης (deviation factor) καθώς εκφράζει την απόκλιση του πραγματικού αερίου από την ιδανική συμπεριφορά. Ο συντελεστής απόκλισης είναι συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης και ορίζεται ως ο λόγος του πραγματικού όγκου του αερίου προς τον όγκο που θα καταλάμβανε αν συμπεριφερόταν ως ιδανικό (στις ίδιες συνθήκες).

Η νέα πλέον εξίσωση γράφεται ως εξής:

$$PV = nZRT \quad (2.2)$$

ενώ η ακρίβειά της βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στην ακρίβεια της εκτίμησης του συντελεστή απόκλισης. Ο συντελεστής απόκλισης Z σχετίζεται με τον προσδιορισμό του όγκου του ρευστού και κατά συνέπεια με την πυκνότητα του. Η εισαγωγή του στην καταστατική εξίσωση, επιτρέπει την επέκταση του πεδίου εφαρμογής της και σε μείγματα αερίων υδρογονανθράκων, δίνοντας καλά αποτελέσματα.

Από τα θερμοδυναμικά μοντέλα προσομοίωσης ταμιευτήρων, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (cubic Equations of State) είναι οι πιο διαδεδομένες στη βιομηχανία πετρελαίου, εξαιτίας της ευκολίας χρήσης τους και της ακρίβειάς που παρουσιάζουν στους υπολογισμούς της ισορροπίας των φάσεων.

Ορισμένες από τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για την προσομοίωση του ταμιευτήρα είναι:

- Soave – Redlich – Kwong (SRK)
- Peng – Robinson (PR)

Οι δύο αυτές κυβικές καταστατικές εξισώσεις βασίζονται στην καταστατική εξίσωση Van Der Waals, η οποία αν και αποτελεί βασικό πυλώνα ανάπτυξης των καταστατικών εξισώσεων, δεν βρίσκει καμία εφαρμογή στη βιομηχανία.

2.1.1 Καταστατική εξίσωση Van Der Waals (1873)

Η εξίσωση Van Der Waals αποτελεί μια τροποποιημένη και βελτιωμένη διατύπωση της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων (2.1).

$$\left(P + \frac{a}{V_m}\right) \cdot (V_m - b) = RT \quad (2.3)$$

Όπου

P: πίεση

T: θερμοκρασία

V_m : γραμμομοριακός όγκος ($V_m = V/n$)

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

a: παράμετρος προσέλκυσης (attraction parameter)

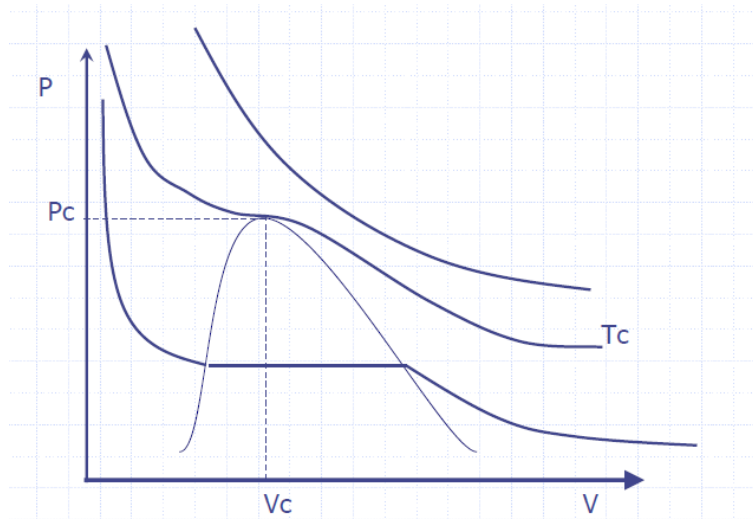
b: παράμετρος απώθησης (repulsion parameter)

Οι παράμετροι a, b είναι θετικές παράμετροι οι οποίες αν μηδενιστούν η εξίσωση μετατρέπεται στην καταστατική εξίσωση του ιδανικού αερίου (2.1).

Ο Van Der Waals θεωρεί ότι ο όγκος μέσα στον οποίο μπορούν τα μόρια να κινηθούν είναι ο όγκος του χώρου μείον τον όγκο που καταλαμβάνουν συνολικά τα μόρια μέσα στο χώρο, δηλαδή $V_m - b$. Επίσης θεωρεί ότι τα μόρια είναι σφαιρικά και εμφανίζουν ελκτικές τάσεις με αποτέλεσμα η πίεση στα τοιχώματα να μην ισούται με την πίεση p του ιδανικού αερίου αλλά με $p+a$.

Οι παράμετροι a και b για ορισμένα καθαρά συστατικά, μπορούν να υπολογιστούν από την κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση οι οποίες είναι μετρημένες εργαστηριακά και οι τιμές τους βρίσκονται στη βιβλιογραφία. Στο κρίσιμο σημείο (C) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1, η ισόθερμη εμφανίζει σημείο καμπής και η εφαπτομένη είναι οριζόντια, οπότε ισχύει ότι:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (2.4)$$



Σχήμα 2.1 Κρίσιμες συνθήκες σε διάγραμμα P-V

Τελικά, μετά από παραγωγή της καταστατικής εξίσωσης στο κρίσιμο σημείο προκύπτουν οι εξής σχέσεις οι οποίες συνδέουν τα a, b με τις κρίσιμες ιδιότητες του συστατικού (P_c, T_c):

$$\alpha = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \text{ και } b = \frac{3RT_c}{8P_c} \quad (2.5)$$

Εάν οι κρίσιμες συνθήκες ενός συστατικού δεν είναι γνωστές, τότε τα a και b υπολογίζονται μέσω συσχετίσεων (correlations). Παραδείγματος χάρη, αν έχει μετρηθεί εργαστηριακά η πυκνότητα ενός συστατικού σε συγκεκριμένη πίεση και θερμοκρασία, τότε είναι δυνατός και ο υπολογισμός του γραμμομοριακού όγκου. Οπότε από την εξίσωση (2.3), είναι άγνωστες μόνο οι παράμετροι a, b . Έτσι, πραγματοποιούνται διάφορες δοκιμές τιμών για τις δύο αυτές παραμέτρους, μέχρι να προκύψει από την εξίσωση η τιμή του όγκου που υπολογίστηκε από τα εργαστηριακά πειράματα.

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.

2.1.2 Καταστατική εξίσωση Soave – Redlich – Kwong (SRK) (1972)

Το 1972 ο Soave εξέφρασε την παράμετρο a ως συνάρτηση ενός επιπλέον παράγοντα, εκτός της θερμοκρασίας. Ο παράγοντας αυτός ονομάζεται ακεντρικός (Pitzer, 1955), συμβολίζεται με ω και έχει να κάνει με την γεωμετρία των μορίων. Συγκεκριμένα, εκφράζει την απόκλιση των μορίων από τη σφαιρικότητα. Για τα καθαρά συστατικά, οι τιμές του ακεντρικού παράγοντα είναι γνωστές, ενώ για μείγματα υπολογίζονται μέσω συσχετίσεων.

Η καταστατική εξίσωση που προκύπτει, είναι βασισμένη στην εξίσωση των Redlich – Kwong (RK-1949)¹⁰ και δίνεται από την εξίσωση (2.6)

$$P + \frac{a(T)}{V \cdot (V + b)} \cdot (V - b) = RT \quad (2.6)$$

Η παράμετρος a υπολογίζεται από τις κρίσιμες συνθήκες των καθαρών συστατικών από την εξίσωση (2.7)

$$\alpha_i(T) = \alpha_{ci} = 0.42747 \cdot \frac{R^2 \cdot T_{ci}^2}{P_{ci}} \quad (2.7)$$

ενώ η παράμετρος b υπολογίζεται από την εξίσωση (2.8)

$$b_i = 0.08664 \cdot \frac{R \cdot T_{ci}}{P_{ci}} \quad (2.8)$$

Σε οποιαδήποτε άλλη θερμοκρασία πέραν της κρίσιμης, η παράμετρος a_i είναι συνάρτηση της a_i η οποία σχετίζεται με τον ακεντρικό παράγοντα ω (εξισώσεις 2.10 και 2.11).

$$a_i(T) = \alpha_{ci} \cdot a_i(T) \quad (2.9)$$

$$a_i = \sqrt{1 + m_i \cdot (1 - T_{Ri}^{0.5})} \quad (2.10)$$

όπου

$$m_i = 0.480 + 1.574 \cdot \omega_i - 0.176 \cdot \omega_i^2 \quad (2.11)$$

$$\text{και } T_{Ri} = \frac{T}{T_c}$$

Η εξίσωση των Soave - Redlich – Kwong, χρησιμοποιείται πολύ συχνά λόγω της καλής πρόβλεψης που παρέχει για συστήματα υγρής – αέριας ισορροπίας καθώς και για τις ιδιότητες των αερίων. Ορισμένες φορές όμως, είναι πιθανή η υπερεκτίμηση του όγκου του υγρού με αποτέλεσμα να υποτιμάται και η πυκνότητα του.

¹⁰ (R-K EOS): $\left(P + \frac{a}{T^{0.5} \cdot V \cdot (V+b)}\right) \cdot (V - b) = RT$

2.1.3 Καταστατική εξίσωση Peng – Robinson (PR) (1976)

Το 1976 οι Peng και Robinson, τροποποίησαν περαιτέρω την εξίσωση του Van Der Waals καταλήγοντας στην εξίσωση (2.12).

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2.12)$$

Όπου

$$\alpha = \frac{0.457236 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \cdot a \quad (2.13)$$

$$b = 0.0777961 \cdot \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad (2.14)$$

Η παράμετρος a περιλαμβάνει έμμεσα τον ακεντρικό παράγοντα ω μέσω της ακόλουθης εξίσωσης

$$a = [1 + m \cdot (1 - \sqrt{T_R})]^2 \quad (2.15)$$

Όπου

$$\begin{aligned} \text{Αν } \omega < 0,49 \quad m &= 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \\ \text{Αν } \omega \geq 0,49 \quad m &= 0.3796 + 1.485\omega - 0,1644\omega^2 + 0,01667\omega^3 \end{aligned} \quad (2.16)$$

Η καταστατική των Peng – Robinson, παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά κοντά στο κρίσιμο σημείο και υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια την πυκνότητα των ρευστών, σε σχέση με την καταστατική SRK.

2.1.4 Κανόνες ανάμειξης για τις κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Οι τρεις καταστατικές εξισώσεις που αναφέρθηκαν, αφορούν καθαρά συστατικά, καθώς μόνο για αυτά είναι γνωστές οι κρίσιμες συνθήκες. Για να έχουν εφαρμογή και σε μείγματα, θα πρέπει να εφαρμοστούν οι κανόνες ανάμειξης οι οποίοι συνδυάζουν τη σύσταση κάθε φάσης με τις τιμές των παραμέτρων a και b του κάθε συστατικού.

$$a_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N y_i y_j a_{ij} \quad (2.17)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^N y_i b_i \quad (2.18)$$

Όπου

y_i, y_j : η σύσταση του μείγματος

N : ο αριθμός των συστατικών

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i a_j} \quad (2.19)$$

Η εξίσωση 2.19, περιλαμβάνει μια καινούρια παράμετρο η οποία ονομάζεται δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης (binary interaction parameter), k_{ij} , και εξαρτάται από την σύσταση. Η τιμή του προσεγγίζεται εμπειρικά.

2.2 Ρύθμιση παραμέτρων καταστατικών εξισώσεων

Οι καταστατικές εξισώσεις περιλαμβάνουν ένα σύνολο παραμέτρων από τα οποία εξαρτάται η προβλεπόμενη συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών των ρευστών. Οι τιμές αυτές δεν είναι πάντα γνωστές με ακρίβεια, δεδομένου ότι λόγω της πολυπλοκότητάς τους τα πετρελαϊκά ρευστά περιγράφονται με χρήση ψευδό-συστατικών τα οποία με τη σειρά τους είναι μείγματα, οι παράμετροι των οποίων είναι γνωστές μόνο προσεγγιστικά (όπως π.χ. το μοριακό βάρος του βαρέως κλάσματος). Επομένως, για να μπορέσουν τα υπολογιστικά μοντέλα να προβλέψουν την ογκομετρική συμπεριφορά των πετρελαίων με ακρίβεια, απαιτείται η ρύθμιση (tuning) των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων. Η ρύθμιση αυτή, αποτελεί μια διαδικασία κατά την οποία μεταβάλλονται οι χαρακτηριστικές θερμοδυναμικές ιδιότητες των συστατικών της

εξίσωσης, προκειμένου οι τιμές που προβλέπει η εξίσωση για συγκεκριμένες ιδιότητες των συστατικών να πλησιάζουν όσο το δυνατόν περισσότερο τις τιμές που έχουν προσδιοριστεί εργαστηριακά για τις ίδιες ιδιότητες.

Έτσι, καθίσταται απαραίτητη η εκπόνηση εργαστηριακών μετρήσεων για τον προσδιορισμό των PVT ιδιοτήτων, ώστε αυτές να μπορούν στη συνέχεια να συγκριθούν με τις τιμές που προκύπτουν από τις καταστατικές εξισώσεις και οι τελευταίες να ρυθμιστούν κατάλληλα ώστε οι τιμές που προβλέπουν να συμπίπτουν με τις τιμές που έχουν προσδιοριστεί εργαστηριακά.

Η ρύθμιση των παραμέτρων των εξισώσεων είναι πολύ σημαντική καθώς μέσω αυτών μπορούν να πραγματοποιηθούν όλοι οι υπολογισμοί των σύνθετων PVT ιδιοτήτων σε όλα τα στάδια προσομοίωσης και εκμετάλλευσης του ταμιευτήρα. Όσο πιο καλά ρυθμισμένη είναι η καταστατική εξίσωση, τόσο ακριβείς θα είναι και οι προβλέψεις που θα δώσει.

2.3 Εύρεση πυκνότητας και συντελεστή απόκλισης μέσω των καταστατικών εξισώσεων

Ο υπολογισμός της πυκνότητας μέσω των καταστατικών εξισώσεων, γίνεται χρησιμοποιώντας την καταστατική εξίσωση των πραγματικών αερίων (2.2).

Η πυκνότητα εκφράζεται ως η μάζα που περιέχεται σε μια μονάδα όγκου του ρευστού (εξίσωση (2.20)).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.20)$$

Αντικαθιστώντας την εξίσωση 2.20 στην εξίσωση των πραγματικών αερίων, προκύπτει:

$$p \cdot \frac{m}{\rho} = n \cdot Z \cdot R \cdot T \rightarrow p \cdot m = \rho \cdot n \cdot Z \cdot R \cdot T$$

Αντικαθιστώντας και την μάζα από την σχέση 2.21,

$$n = \frac{m}{MW} \rightarrow m = n \cdot MW \quad (2.21)$$

τελικά η πυκνότητα υπολογίζεται ως εξής :

$$\rho = \frac{p \cdot MW}{Z \cdot R \cdot T} \quad (2.22)$$

Από την τελευταία εξίσωση, προκύπτει η ανάγκη για εύρεση του συντελεστή απόκλισης Z .

Η καταστατική εξίσωση Van Der Waals (2.3), μπορεί να εκφραστεί και ως προς τον συντελεστή απόκλισης ως:

$$Z^3 - (B + 1) \cdot Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (2.23)$$

Όπου

$$A = \frac{27}{64} \cdot \frac{p_r}{T_r^2} \text{ και } B = \frac{1}{9} \cdot \frac{p_r}{T_r} \quad (2.24)$$

Οι μεταβλητές στην εξίσωση (2.24), αποτελούν την ανηγμένη πίεση και θερμοκρασία, οι οποίες ορίζονται διαιρώντας την κάθε μεταβλητή με την αντίστοιχη κρίσιμη σταθερά, δηλαδή:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (2.25)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.26)$$

Αντίστοιχα, η εξίσωση των Soave – Redlich – Kwong (SRK), τροποποιείται ως εξής:

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - AB = 0 \quad (2.27)$$

Τέλος, η τροποποιημένη εξίσωση συμπιεστότητας κατά Peng-Robinson είναι:

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 3B^2 - 2B) \cdot Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.28)$$

Ο συντελεστής απόκλισης, είναι δυνατό να υπολογιστεί από την διαφόριση της εκάστοτε καταστατικής εξίσωσης. Όπως αναφέρθηκε και στην αρχή του κεφαλαίου, ορίζεται ως

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

Λύνοντας ως προς $\frac{dV}{dp}$ την εξίσωση πραγματικών αερίων, προκύπτει η εξίσωση (2.29)

$$\begin{aligned}
p \cdot V_m &= Z \cdot R \cdot T \rightarrow dp \cdot V + p \cdot dV = R \cdot T \cdot dZ \rightarrow V + p \cdot \frac{dV}{dp} = R \cdot T \cdot \frac{dZ}{dp} \rightarrow \\
&\rightarrow \frac{dV}{dp} = \frac{R \cdot T}{p} \cdot \frac{dZ}{dp} - \frac{V}{p}
\end{aligned} \tag{2.29}$$

Ο λόγος $\frac{dZ}{dp}$, υπολογίζεται με διαφορίση των εξισώσεων (2.23),(2.27) .

2.4 Διόρθωση όγκου (volume shift)

Οι καταστατικές εξισώσεις δεν μπορούν να προβλέψουν με μεγάλη ακρίβεια το γραμμομοριακό όγκο των ρευστών με αποτέλεσμα και οι υπολογιζόμενες πυκνότητες να παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση από τις πραγματικές. Για το λόγο αυτό, εφαρμόστηκε αρχικά από τον Peneloux (*Peneloux et al.1982*) η χρήση ενός συντελεστή διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου (volume shift factor or volume translation).

Η διόρθωση του Peneloux αφορούσε την κυβική καταστατική εξίσωση των Soave – Redlich – Kwong όπου ο διορθωμένος πλέον όγκος υπολογίζεται ως :

$$V_{corr} = V_{SRK} - c_{Pen} \tag{2.30}$$

V_{corr} : ο διορθωμένος όγκος

V_{SRK} : ο υπολογιζόμενος όγκος από την εξίσωση SRK

c_{pen} : ο συντελεστής διόρθωσης (volume shift factor) ο οποίος είναι διαφορετικός για κάθε συστατικό. Η παράμετρος αυτή επηρεάζει το γραμμομοριακό όγκο και τις πυκνότητες των φάσεων αλλά δεν έχει καμία επίδραση στην ισορροπία των φάσεων. Εκφράζεται μέσω της εξίσωσης (2.31).

$$c_{Pen} = 0.40768 (0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{p_c} \tag{2.31}$$

Όπου Z_{RA} είναι ο συντελεστής συμπιεστότητας κατά Rackett όπως έχει τροποποιηθεί από τους Spencer και Danner (1972)

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775 \cdot \omega \quad (2.32)$$

Εκτός του Peneloux, πολλοί ήταν οι ερευνητές που πρότειναν εξισώσεις για τον υπολογισμό της διόρθωσης όγκου. Ένας από αυτούς ήταν ο Monnery (*Monnery et al. 1998*) ο οποίος πρότεινε συντελεστή διόρθωσης για την καταστατική εξίσωση των Peng-Robinson. Ο διορθωμένος όγκος προκύπτει από την εξίσωση (2.33).

$$V_{corr} = V_{PR} + C \quad (2.33)$$

Όπου

$$C = C_1 + \frac{C_4}{\sqrt{2\pi C_2}} e^{[-0.5 \cdot (\frac{T_r - C_3}{C_2})^2]} \quad (2.34)$$

Το C_4 να ορίζεται σαν $1 \text{ m}^3/\text{kmol}$ και οι παράμετροι από C_1 έως C_3 εξαρτώνται από το κάθε συστατικό.

V_{corr} : ο διορθωμένος όγκος

V_{PR} : ο υπολογιζόμενος όγκος από την εξίσωση Peng-Robinson

2.5 Εργαστηριακός προσδιορισμός ισορροπίας φάσεων

Οι εργαστηριακές μελέτες ορισμένων βασικών ιδιοτήτων των ρευστών του ταμειυτήρα, αποκαλούνται και μελέτες PVT, όπου PVT η συντομογραφία στα αγγλικά των τριών βασικών θερμοδυναμικών ιδιοτήτων που είναι η πίεση (P), ο όγκος (V) και η θερμοκρασία (T). Οι μελέτες αυτές ασχολούνται με το πώς συμπεριφέρονται οι διάφορες φάσεις εντός του ταμειυτήρα υδρογονανθράκων με τη μεταβολή της πίεσης κατά κύριο λόγο αλλά και της θερμοκρασίας.

Οι μελέτες αυτές είναι πολύ σημαντικές καθώς δείχνουν την πραγματική συμπεριφορά ενός ρευστού και συμβάλλουν στην καλύτερη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων έτσι ώστε οι τελευταίες να κάνουν ακριβέστερες προβλέψεις.

Οι δύο βασικότερες μελέτες PVT για τα πετρέλαια είναι :

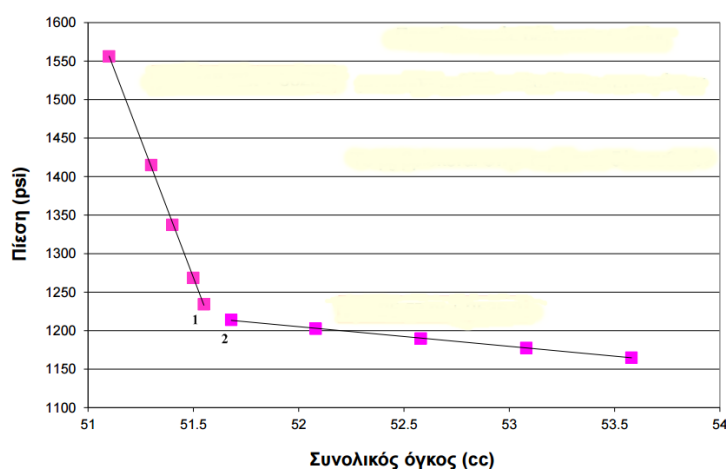
- Μελέτη σταθερής μάζας (Constant Mass Study – CMS)
- Μελέτη διαφορικής εξάτμισης (Differential Vaporization)

2.5.1 Μελέτη σταθερής μάζας (Constant Mass Study – CMS)

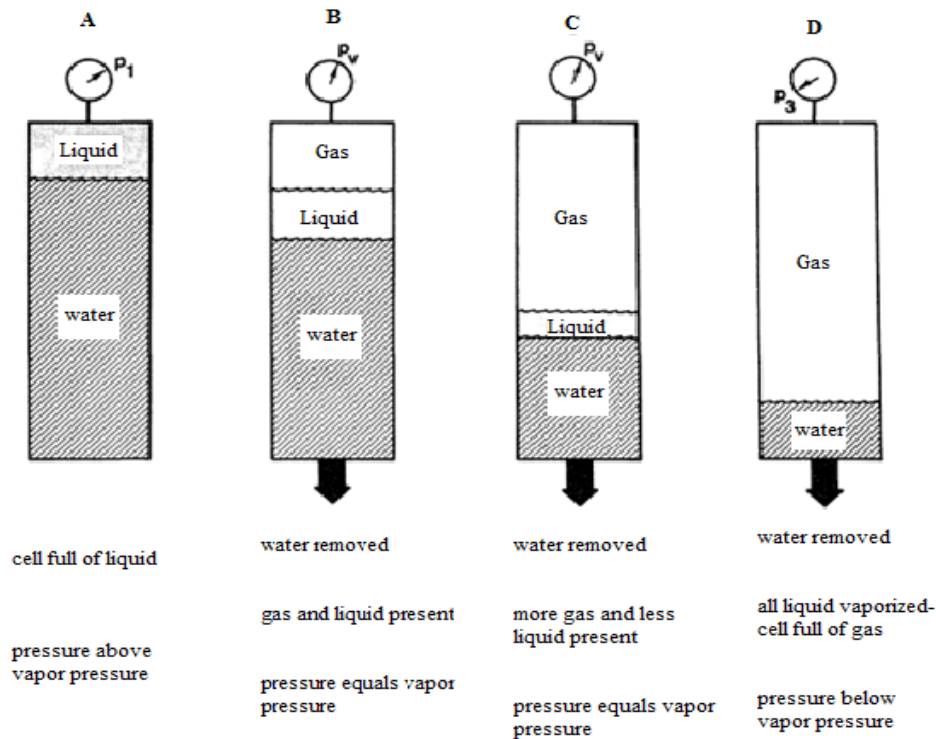
Η μελέτη πραγματοποιείται υπό σταθερή θερμοκρασία ίση με αυτή που επικρατεί στον ταμιευτήρα, κατά τη διάρκεια της οποίας η μάζα τροφοδοσίας παραμένει σταθερή και μεταβάλλεται η πίεση ανά στάδια. Χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας της υγρής φάσης και του σχετικού της όγκου σε θερμοκρασία ταμιευτήρα. Επίσης, κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής προσδιορίζεται η πίεση κορεσμού, δηλαδή η πίεση κατά την οποία εμφανίζονται δύο φάσεις, υγρή και αέρια.

Αρχικά, το δείγμα του ρευστού τοποθετείται σε κελί υψηλής πίεσης και θερμαίνεται στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα (συνήθως για τη θέρμανση το κελί τοποθετείται σε αερόλουτρο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας). Η θερμοκρασία θα παραμείνει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Το δείγμα, συμπιέζεται στην αρχική πίεση του ταμιευτήρα χρησιμοποιώντας αντλία νερού (Εικόνα 2.1 Α). Στη συνέχεια η πίεση ελαττώνεται σταδιακά μέχρι το σημείο φυσαλίδας (bubble point) το οποίο και προσδιορίζεται (Εικόνα 2.1 Β). Από τα ογκομετρικά δεδομένα (p, V) που λαμβάνονται, προσδιορίζεται επίσης ο σχετικός όγκος και η συμπιεστότητα του ρευστού στην μονοφασική περιοχή.

Το σημείο φυσαλίδας μπορεί να προσδιοριστεί είτε οπτικά (εάν έχει χρησιμοποιηθεί οπτικό κελί), είτε από το διάγραμμα πίεσης όγκου (Διάγραμμα 2.1). Στην τελευταία περίπτωση, το σημείο φυσαλίδας βρίσκεται εκεί που αλλάζει η κλίση της ευθείας και συγκεκριμένα μεταξύ των σημείων 1 και 2. Λαμβάνονται δύο διαφορετικές ευθείες οι οποίες προκύπτουν με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων και στη συνέχεια λύνεται σύστημα των δύο εξισώσεων των ευθειών και υπολογίζεται το σημείο φυσαλίδας το οποίο βρίσκεται στην τομή των δύο ευθειών.



Διάγραμμα 2.1 Διάγραμμα πίεσης όγκου μέσω του οποίου προσδιορίζεται το σημείο φυσαλίδας



Εικόνα 2.1 Μελέτη σταθερής μάζας

Η διαδικασία συνεχίζεται και κάτω από το σημείο φυσαλίδας έως ότου η πίεση μειωθεί κατά στάδια μέχρι μια τιμή που εκτιμάται ότι θα είναι χαμηλότερη από την τελική πίεση που θα επικρατεί στον ταμιευτήρα όταν σταματήσει η παραγωγή (Εικόνα 2.1 D). Στη συνέχεια μετρείται η συμπιεστότητα του υγρού εντός του φακέλου φάσεων χωρίς την απομάκρυνση αέριας ή υγρής φάσης.

Στη μονοφασική περιοχή, λαμβάνουν χώρα μικρές μεταβολές του όγκου, που αντιστοιχούν σε μεγάλες μεταβολές της πίεσης. Αυτό έχει ως συνέπεια χαμηλές τιμές συμπιεστότητας (1.1) οι οποίες αντιστοιχούν σε υγρά. Αντίθετα, τα αέρια παρουσιάζουν μεγάλη συμπιεστότητα συνεπώς σε μεγάλες μεταβολές του όγκου αντιστοιχούν μικρές μεταβολές της πίεσης. Έτσι, όταν το ρευστό περάσει από την μονοφασική στη διφασική περιοχή, παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση της συμπιεστότητας.

Μεταξύ δύο διαδοχικών μειώσεων της πίεσης, το δείγμα αναταράσσεται έντονα, ώστε να εξασφαλιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία.

2.6 Αντικείμενο διπλωματικής εργασίας

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, με την προσθήκη CO₂, υπάρχει δυνατότητα ανάκτησης μιας ποσότητας πετρελαίου που παραμένει στον ταμιευτήρα μετά την ολοκλήρωση των συμβατικών μεθόδων παραγωγής. Η μέθοδος ανάκτησης πετρελαίου με την προσθήκη CO₂, ονομάζεται μέθοδος επαυξημένης απόληψης (CO₂-EOR, Enhanced Oil Recovery). Για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του ρευστού που προκύπτει μετά την εισαγωγή CO₂ χρησιμοποιούνται καταστατικές εξισώσεις (EoS), οι οποίες όμως αδυνατούν να προβλέψουν με ακρίβεια την πυκνότητα της υγρής φάσης μειγμάτων και ιδιαίτερα αν αυτά περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα. Η αδυναμία που παρουσιάζουν οι καταστατικές εξισώσεις οφείλεται:

- Στο γεγονός ότι το πετρέλαιο είναι ένα σύνθετο μείγμα το οποίο αποτελείται από εκατοντάδες ενώσεις και έτσι η σύστασή του δεν δύναται να είναι γνωστή με ακρίβεια.
- Στο ότι οι καταστατικές εξισώσεις προέρχονται από την εξίσωση των ιδανικών αερίων και για να χρησιμοποιηθούν στα υγρά χρειάζεται να εφαρμοστούν οι κανόνες ανάμειξης (κεφ. 2.1.4). Αυτοί οι κανόνες περιέχουν μεταξύ άλλων και το δυαδικό συντελεστή αλληλεπίδρασης ο οποίος προσδιορίζεται εμπειρικά. Οι τιμές του συντελεστή παρουσία διοξειδίου του άνθρακα είναι πολύ διαφορετικές από τις τιμές που παίρνει για τους υδρογονάνθρακες εξαιτίας των πολικών δεσμών του CO₂. Ως αποτέλεσμα, για τον ακριβέστερο προσδιορισμό του συντελεστή, είναι απαραίτητη η διεξαγωγή πειραματικών μετρήσεων. Το πρόβλημα έγκειται στο γεγονός ότι η βιβλιογραφία είναι περιορισμένη όσον αφορά πειραματικές μετρήσεις συνθετικών μειγμάτων συστατικών μεταξύ των οποίων είναι και το CO₂.

Για να αντιμετωπιστεί η αδυναμία των καταστατικών εξισώσεων, έχει εισαχθεί σε αυτές η έννοια του συντελεστή διόρθωσης όγκου (volume shift) που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.4.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να προσδιοριστούν εργαστηριακά οι τιμές της πυκνότητας μείγματος υδρογονανθράκων με CO₂ σε συνθήκες ταμιευτήρα οι οποίες θα εμπλουτίσουν την υπάρχουσα βιβλιογραφία και θα βοηθήσουν στην ακριβέστερη ρύθμιση των παραμέτρων των καταστατικών εξισώσεων με αποτέλεσμα αυτές να δίνουν εγκυρότερες προβλέψεις για τις πυκνότητες της υγρής φάσης και την ισοθερμοκρασιακή συμπεριστατότητα.

Για τις μετρήσεις κατασκευάστηκε μια πειραματική διάταξη η οποία παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3 όπου αποτυπώνεται η λειτουργία της και περιγράφονται λεπτομερώς τα επιμέρους τμήματα που την αποτελούν. Επίσης περιγράφονται και οι διαδικασίες που ακολουθήθηκαν για να ελεγχθεί η ομαλή λειτουργία της διάταξης.

Το κεφάλαιο 4 αποτελείται από την περιγραφή της βαθμονόμησης των επιμέρους οργάνων η οποία πραγματοποιείται για να εξασφαλιστεί η ορθή μέτρηση των μετρούμενων μεγεθών. Πιο συγκεκριμένα αναφέρονται τα καθαρά συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν κατά την βαθμονόμηση του πυκνομέτρου, και ο τρόπος με τον οποίον οι βιβλιογραφικές πυκνότητες του καθενός συσχετίστηκαν με τις μετρούμενες πυκνότητες. Ελέγχθηκε η απόκριση του πυκνομέτρου και υπολογίστηκε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Στη συνέχεια γίνεται παρουσίαση των αποκλίσεων των βιβλιογραφικών και πειραματικών πυκνοτήτων και με βάση τις χαμηλότερες αποκλίσεις επιλέγεται η εξίσωση που θα χρησιμοποιηθεί τελικά ώστε να συσχετισθεί η περίοδος ταλάντωσης της εκάστοτε φάσης του μείγματος με την πυκνότητα.

Το τελευταίο κεφάλαιο περιλαμβάνει τις μετρήσεις του μείγματος (του οποίου παρουσιάζεται και η τελική σύσταση) και στη συνέχεια γίνεται σύγκριση της υπολογιζόμενης πυκνότητας της κάθε φάσης, με την προβλεπόμενη πυκνότητα που προκύπτει για τις ίδιες συνθήκες κάνοντας χρήση του προγράμματος WinProp της CMG. Από αυτή τη σύγκριση προκύπτει μια μικρή διαφορά των τιμών μεταξύ των πειραματικών και των προβλεπόμενων πυκνοτήτων. Ειδικότερα οι πειραματικές τιμές των πυκνοτήτων της υγρής φάσης βρέθηκαν υψηλότερες από τις προβλεπόμενες σε πιέσεις κάτω από το σημείο φυσαλίδας, ενώ πάνω από αυτό το σημείο οι πειραματικές είναι χαμηλότερες από τις προβλεπόμενες. Στην αέρια φάση οι πειραματικές τιμές, είναι χαμηλότερες από αυτές που προβλέπει το πρόγραμμα (στους 70 και 90 °C). Στους 50°C, οι τιμές δεν παρουσιάζουν ομαλή συμπεριφορά. Τέλος υπολογίστηκε η ισοθερμοκρασιακή συμπίεστότητα στη μονοφασική περιοχή του μείγματος και κατασκευάστηκαν διαγράμματα τα οποία δείχνουν πως αυτή μεταβάλλεται σε σχέση με τη πίεση, σε κάθε μια από τις πειραματικές θερμοκρασίες.

Κεφάλαιο 3 Πειραματική διάταξη

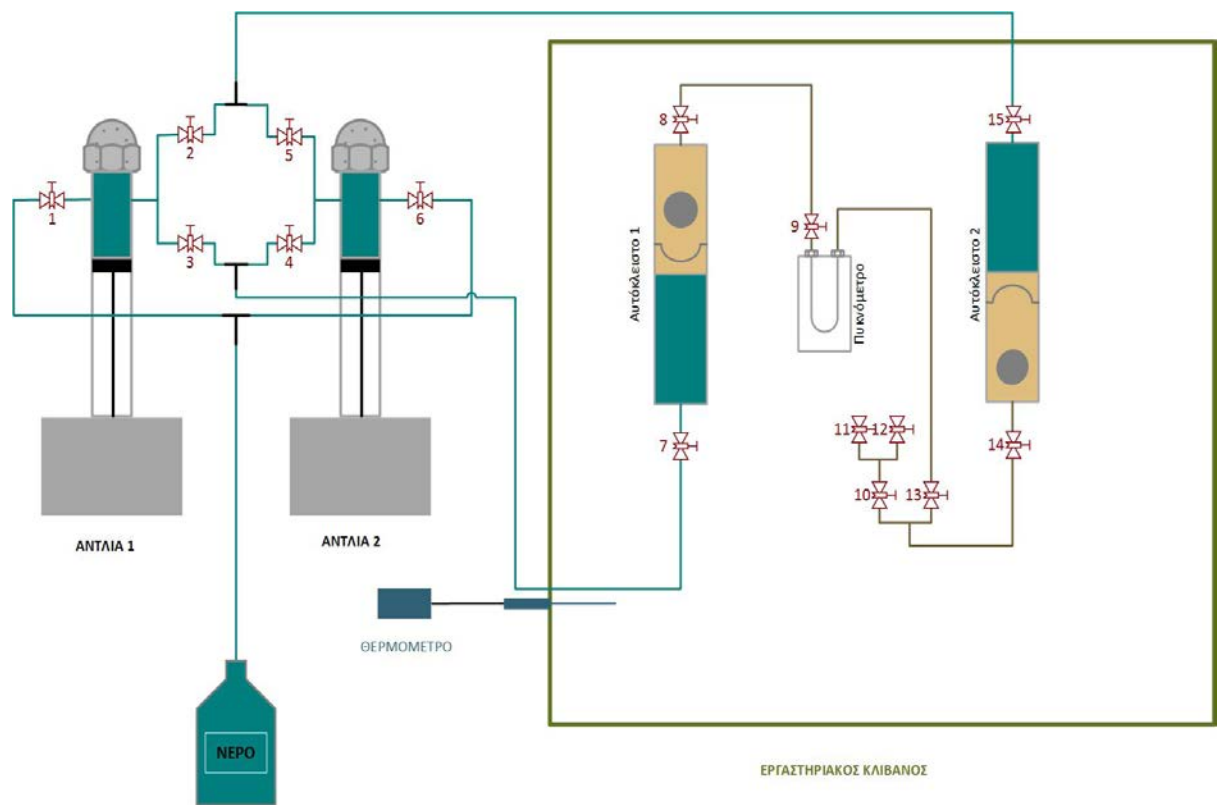
3.1 Εισαγωγή

Για την μέτρηση πυκνοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας (συνθήκες ταμειυτήρα), απαιτήθηκε η κατασκευή πειραματικής διάταξης με κύριο όργανο ένα πυκνόμετρο υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών της Anton Paar.

Η διάταξη σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να επιτρέπεται η ξεχωριστή μέτρηση πυκνοτήτων και της υγρής αλλά και της αέριας φάσης. Για να πραγματοποιηθούν μετρήσεις πυκνότητας τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση ενός μείγματος, είναι απαραίτητη η αποκατάσταση της ισορροπίας του συστήματος και κατόπιν η υπό σταθερές συνθήκες μεταφορά κάθε μίας εξ αυτών στο πυκνόμετρο. Έτσι, καθίσταται αναγκαία η χρήση δύο εμβολοφόρων κυλίνδρων οι οποίοι συνδεόνται τόσο μεταξύ τους όσο και με το πυκνόμετρο.

Η πειραματική διάταξη που τελικά κατασκευάστηκε, φαίνεται στο Σχήμα 3.1 και αποτελείται από τον εξής βασικό εξοπλισμό:

- δύο αντλίες θετικής εκτόπισης (1 και 2), μέσω των οποίων εφαρμόζεται η πίεση στα ρευστά. Επίσης, μέσω των αντλιών, επιτυγχάνεται η μεταφορά των ρευστών προς το πυκνόμετρο.
- δύο εμβολοφόρους κυλίνδρους (αυτόκλειστα 1 και 2) τοποθετημένους μέσα στον κλίβανο. Οι κύλινδροι αυτοί με το έμβολο χωρίζονται σε δύο τμήματα: στο ένα τμήμα υπάρχει το υπό μελέτη ρευστό, ενώ στο άλλο, υπάρχει το ρευστό μέσω του οποίου εφαρμόζεται η πίεση (απιονισμένο νερό). Είναι συνδεδεμένοι μεταξύ τους αλλά και με το πυκνόμετρο, μέσω κατάλληλων σωληνώσεων.
- έναν εργαστηριακό κλίβανο (αερόλουτρο), που διασφαλίζει σταθερή θερμοκρασία στο όλο εργαστηριακό σύστημα.
- Πυκνόμετρο υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών το οποίο είναι τοποθετημένο μέσα στον κλίβανο.



Σχήμα 3.1 Πειραματική διάταξη

Για την ολοκλήρωση των πειραμάτων χρειάστηκαν ακόμα τα παρακάτω:

- μανόμετρο
- θερμόμετρο
- σύνδεσμοι
- σωλήνες
- βαλβίδες
- δοχείο φόρτωσης υγρών
- φιάλες φόρτωσης αερίων
- χρωματογράφος
- γυάλινη σύριγγα

3.2 Αναλυτική περιγραφή εξοπλισμού

3.2.1 Αντλίες ISCO

Οι αντλίες που χρησιμοποιούνται, είναι εμβολοφόρες ογκομετρικές αντλίες θετικής εκτόπισης (Positive Displacement Volumetric Pump) της εταιρείας Teledyne Isco (Εικόνα 3.1). Το έμβολο κινείται εντός του κυλίνδρου της αντλίας με τη βοήθεια ενός κοχλία (spindle) ο οποίος περιστρέφεται με ηλεκτρικό κινητήρα. Οι αντλίες είναι εξοπλισμένες με όργανα ακριβείας για τη μέτρηση της πίεσης (μανόμετρα) και του όγκου του ρευστού που απομένει στον κύλινδρο της αντλίας σε κάθε χρονική στιγμή. Το ρευστό που χρησιμοποιείται σαν μέσο μετάδοσης της πίεσης, τοποθετείται στους κυλίνδρους των δύο αντλιών. Στην συγκεκριμένη πειραματική διάταξη, το ρευστό που επιλέχθηκε ήταν το απιονισμένο νερό καθώς παρουσιάζει χαμηλή (και γνωστή) συμπιεστότητα, έχει χαμηλό κόστος και δεν δημιουργεί μεγάλα προβλήματα σε περίπτωση που παρουσιαστούν διαρροές. Παλαιότερα, ως μέσο μετάδοσης της πίεσης χρησιμοποιούταν υδράργυρος, ο οποίος όμως παρουσιάζει μεγάλη επικινδυνότητα και σε περίπτωση διαρροών προκαλεί σοβαρές επιπτώσεις στην υγιεινή και ασφάλεια του εργαστηριακού προσωπικού. Ο όγκος του νερού που εξέρχεται ή εισέρχεται στον κύλινδρο, υπολογίζεται από τη διαφορά της θέσης του εμβόλου και η σχετική ένδειξη εμφανίζεται στην οθόνη της αντλίας.



Εικόνα 3.1 Αντλίες ISCO

Οι δύο αντλίες που χρησιμοποιήθηκαν διαφέρουν κυρίως ως προς την χωρητικότητα και την μέγιστη πίεση που μπορούν να φτάσουν. Τα χαρακτηριστικά της κάθε αντλίας δίνονται στους πίνακες 3.1 και 3.2.

500D Pump Module	
Χωρητικότητα:	507 mL
Παροχή (mL/min):	0.001 - 204
Ακρίβεια της παροχής:	0.5% of set point
Displacement Resolution:	31.71 nl
Motor Stability:	± 0.001% per year
Μέγιστη πίεση (psi):	3750 (258 bar)
Standard Pressure Accuracy:	0.5% FS
Optional Pressure Accuracy:	0.1% FS
Wetted Materials (standard):	Nitronic 50, PTFE, Hastelloy C-276
Plumbing Ports:	1/8" Valco
Operating Temperature:	5 - 40° C
Power required:	234 Vac, 50/60 Hz
Dimensions (HxWxD, cm):	103 x 27 x 45
Weight:	Pump module - 33 kg; controller - 3 kg

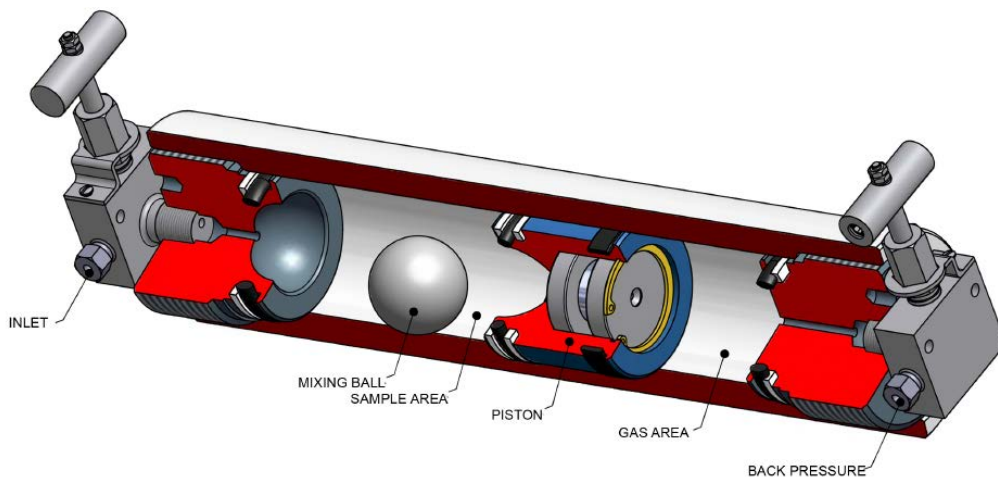
Πίνακας 3.1 Προδιαγραφές αντλίας 1

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

Πίνακας 3.2 Προδιαγραφές αντλίας 2

3.2.2 Εμβολοφόροι κύλινδροι υψηλής πίεσης

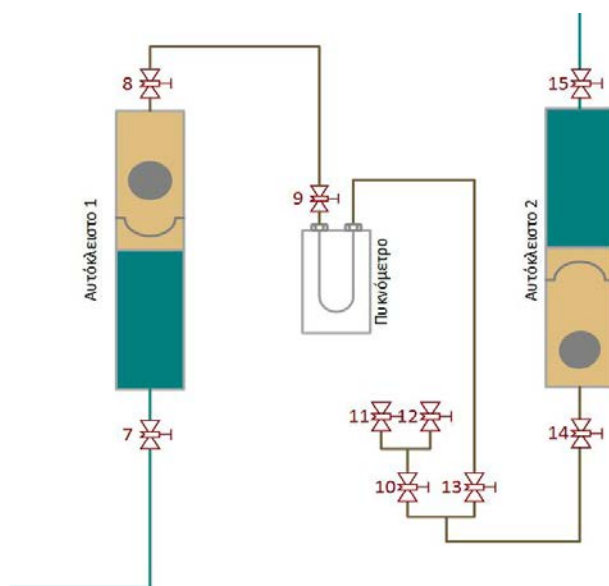
Οι εμβολοφόροι κύλινδροι (αυτόκλειστα 1&2) (Εικόνα 3.2), είναι μεταλλικά δοχεία ικανά να αντέχουν σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες ανάλογες εκείνων που απαντώνται σε ταμειυτήρες πετρελαίου. Είναι κατασκευασμένοι από τιτάνιο, ένα αρκετά ανθεκτικό υλικό, και περιέχουν ένα έμβολο το οποίο χωρίζει το εσωτερικό των κυλίνδρων σε δύο θαλάμους.



Εικόνα 3.2 Εμβολοφόρος κύλινδρος

Στο αυτόκλειστο 1 (Εικόνα 3.3) , ο κάτω θάλαμος περιέχει το ρευστό μέσω του οποίου εφαρμόζεται η πίεση (νερό) ενώ ο πάνω θάλαμος περιέχει το υπό μελέτη ρευστό και τη σφαίρα ανάδευσης. Το αυτόκλειστο 2 έχει τοποθετηθεί ακριβώς αντίστροφα, με τον πάνω θάλαμο να περιέχει το νερό και τον κάτω θάλαμο να περιέχει το ρευστό που μελετάται. Τα αυτόκλειστα τοποθετήθηκαν έτσι ώστε το αυτόκλειστο 1 να μπορεί να αδειάσει πλήρως από το αέριο ενώ το αυτόκλειστο 2 να αδειάζει πλήρως από το υγρό. Κατ' αυτόν τον τρόπο, όταν ολοκληρώνεται η μεταφορά των ρευστών από το αυτόκλειστο 1 στο αυτόκλειστο 2, η γραμμή από τη βαλβίδα 8 έως την βαλβίδα 14 είναι γεμάτη με την υγρή φάση του μείγματος, ενώ όταν ολοκληρώνεται η μεταφορά από το αυτόκλειστο 2 στο 1, η ίδια γραμμή να είναι γεμάτη με την αέρια φάση.

Έτσι καθίσταται δυνατός ο ευκολότερος διαχωρισμός των φάσεων καθώς και η μέτρηση της πυκνότητας της κάθε φάσης.



Εικόνα 3.3 Αυτόκλειστα 1&2

Στους θαλάμους που εισέρχεται το υπό μελέτη ρευστό, υπάρχει μεταλλική σφαίρα η οποία χρησιμεύει στην καλύτερη ανάμειξη του ρευστού. Μετά από κάθε μεταβολή της πίεσης και της θερμοκρασίας, το ρευστό μέσα στο κελί μπορεί να καταστεί διφασικό. Για να εξασφαλιστεί η θερμοδυναμική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων πρέπει να γίνει καλή ανάμειξη με τη βοήθεια της σφαίρας για αρκετό χρονικό διάστημα. Στην περίπτωση μονοφασικού συστήματος η ανάμειξη δεν είναι απαραίτητη.

Το μοντέλο των αυτοκλειστών που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο, ονομάζεται sample receiver proligh Ti-690-64-MB της εταιρείας Proserv και οι προδιαγραφές του παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3.

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

Πίνακας 3.3 Προδιαγραφές αυτοκλειστών

3.2.3 Εργαστηριακός κλίβανος

Ο εργαστηριακός κλίβανος που χρησιμοποιήθηκε είναι τύπου λουτρού αέρος (air bath) με θερμοστάτη για τον έλεγχο της θερμοκρασίας και τη διατήρησή της σε σταθερή τιμή με ακρίβεια $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$. Έχει κατασκευαστεί από την εταιρεία TEMCO Inc και το μοντέλο ονομάζεται LAC 2-18-4. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του είναι 260°C και η ακρίβεια του θερμοστάτη είναι $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Για να εξασφαλιστεί η υψηλή ακρίβεια των μετρήσεων, τοποθετήθηκε ένα επιπρόσθετο θερμόμετρο μέσα στον κλίβανο και πλησίον του πυκνομέτρου (Σχήμα 3.1).

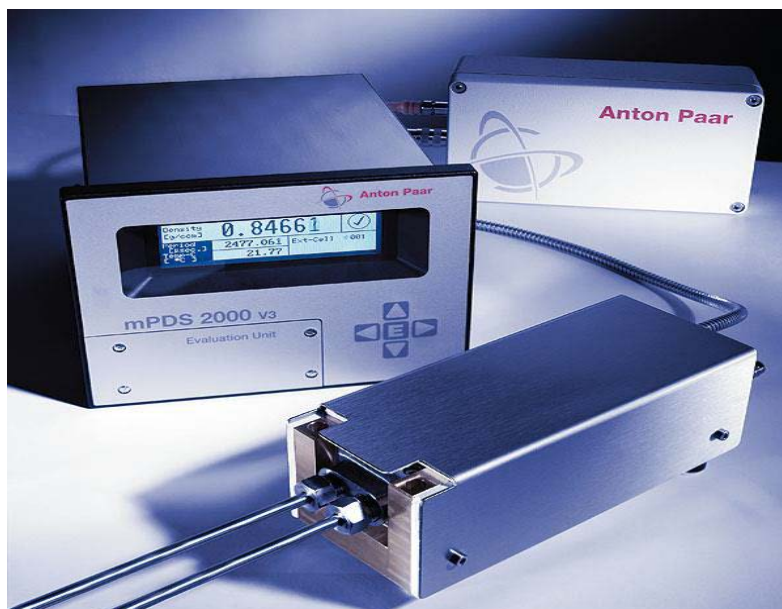


Εικόνα 3.4 Εργαστηριακός κλίβανος

3.2.4 Πυκνόμετρο

Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Anton Paar και αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- Την εσωτερική μονάδα DMA HPM που είναι τοποθετημένη εντός του κλιβάνου (Εικόνα 3.6)
- Την εξωτερική μονάδα συλλογής μετρήσεων mPDS 2000V3
- Την ενδιάμεση μονάδα, η οποία είναι συνδεδεμένη με τις προαναφερθείσες μονάδες και έχει ως στόχο την παροχή τάσης και την μετατροπή του σήματος.



Εικόνα 3.5 Πυκνόμετρο

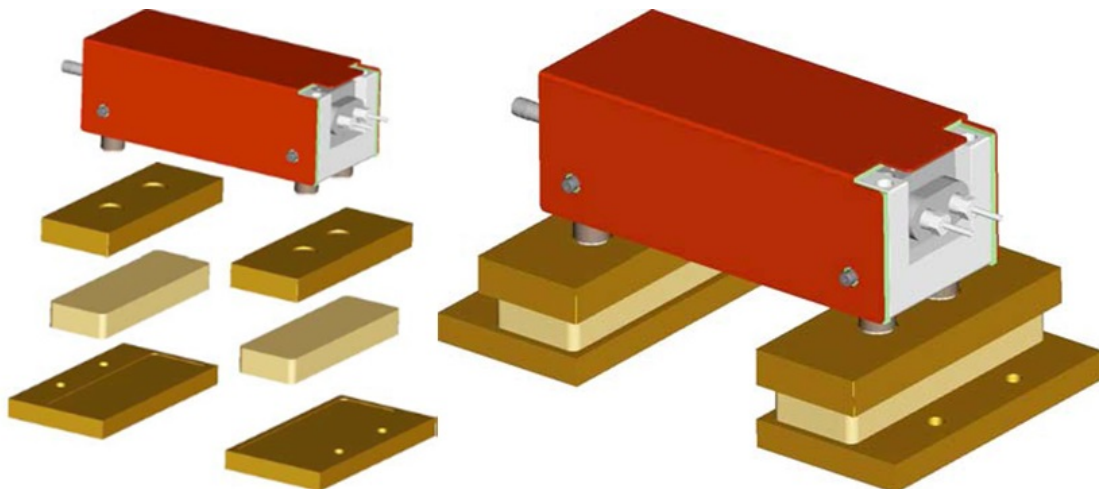
Το πυκνόμετρο υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα όργανα για τα εργαστήρια PVT, καθώς έχει τη δυνατότητα να μετράει με ακρίβεια την πυκνότητα υγρών και αερίων, στις συνθήκες που επικρατούν στον ταμιευτήρα. Πλεονέκτημα αποτελεί και το γεγονός ότι για τη μέτρηση της πυκνότητας απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (περίπου 2 mL).

Η εσωτερική μονάδα DMA HPM περιέχει σωλήνα σχήματος U ο οποίος ταλαντώνεται με μία χαρακτηριστική περίοδο. Όταν στο σωλήνα εισέλθει ρευστό με διαφορετική πυκνότητα, τότε η περίοδος ταλάντωσης του σωλήνα μεταβάλλεται αναλόγως. Το σήμα που στέλνει η μονάδα αυτή, φτάνει στην ενδιάμεση μονάδα, μετατρέπεται σε σήμα τάσης στην ενδιάμεση μονάδα και ψηφιοποιείται στην εξωτερική μονάδα όπου και απεικονίζεται σε ένδειξη διάρκειας περιόδου σε μs . Στην εξωτερική μονάδα είναι ορατές οι τιμές της περιόδου ταλάντωσης καθώς και της επικρατούσας θερμοκρασίας. Μέσω της περιόδου ταλάντωσης και με χρήση μαθηματικών εξισώσεων, είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της πυκνότητας σε μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών. Η εσωτερική μονάδα έχει τη δυνατότητα να "διαβάζει" ενδείξεις περιόδου σε πιέσεις 1-1400 bar και θερμοκρασίες από -10 έως 200°C.



Εικόνα 3.6 Πυκνόμετρο τοποθετημένο εντός του εργαστηριακού κλιβάνου.

Για την ελαχιστοποίηση της επιρροής εξωτερικών κραδασμών που μπορεί να επηρεάσουν τις μετρήσεις της περιόδου ταλάντωσης του σωλήνα, χρησιμοποιήθηκαν βάσεις απορρόφησης των κραδασμών (Εικόνα 3.7). Η κάθε βάση αποτελείται από τρία κομμάτια: δύο μεταλλικές πλάκες μεγάλου βάρους και ένα ελαστομερές (τοποθετημένο μεταξύ των πλακών) το οποίο απορροφά τους κραδασμούς.



Εικόνα 3.7 Πυκνόμετρο τοποθετημένο στις βάσεις απορρόφησης κραδασμών

Οι προδιαγραφές του πυκνόμετρου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη δίνονται στον Πίνακα 3.4.

Density range	0 g/cm³ to 3 g/cm³
Density resolution: (depends mainly on the resolution of the evaluation unit)	up to 0.00001 g/cm ³
Density repeatability: (depends on the measuring conditions)*	0.0001 g/cm ³ to 0.00001 g/cm ³
Density error: (depends on the measuring conditions)*	0.001 g/cm ³ to 0.0001 g/cm ³
Cell material	Hastelloy C-276
Temperature range	-10 °C to +200 °C (14 °F to 392 °F)
Pressure range	0 bar to 1400 bar (0 psi to 20,300 psi)
Amount of sample in the measuring cell	approx. 2 mL
Dimensions (L x W x H)	
DMA HPM	210 mm x 78 mm x 86 mm (8.3 in. x 3.1 in. x 3.4 in.)
Interface module	220 x 120 x 80 mm (8.7 in. x 4.7 in. x 3.1 in.)
Weight:	
DMA HPM	8.3 kg (18.3 lbs)
Interface module	1.5 kg (3.3 lbs)

Πίνακας 3.4 Προδιαγραφές πυκνομέτρου

3.2.5 Μανόμετρο

Η βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών έγινε χρησιμοποιώντας ένα μανόμετρο υψηλής ακρίβειας της σειράς PX01 της εταιρείας Omega. Το εύρος λειτουργίας του για τις πιέσεις, ξεκινά από την ατμοσφαιρική πίεση και φτάνει τα 345 bar, ενώ για τις θερμοκρασίες κυμαίνεται μεταξύ -46 και 121 °C. Συνοδεύεται από πιστοποιητικό βαθμονόμησης και τα χαρακτηριστικά του δίνονται στον Πίνακα 3.5.

PX01Series Excitation	24 to 32 Vdc
Output	0 to 5 Vdc ±0.03 Vdc
Linearity	0.05% FSO
Hysteresis	0.05% FSO
Repeatability	±0.05% FSO
Zero Balance	0 V ±0.01 Vdc
Agency Approvals	Standard FM Intrinsically Safe
Sensing Element	4-active-arm bridge, using thick-film

Shunt Calibration Value	80% FS
Operating Temp Range	-46 to 121°C (-50 to 250°F)
Compensated Temp Range	16 to 71°C (60 to 160°F)
Proof Pressure	150% of rated pressure
Burst Pressure	300% of rated pressure

Πίνακας 3.5 Προδιαγραφές μανομέτρου

3.2.6 Σωλήνες, σύνδεσμοι και βαλβίδες

- Οι σωλήνες χρησιμοποιούνται για την μεταφορά και φόρτωση των ρευστών και την μετάδοση της πίεσης. Είναι κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα SS 3.16 και έχουν μεγάλη αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία ενώ η διάμετρός τους είναι 1/8 in.
- Οι σύνδεσμοι χρησιμοποιήθηκαν για την ένωση των σωλήνων και έχουν μεγάλη αντοχή σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.6. Είναι των εταιρειών Nova, Swagelok, και Autoclave.

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

Πίνακας 3.6 Προδιαγραφές συνδέσμων

- Οι βαλβίδες παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην διάταξη καθώς η τοποθέτησή τους δίνει την δυνατότητα ελέγχου κάθε γραμμής ξεχωριστά και ανεξάρτητα από τις υπόλοιπες. Έχουν υψηλές προδιαγραφές αντοχής στην πίεση και τη θερμοκρασία και χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες ανάλογα με τον κατασκευαστή, τις Autoclave Engineers και Nova Swiss. Οι προδιαγραφές των τύπων των βαλβίδων δίνονται στον Πίνακα 3.7.

	Autoclave Engineers				Nova Swiss	
Μοντέλο	10V2075		201B-8813		530.0145	530.0141
Μέγιστη πίεση (bar)	1034 @ room temperature	992	700 @ room temperature	662	1000	1000
Μέγιστη θερμοκρασία (°C)		232		232	180	180
Εξωτερική διάμετρος σωλήνα (inch)	1/8				1/8	

Πίνακας 3.7 Προδιαγραφές βαλβίδων

3.2.7 Δοχείο φόρτωσης υγρών

Το δοχείο φόρτωσης υγρού (Εικόνα 3.8) χρησιμοποιήθηκε για τη φόρτωση των υγρών στους εμβολοφόρους κυλίνδρους. Είναι κατασκευασμένο από χάλυβα και έχει αντοχή σε μεγάλες πιέσεις. Το δοχείο έχει μια βαλβίδα εισόδου στο άνω τμήμα που χρησιμοποιείται για εισπίεση πεπιεσμένου αέρα, και άλλη μια βαλβίδα εξόδου στο κάτω τμήμα από την οποία εξέρχεται το υγρό και κατευθύνεται προς το αυτόκλειστο. Στεγανοποιείται μέσω του δακτυλίου στεγανοποίησης που είναι τοποθετημένος στο άνω μέρος των σπειρωμάτων του πώματος.



Εικόνα 3.8 Δοχείο φόρτωσης υγρού

Το πώμα απομακρύνεται για να πληρωθεί το δοχείο με το υγρό που πρόκειται στη συνέχεια να φορτωθεί στα αυτόκλειστα. Αφού τοποθετηθεί η κατάλληλη ποσότητα στο δοχείο, αυτό σφραγίζεται και στη συνέχεια συνδέεται η παροχή του πεπιεσμένου αέρα στη βαλβίδα εισόδου. Με το άνοιγμα της βαλβίδας εξόδου, δημιουργείται διαφορά πίεσης και το υγρό μετακινείται προς το αυτόκλειστο που βρίσκεται σε χαμηλότερη πίεση.

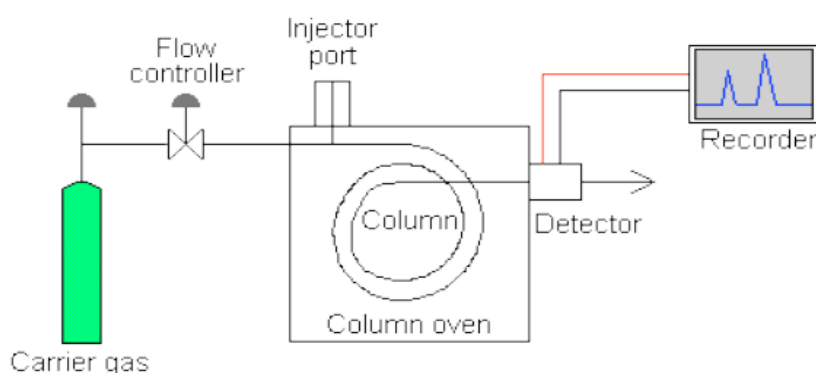
3.2.8 Φιάλες φόρτωσης αερίων – μανοεκτονωτής

Κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών πειραμάτων, χρησιμοποιήθηκαν τα αέρια μεθάνιο, αιθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Τα αέρια αυτά βρίσκονται υπό υψηλές πιέσεις σε φιάλες και για την φόρτωσή τους στα αυτόκλειστα απαιτήθηκε η χρήση μανοεκτονωτή ο οποίος συνδέεται στην βαλβίδα εξόδου των φιαλών και ελέγχει την πίεση εξόδου.

3.2.9 Χρωματογράφος

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε, αποτελείται από έναν κλίβανο, μέσα στον οποίο βρίσκεται μια χρωματογραφική στήλη (Εικόνα 3.9), συνδεδεμένη στο ένα άκρο της με το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και στο άλλο με τον ανιχνευτή που καταγράφει τις ενώσεις όπως αυτές έχουν διαχωριστεί μέσα στη στήλη. Η στήλη αυτή πληρούται με μια στάσιμη φάση ¹¹ (στερεή ή αέρια). Η φέρουσα φάση (ή κινητή) ¹², οδηγείται από τη φιάλη υψηλής πίεσης στη χρωματογραφική στήλη με σταθερή παροχή και γίνεται εισαγωγή του δείγματος με σύριγγα. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από τη φέρουσα φάση κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται.

Οι δύο φάσεις, κινητή και στάσιμη, επιλέγονται έτσι ώστε τα συστατικά του μείγματος που πρόκειται να αναλυθεί, να έχουν διαφορετική συνάφεια (διαλυτότητα, τάση προσρόφησης κ.λπ.) με κάθε μία από αυτές. Ένα συστατικό που είναι ευδιάλυτο ή προσροφάται ευκολότερα στη στάσιμη φάση θα χρειαστεί περισσότερο χρόνο να διανύσει τη στήλη, συγκριτικά με άλλο συστατικό με περιορισμένη διαλυτότητα ή τάση προσρόφησης. Η διαφορετική κινητικότητα των συστατικών, οδηγεί στον διαχωρισμό τους και την κατά μήκος της στήλης δημιουργία ξεχωριστών ζωνών. Ο διαχωρισμός δηλαδή επιτυγχάνεται με βάση τη διαφορετική κατανομή των συστατικών ανάμεσα στις δύο αυτές φάσεις. Τα συστατικά που παραμένουν στην στάσιμη φάση λιγότερο χρόνο, εξέρχονται γρηγορότερα από εκείνα που παραμένουν προσροφημένα ή διαλυμένα περισσότερο χρόνο στη στάσιμη φάση. Για ένα δεδομένο χρωματογραφικό σύστημα, κάθε συστατικό κινείται με τη δική του χαρακτηριστική ταχύτητα και εξέρχεται από τη στήλη σε ένα χαρακτηριστικό χρόνο ο οποίος ονομάζεται χρόνος συγκράτησης ή έκλουσης (t_R) και χρησιμοποιείται στον ποιοτικό προσδιορισμό των συστατικών.



Εικόνα 3.9 Αέριος χρωματογράφος

¹¹ Στάσιμη φάση είναι συνήθως ένα μη πτητικό υγρό το οποίο είτε επικαλύπτει το εσωτερικό της στήλης είτε είναι προσροφημένο σε στερεά σωματίδια.

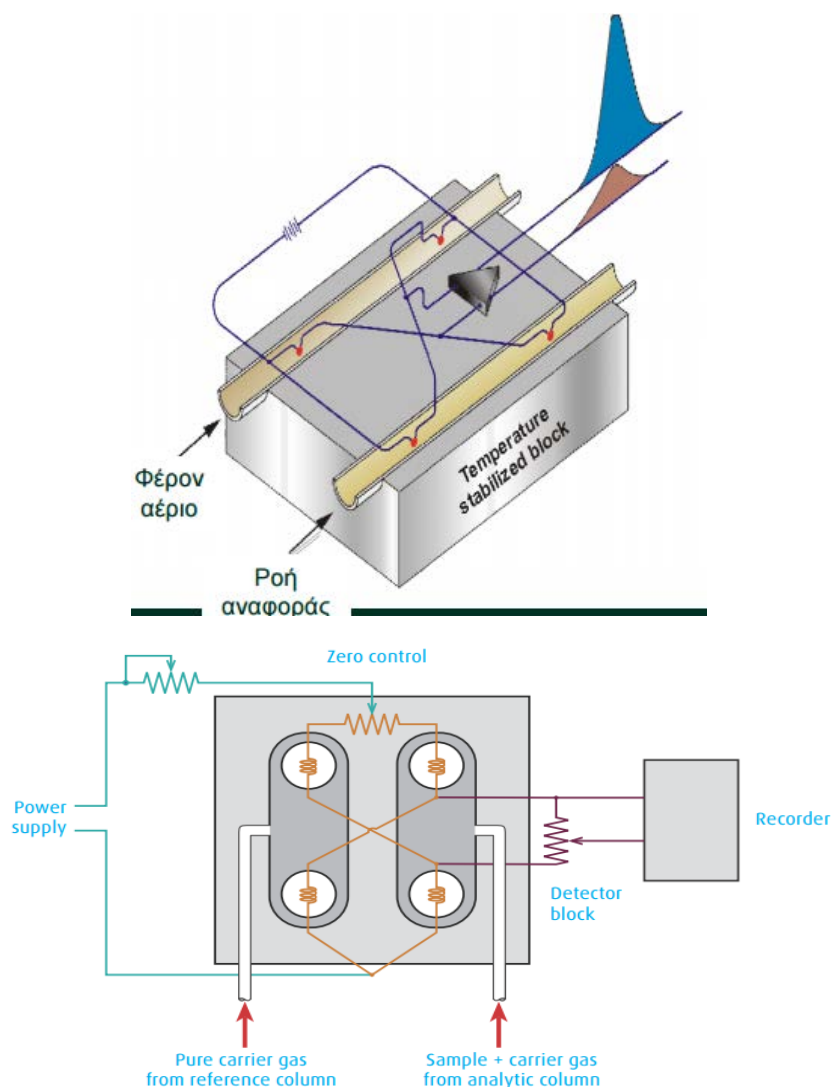
¹² Κινητή ή Φέρουσα φάση είναι κάποιο αέριο συνήθως He, N₂, H₂.

Καθώς οι ενώσεις βγαίνουν από τη στήλη, ανιχνεύονται από τους ανιχνευτές, με βάση κάποια ιδιότητα των συστατικών τους (π.χ. θερμική αγωγιμότητα, ικανότητα να ιονίζονται κ.λπ.) και καταγράφεται σήμα ανάλογο με τη συγκέντρωσή τους. Η κάθε κορυφή αντιπροσωπεύει μια χημική ένωση και το σύνολο των κορυφών ενός δείγματος αποτελούν το αέριο χρωματογράφημα του δείγματος. Η ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων γίνεται με σύγκριση του χρωματογραφήματος με άλλα πρότυπων δειγμάτων. Σε ότι αφορά τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων κάθε δείγματος, αυτός γίνεται μετρώντας το εμβαδόν κάτω από κάθε κορυφή (Εικόνα 3.12).

Ο αέριος χρωματογράφος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του μείγματος, είναι ο Perkin Elmer 8700 με ανιχνευτές Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD) και Ιονισμού Φλόγας (FID) συνδεδεμένους σε σειρά.

Η λειτουργία του **ανιχνευτή Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD)**, στηρίζεται στη διαφορά της θερμικής αγωγιμότητας ανάμεσα στην καθαρή φέρουσα φάση και το έκλουσμα (δηλαδή, το ρευστό που εξέρχεται από τη στήλη). Το έκλουσμα αποτελείται από τη φέρουσα φάση και τα συστατικά του δείγματος. Αποτελείται από δύο θερμοστατούμενες κυψελίδες (Εικόνα 3.10) όπου μέσω της πρώτης διέρχεται το έκλουσμα και μέσω της δεύτερης διέρχεται μόνιμα ρεύμα φέρουσας φάσης. Εντός των κυψελίδων υπάρχουν αντιστάσεις οι οποίες συγκρατούν μια γέφυρα Wheatstone. Όταν από τη στήλη εξέρχεται μόνο φέρον αέριο, η γέφυρα βρίσκεται σε ισορροπία διότι οι αντιστάσεις βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία (ίσες θερμικές αγωγιμότητες των δύο αερίων ρευμάτων). Με την εμφάνιση κάποιου συστατικού, αλλάζει η αγωγιμότητα του ενός ρευστού (έκλουσμα) στο ρεύμα της στήλης άρα αλλάζει και η θερμοκρασία των αντιστάσεων με αποτέλεσμα την δημιουργία διαφοράς δυναμικού στα άκρα της γέφυρας. Το σήμα, το οποίο είναι ανάλογο των της μοριακής συγκέντρωσης του συστατικού, ενισχύεται και καταγράφεται (Εικόνα 3.12b).

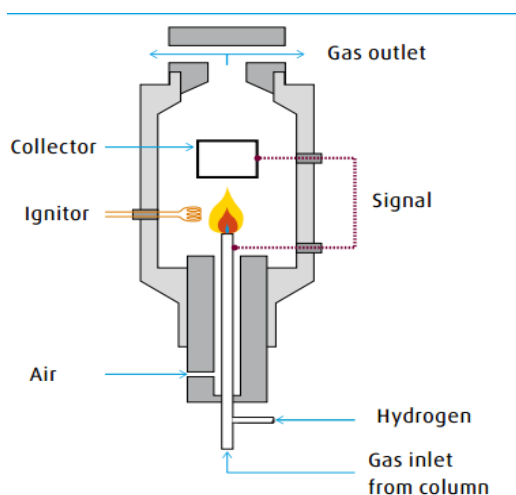
Ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας, είναι κατάλληλος τόσο για οργανικά όσο και για ανόργανα δείγματα και επίσης δεν καταστρέφει το δείγμα με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή η σύνδεση του με άλλους ανιχνευτές σε σειρά. Η γραμμική περιοχή απόκρισής του είναι της τάξης του 10^5 ενώ η ευαισθησία του είναι χαμηλή της τάξης του 10^{-8} g/s ένωσης/αέριο.



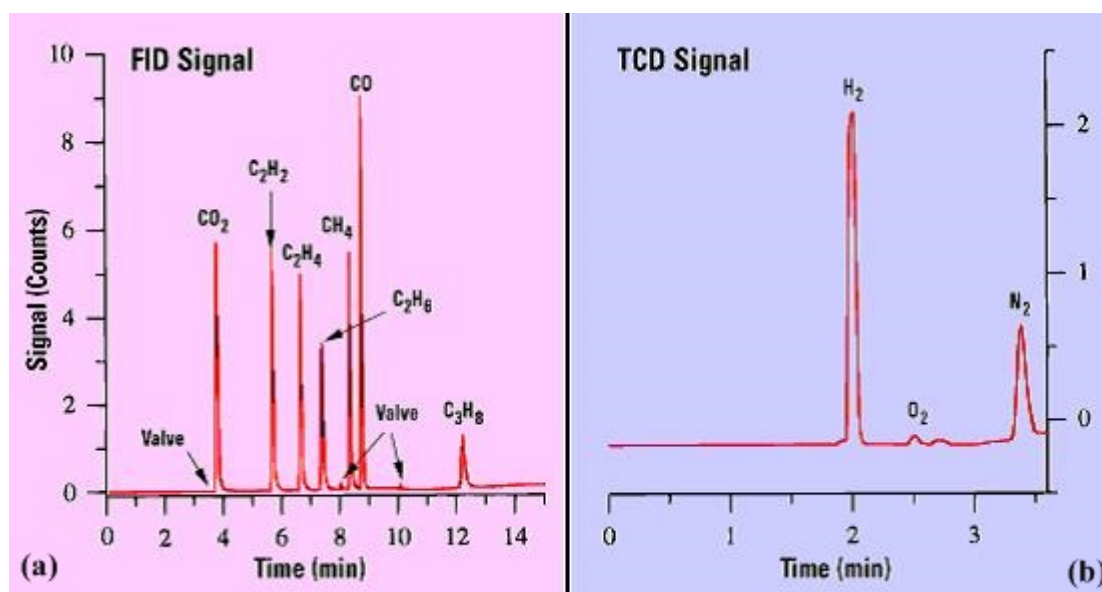
Εικόνα 3.10 Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας

Η λειτουργία του **ανιχνευτή Ιονισμού Φλόγας (FID)**, στηρίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μιας φλόγας υδρογόνου, στην οποία καίγονται τα συστατικά του μείγματος στην έξοδό τους από την στήλη. Όταν καίγεται μόνο υδρογόνο, το ρεύμα που δημιουργείται καταγράφεται σαν γραμμή βάσης (baseline). Όταν από τη στήλη του χρωματογράφου εξέρχονται οργανικά μόρια, αυτά στη συνέχεια οδηγούνται στον ανιχνευτή φλόγας (Εικόνα 3.11), καίγονται στη φλόγα και ιονίζονται με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια, τα οποία οδηγούν στην αύξηση της αγωγιμότητας της φλόγας. Το ρεύμα που δημιουργείται από την κίνηση των ιόντων, ενισχύεται και καταγράφεται (Εικόνα 3.12a). Η απόκριση του α-

νιχνευτή αυτού είναι ανάλογη της μαζικής συγκέντρωσης του συστατικού. Παρουσιάζει μεγαλύτερη ευαισθησία από τον ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (της τάξης του 10^{-13} g/s του αναλυτή/second) και μεγάλη γραμμική περιοχή απόκρισης (10^7). Είναι ανιχνευτής ευρείας χρήσης, όμως δεν παρουσιάζει καλή ευαισθησία σε χαρακτηριστικές ομάδες όπως είναι οι καρβονυλομάδες, καθώς επίσης και στα αδρανή αέρια H_2O , CO_2 , SO_2 και NO_x . Ένα ακόμη σημαντικό μειονέκτημα είναι ότι καταστρέφει το δείγμα.



Εικόνα 3.11 Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας



Εικόνα 3.12 (α)Χρωματογράφημα από ανιχνευτή FID (β) Χρωματογράφημα από ανιχνευτή TCD

3.3 Μέτρα ασφαλείας για τη διεξαγωγή των πειραμάτων

Για αποφυγή βραχυκυκλώματος:

Η πειραματική διάταξη που αναπτύχθηκε, αποτελείται από συσκευές που χρησιμοποιούν ηλεκτρικό ρεύμα για την λειτουργία τους. Δεδομένου ότι ως μέσο άσκησης πίεσης χρησιμοποιήθηκε το νερό, και ως μετρούμενα ρευστά ορισμένοι υγροί υδρογονάνθρακες, κρίθηκε σκόπιμο τα καλώδια όλων των συσκευών να βρίσκονται πίσω από τον πάγκο εργασίας και όσο το δυνατόν πιο μακριά από το δοχείο του νερού και τους κλάδους από τους οποίους διέρχονται υγρά.

Για προστασία από τις υψηλές πιέσεις:

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε υψηλές πιέσεις έως 517 bar. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανότητες διαρροής και να εξασφαλιστεί ο καλύτερος δυνατός έλεγχος, η διάταξη σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχουν μόνο δύο κλάδοι υψηλής πίεσης συνδεδεμένοι με τις αντλίες. Οι υπόλοιποι κλάδοι από τους οποίους διέρχεται ρευστό υπό υψηλή πίεση, βρίσκονται εντός του κλιβάνου και σε απόσταση ασφαλείας από τους χειριστές της διάταξης.

Επίσης, καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, ελήφθησαν όλα τα προσωπικά μέτρα ασφαλείας (χρήση ειδικών γυαλιών για προστασία των οφθαλμών, διατήρηση απόστασης ασφαλείας από την διάταξη, προσεκτικός χειρισμός φιαλών υπό πίεση).

Για προστασία από τις υψηλές θερμοκρασίες:

Οι υψηλές θερμοκρασίες ελέγχονται και περιορίζονται στον αεροθάλαμο του κλιβάνου, με αποτέλεσμα να μην είναι απαραίτητη η λήψη κάποιου επιπλέον μέτρου ασφαλείας. Επίσης, έγινε ενδεδειγμένος έλεγχος των προδιαγραφών όλων των επιμέρους εξαρτημάτων (σωλήνων, βαλβίδων, αυτοκλείστων κ.α.) που τοποθετήθηκαν εντός του κλιβάνου, προκειμένου να διαπιστωθεί αν είναι ασφαλής η χρήση τους στις προκαθορισμένες θερμοκρασίες πραγματοποίησης των πειραμάτων.

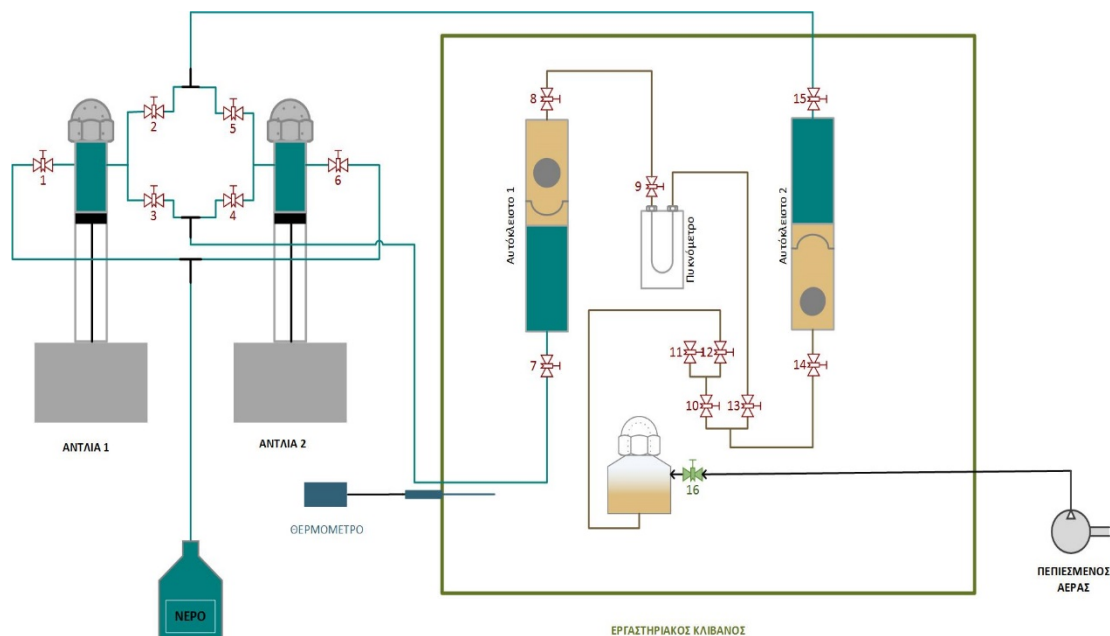
3.4 Έλεγχος λειτουργίας

Πριν την έναρξη των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε ο καθαρισμός της πειραματικής διάταξης με απιονισμένο νερό και η απομάκρυνση του αέρα από το σύστημα και ιδιαίτερα από τους θαλάμους των αντλιών για την αποφυγή λανθασμένων ενδείξεων πίεσης. Στη συνέχεια ακολούθησε έλεγχος της στεγανότητας της διάταξης υπό τις μέγιστες συνθήκες εφαρμοζόμενης πίεσης (517 bar).

3.4.1 Καθαρισμός πειραματικής διάταξης

Αρχικά είναι απαραίτητη η πλήρωση των αντλιών με νερό. Η χωρητικότητά της αντλίας 1 είναι 266 mL και της αντλίας 2 είναι 507 mL. Τα έμβολα των αντλιών μετακινούνται στην υψηλότερη θέση και απομακρύνεται ο αέρας από την πλαϊνή βαλβίδα. Στην συνέχεια κλείνονται οι βαλβίδες οι οποίες συνδέουν τις αντλίες με τα αυτόκλειστα, συγκεκριμένα οι βαλβίδες 2,3,4 και 5 (Εικόνα 3.13). Το δοχείο με το απιονισμένο νερό συνδέεται με τις αντλίες μέσω των βαλβίδων 1 και 6. Πατώντας το κουμπί με την ένδειξη refill, οι αντλίες γεμίζουν με απιονισμένο νερό και τα έμβολα τους μετακινούνται από την ανώτερη στην κατώτερη θέση. Οι αντλίες τίθενται σε λειτουργία πληκτρολογώντας πίεση 10 bar και πατώντας το κουμπί με την ένδειξη run. Έχοντας ανοιχτές τις βαλβίδες 1 και 6, ο αέρας που πιθανόν να έχει εγκλωβιστεί στους θαλάμους των αντλιών, απομακρύνεται και καταλήγει στο δοχείο νερού. Όταν από τον σωλήνα που καταλήγει στο δοχείο νερού βγαίνει πλέον νερό και όχι αέρας, οι βαλβίδες 1 και 6 κλείνουν και όταν η πίεση φτάσει στα 10 bar, σταματάει αυτόματα η λειτουργία των αντλιών. Η διαδικασία απομάκρυνσης του αέρα λαμβάνει χώρα σε κάθε αντλία ξεχωριστά.

Στους κλάδους που βρίσκονται εντός του κλιβάνου, εφαρμόζεται κενό από την βαλβίδα 11 έχοντας συγχρόνως ανοιχτές τις βαλβίδες 8,9,10,11,12,13 και 14. Το νερό φορτώνεται στην διάταξη, χρησιμοποιώντας το δοχείο φόρτωσης ρευστού. Στην οπή που βρίσκεται στο πάνω μέρος του δοχείου, έχει τοποθετηθεί η βαλβίδα 16 ενώ από την οπή του κάτω μέρους φεύγει γραμμή η οποία συνδέεται με τη βαλβίδα 12 (Εικόνα 3.13). Το νερό τοποθετείται στο δοχείο, και ξεκινάει η φόρτωση του κάθε αυτοκλείστου ξεχωριστά. Για το αυτόκλειστο 1, ανοίγονται οι βαλβίδες 10,13,9,8,12 και τέλος η 16 από την οποία γίνεται εισπίεση αέρα. Ο αέρας σπρώχνει το νερό το οποίο καταλήγει στον πάνω θάλαμο του αυτοκλείστου 1 και έπειτα κλείνει η βαλβίδα 12. Για να επιβεβαιωθεί η μεταφορά νερού από το δοχείο στο αυτόκλειστο, ανοίγονται οι βαλβίδες 3 και 7 και παρατηρείται η μεταβολή της πίεσης στην αντλία 1. Αν η μεταφορά είναι επιτυχής, η πίεση της αντλίας 1 πρέπει να αυξηθεί.



Εικόνα 3.13 Φόρτωση υγρού στην πειραματική διάταξη

Επίσης είναι απαραίτητο να γίνει έλεγχος για το κατά πόσο ο θάλαμος του αυτοκλείστου είναι γεμάτος μόνο με νερό. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: ανοίγονται οι βαλβίδες 3,7,8,9,13,10,11 και ρυθμίζεται η αντλία 1 στα 10 bar. Όταν από την έξοδο της βαλβίδας 11, βγει νερό, κλείνονται όλες οι βαλβίδες και σταματάει η αντλία.

Πριν την φόρτωση του αυτοκλείστου 2, εφαρμόστηκε κενό από την βαλβίδα 11 έχοντας ανοιχτές τις βαλβίδες 10 και 14, προκειμένου να απομακρυνθεί ο αέρας από τις γραμμές. Στη συνέχεια, έκλεισε η βαλβίδα 11 και άνοιξε η 12 προκειμένου να εισπιαστεί το νερό στον κάτω θάλαμο του αυτοκλείστου. Το αυτόκλειστο 2 είναι τοποθετημένο ανάποδα ως προς το αυτόκλειστο 1 με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος η σφαίρα ανάμειξης να φράξει την είσοδο του θαλάμου. Για το λόγο αυτό, κατά την εισπίεση του νερού, το αυτόκλειστο 2 τοποθετήθηκε υπό κλίση.

3.4.2 Έλεγχος στεγανότητας

Για τον έλεγχο της στεγανότητας η διάταξη παρέμεινε γεμάτη με νερό για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια έγινε έλεγχος για τυχόν διαρροές (σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χαμηλή πίεση-liquid test) και αφού διαπιστώθηκε η ομαλή λειτουργία της, η πίεση άρχισε σταδιακά να αυξάνεται προκειμένου να ελεγχθεί η αντοχή της διάταξης και η στεγανότητα σε υψηλότερες πιέσεις (pressure test). Η πρώτη τιμή πίεσης που εφαρμόστηκε ήταν τα 50 bar και

με βήμα 100 bar, έφτασε τελικά στην μέγιστη πίεση που είναι τα 500 bar. Σε κάθε πίεση, το σύστημα αφηνόταν σε ηρεμία για μία ώρα προκειμένου να διαπιστωθούν τυχόν διαρροές. Για τη διόρθωση των διαρροών ήταν απαραίτητη η αποσυμπίεση του συστήματος για λόγους ασφαλείας.

3.5 Διαδικασίες φόρτωσης ρευστών

3.5.1 Απομάκρυνση και φόρτωση νέου ρευστού

Το πρώτο ρευστό που μετρήθηκε ως προς την πυκνότητα, ήταν το νερό ενώ στη συνέχεια μετρήθηκαν τα υπόλοιπα υγρά και ακολούθως τα αέρια. Για την απομάκρυνση του ρευστού από τους θαλάμους των αυτοκλείστων και τη φόρτωση του επόμενου ρευστού ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία.

Αρχικά ανοίγονται οι βαλβίδες 2,15,14,13,10,12. Με τη βοήθεια της αντλίας 1, εισπνέζεται νερό το οποίο σπρώχνει το έμβολο του αυτοκλείστου 2 προς τα κάτω και εκτοπίζει το ρευστό που υπάρχει στον κάτω θάλαμο του εμβόλου, το οποίο τελικά εξέρχεται από τη βαλβίδα 12 και συλλέγεται σε δοχείο. Μόλις σταματήσει να βγαίνει νερό από τη βαλβίδα 12, που σημαίνει ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του ρευστού έχει απομακρυνθεί, κλείνονται όλες οι βαλβίδες.

Στη συνέχεια, ανοίγονται οι βαλβίδες 3,7,8,9,10, 12 και 13. Ακολουθώντας την ίδια διαδικασία, αφαιρείται μια ποσότητα ρευστού από το θάλαμο του αυτοκλείστου 2.

Με την διαδικασία που περιγράφεται στις προηγούμενες παραγράφους, απομακρύνεται το ρευστό. Παρόλα αυτά, μια μικρή ποσότητα παραμένει στη διάταξη με τη μορφή ιχνών στις σωληνώσεις και στα τοιχώματα των πιστονιών. Για την απομάκρυνση αυτών των σταγονιδίων που εναπέμειναν πραγματοποιείται εισπίεση αέρα ως εξής:

Ρυθμίζεται η αντλία 1 στα 2-3 bar. Ανοίγονται οι βαλβίδες 3,7,8,9,10,13 και 12. Ο αέρας εισέρχεται μέσω της βαλβίδας 12 στο σύστημα και αφού μπει μια ικανοποιητική ποσότητα, κλείνει η βαλβίδα 12 και σταματάει η εισπίεση του αέρα.

Με αυτή τη διαδικασία, το έμβολο του αυτοκλείστου 1 κατεβαίνει και ο θάλαμος περιέχει αέρα και όσο υγρό δεν κατάφερε να αφαιρεθεί προηγουμένως. Η αντλία σταματάει και το αυτόκλειστο αναποδογυρίζει με τη βοήθεια κατάλληλου μηχανισμού που έχει τοποθετηθεί στη διάταξη. Ο μηχανισμός αυτός αποτελείται από έναν μοχλό που βρίσκεται έξω από τον κλίβανο, ο οποίος συνδέεται με μια περιστρεφόμενη βάση εντός του κλιβάνου πάνω στην οποία έχουν τοποθετηθεί τα αυτόκλειστα. Ο αέρας ως ελαφρύτερος βρίσκεται πάνω από το υγρό (το οποίο είναι

βαρύτερο) και θέτοντας ξανά σε λειτουργία την αντλία, ο αέρας στην ουσία σπρώχνει το εναπομείναν υγρό το οποίο εξέρχεται από τη βαλβίδα 12.

Για να απομακρυνθεί το υγρό από τους κλάδους που συνδέουν τα δύο αυτόκλειστα μεταξύ τους αλλά και με το πυκνόμετρο, πρέπει να γίνει ξανά εισπίεση αέρα από την βαλβίδα 12, έχοντας ανοιχτές τις βαλβίδες 8,9,10,12,13,14 και στη συνέχεια να εφαρμοστεί κενό. Το κενό στοχεύει στην εξάτμιση των ιχνών του υγρού που έχουν εγκλωβιστεί στους κλάδους αλλά και στα τοιχώματα των αυτοκλείστων. Για να διευκολυνθεί η διαδικασία της εξάτμισης, πριν την εφαρμογή κενού γίνεται εισπίεση αέρα έτσι ώστε να κατέλθει το έμβολο του κάθε αυτοκλείστου και να μεγαλώσει η επιφάνεια επαφής του υγρού με τον αέρα. Το σύστημα αφήνεται υπό κενό για 24 ώρες ώστε να προλάβει να εξατμισθεί το υγρό.

3.5.2 Φόρτωση υγρών

Το δοχείο φόρτωσης υγρών, πληρούται με το καθαρό συστατικό (π.χ. πεντάνιο) και συνδέεται στην πειραματική διάταξη. Για την φόρτωση του αυτοκλείστου 1, ανοίγονται οι βαλβίδες 10,13,9,8,12 και ακολούθως η 16 από την οποία γίνεται εισπίεση αέρα. Ο αέρας σπρώχνει το πεντάνιο το οποίο εξέρχεται από την οπή που βρίσκεται στο κάτω μέρος του δοχείου και καταλήγει στον πάνω θάλαμο του αυτοκλείστου 1. Στη συνέχεια η βαλβίδα 12 κλείνει και ανοίγονται οι βαλβίδες 3 και 7 για να ελεγχθεί αν η μεταφορά ήταν επιτυχής (δηλαδή αν η αντλία 1 "βλέπει" την πίεση φόρτωση του υγρού). Αν η φόρτωση γίνει στο αυτόκλειστο 2, η μόνη διαφορά είναι το αυτόκλειστο πρέπει να βρίσκεται υπό κλίση έτσι ώστε η σφαίρα ανάμειξης να μην φράζει την είσοδο στο ρευστό.

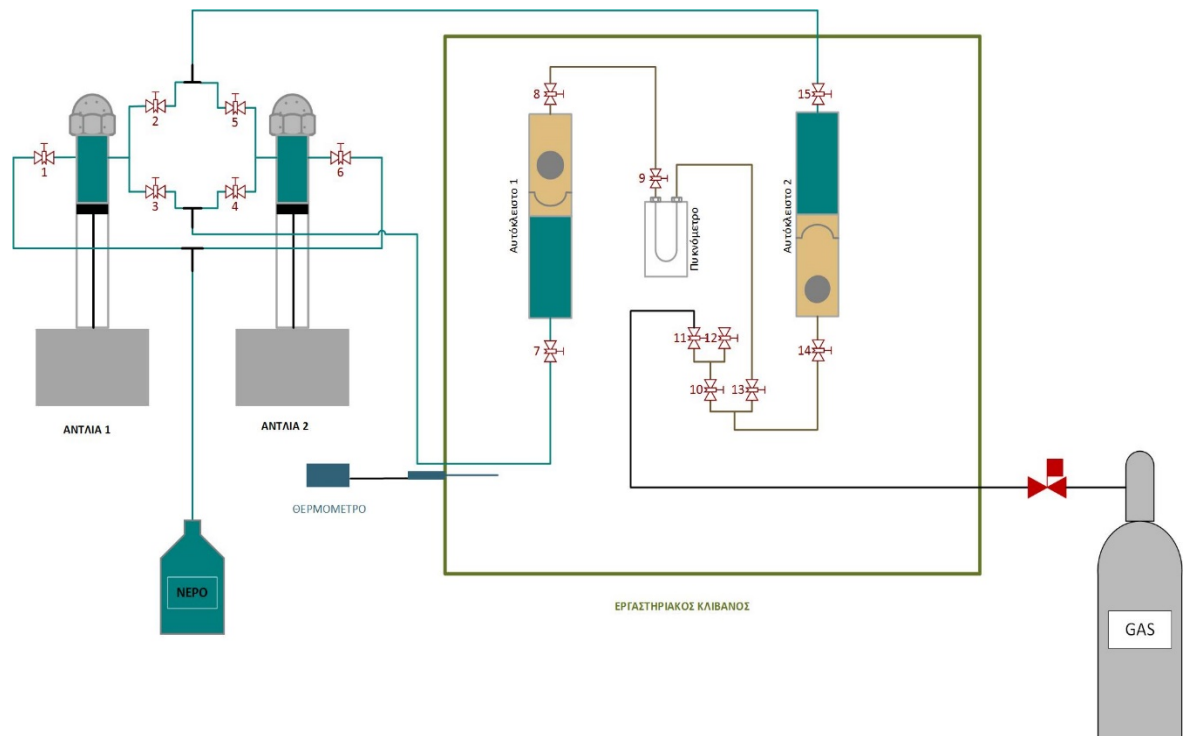
Μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων για το κάθε υγρό, ακολουθούσε η απομάκρυνσή του από τα αυτόκλειστα και η εφαρμογή κενού για ορισμένο χρονικό διάστημα, προκειμένου να εξατμιστούν τυχόν ίχνη του υγρού που δεν κατάφεραν να απομακρυνθούν (η διαδικασία περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.5.1).

3.5.3 Φόρτωση αερίων

Τα αέρια συστατικά, είναι αποθηκευμένα σε ειδικές φιάλες υπό πίεση. Για να μεταφερθεί ποσότητα αερίου από την φιάλη στα αυτόκλειστα ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Αρχικά η φιάλη αερίου συνδέεται στο σύστημα μέσω της βαλβίδας 1 (Σχήμα 3.2). Στην έξοδο της φιάλης έχει τοποθετηθεί ρυθμιστής μείωσης της πίεσης εξόδου του αερίου καθώς εντός της φιάλης το αέριο βρίσκεται σε υψηλή πίεση. Τα έμβολα των αυτοκλείστων έχουν μεταφερθεί στα αρχικά σημεία (δηλαδή στα σημεία που φτάνουν όταν δεν υπάρχει νερό στους θαλάμους

για να ασκήσει πίεση) προκειμένου να υπάρχει χώρος για να εισέλθει το αέριο. Για τη μεταφορά, ανοίγονται οι βαλβίδες 11,10,13,9,8 καθώς και η βαλβίδα της φιάλης. Όταν μεταφερθεί η κατάλληλη ποσότητα, οι βαλβίδες κλείνονται και στη συνέχεια γίνεται μεταφορά από το ένα αυτόκλειστο στο άλλο ώστε να γεμίσουν με αέριο και οι ενδιάμεσοι κλάδοι. Ανοίγονται οι βαλβίδες 3,7,8,9,13,14,15, και 5, ενώ η αντλία 1 ρυθμίζεται στα 30 bar. Με αυτό τον τρόπο, δίνεται η δυνατότητα να επαληθευτεί η ποσότητα του αερίου που εισήλθε στο σύστημα, παρατηρώντας την αρχική και την τελική ένδειξη του όγκου της αντλίας 2.



Σχήμα 3.2 Φόρτωση αερίου στην πειραματική διάταξη

3.5.4 Φόρτωση μείγματος

Έστω ότι απαιτείται φόρτωση μείγματος με σύσταση 40% σε πεντάνιο, 39% σε διοξείδιο του άνθρακα και 21% σε μεθάνιο. Το διοξείδιο του άνθρακα και το μεθάνιο αποτελούν τα αέρια συστατικά του μείγματος, ενώ το πεντάνιο θα προστεθεί σε υγρή μορφή.

Για την παρασκευή του αερίου μείγματος μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα ακολουθείται η παρακάτω μεθοδολογία. Με βάση τη σύσταση του μείγματος, η αναλογία του μεθανίου ως προς το μείγμα μεθάνιο -διοξείδιο του άνθρακα, είναι

$$\frac{n_{C1}}{n_{C1} + n_{CO2}} = \frac{21}{21 + 39} = 0,35 \quad (3.1)$$

Ενώ του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τον αέριο μείγμα είναι:

$$\frac{n_{CO2}}{n_{C1} + n_{CO2}} = \frac{39}{21 + 39} = 0,65 \quad (3.2)$$

Ο μέγιστος όγκος που μπορεί να καταλαμβάνει το συνολικό μείγμα στην πειραματική διάταξη είναι 600cc, καθώς τυχόν μεγαλύτερος όγκος θα εμπόδιζε την πλήρη μεταφορά του μείγματος από το ένα αυτόκλειστο στο άλλο. Λόγω του περιορισμένου διαθέσιμου όγκου θα πρέπει να υπολογιστεί ο όγκος του κάθε αερίου συστατικού που πρόκειται να φορτωθεί, ώστε να προκύψει η επιθυμητή σύσταση του μείγματος.

Έστω π.χ. ότι ο επιθυμητός όγκος για το αέριο μείγμα μεθανίου (C1) και διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) είναι 300 mL, δηλαδή

$$V_g = V_{CO2} + V_{C1} = 300 \text{ mL} \quad (3.3)$$

Όπου V_g : ο όγκος αερίου μείγματος.

Η εξίσωση των αερίων, λύνοντας ως προς τον όγκο γίνεται:

$$n_g = \frac{P \cdot V_g}{Z \cdot R \cdot T} \quad (3.4)$$

Η πίεση φόρτωσης (P) των αερίων αποφασίστηκε να είναι 60atm και η θερμοκρασία (T) είναι ίση με 300K (27°C). Η παγκόσμια σταθερά των αερίων (R), ισούται με $0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mole} \cdot \text{K}}$. Ο συντελεστής απόκλισης του μείγματος C1, CO₂ με αναλογία 35/65, υπολογίζεται με προσομοίωση στο πρόγραμμα WinProp της CMG και η τιμή του είναι 0,7516.

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση (3.4) προκύπτει ότι τα moles του αέριου μείγματος είναι:

$$n_g = \frac{60 \cdot 0,3}{24,6 \cdot 0,7516} = 0,973 \text{ moles}$$

Με βάση την αναλογία του κάθε συστατικού στο αέριο μείγμα (3.1 και 3.2), τα moles του μεθανίου είναι 0,34 και τα moles του διοξειδίου του άνθρακα είναι 0,63.

Επειδή η εισαγωγή του μείγματος γίνεται με την βοήθεια των αντλιών, είναι αναγκαίο να υπολογιστούν οι όγκοι του κάθε συστατικού που πρέπει να εισαχθούν στη διάταξη, χρησιμοποιώντας την εξίσωση των αερίων (3.4). Απαραίτητη προϋπόθεση για τον υπολογισμό των όγκων, είναι ο προσδιορισμός του συντελεστή απόκλισης κάθε συστατικού (μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα) ο οποίος γίνεται μέσω των διαγραμμάτων 3.1 και 3.2.

Για να χρησιμοποιηθούν τα διαγράμματα αυτά απαιτείται ο υπολογισμός των ψευδοανηγμένων πιέσεων (P_r) και θερμοκρασιών (T_r) όπου

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (3.5)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3.6)$$

Τα P_c και T_c , είναι η κρίσιμη πίεση και η κρίσιμη θερμοκρασία αντίστοιχα, και P , T η πίεση και η θερμοκρασία φόρτωσης για το κάθε συστατικό.

Έτσι, για το μεθάνιο ισχύει:

$$P = 60 \text{ atm}, T = 300 \text{ K}$$

$$P_c = 45,4 \text{ atm}, T_c = 190,6 \text{ K}$$

$$\text{Οπότε } P_r = 1,32 \text{ και } T_r = 1,57$$

Ο συντελεστής απόκλισης του μεθανίου που προκύπτει από το Διάγραμμα 3.1, είναι 0,9.

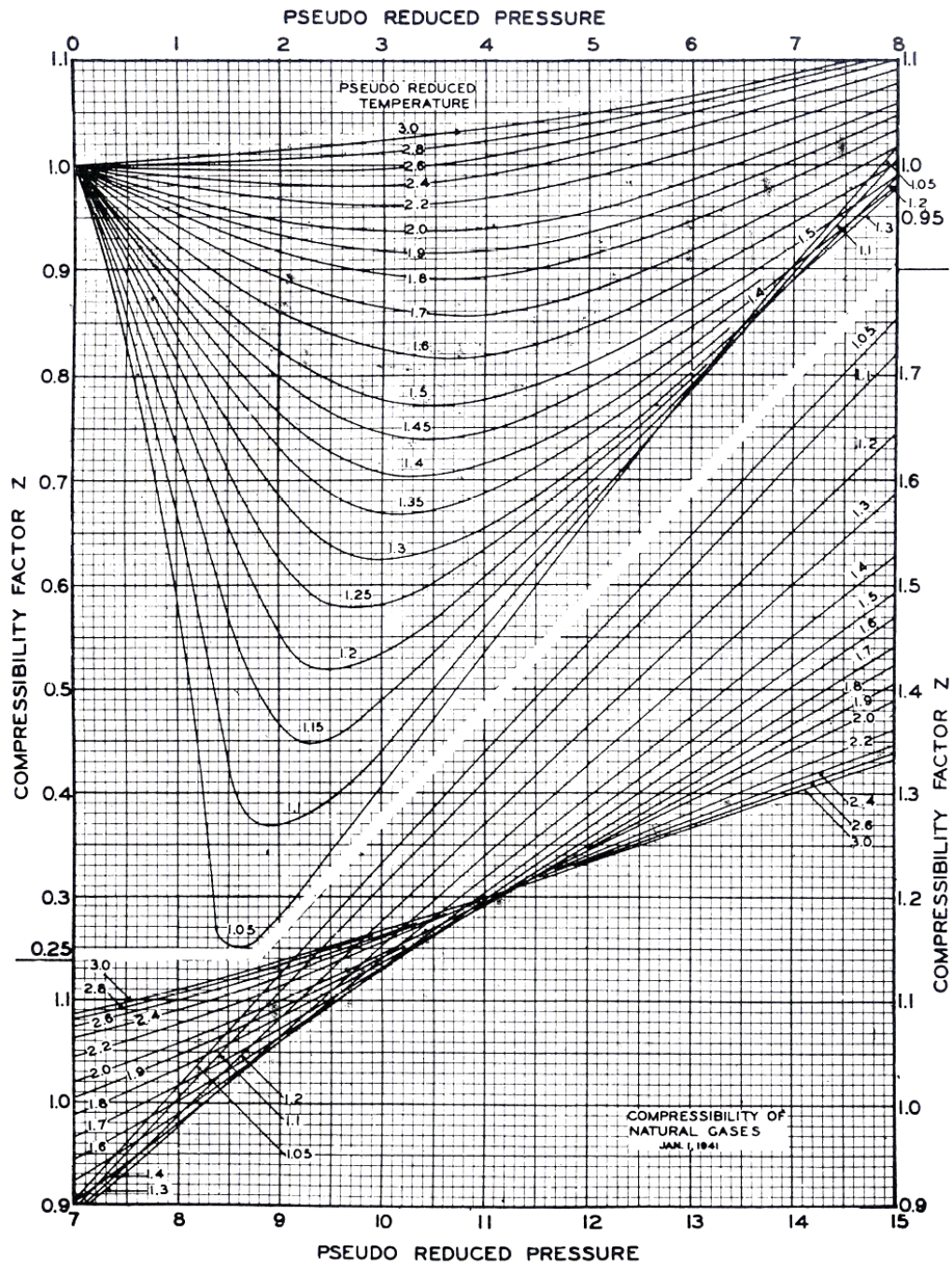
Αντίστοιχα για το διοξείδιο του άνθρακα:

$$P = 60 \text{ atm}, T = 300 \text{ K}$$

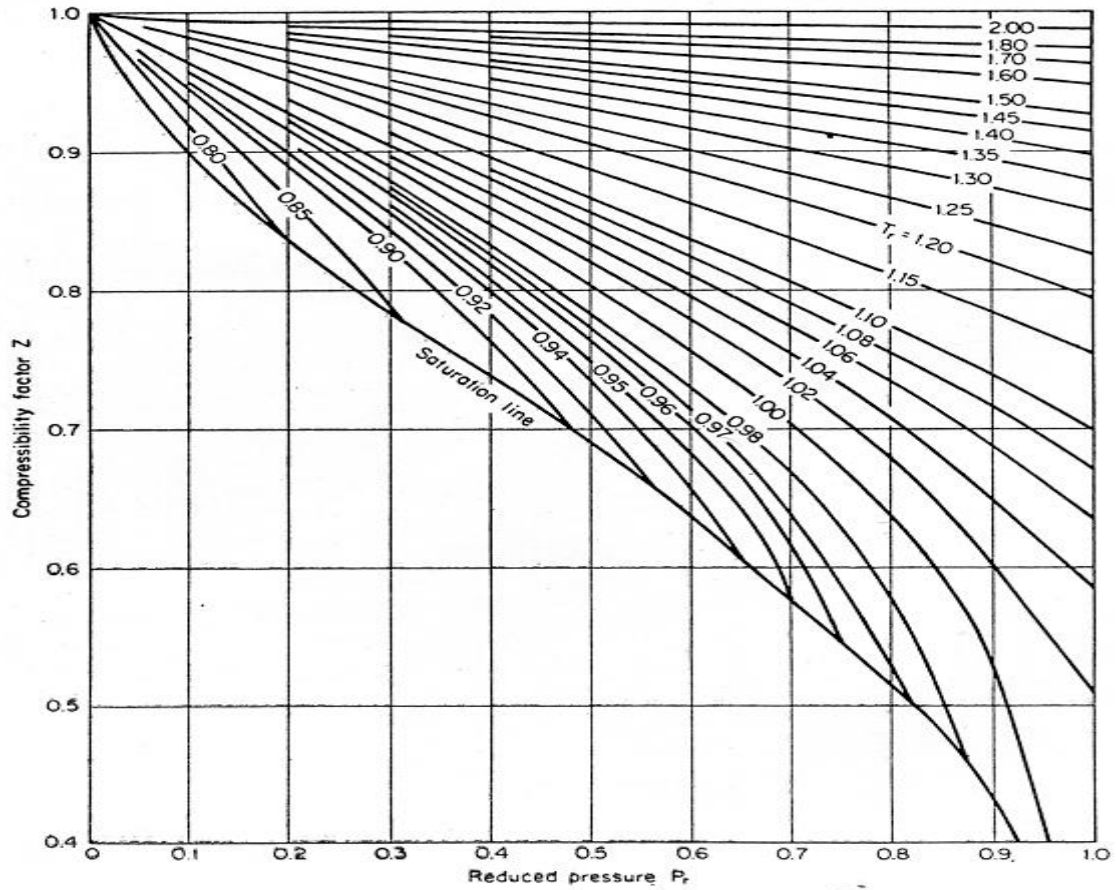
$$P_c = 72,8 \text{ atm}, T_c = 304,2 \text{ K}$$

$$\text{Οπότε } P_r = 0,82 \text{ και } T_r = 0,99$$

Ο συντελεστής απόκλισης του CO₂, προκύπτει από το Διάγραμμα 3.1 και είναι 0,6.



Διάγραμμα 3.1 Διάγραμμα συντελεστή απόκλισης Z (Standing and Katz, Trans. AIME, 1942)



Διάγραμμα 3.2 Διάγραμμα συντελεστή απόκλισης σε χαμηλές ψευδοανηγμένες πιέσεις (Lydersen et al., University of Wisconsin Engineering Experiment Station, 1955)

Λύνοντας την εξίσωση των αερίων (3.4) ως προς τον όγκο, για το κάθε συστατικό, προκύπτει:

$$V_{C1} = \frac{n_{C1} \cdot Z_{C1} \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,34 \cdot 0,9 \cdot 0,082 \cdot 300}{60} = 0,1255 \text{ L} = \mathbf{125.5 mL} \quad (3.7)$$

$$V_{CO2} = \frac{n_{CO2} \cdot Z_{CO2} \cdot R \cdot T}{P} = \frac{0,63 \cdot 0,6 \cdot 0,082 \cdot 300}{60} = 0,155 \text{ L} = \mathbf{155 mL} \quad (3.8)$$

Για το υγρό (πεντάνιο):

Η αναλογία των moles αερίου-υγρού πεντανίου είναι 40/60 οπότε τα moles του υγρού πεντανίου θα είναι: $\frac{n_L}{n_g} = \frac{2}{3} \rightarrow n_L = \frac{2n_g}{3} = 0.648 \text{ moles}$. Μέσω της εξίσωσης $m = n \cdot MW$, υπολογίζεται η μάζα του πεντανίου. Το μοριακό βάρος του πεντανίου είναι 72. Οπότε η μάζα που προκύπτει ισούται με 46.68g (0.046kg).

Από την εξίσωση $\rho = m/V$ και λαμβάνοντας την πυκνότητα του πεντανίου ίση με 0,626g/mL, υπολογίζεται ο όγκος του πεντανίου **$V_L = 74,57 \text{ mL}$** .

Ο συνολικός όγκος του μείγματος που πρόκειται να φορτωθεί είναι:

$$V = V_L + V_g = 74,57 + 125,5 + 155 = 355,07 \text{ mL}$$

Αρχικά φορτώθηκε το πεντάνιο με τη βοήθεια του δοχείου φόρτωσης υγρών και του πεπιεσμένου αέρα. Η ποσότητα του υγρού που εισέρχεται ελέγχεται από τις ενδείξεις του όγκου της αντλίας. Στη συνέχεια φορτώθηκε το CO₂ και έπειτα το μεθάνιο, ακολουθώντας τη διαδικασία φόρτωσης αερίου που αναλύθηκε στο κεφάλαιο 3.5.3.

Κεφάλαιο 4 Βαθμονόμηση

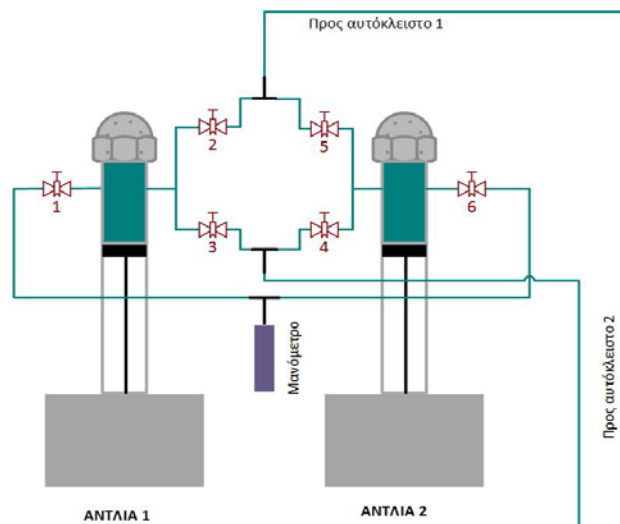
Πριν τη λήψη μετρήσεων, είναι απαραίτητη η βαθμονόμηση των οργάνων. Η βαθμονόμηση ενός μετρητικού οργάνου είναι η ρύθμιση ή η συσχέτιση των ενδείξεων του οργάνου ώστε αυτές να συμπίπτουν με τις τιμές των προτύπων αναφοράς οι οποίες έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια. Με τη διαδικασία αυτή εξασφαλίζεται η ορθή μέτρηση του μετρούμενου μεγέθους.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών και η βαθμονόμηση του πυκνομέτρου. Για την βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών, χρησιμοποιήθηκε ένα μανόμετρο υψηλής ακρίβειας και αναπτύχθηκαν δύο εξισώσεις (μία για την κάθε αντλία) οι οποίες διορθώνουν την ένδειξη της πίεσης του μανομέτρου της κάθε αντλίας ως προς την ένδειξη της πίεσης του μανομέτρου ακριβείας.

Για τη βαθμονόμηση του πυκνομέτρου, μετρήθηκαν ρευστά γνωστής πυκνότητας και έγινε σύγκριση των τιμών της πυκνότητας του πυκνομέτρου με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας.

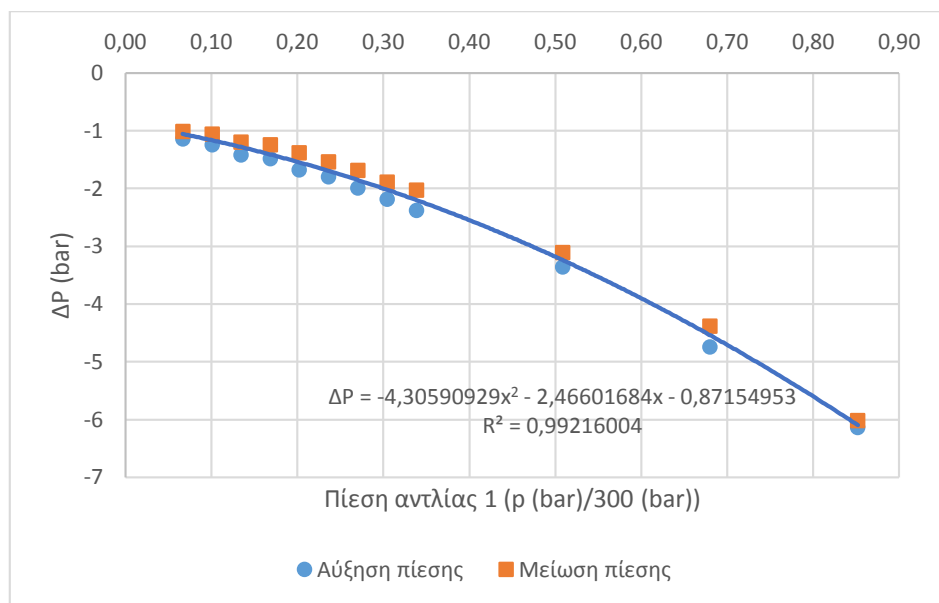
4.1 Βαθμονόμηση μανομέτρων

Τα μανόμετρα των αντλιών έχουν ακρίβεια $\pm 0,5\%$ FS (Full Scale) δηλαδή $\pm 0,5\%$ της μέγιστης τιμής πίεσης που μπορούν να φτάσουν σύμφωνα με τον κατασκευαστή. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως η πραγματική τιμή της πίεσης της αντλίας 1 μπορεί να διαφέρει κατά $\pm 1,3\text{bar}$ σε σχέση με την ένδειξη της αντλίας 1 ενώ της αντλίας 2 κατά $\pm 2,6\text{bar}$. Επίσης, κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων, παρατηρήθηκε ότι ρυθμίζοντας την πίεση της αντλίας 1 στα 70 bar και έχοντας ανοιχτές τις βαλβίδες 2,4,7,8,9,13,14 και 15, το μανόμετρο της αντλίας 2 έδειχνε 71 bar ($P_{\text{αντλίας 1}} \neq P_{\text{αντλίας 2}}$). Για να εξασφαλιστεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια στις πιέσεις, είναι αναγκαία η βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών χρησιμοποιώντας ένα μανόμετρο ακριβείας. Το μανόμετρο ακριβείας μετράει την πίεση με ακρίβεια $\pm 0,05\%$ FS σύμφωνα με τον κατασκευαστή του, που σημαίνει $\pm 0,17\text{bar}$. Το μανόμετρο αυτό, τοποθετήθηκε στο σύνδεσμο που συνδέει το δοχείο νερού με τις αντλίες (Σχήμα 4.1) και πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση παίρνοντας ενδείξεις ταυτόχρονα και από τα τρία μανόμετρα. Η βαθμονόμηση έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πιέσεις από 20 έως 340 bar, οι οποίες αποτελούν το εύρος των πιέσεων λειτουργίας για το μανόμετρο ακριβείας.



Σχήμα 4.1 Θέση μανομέτρου ακριβείας κατά τη βαθμονόμηση

Οι μετρήσεις τις αντλίας 1 και του μανομέτρου ακριβείας παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4.1



Διάγραμμα 4.1 Βαθμονόμηση μανομέτρου αντλίας 1

Οι πιέσεις του μανομέτρου ακριβείας θεωρούνται ως πραγματικές και στόχος είναι να συσχετισθούν με τις πιέσεις των αντλιών 1 και 2. Έτσι, στο Διάγραμμα 4.1 τοποθετήθηκε στον κάθετο άξονα η διαφορά ΔP των πιέσεων μεταξύ μανομέτρου ακριβείας (P_{real}) και αντλίας 1 (P_{pump1}) ενώ στον οριζόντιο άξονα, οι κανονικοποιημένες τιμές της πίεσης της αντλίας 1 και εφαρμόστηκε η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων χρησιμοποιώντας πολυωνυμική συνάρτηση

δευτέρου βαθμού. Η κανονικοποίηση έγινε διαιρώντας τις τιμές της πίεσης της αντλίας με τα 300 bar ώστε εφαρμόζοντας τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων, το πεδίο ορισμού της πίεσης να είναι μεταξύ 0 και 1.

Οι ενδείξεις των δύο μανομέτρων ελήφθησαν κατά την αύξηση (από 20 έως 340 bar) και κατά την μείωση (από 340 έως 20 bar) της πίεσης. Παρατηρείται ότι οι τιμές της αύξησης και της μείωσης της ένδειξης της πίεσης του μανομέτρου της αντλίας δεν βρίσκονται σε συμφωνία εξαιτίας της ύπαρξης του βρόγχου υστέρησης ο οποίος παρατηρείται συχνά στα μετρητικά όργανα. Κατά συνέπεια, η ένδειξη της πίεσης κατά την άνοδο, είναι μεγαλύτερη από την πραγματική πίεση, ενώ κατά την κάθοδο είναι μικρότερη από την πραγματική πίεση. Η μέση τιμή των ΔP κατά την άνοδο και κάθοδο για την αντλία 1 και το μανόμετρο ακριβείας, είναι 0,25 bar που σημαίνει ότι κατασκευάζοντας μία κοινή εξίσωση, κάθε σημείο ανόδου ή καθόδου του διαγράμματος 4.1 απέχει από την εξίσωση κατά 0,12 bar.

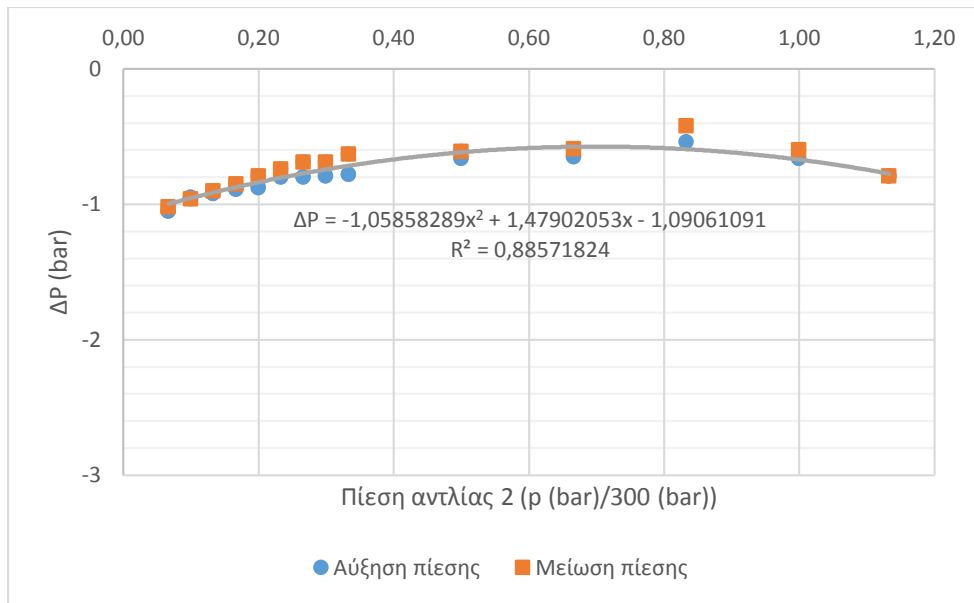
Η “πραγματική” πίεση σε σχέση με τις ενδείξεις πίεσης της αντλίας 1, προκύπτει μέσω της ακόλουθης εξίσωσης (4.1).

$$P_{\text{real } 1} = P_{\text{pump } 1} - \Delta P \quad (4.1)$$

Παράδειγμα:

Όταν $P_{\text{pump } 1} = 100$ bar, η πραγματική τιμή της πίεσης για την αντλία 1 που προκύπτει από την εξίσωση (4.1) είναι $P_{\text{real } 1} = 97.83$ bar.

Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε στον υπολογισμό της “πραγματικής” τιμής της πίεσης σε σχέση με τις ενδείξεις της αντλίας 2.



Διάγραμμα 4.2 Βαθμονόμηση μανομέτρου αντλίας 2

Η μέση τιμή των ΔP κατά την άνοδο και κάθοδο για την αντλία 2 και το μανόμετρο ακριβείας, είναι 0,06 bar που σημαίνει ότι κατασκευάζοντας μία κοινή εξίσωση, κάθε σημείο ανόδου ή καθόδου του διαγράμματος 4.2 απέχει από την εξίσωση κατά 0,03 bar. Παρατηρείται, ότι το μανόμετρο της αντλίας 2 έχει πολύ καλύτερη ακρίβεια από αυτό της αντλίας 1.

Από το Διάγραμμα 4.2 προκύπτει η εξίσωση

$$P_{\text{real } 2} = P_{\text{pump } 2} - \Delta P \quad (4.2)$$

με βάση την οποία γίνεται διόρθωση των πιέσεων της αντλίας 2. Ως "πραγματική" πίεση που εφαρμόζεται στη διάταξη, λαμβάνεται ο μέσος όρος των "πραγματικών" πιέσεων της κάθε αντλίας, δηλαδή

$$P_{\text{real}} = \frac{P_{\text{real } 1} + P_{\text{real } 2}}{2} \quad (4.3)$$

4.2 Βαθμονόμηση πυκνόμετρου

Η βαθμονόμηση του πυκνόμετρου είναι μια πολύπλοκη διαδικασία λόγω της εξάρτησης της ένδειξης του πυκνομέτρου ταυτόχρονα από την πίεση, τη θερμοκρασία και την πυκνότητα του ρευστού.

Για τον πειραματικό προσδιορισμό της πυκνότητας αναφέρονται στη βιβλιογραφία μέθοδοι οι οποίες στηρίζονται σε διαφορετικές αρχές και στοχεύουν στη βελτίωση της ακρίβειας της μέτρησης [Kratky et al. (1969), Albert et al. (1984), Dymond et al. (1985), Padua et al. (1998), Ihmels et al. (2000), Wagner et al. (1995)]. Ορισμένες από τις μεθόδους μετρούν απευθείας την πυκνότητα ενώ άλλες την υπολογίζουν έμμεσα. Στις έμμεσες μεθόδους, η πλέον χρησιμοποιούμενη είναι αυτή του πυκνόμετρου με δονούμενο σωλήνα (Kratky et al. (1969)) η οποία στηρίζεται στη μέτρηση της περιόδου ταλάντωσης ενός σωλήνα ο οποίος περιέχει το υπό μελέτη ρευστό. Χρησιμοποιείται ευρέως στην έρευνα και στη βιομηχανία λόγω της ακρίβειάς που προσφέρει αλλά και της ευκολίας στη χρήση του. Ωστόσο, η ακρίβεια της μεθόδου εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τη διαδικασία βαθμονόμησης που έχει προηγηθεί της μέτρησης.

Το 1969 ο Kratky υπολόγισε την πυκνότητα μετρώντας την περίοδο ταλάντωσης ενός σωλήνα γεμάτου με δείγμα. Η περίοδος ταλάντωσης του σωλήνα, μπορεί να περιγραφεί από την σχέση

$$\tau = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + V\rho}{D}} \quad (4.4)$$

Mo: μάζα του άδειου σωλήνα (kg)

D: σταθερά του ελατηρίου (N/m)

V: όγκος σωλήνα (m³)

Λύνοντας ως προς την πυκνότητα προκύπτει η πιο απλή εξίσωση των πυκνομέτρων με δονούμενο σωλήνα U (4.5).

$$\rho = A\tau^2 - B \quad (4.5)$$

Όπου :

$$A = \frac{\tau^2 D}{4\pi^2 V} \quad (4.6)$$

$$B = \frac{m_o}{V} \quad (4.7)$$

Οι σταθερές A και B προσδιορίζονται από βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιώντας τουλάχιστον δύο ρευστά γνωστής πυκνότητας. Σε ατμοσφαιρική πίεση, ο υπολογισμός των A και B αποτελεί μια απλή διαδικασία. Όμως έχει αποδειχθεί ότι οι σταθερές αυτές είναι ισχυρά εξαρτώμενες από την πίεση και τη θερμοκρασία. Έτσι προκύπτει η ανάγκη για βαθμονόμηση χρησιμοποιώντας συστατικά, οι πυκνότητες των οποίων έχουν μετρηθεί με ακρίβεια σε μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών. Με βάση τη βιβλιογραφία, το νερό αποτελεί συνήθως ένα από τα ρευστά βαθμονόμησης καθώς οι πυκνότητες του είναι γνωστές με απόκλιση χαμηλότερη από 0,03 kg/m³ σε πιέσεις από 1 έως 1000 bar (Wilhelm, E. et al. ,2015, p.100). Η επιλογή του δεύτερου ρευστού είναι πιο δύσκολη καθώς οι βιβλιογραφικές τιμές της πυκνότητας άλλων καθαρών συστατικών, εκτός του νερού (όπως π.χ. άζωτο, οκτάνιο), στις ίδιες πιέσεις και θερμοκρασίες, είναι γνωστές με απόκλιση η οποία κυμαίνεται στο 0,2kg/m³ δηλαδή, μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη απ' ότι στην περίπτωση του νερού.

Το 1992 οι Sousa και Lagourette, πρότειναν τον πειραματικό προσδιορισμό της περιόδου δονούμενου σωλήνα ο οποίος βρισκόταν υπό κενό, ώστε να εξαλείψουν την ανάγκη χρησιμοποίησης δεύτερου ρευστού κατά την βαθμονόμηση.

Έτσι αναπτύχθηκαν δύο μέθοδοι υπολογισμού της πυκνότητας ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας οι οποίες περιγράφονται από τον Lagourette (Lagourette et al. (1992)).

Στην πρώτη μέθοδο, γίνεται υπόθεση ότι μόνο η σταθερά B μεταβάλλεται σημαντικά καθώς μεταβάλλεται η πίεση και ότι η σταθερά A εξαρτάται μόνο από την θερμοκρασία, δηλαδή:

$$\rho = A(T)\tau^2 + B(T, P) \quad (4.8)$$

Η πυκνότητα υπολογίζεται με βάση τη σχέση

$$\rho(T, P) = \frac{\rho_w(T, 0MPa)}{\tau_w^2(T, 0MPa) - \tau_0^2(T)} \cdot [\tau^2(T, P) - \tau_0^2(T)] + \tau(T, P) \quad (4.9)$$

με

$$\Delta(T, P) = \rho_w(T, P) - \frac{\tau_w(T, 0MPa)}{\tau_w^2(T, 0MPa) - \tau_0^2(T)} \cdot [\tau^2(T, P) - \tau_0^2(T)] \quad (4.10)$$

Όπου $\rho_w(T, P)$ βιβλιογραφικές τιμές πυκνότητας νερού.

Στην δεύτερη μέθοδο, η οποία είναι ισοδύναμη με αυτήν που πρότειναν οι Sousa et al., θεωρείται ότι η παράμετρος του ελατηρίου K δεν εξαρτάται από την πίεση με αποτέλεσμα τα A,B

να μεταβάλλονται κατά τον ίδιο τρόπο καθώς μεταβάλλεται η πίεση και η αναλογία A/B να είναι ανεξάρτητη της πίεσης.

Έτσι, για το κενό, η εξίσωση (4.4) παίρνει τη μορφή της εξίσωσης (4.11).

$$\tau_0 = 2\pi\left(\frac{m_0}{K}\right)^{1/2} \quad (4.11)$$

Υψώνοντας τις εξισώσεις (4.4, 4.11) στο τετράγωνο και στη συνέχεια διαιρώντας τις, προκύπτει

$$\frac{\tau^2}{\tau_0^2} = \frac{m_0 + \rho V}{m_0} \quad (4.12)$$

Όπου λύνοντας ως προς την πυκνότητα, προκύπτει:

$$\rho = \frac{m_0}{V} \frac{\tau^2}{\tau_0^2} - \frac{m_0}{V} = \frac{m_0}{V} \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) = B \left(\frac{\tau^2}{\tau_0^2} - 1 \right) \quad (4.13)$$

Χρησιμοποιώντας το νερό ως ρευστό βαθμονόμησης, η εξίσωση υπολογισμού του πυκνομέτρου γίνεται:

$$\rho(T, P) = \rho_w(T, P) \cdot \left(\frac{\tau^2((T, P) - \tau_0^2(T))}{\tau_w^2(T, P) - \tau_0^2(T)} \right) \quad (4.14)$$

Οι τιμές των πυκνοτήτων που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τις δύο μεθόδους, συγκρίθηκαν και τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 4.1.

Μέθοδος	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση (g/cm ³)	Μέση απόλυτη απόκλιση (g/cm ³)
A	4,5*10 ⁻⁴	1,5*10 ⁻⁴
B	8,8*10 ⁻⁴	4*10 ⁻⁴

Πίνακας 4.1 Σύγκριση των αποκλίσεων των δύο μεθόδων που αναπτύχθηκαν από τους Lagourette και Sousa.

Η πρώτη μέθοδος είναι πιο αξιόπιστη από τη δεύτερη παρά το γεγονός ότι προέρχεται από την απλή υπόθεση ότι το A είναι ανεξάρτητο από την πίεση. Η υπόθεση αυτή φαίνεται να υποστηρίζεται από τα αποτελέσματα που δημοσίευσαν οι Sun et al. (1987).

Αργότερα οι Houlomb and Outcalt (1998), πρότειναν μια νέα μέθοδο βαθμονόμησης με σκοπό να εκφράσουν την επίδραση της πίεσης και της θερμοκρασίας στο μέτρο ελαστικότητας του Young και στον εσωτερικό όγκο του κελιού.

Αναφέρουν ότι η πίεση και η θερμοκρασία του δονούμενου σωλήνα, επηρεάζουν την συχνότητα συντονισμού ως εξής:

- Με την αύξηση της θερμοκρασίας ο σωλήνας διαστέλλεται και γίνεται λιγότερο δύσκαμπτος με αποτέλεσμα να μειώνεται η συχνότητα συντονισμού
- Με την αύξηση της πίεσης, η ακτίνα και το μήκος του δονούμενου σωλήνα μεγαλώνουν και αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση της συχνότητας συντονισμού.

Μελετώντας τις μεταβολές αυτές, κατέληξαν στην εξίσωση βαθμονόμησης (4.15) η οποία βασίζεται στη θεωρητική εξάρτηση του μέτρου ελαστικότητας του Young, τη συμπιεστότητα και τον συντελεστή θερμικής διαστολής του υλικού του σωλήνα υπό την επίδραση πίεσης και θερμοκρασίας.

$$\rho_f(T, P) = \left[\frac{\omega_n^2(T_0, 0)(1 + A_1(T - T_0))(1 + E_3(T - T_0))B_1}{\omega_n^2(T, P)} \right] - B_1 - B_1 P B_2 \frac{(1,5B_3 - 2)}{E_1} + B_1 3A_1(T - T_0) \quad (4.15)$$

Όπου E: ελαστικότητα κατά Young

Η μέση πειραματική απόκλιση που έχει παρατηρηθεί στην υγρή φάση χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.15) είναι $\pm 0,3 \text{ kg/m}^3$.

Παρόμοια εξίσωση, με έναν όρο λιγότερο, είχε προταθεί και από τον Niesen το 1989 (4.16) και έχει χρησιμοποιηθεί από μερικούς ερευνητές (Watts et al. (2000), Gardaw et al. (2007))

$$\rho_f(T, P) = \left[\frac{\omega_n^2(T_0, 0)(A'_1 + A'_2 T + A'_3 T^2)}{\omega_n^2(T, P)} \right] + A'_4 + A'_5 P + A'_6 T \quad (4.16)$$

Το 2001, οι Ihmels και Gmehling, πραγματοποίησαν βαθμονόμηση, χρησιμοποιώντας το νερό, το βουτάνιο και την περίοδο ταλάντωσης του υπό κενό σωλήνα. Το νερό μετρήθηκε σε θερμοκρασίες 278 έως 623 K και πιέσεις έως 40 MPa, ενώ το βουτάνιο σε θερμοκρασίες 273-428K και ίδιες πιέσεις με το νερό. Το κενό κατά το οποίο η πυκνότητα είναι μηδενική μετρήθηκε μεταξύ 273 και 623 K. Για την μετατροπή της περιόδου ταλάντωσης σε πυκνότητα, χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (4.5). Η εξίσωση αυτή αναπτύχθηκε έτσι ώστε οι παράμετροι A και B να εξαρτώνται από την πίεση και την θερμοκρασία ως εξής:

$$A = \sum_i \alpha_i T^i + \sum_j b_j T^j + cTP \quad (4.17)$$

$$B = \sum_i d_i T^i + \sum_j e_j T^j + fTP \quad (4.18)$$

που $i=0,1,2,3$ και $j=1,2$

Για πιέσεις έως 40 MPa και θερμοκρασίες από 273 έως 623 K, το συνολικό σφάλμα στον υπολογισμό της πυκνότητας εκτιμήθηκε ότι είναι $\pm 0,3 \text{ kg/m}^3$.

Το 2010, οι Lampreia και Nieto de Castro ανέπτυξαν μια νέα μέθοδο για τον ακριβή προσδιορισμό της πυκνότητας μέσω της μετρούμενης περιόδου ταλάντωσης, η οποία βασίζεται στην παραδοχή των Lagourette et al. ότι η περίοδος ταλάντωσης του κελιού που βρίσκεται υπό κενό, δεν εξαρτάται από την πίεση. Κίνητρο για την ανάπτυξη αυτής της νέας μεθόδου αποτέλεσε το γεγονός ότι οι πειραματικές περίοδοι του υπό κενό δονούμενου σωλήνα, τ_{exp} , δεν ήταν αρκετά ακριβείς ώστε να χρησιμοποιηθούν στην εξίσωση (4.13) επειδή στην πραγματικότητα το απόλυτο κενό δεν μπορεί να εφαρμοστεί.

Για τον ακριβέστερο προσδιορισμό του τ_{exp} , εφάρμοσαν την εξίσωση (4.13) σε δύο ρευστά βαθμονόμησης όπου οι πυκνότητες τους ήταν γνωστές με ακρίβεια ως συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας. Οι δύο νέες εξισώσεις που προέκυψαν, διαιρέθηκαν ώστε να εξαλειφθεί η παράμετρος B και έτσι κατέληξαν σε μία καινούρια εξίσωση όπου η μόνη άγνωστη παράμετρος είναι η περίοδος ταλάντωσης του σωλήνα υπό κενό (τ_0). Λύνοντας ως προς τ_0 προέκυψε η εξίσωση (4.19)

$$\tau_{0,calc} = \left(\frac{\rho_{1,ref} \cdot \tau_2^2 - \rho_{2,ref} \cdot \tau_1^2}{\rho_{1,ref} - \rho_{2,ref}} \right)^{1/2} \quad (4.19)$$

Όπου τ_1 και τ_2 είναι οι περίοδοι ταλάντωσης των ρευστών της βαθμονόμησης. Ως ρευστά βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκαν το νερό, το τολουένιο, το κυκλοεξάνιο και το ισοοκτάνιο.

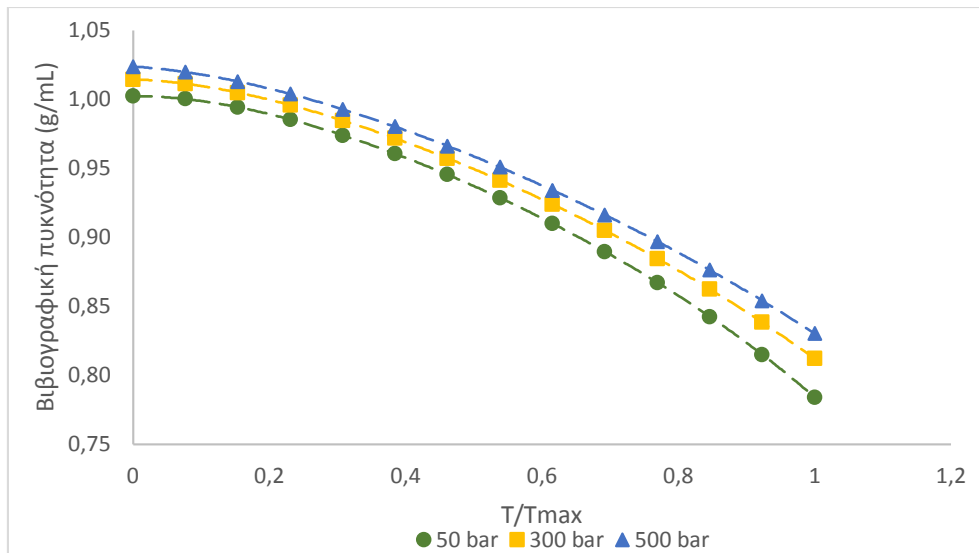
Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως εξίσωση βαθμονόμησης χρησιμοποιήθηκε αυτή που προτείνει ο κατασκευαστής του πυκνομέτρου και περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4.2.2.

Για την όσο το δυνατόν αναλυτικότερη βαθμονόμηση του πυκνομέτρου, σχεδιάστηκε μια σειρά μετρήσεων με έξι διαφορετικά καθαρά συστατικά σε υγρή και σε αέρια μορφή, τα οποία καλύπτουν το εύρος των πιθανών πυκνοτήτων που θα μετρηθούν από το όργανο κατά τη διάρκεια των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής με πολυσυστατικά μείγματα.

Τα καθαρά συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση είναι τα εξής:

- Μεθάνιο, που είναι το απλούστερο αλκάνιο και η πυκνότητά του σε πίεση $p=1\text{atm}$, και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$ είναι $0,717\text{kg/m}^3$. Καθαρότητα: 99,7%.
- Αιθάνιο, που αποτελεί το δεύτερο απλούστερο αλκάνιο με πυκνότητα ίση με $1,264\text{kg/m}^3$ σε πίεση $p=1\text{atm}$, και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Καθαρότητα: 95,6%.
- Πεντάνιο, το οποίο ανήκει και αυτό στα αλκάνια, με πυκνότητα 626kg/m^3 σε πίεση $p=1\text{atm}$, και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Καθαρότητα: 98%
- Επτάνιο, αλκάνιο με πυκνότητα 684kg/m^3 σε πίεση $p=1\text{atm}$, και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Καθαρότητα: 99,2%.
- Τολουένιο, το οποίο ανήκει στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και έχει πυκνότητα $866,9\text{kg/m}^3$ σε πίεση $p=1\text{atm}$, και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Καθαρότητα: 99%.
- Νερό, με πυκνότητα ίση με 998kg/m^3 σε πίεση $p=1\text{atm}$, και θερμοκρασία $T=20^{\circ}\text{C}$. Η καθαρότητά του μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι σχεδόν 100% μιας και προέρχεται από διπλή απόσταξη.

Η πυκνότητα του κάθε συστατικού μετρήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες ($50,70$ και 90°C) και σε πιέσεις από 20 έως $517,2$ bar. Στη συνέχεια αναζητήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές πυκνότητας για το κάθε συστατικό σε ανάλογες με τις μετρήσεις συνθήκες. Οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας πραγματοποίησης των μετρήσεων δεν ήταν απόλυτα ίδιες με τις συνθήκες των βιβλιογραφικών δεδομένων. Έτσι, με γραμμική παλινδρόμηση, συσχετίστηκαν οι πιέσεις και οι θερμοκρασίες και υπολογίστηκαν οι αντίστοιχες βιβλιογραφικές πυκνότητες. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ενδεικτικά οι γραμμικές παλινδρομήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το νερό (Διάγραμματα 4.3 και 4.4) και το πεντάνιο (Διάγραμματα 4.5 και 4.6) σε τρεις πιέσεις και θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 4.3 Βιβλιογραφικές πυκνότητες νερού με $T_{\max}=260^{\circ}\text{C}$ (Bettin, H.; Spieweck, F, 1990) και συσχετισμός τους με τη θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων στο εργαστήριο.

Για πίεση $P=50\text{bar}$, η εξίσωση είναι :

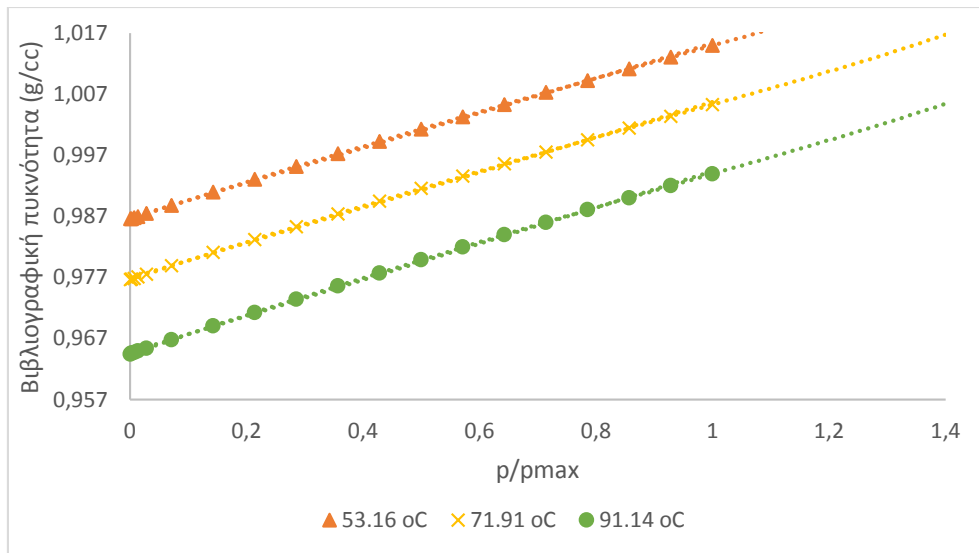
$$y=0.039x^5-0.2484x^4+0.3922x^3-0.4027x^2+0.0015x+1.0024 \text{ με } R= 1,0000$$

Για πίεση $P=3000\text{bar}$, η εξίσωση είναι :

$$y=0.00527x^5-0.2294x^4+0.3334x^3-0.3421x^2+0.0171x+1.0146 \text{ με } R= 1,0000$$

Για πίεση $P=500\text{bar}$, η εξίσωση είναι :

$$y=0.0469x^5-0.1896x^4+0.2749x^3-0.2949x^2+0.0308x+1.0238 \text{ με } R= 1,0000$$



Διάγραμμα 4.4 Βιβλιογραφικές πυκνότητες νερού με $p_{\max}=700\text{bar}$ (Bettin, H.; Spieweck, F, 1990) και συσχετισμός τους με τις πιέσεις διεξαγωγής των εργαστηριακών πειραμάτων.

Για θερμοκρασία $T=53,16^{\circ}\text{C}$, η εξίσωση είναι :

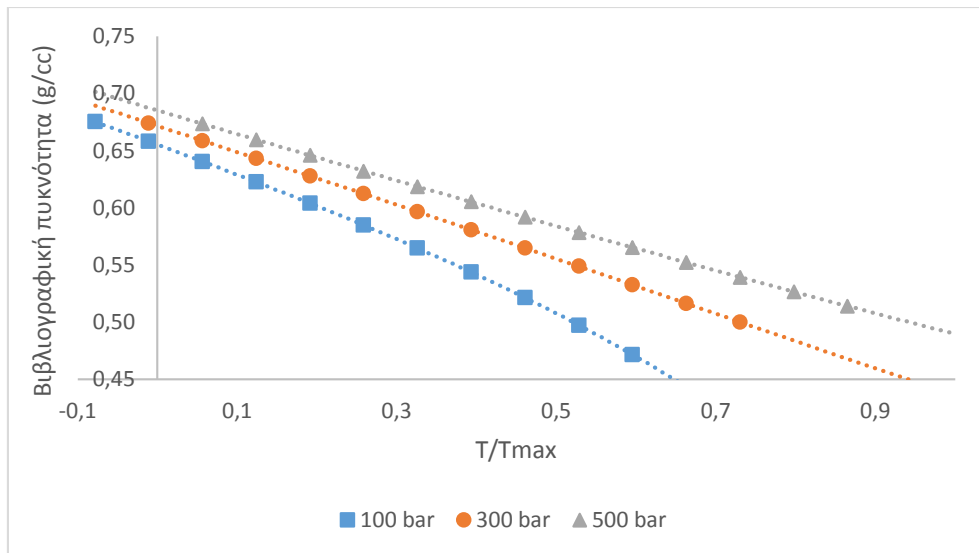
$$y=0.0065x^5-0.0183x^4+0.0191x^3-0.0111x^2+0.0321x+0.9865 \text{ με } R= 1,0000$$

Για θερμοκρασία $T=71.91^{\circ}\text{C}$, η εξίσωση είναι :

$$y=0.0046x^5-0.0132x^4+0.0145x^3-0.0095x^2+0.0323x+0.9766 \text{ με } R= 1,0000$$

Για θερμοκρασία $T=53,16^{\circ}\text{C}$, η εξίσωση είναι :

$$y=0.0034x^5-0.0096x^4+0.0102x^3-0.0075x^2+0.0330x+0.9645 \text{ με } R= 1,0000$$



Διάγραμμα 4.5 Βιβλιογραφικές πυκνότητες πεντανίου με $T_{\max}=296,85\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kratzke et. al, 1985) και συσχετισμός τους με τις θερμοκρασίες διεξαγωγής των εργαστηριακών πειραμάτων.

Στο Διάγραμμα 4.5 παρατηρούνται αρνητικές τιμές T/T_{\max} λόγω του ότι η θερμοκρασία είναι μετρούμενη σε βαθμούς Κελσίου.

Για πίεση 100 bar, η εξίσωση είναι :

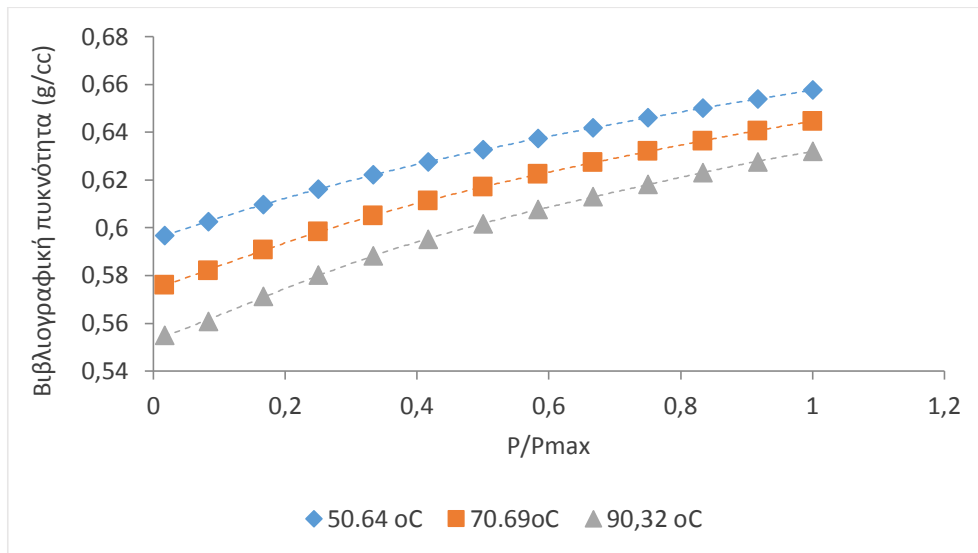
$$y = -0.0358x^5 - 0.0233x^4 - 0.0501x^3 - 0.0373x^2 - 0.2590x + 0.6553 \text{ με } R = 1,0000$$

Για πίεση 300 bar, η εξίσωση είναι :

$$y = 0.0141x^5 - 0.0046x^4 - 0.0155x^3 - 0.0005x^2 - 0.2284x + 0.6717 \text{ με } R = 1,0000$$

Για πίεση 500 bar, η εξίσωση είναι :

$$y = -0.0048x^5 + 0.0218x^4 - 0.0244x^3 + 0.0208x^2 - 0.2089x + 0.6852 \text{ με } R = 1,0000$$



Διάγραμμα 4.6 Βιβλιογραφικές πυκνότητες πεντανίου με $p_{\max}=600\text{bar}$ (Kratzke et. al, 1985) και συσχετισμός τους με τις πιέσεις διεξαγωγής των εργαστηριακών πειραμάτων.

Για θερμοκρασία $T=50,64^{\circ}\text{C}$, η εξίσωση είναι :

$$y = -0,0184x^5 + 0,0428x^4 - 0,0196x^3 - 0,0360x^2 + 0,0935x + 0,5952 \text{ με } R = 1,0000$$

Για θερμοκρασία $T=70,69^{\circ}\text{C}$, η εξίσωση είναι :

$$y = -0,0851x^5 + 0,2250x^4 - 0,1953x^3 + 0,0276x^2 + 0,0980x + 0,5742 \text{ με } R = 1,0000$$

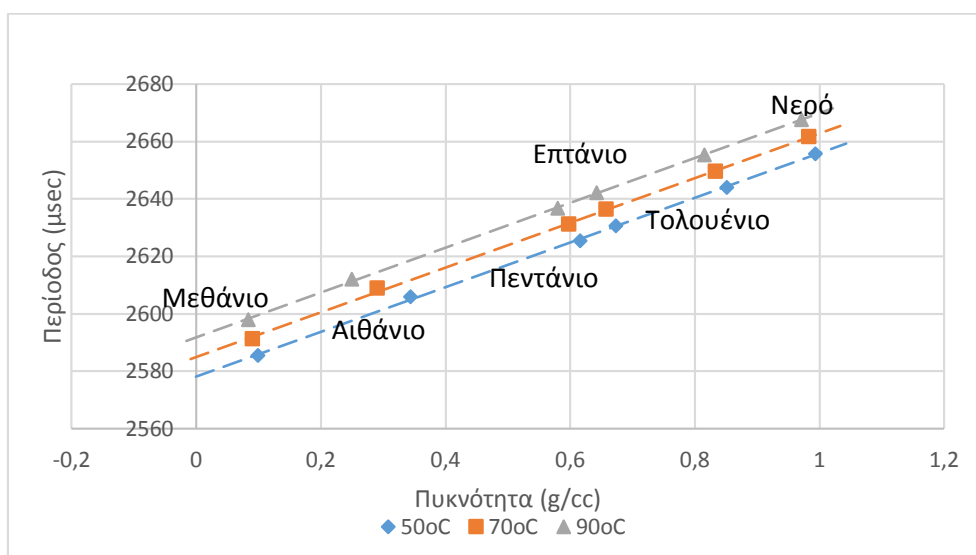
Για θερμοκρασία $T=90,32^{\circ}\text{C}$, η εξίσωση είναι :

$$y = -0,2071x^5 + 0,5620x^4 - 0,5275x^3 + 0,1585x^2 + 0,0929x + 0,5531 \text{ με } R = 0,9998$$

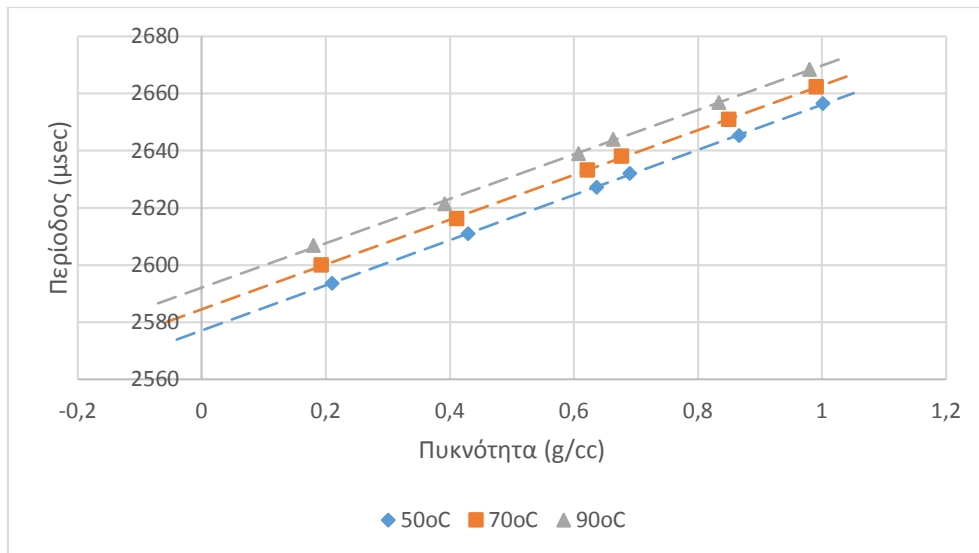
4.2.1 Επαναληψιμότητα μετρήσεων πυκνότητας

Η επαναληψιμότητα είναι μια έννοια που περιγράφει το βαθμό συμφωνίας μεταξύ των αριθμητικών τιμών για δύο ή περισσότερες επαναλαμβανόμενες μετρήσεις οι οποίες έχουν ληφθεί υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Η επαναληψιμότητα θεωρείται ικανοποιητική, όταν η διασπορά των τιμών σε σχέση με τη μέση τιμή του μετρούμενου μεγέθους είναι μικρή, δηλαδή τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται κοντά μεταξύ τους.

Αρχικά, χρησιμοποιώντας το πυκνόμετρο μετρήθηκαν οι περίοδοι ταλάντωσης των επτά ρευστών που αναφέρθηκαν στην αρχή του κεφαλαίου 4.2 Βαθμονόμηση πυκνόμετρου και συσχετίστηκαν με τις πυκνότητες σύμφωνα με την εξίσωση που προτείνει ο κατασκευαστής του πυκνόμετρου. Στη συνέχεια, κατασκευάστηκαν διαγράμματα περιόδου-πυκνότητας για όλες τις πιέσεις. Ενδεικτικά δίνονται τα διαγράμματα περιόδου-πυκνότητας σε πιέσεις 150 και 350 bar (Διάγραμμα 4.7 και Διάγραμμα 4.8). Όπως φαίνεται στα διαγράμματα αυτά, η σχέση μεταξύ των δύο μεγεθών είναι σχεδόν γραμμική και οι περίοδοι των συστατικών μεταβάλλονται περίπου κατά 80μs για πυκνότητες κλίμακας από 0 έως 1 g/cc. Με βάση αυτήν την παρατήρηση, εκτιμάται ότι για τη μελέτη της επαναληψιμότητας αρκεί να χρησιμοποιηθούν οι περίοδοι ενός συστατικού κατά την άνοδο και κάθοδο της πίεσης (20-517 bar και αντίστροφα) σε σταθερή θερμοκρασία.



Διάγραμμα 4.7 Διάγραμμα περιόδου-πυκνότητας για όλα τα ρευστά σε πίεση ίση με 150 bar.



Διάγραμμα 4.8 Διάγραμμα περιόδου-πυκνότητας για όλα τα ρευστά σε πίεση ίση με 350 bar.

Το συστατικό που επιλέχθηκε για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας ήταν το επτάνιο. Μετρήθηκαν οι περίοδοι ταλάντωσης κατά την άνοδο και την κάθοδο της πίεσης, σε σταθερή θερμοκρασία και η διαφορά τους διαιρέθηκε με το εύρος των περιόδων (το οποίο εκτιμήθηκε ότι είναι 80μs), όπως φαίνεται στην εξίσωση (4.20).

$$R = \frac{t_A - t_K}{\Delta t_{range}} * 100\% \quad (4.20)$$

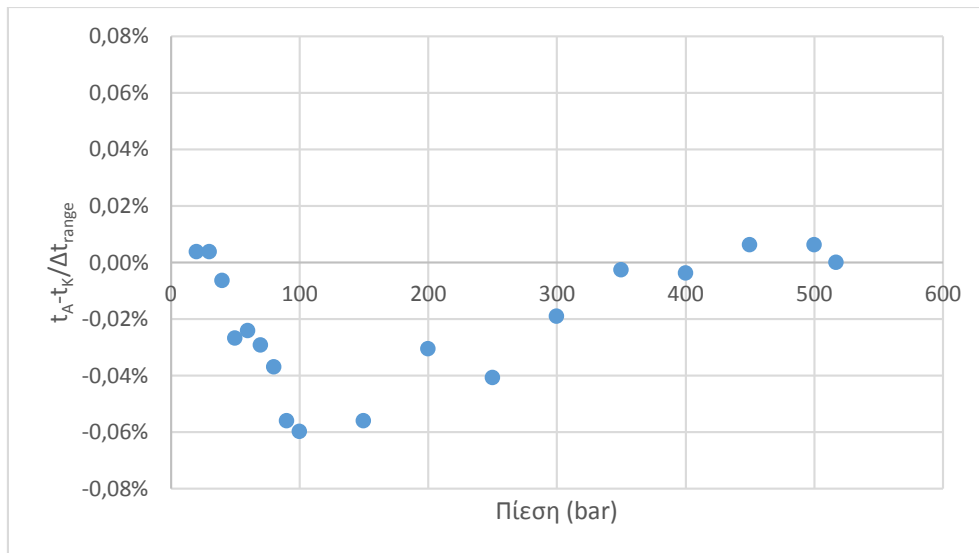
Όπου

R: επαναληψιμότητα

t_A : Περίοδος κατά την άνοδο της πίεσης (0 → 517 bar)

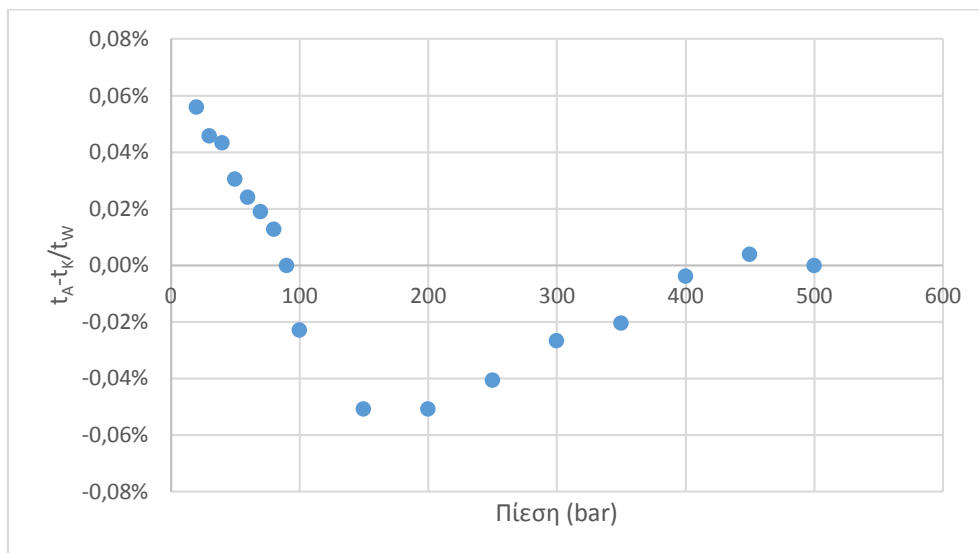
t_K : Περίοδος κατά την κάθοδο της πίεσης (517 → 0 bar)

Δt_{range} : Εύρος περιόδων ταλάντωσης για πυκνότητες από 0 έως 1 g/cc



Διάγραμμα 4.9 Επαναληψιμότητα μετρήσεων περιόδων πυκνομέτρου με επτάνιο σε θερμοκρασία 90,66°C

Για το επτάνιο σε θερμοκρασία σταθερή στους 90,66°C, παρατηρείται ότι η μέση τιμή της επαναληψιμότητας είναι 0,02% και η τυπική απόκλιση 0,023%.



Διάγραμμα 4.10 Επαναληψιμότητα μετρήσεων περιόδων πυκνομέτρου με επτάνιο σε θερμοκρασία 51°C.

Στους 51°C, η μέση τιμή της επαναληψιμότητας είναι 0,03% και η τυπική απόκλιση 0,035%.

4.2.2 Μετατροπή περιόδου ταλάντωσης σε πυκνότητα

Για να προσδιοριστεί η πυκνότητα δειγμάτων τα οποία μετρούνται σε μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών από την περίοδο ταλάντωσης, ο κατασκευαστής προτείνει μια εξίσωση της μορφής

$$Y = C + Bx + Ax^2 \quad (4.21)$$

που είναι ένα πολυώνυμο 2^{ου} βαθμού ως προς την περίοδο ταλάντωσης

Το x ισούται με dp^2 που είναι το τετράγωνο της περιόδου ταλάντωσης, ενώ οι συντελεστές της εξίσωσης είναι:

$$C = AA + AB * dt + AC * dd + AD * dt^2 + AE * dd^2 \quad (4.22)$$

$$B = AF + AG * dt + AH * dd + AI * dt^2 + AJ * dd^2 \quad (4.23)$$

$$A=AK$$

Όπου:

dt: θερμοκρασία (°C)

dd: πίεση (bar)

dp: περίοδος ταλάντωσης (μsec)

AA-AK: σταθερές της εξίσωσης

Αναλυτικά η εξίσωση γράφεται ως :

$$\text{Density} = AA + AB * dt + AC * dd + AD * dt^2 + AE * dd^2 + (AF + AG * dt + AH * dd + AI * dt^2 + AJ * dd^2) * dp^2 + AK * dp^4 \quad (4.24)$$

Με βάση τις βιβλιογραφικές πυκνότητες οι οποίες έχουν συσχετισθεί με τις συνθήκες διεξαγωγής του πειράματος (όπως περιεγράφηκε στο κεφάλαιο 4.2 , προσδιορίζονται οι συντελεστές της εξίσωσης (4.24) και εν συνεχεία, εισάγονται στην εξίσωση οι μετρούμενες τιμές των περιόδων ταλάντωσης καθώς και οι αντίστοιχες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Εισάγοντας στην εξίσωση τα δεδομένα αυτά, προκύπτουν οι πειραματικές τιμές της πυκνότητας οι οποίες

συγκρίνονται με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές τιμές ώστε να ελεγχθεί η ακρίβεια της εξίσωσης (και κατά συνέπεια και η ακρίβεια των μετρήσεων περιόδου, καθώς η εξίσωση μετατρέπει τις μετρούμενες περιόδους σε τιμές πυκνότητας).

4.2.3 Πειραματικές μετρήσεις συστατικών

Πειραματικές μετρήσεις νερού

Στους 50°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)		μsec		g/cc		°C	
Αντλία 1	Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
19,6	20	2654,924	2655,118	1,13621	1,13871	52,58	53,16
29,7	30	2654,978	2655,16	1,1369	1,13926	52,62	53,16
39,9	40	2655,033	2655,197	1,13762	1,13974	52,65	53,16
50	50	2655,083	2655,242	1,13827	1,14032	52,67	53,16
60,2	60	2655,152	2655,282	1,13916	1,1484	52,78	53,16
70,4	70	2655,205	2655,324	1,13984	1,14138	52,81	53,16
80,5	80	2655,28	2655,362	1,14081	1,14187	52,91	53,16
90,7	90	2655,329	2655,402	1,14145	1,14238	52,94	53,16
100,9	100	2655,377	2655,438	1,14206	1,14286	52,96	53,16
152	150	2655,603	2655,64	1,14499	1,14547	53,05	53,16
203,4	200	2655,81	2655,834	1,14767	1,14798	53,07	53,16
254,9	250	2656,01	2656,025	1,15025	1,15045	53,08	53,16
	300	2656,203	2656,219	1,15275	1,15295	53,08	53,16
	350	2656,401	2656,42	1,15531	1,15555	53,11	53,16
	400	2656,595	2656,606	1,15783	1,15796	53,12	53,16
	450	2656,781	2656,792	1,16023	1,16037	53,13	53,16
	500	2656,967	2656,967	1,16264	1,16264	53,13	53,12
	517,2	2657,031	2657,031	1,16347	1,16347	53,13	53,13

Στους 70°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)		μsec		g/cc		°C	
Αντλία 1	Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
19,5	20	2660,913	2661,036	1,21376	1,21535	71,54	71,91
29,7	30	2660,969	2661,078	1,21449	1,2159	71,59	71,92
39,8	40	2661,02	2661,121	1,21514	1,21645	71,62	71,92
50	50	2661,073	2661,165	1,21583	1,21702	71,64	71,92
60,2	60	2661,124	2661,208	1,21649	1,21759	71,66	71,92
70,4	70	2661,174	2661,251	1,21714	1,21814	71,69	71,93
80,6	80	2661,222	2661,291	1,21776	1,21865	71,72	71,93
90,8	90	2661,275	2661,328	1,21845	1,21914	71,76	71,93
101	100	2661,323	2661,365	1,21907	1,21961	71,78	71,93
152,1	150	2661,539	2661,562	1,22186	1,22217	71,82	71,94
203,4	200	2661,749	2661,764	1,22459	1,22479	71,83	71,94
255	250	2661,954	2661,969	1,22725	1,22745	71,87	71,93
	300	2662,158	2662,174	1,2299	1,2301	71,9	71,94
	350	2662,356	2662,363	1,23247	1,23255	71,91	71,94
	400	2662,554	2662,554	1,23504	1,23504	71,92	71,94
	450	2662,749	2662,746	1,23756	1,23752	71,93	71,94
	500	2662,938	2662,933	1,24001	1,23995	71,94	71,94
	517,2	2663,002	2663,002	1,24084	1,24084	71,94	71,94

Στους 90°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)		μsec		g/cc		°C	
Αντλία 1	Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
19,6	20	2666,954	2667,033	1,29215	1,29319	90,88	91,13
29,8	30	2667,007	2667,079	1,29284	1,29378	90,91	91,14
40	40	2667,058	2667,127	1,2935	1,2944	90,93	91,14
50,1	50	2667,108	2667,172	1,29416	1,29499	90,96	91,15
60,3	60	2667,159	2667,222	1,29482	1,29563	90,99	91,16
70,5	70	2667,209	2667,265	1,29548	1,2962	91,02	91,18
80,7	80	2667,26	2667,311	1,29613	1,29679	91,04	91,19
90,9	90	2667,308	2667,356	1,29676	1,29738	91,05	91,2
101,1	100	2667,354	2667,399	1,29735	1,29794	91,06	91,21
152,3	150	2667,578	2667,602	1,30025	1,30057	91,09	91,22
203,6	200	2667,788	2667,823	1,30299	1,30344	91,11	91,22
255,1	250	2668,002	2668,031	1,30578	1,30615	91,14	91,22
	300	2668,209	2668,232	1,30847	1,30877	91,14	91,22

	350	2668,415	2668,428	1,31114	1,31131	91,17	91,21
	400	2668,617	2668,628	1,31377	1,31391	91,19	91,21
	450	2668,82	2668,823	1,31641	1,31644	91,21	91,22
	500	2669,009	2669,014	1,31887	1,31894	91,19	91,22
	517,2	2669,077	2669,077	1,31975	1,31975	91,2	91,2

Πειραματικές μετρήσεις τολουενίου

Στους 50°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2643,031	2642,988	0,98272	0,98218	51,02	50,9
30	2643,107	2643,068	0,98371	0,9832	51,01	50,89
40	2643,182	2643,142	0,98466	0,98416	51,01	50,89
50	2643,256	2643,216	0,98562	0,98511	51	50,89
60	2643,327	2643,29	0,98654	0,98606	51	50,89
70	2643,401	2643,364	0,98749	0,98701	51	50,89
80	2643,473	2643,438	0,98841	0,98797	50,99	50,89
90	2643,541	2643,51	0,9893	0,98889	50,99	50,89
100	2643,613	2643,581	0,99022	0,98981	50,98	50,88
150	2643,964	2643,93	0,99475	0,9943	50,98	50,88
200	2644,303	2644,266	0,99911	0,99863	50,97	50,88
250	2644,634	2644,592	1,00337	1,00282	50,97	50,87
300	2644,941	2644,901	1,00732	1,00681	50,97	50,87
350	2645,234	2645,2	1,01111	1,01066	50,96	50,86
400	2645,53	2645,491	1,01493	1,01442	50,96	50,85
450	2645,819	2645,774	1,01864	1,01806	50,96	50,85
500	2646,094	2646,083	1,02219	1,02205	50,96	50,96
517,2	2646,181	2646,181	1,02331	1,02331	50,96	50,96

Στους 70°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2648,387	2648,551	1,05176	1,05388	70,3	70,83
30	2648,482	2648,647	1,05299	1,05511	70,32	70,83

40	2648,575	2648,729	1,05418	1,05617	70,35	70,83
50	2648,665	2648,881	1,05535	1,05723	70,37	70,83
60	2648,76	2648,891	1,05658	1,05826	70,4	70,82
70	2648,85	2648,975	1,05773	1,05934	70,43	70,82
80	2648,941	2649,057	1,05891	1,0604	70,46	70,82
90	2649,031	2649,137	1,06007	1,06144	70,49	70,81
100	2649,117	2649,217	1,06119	1,06247	70,51	70,81
150	2649,527	2649,599	1,06647	1,0674	70,53	70,79
200	2649,904	2649,965	1,07133	1,07212	70,55	70,78
250	2650,268	2650,323	1,07604	1,07674	70,59	70,77
300	2650,628	2650,665	1,08068	1,08116	70,6	70,76
350	2650,962	2650,983	1,085	1,08527	70,65	70,75
400	2651,294	2651,296	1,08928	1,08932	70,67	70,74
450	2651,612	2651,617	1,09339	1,09346	70,69	70,74
500	2651,917	2651,914	1,09733	1,0973	70,7	70,72
517,2	2652,02	2652,02	1,09867	1,09867	70,7	70,7

Στους 90°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2654,121	2654,154	1,12581	1,12625	90,47	90,63
30	2654,224	2654,258	1,12716	1,1276	90,48	90,63
40	2654,325	2654,358	1,12845	1,12889	90,49	90,63
50	2654,423	2654,457	1,12972	1,13017	90,5	90,63
60	2654,521	2654,553	1,13099	1,13141	90,51	90,63
70	2654,619	2654,649	1,13226	1,13264	90,51	90,63
80	2654,712	2654,744	1,13347	1,13388	90,52	90,63
90	2654,805	2654,837	1,13466	1,13508	90,53	90,63
100	2654,901	2654,927	1,13591	1,13625	90,54	90,63
150	2655,354	2655,364	1,14176	1,14189	90,55	90,63
200	2655,765	2655,786	1,14709	1,14736	90,56	90,63
250	2656,164	2656,184	1,15225	1,1525	90,57	90,63
300	2656,552	2656,56	1,15727	1,15738	90,57	90,62
350	2656,919	2656,919	1,16202	1,16202	90,58	90,62
400	2657,262	2657,268	1,16646	1,16653	90,59	90,62
450	2657,603	2657,605	1,17087	1,1709	90,6	90,62
500	2657,927	2657,93	1,17507	1,17511	90,61	90,62
517,2	2658,041	2658,041	1,17655	1,17655	90,61	90,61

Πειραματικές μετρήσεις επτανίου

Στους 50°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2629,528	2629,478	0,8093	0,80866	51,14	50,96
30	2629,625	2629,581	0,81055	0,80998	51,14	50,96
40	2629,712	2629,676	0,81166	0,81119	51,12	50,96
50	2629,804	2629,77	0,81284	0,81241	51,12	50,96
60	2629,894	2629,87	0,81399	0,81369	51,11	50,96
70	2629,981	2629,962	0,8151	0,81487	51,1	50,97
80	2630,067	2630,052	0,81621	0,81601	51,09	50,97
90	2630,154	2630,144	0,81733	0,81719	51,09	50,97
100	2630,236	2630,236	0,81837	0,81837	51,08	50,97
150	2630,644	2630,662	0,8236	0,82384	51,06	50,98
200	2631,033	2631,073	0,82859	0,8291	51,05	50,98
250	2631,409	2631,449	0,83341	0,83392	51,05	50,98
300	2631,762	2631,794	0,83793	0,83834	51,03	50,99
350	2632,107	2632,128	0,84235	0,84262	51,02	50,99
400	2632,433	2632,449	0,84653	0,84674	51,02	50,99
450	2632,751	2632,754	0,85062	0,85065	51,01	51
500	2633,06	2633,057	0,85458	0,85454	51,01	51
517,2	2633,162	2633,162	0,85589	0,85589	51	51

Στους 70°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2635,049	2635,092	0,88011	0,88065	70,63	70,85
30	2635,165	2635,205	0,8816	0,88211	70,64	70,85
40	2635,274	2635,314	0,88299	0,8835	70,65	70,85
50	2635,385	2635,424	0,88442	0,88492	70,67	70,85
60	2635,495	2635,532	0,88583	0,88631	70,67	70,85
70	2635,601	2635,638	0,88719	0,88766	70,68	70,84
80	2635,701	2635,743	0,88848	0,88902	70,69	70,84
90	2635,801	2635,846	0,88976	0,89036	70,7	70,84
100	2635,904	2635,944	0,89108	0,89159	70,71	70,84
150	2636,372	2636,421	0,89709	0,89772	70,73	70,84

200	2636,83	2636,867	0,90297	0,90345	70,74	70,84
250	2637,242	2637,279	0,90827	0,90874	70,76	70,84
300	2637,632	2637,658	0,91328	0,91362	70,77	70,84
350	2638,004	2638,028	0,91806	0,91837	70,78	70,83
400	2638,361	2638,376	0,92264	0,92284	70,78	70,83
450	2638,59	2638,706	0,92688	0,92708	70,78	70,82
500	2639,02	2639,02	0,93112	0,93112	70,8	70,81
517,2	2639,131	2639,131	0,93254	0,93254	70,81	70,81

Στους 90°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2640,643	2640,64	0,95198	0,95195	90,66	90,66
30	2640,777	2640,774	0,95372	0,95368	90,66	90,66
40	2640,901	2640,906	0,95531	0,95537	90,66	90,66
50	2641,02	2641,041	0,95684	0,95711	90,66	90,66
60	2641,148	2641,167	0,95848	0,95874	90,66	90,66
70	2641,265	2641,288	0,95999	0,96028	90,66	90,66
80	2641,381	2641,41	0,96149	0,96186	90,66	90,66
90	2641,492	2641,536	0,96291	0,96348	90,66	90,66
100	2641,603	2641,65	0,96434	0,96495	90,66	90,66
150	2642,171	2642,215	0,97166	0,97221	90,66	90,66
200	2642,7	2642,724	0,97847	0,97878	90,66	90,66
250	2643,163	2643,195	0,98443	0,98483	90,66	90,66
300	2643,605	2643,62	0,99012	0,99032	90,66	90,66
350	2644,018	2644,02	0,99543	0,99547	90,66	90,66
400	2644,403	2644,406	1,0004	1,00044	90,66	90,66
450	2644,774	2644,769	1,00518	1,00511	90,66	90,66
500	2645,123	2645,118	1,00968	1,00961	90,66	90,66
517,2	2645,237	2645,237	1,01114	1,01114	90,66	90,66

Πειραματικές μετρήσεις πεντανίου

Στους 50°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2623,936	2623,991	0,73775	0,73845	50,64	50,89
30	2624,067	2624,117	0,73942	0,74006	50,65	50,89
40	2624,198	2624,248	0,7411	0,74174	50,65	50,89
50	2624,322	2624,377	0,74268	0,74388	50,65	50,89
60	2624,445	2624,5	0,74426	0,74496	50,66	50,89
70	2624,566	2624,623	0,74579	0,74653	50,68	50,88
80	2624,692	2624,742	0,74741	0,74804	50,69	50,88
90	2624,807	2624,854	0,74888	0,74949	50,71	50,88
100	2624,925	2624,962	0,75039	0,75086	50,72	50,87
150	2625,471	2625,495	0,75737	0,75768	50,75	50,87
200	2625,975	2625,996	0,76382	0,76409	50,77	50,87
250	2626,45	2626,44	0,7699	0,76976	50,78	50,86
300	2626,871	2626,868	0,77528	0,77524	50,79	50,86
350	2627,269	2627,265	0,78037	0,78033	50,8	50,85
400	2627,652	2627,644	0,78528	0,78518	50,81	50,85
450	2628,011	2627,999	0,78988	0,78972	50,82	50,84
500	2628,365	2628,352	0,79441	0,79424	50,83	50,84
517,2	2628,484	2628,484	0,79593	0,79593	50,83	50,83

Στους 70°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2629,244	2629,286	0,80566	0,80621	70,69	70,84
30	2629,407	2629,449	0,80775	0,80829	70,68	70,83
40	2629,555	2629,61	0,80964	0,81035	70,67	70,83
50	2629,707	2629,76	0,8116	0,81227	70,67	70,83
60	2629,857	2629,915	0,81352	0,81426	70,67	70,83
70	2630,007	2630,059	0,81544	0,81611	70,68	70,83
80	2630,149	2630,202	0,81726	0,81793	70,69	70,83
90	2630,294	2630,336	0,81911	0,81965	70,69	70,82
100	2630,428	2630,47	0,82083	0,82137	70,7	70,82

150	2631,07	2631,099	0,82906	0,82943	70,71	70,82
200	2631,646	2631,667	0,83645	0,83672	70,72	70,81
250	2632,167	2632,18	0,84313	0,8433	70,73	70,81
300	2632,657	2632,67	0,8494	0,84957	70,74	70,81
350	2633,104	2633,104	0,85514	0,85514	70,74	70,8
400	2633,53	2633,533	0,86061	0,86065	70,75	70,8
450	2633,917	2633,92	0,86558	0,86561	70,76	70,79
500	2634,301	2634,293	0,8705	0,8704	70,77	70,79
517,2	2634,419	2634,419	0,87202	0,87202	70,78	70,78

Στους 90°C

ΠΙΕΣΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
p(bar)	μsec		g/cc		°C	
Αντλία 2		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
20	2634,39	2634,48	0,87164	0,87279	90,32	90,6
30	2634,599	2634,688	0,87432	0,87547	90,33	90,6
40	2634,799	2634,894	0,87689	0,87811	90,35	90,6
50	2634,997	2635,089	0,87943	0,88062	90,36	90,6
60	2635,19	2635,271	0,88192	0,88295	90,38	90,6
70	2635,379	2635,453	0,88435	0,88529	90,39	90,59
80	2635,553	2635,622	0,88658	0,88746	90,41	90,59
90	2635,727	2635,796	0,88881	0,88969	90,42	90,59
100	2635,891	2635,954	0,89091	0,89173	90,43	90,59
150	2636,646	2636,698	0,9006	0,90129	90,45	90,58
200	2637,313	2637,345	0,90918	0,90959	90,47	90,58
250	2637,912	2637,93	0,91687	0,91711	90,48	90,57
300	2638,461	2638,482	0,92393	0,9242	90,49	90,57
350	2638,962	2638,97	0,93037	0,93047	90,5	90,57
400	2639,431	2639,447	0,9364	0,93661	90,51	90,56
450	2639,875	2639,872	0,94211	0,94208	90,52	90,55
500	2640,291	2640,277	0,94747	0,94729	90,53	90,54
517,2	2640,415	2640,415	0,94906	0,94906	90,53	90,53

Πειραματικές μετρήσεις αιθανίου

Στους 50°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
Αντλία 2 - p(bar)		μsec		g/cc		°C	
	Επι-στροφή		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
26,6	26,5	2579,128	2579,19	0,16984	0,17062	50,81	50,91
38,7	37,4	2581,045	2580,88	0,19394	0,19187	50,77	50,91
48,5	47,7	2583,069	2583,046	0,2194	0,21911	50,79	50,92
58,5	58,3	2586,275	2586,468	0,25978	0,26221	50,8	50,92
68,2	68,6	2591,947	2592,335	0,33132	0,33621	50,83	50,91
78,1	78,7	2600,414	2597,248	0,43841	0,39833	50,84	50,92
88	88,5	2601,793	2599,651	0,45588	0,42874	50,85	50,91
97,7	98,2	2602,767	2601,15	0,46823	0,44774	50,86	50,91
146,7	147,1	2605,962	2604,97	0,50877	0,49618	50,88	50,92
195,3	195,6	2607,717	2606,988	0,53106	0,5218	50,88	50,92
250	250	2609,124	2608,561	0,54894	0,54177	50,89	50,92
300	300	2610,153	2609,717	0,56202	0,55647	50,89	50,92
350	350	2611,017	2610,738	0,57301	0,56946	50,9	50,92
400	400	2611,772	2611,62	0,58261	0,58068	50,9	50,92
450	450	2612,448	2612,369	0,59121	0,59021	50,91	50,92
500	500	2613,056	2613,051	0,59895	0,59889	50,91	50,92
517,2	517,2	2613,247	2613,247	0,60138	0,60138	50,92	50,92

Στους 70°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
Αντλία 2 - p(bar)		μsec		g/cc		°C	
	Επι-στροφή		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
30,7	30	2586,311	2586,198	0,26023	0,2588	70,44	70,82
37,7	34	2587,025	2586,72	0,26923	0,26538	70,47	70,82
48,2	45,5	2588,577	2588,471	0,28879	0,28746	70,53	70,82
58,1	56	2590,362	2590,217	0,31131	0,30947	70,56	70,82
68,1	66,9	2592,639	2592,675	0,34005	0,34051	70,6	70,82
78	77,6	2595,389	2595,703	0,37481	0,37878	70,63	70,82
87,8	87,9	2598,484	2598,947	0,41397	0,41983	70,65	70,81
97,6	97,8	2601,241	2601,754	0,44889	0,45539	70,68	70,8
146,5	147	2608,3	2608,889	0,53847	0,54595	70,69	70,8
195,1	195,6	2611,244	2611,725	0,5759	0,58201	70,71	70,79

250	250	2613,544	2613,719	0,60517	0,60739	70,72	70,79
300	300	2615,011	2615,084	0,62385	0,62478	70,73	70,78
350	350	2616,129	2616,172	0,63809	0,63864	70,73	70,78
400	400	2617,064	2617,085	0,65002	0,65028	70,74	70,77
450	450	2617,871	2617,873	0,6603	0,66033	70,75	70,76
500	500	2618,588	2618,582	0,66945	0,66938	70,75	70,76
517,2	517,2	2618,826	2618,826	0,67249	0,67249	70,76	70,76

Στους 90°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
Αντλία 2 - p(bar)		μsec		g/cc		°C	
	Επι- στροφή		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
38,5	31,7	2593,688	2592,983	0,3533	0,3444	90,48	90,54
48,8	42,7	2594,989	2594,386	0,36975	0,36213	90,47	90,54
58,7	53,6	2596,422	2595,815	0,38788	0,38019	90,46	90,53
68,5	63,9	2598,017	2597,492	0,40805	0,40141	90,44	90,53
78,3	75,2	2599,866	2599,565	0,43147	0,42765	90,43	90,53
88,1	85,8	2601,9	2601,762	0,45724	0,45549	90,42	90,52
97,9	95,9	2604,043	2604,074	0,48442	0,48481	90,42	90,52
146,7	146,7	2612,056	2612,448	0,58622	0,59121	90,42	90,51
195,4	195,5	2615,905	2616,151	0,63524	0,63837	90,42	90,51
250	250	2618,459	2618,619	0,66781	0,66985	90,43	90,5
300	300	2620,11	2620,231	0,68887	0,69042	90,44	90,5
350	350	2621,409	2621,498	0,70546	0,7066	90,44	90,49
400	400	2622,472	2622,548	0,71903	0,72	90,45	90,48
450	450	2623,406	2623,437	0,73097	0,73137	90,46	90,48
500	500	2624,204	2624,201	0,74117	0,74113	90,47	90,47
517,2	517,2	2624,463	2624,463	0,74449	0,74449	90,47	90,47

Πειραματικές μετρήσεις μεθανίου

Στους 50°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
Αντλία 2 - p(bar)		μsec		g/cc		°C	
	Επι-στροφή		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
19,2	16,9	2578,241	2577,826	0,15871	0,1535	51,49	50,79
28,3	26,8	2578,733	2577,842	0,16489	0,15369	51,38	50,78
38	36,9	2579,153	2578,401	0,17017	0,16072	51,33	50,76
48,2	46,9	2579,671	2578,945	0,17668	0,16755	51,29	50,73
57,9	59,6	2579,983	2579,876	0,18059	0,17918	51,14	50,7
67,8	67,2	2580,459	2580,281	0,15658	0,18434	51,08	50,67
77,7	77,1	2580,961	2580,868	0,19289	0,19171	51,04	50,64
87,5	86,8	2581,519	2581,467	0,1999	0,19926	51,03	50,62
97,3	96,8	2582,131	2582,077	0,2076	0,20692	51,02	50,58
146,1	146,1	2585,381	2584,774	0,24851	0,24087	51,01	50,55
194,8	195	2588,458	2587,562	0,28729	0,27599	51	50,49
250	250	2591,475	2590,204	0,32537	0,30931	50,99	50,41
300	300	2591,978	2592,162	0,33171	0,33403	49,74	50,33
350	350	2593,659	2593,778	0,35295	0,35445	49,78	50,26
400	400	2595,036	2595,168	0,37034	0,37202	49,86	50,22
450	450	2596,23	2596,313	0,38545	0,3865	49,92	50,14
500	500	2597,264	2597,261	0,39853	0,39849	49,97	50,05
517,2	517,2	2597,591	2597,591	0,40266	0,40266	50,01	50,01

Στους 70°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
Αντλία 2 - p(bar)		μsec		g/cc		°C	
	Επι-στροφή		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
30	25,8	2584,702	2584,692	0,23996	0,23983	70,72	70,82
38,7	34,9	2585,146	2585,038	0,24555	0,24419	70,73	70,81
48,7	45,3	2585,681	2585,505	0,25229	0,25007	70,72	70,8
58,6	55,2	2586,221	2585,999	0,25909	0,2563	70,71	70,8
68,4	66,1	2586,779	2586,645	0,26613	0,26443	70,71	70,8
78,3	76,1	2587,365	2587,212	0,27352	0,27158	70,71	70,8
88,1	86,3	2587,953	2587,769	0,28092	0,2786	70,71	70,79
97,9	96,3	2588,546	2588,359	0,2884	0,28605	70,71	70,79
146,8	147,2	2591,419	2591,271	0,32465	0,32278	70,68	70,78

195,4	197,1	2594,059	2593,911	0,358	0,35613	70,68	70,78
250	250	2596,391	2596,422	0,38748	0,38788	70,69	70,78
300	300	2598,352	2598,412	0,4123	0,41305	70,71	70,77
350	350	2600,03	2600,071	0,43354	0,43407	70,72	70,77
400	400	2601,471	2601,497	0,4518	0,45213	70,73	70,76
450	450	2602,689	2602,708	0,46724	0,46748	70,73	70,76
500	500	2603,752	2603,749	0,48072	0,48068	70,74	70,75
517,2	517,2	2604,085	2604,085	0,48495	0,48495	70,75	70,75

Στους 90°C

ΠΙΕΣΗ		ΠΕΡΙΟΔΟΣ		ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ		ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΚΝΟΜΕΤΡΟΥ	
Αντλία 2-p(bar)		μsec		g/cc		°C	
	Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή		Επιστροφή
39	31,9	2591,742	2591,659	0,32873	0,32769	90,04	90,56
48,8	43,3	2592,273	2592,203	0,33544	0,33456	90,08	90,55
58,8	54	2592,833	2592,698	0,3425	0,34081	90,12	90,55
68,6	64,8	2593,379	2593,312	0,3494	0,34856	90,14	90,55
78,4	75,8	2593,921	2593,877	0,35625	0,3557	90,16	90,54
88,3	86,6	2594,482	2594,506	0,36335	0,36365	90,19	90,53
98,1	94,7	2595,038	2594,941	0,37037	0,36915	90,22	90,5
146,9	146,6	2597,84	2597,635	0,40582	0,40322	90,23	90,48
195,7	197,4	2600,518	2600,168	0,43973	0,43529	90,24	90,47
250	250	2603,056	2603,121	0,4719	0,47272	90,27	90,46
300	300	2605,093	2605,185	0,49773	0,49891	90,29	90,44
350	350	2606,822	2606,881	0,51968	0,52044	90,3	90,43
400	400	2608,315	2608,355	0,53866	0,53916	90,32	90,42
450	450	2609,566	2609,618	0,55455	0,55521	90,34	90,41
500	500	2610,696	2610,694	0,56892	0,56889	90,36	90,39
517,2	517,2	2611,041	2611,041	0,57331	0,57331	90,38	90,38

4.2.4 Δοκιμές εύρεσης παραμέτρων της εξίσωσης μετατροπής περιόδου ταλάντωσης σε πυκνότητα

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 3.2.4, το συγκεκριμένο πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε, μετράει την περίοδο ταλάντωσης του ρευστού που περιέχεται στο σωλήνα U. Η περίοδος αυτή, είναι συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας αλλά και της πυκνότητας του μετρούμενου ρευστού. Οι μετρήσεις περιόδου του πυκνομέτρου, καθώς και οι επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας (κεφάλαιο 4.2.3), χρησιμοποιήθηκαν ώστε να ρυθμιστούν οι συντελεστές της εξίσωσης (4.24).

Οι συντελεστές αυτοί, παρουσιάζονται στον πίνακα 4.2 ενώ στον πίνακα 4.3 φαίνονται οι μέγιστες απόλυτες και σχετικές αποκλίσεις των βιβλιογραφικών και πειραματικών πυκνοτήτων όλων των συστατικών οι περίοδοι των οποίων χρησιμοποιήθηκαν για τη ρύθμιση των συντελεστών ΑΚ έως ΑΑ (Πίνακας 4.2) της εξίσωσης (4.24). Οι αποκλίσεις αυτές, αποτελούν μία ένδειξη του πόσο καλά περιγράφει η εξίσωση τα αποτελέσματα που έχουν προκύψει από τις εργαστηριακές μετρήσεις.

AK	2,466E-14	AE	9,772E-07
AJ	-1,391E-13	AD	-6,760E-05
AI	9,420E-12	AC	-1,059E-03
AH	1,497E-10	AB	7,208E-03
AG	-1,653E-09	AA	-1,510E+01
AF	2,141E-06	R²	9,998E-01

Πίνακας 4.2 Συντελεστές εξίσωσης (4.24) όπως προέκυψαν χρησιμοποιώντας τα δεδομένα πίεσης, θερμοκρασίας και περιόδου όλων των συστατικών.

	Εύρος πίεσεων (bar)	Εύρος πυκνοτήτων (g/cc)	Μέση τιμή απόλυτης απόκλισης ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη σχετική απόκλιση
Νερό	496	0,04	1,13	3,352	0,34%
Τολουένιο		0,075	0,78	3,261	0,37%
Επτάνιο		0,078	4,47	7,239	1,09%
Πεντάνιο		0,096	3,73	6,919	1,25%
Αιθάνιο	166	0,067	4,31	15,299	3,98%
Μεθάνιο	451	0,22	4,48	13,553	22%

Πίνακας 4.3 Αποκλίσεις εξίσωσης κατασκευαστή, χρησιμοποιώντας όλα τα ρευστά της βαθμονόμησης για τη ρύθμιση των συντελεστών

Η εξίσωση φαίνεται να δίνει καλά αποτελέσματα για τα υγρά όμως στα αέρια υπάρχουν σοβαρές αποκλίσεις με μέγιστη απόκλιση αυτή του μεθανίου.

Επειδή τα συστατικά που χρησιμοποιήθηκαν και έχουν χαμηλές πυκνότητες είναι μόνο δύο, έγινε δοκιμή να ρυθμιστούν οι συντελεστές της εξίσωσης, χρησιμοποιώντας συντελεστή βαρύτητας (weighting factor) αρχικά και για τα δύο αέρια (μεθάνιο, αιθάνιο) και στη συνέχεια μόνο για το μεθάνιο. Στον πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι συντελεστές της εξίσωσης (4.24) όπως προέκυψαν χρησιμοποιώντας για τα αέρια συντελεστή βαρύτητας 2 σε μια προσπάθεια να βελτιωθούν οι αποκλίσεις των αερίων ενώ οι αντίστοιχες αποκλίσεις δίνονται στον πίνακα 4.5. Για τη ρύθμιση των παραμέτρων της εξίσωσης (4.24) χρησιμοποιήθηκαν οι μετρήσεις περιόδου του πυκνομέτρου με τους αντίστοιχους συντελεστές βαρύτητας, καθώς και οι επικρατούσες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

AK	1,966E-14	AE	1,470E-06
AJ	-2,099E-13	AD	-1,007E-04
AI	1,409E-11	AC	-1,422E-03
AH	2,016E-10	AB	1,091E-02
AG	-2,173E-09	AA	-1,538E+01
AF	2,217E-06	R²	9,998E-01

Πίνακας 4.4 Συντελεστές εξίσωσης (4.24) όπως προέκυψαν με χρήση συντελεστή βαρύτητας 2 στα αέρια συστατικά.

	Εύρος πίεσεων (bar)	Εύρος πυκνοτήτων (g/cc)	Μέση τιμή απόλυτης απόκλισης ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη σχετική απόκλιση
Νερό	496	0,043	1,30	3,498	0,35%
Τολουένιο		0,075	0,79	3,301	0,38%
Επτάνιο		0,078	4,59	7,994	1,20%
Πεντάνιο		0,096	3,61	7,031	1,27%
Αιθάνιο	166	0,068	4,68	16,430	4,28%
Μεθάνιο	451	0,39	4,32	12,361	23,97%

Πίνακας 4.5 Αποκλίσεις εξίσωσης κατασκευαστή, χρησιμοποιώντας συντελεστή βαρύτητας 2 στα αέρια για τη ρύθμιση των συντελεστών.

Στον πίνακα 4.6 δίνονται οι συντελεστές της εξίσωσης του κατασκευαστή όπως προέκυψαν χρησιμοποιώντας όλα τα συστατικά της βαθμονόμησης, με συντελεστή βαρύτητας 3 στο μεθάνιο. Οι αντίστοιχες αποκλίσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 4.7.

AK	3,744E-14	AE	2,042E-06
AJ	-2,909E-13	AD	-9,970E-05
AI	1,397E-11	AC	-1,797E-03
AH	2,546E-10	AB	1,100E-02
AG	-2,194E-09	AA	-1,452E+01
AF	1,970E-06	R²	9,998E-01

Πίνακας 4.6 Συντελεστές εξίσωσης κατασκευαστή όπως προκύπτουν χρησιμοποιώντας συντελεστή βαρύτητας 3 στο μεθάνιο.

	Εύρος πίεσεων (bar)	Εύρος πυκνοτήτων (g/cc)	Μέση τιμή απόλυτης απόκλισης ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη σχετική απόκλιση
Νερό	496	0,043	1,24	3,657	0,37%
Τολουένιο		0,076	0,91	3,433	0,39%
Επτάνιο		0,078	4,27	8,484	1,28%
Πεντάνιο		0,096	4,09	7,048	1,27%
Αιθάνιο	166	0,068	3,98	11,173	2,64%
Μεθάνιο	451	0,059	4,06	11,328	21,81%

Πίνακας 4.7 Αποκλίσεις εξίσωσης κατασκευαστή, χρησιμοποιώντας όλα τα ρευστά της βαθμονόμησης για τη ρύθμιση των συντελεστών (μεθάνιο με συντελεστή βαρύτητας 3).

Στον πίνακα 4.5, παρατηρείται αύξηση της μέγιστης σχετικής απόκλισης του αιθανίου κατά 0.3% και του μεθανίου κατά 1.97% σε σχέση με τις αντίστοιχες αποκλίσεις του πίνακα 4.3, ενώ μικρή αύξηση υπάρχει και στα υγρά. Η χρήση του συντελεστή βαρύτητας (weighting factor) και στα δύο αέρια συστατικά φαίνεται να έχει αντίθετα αποτελέσματα από τα αναμενόμενα. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στο αιθάνιο καθώς όπως φαίνεται στον πίνακα 4.7 που περιέχει τις αποκλίσεις που προέκυψαν από την εξίσωση στην οποία δεν έχει χρησιμοποιηθεί συντελεστής βαρύτητας στο αιθάνιο, παρατηρείται μια μικρή πτώση του σχετικού και του απόλυτου σφάλματος για τα αέρια (κατά 1,34% στο αιθάνιο και κατά 0,19% στο μεθάνιο). Παρόλα αυτά, τα αποτελέσματα εξακολουθούν να μην είναι ικανοποιητικά.

Παρατηρείται ότι ο συντελεστής AK της εξίσωσης (4.24) δεν εξαρτάται από την πίεση και την θερμοκρασία. Προκειμένου να βελτιωθούν οι αποκλίσεις μεταξύ βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών της πυκνότητας, επιχειρήθηκε να συνδεθούν τα μεγέθη της πίεσης και της θερμοκρασίας με το συντελεστή AK. Ο τελευταίος, αντικαταστάθηκε από πέντε νέους συντελεστές

οι οποίοι εξαρτώνται από την πίεση και την θερμοκρασία με αντίστοιχο τρόπο όπως και οι συντελεστές B,C της εξίσωσης (4.21).

$$AK=AL+AM* dt +AN* dd +AO* dt^2+AP* dd^2$$

Η τροποποιημένη εξίσωση που προέκυψε, η οποία βασίζεται στην εξίσωση (4.24), είναι η (4.25).

$$\begin{aligned} \text{Density} = & AA + AB*dt + AC*dd + AD*dt^2 + AE*dd^2 + (AF + AG*dt + \\ & AH*dd + AI*dt^2 + AJ*dd^2)*dp^2 + (AL+AM*dt + AN*dd + AO*dt^2 + \\ & AP*dd^2)*dp^4 \end{aligned} \quad (4.25)$$

Οι συντελεστές της νέας εξίσωσης υπολογίστηκαν εκ νέου με βάση τρία σενάρια σε καθένα από τα οποία χρησιμοποιήθηκαν :

- Οι μετρήσεις όλων των ρευστών της βαθμονόμησης
- Οι μετρήσεις όλων των ρευστών της βαθμονόμησης δίνοντας βαρύτητα στα δύο αέρια (χρησιμοποιώντας δηλαδή συντελεστή βαρύτητας 2 για το μεθάνιο και το αιθάνιο)
- Οι μετρήσεις όλων των ρευστών της βαθμονόμησης με συντελεστή βαρύτητας 3 στο μεθάνιο και χωρίς συντελεστή στο δεύτερο αέριο (αιθάνιο) και στα υγρά.

Στους πίνακες 4.8 και 4.9, παρουσιάζονται οι συντελεστές της εξίσωσης (4.25) καθώς και οι σχετικές και απόλυτες αποκλίσεις μεταξύ βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών των ρευστών που χρησιμοποιήθηκαν για την ρύθμιση των συντελεστών (νερό, τολουένιο, επτάνιο, πεντάνιο, αιθάνιο και μεθάνιο).

AP	1,605E-18	AG	-1,270E-07
AO	-7,480E-17	AF	3,845E-06
AN	-1,189E-15	AE	7,784E-05
AM	9,023E-15	AD	-3,675E-03
AL	-9,739E-14	AC	-5,802E-02
AJ	-2,236E-11	AB	4,425E-01
AI	1,048E-09	AA	-2,104E+01
AH	1,661E-08	R²	9,998E-01

Πίνακας 4.8 Συντελεστές εξίσωσης (4.25) με βάση τα δεδομένα όλων των ρευστών της βαθμονόμησης

	Εύρος πιέσεων (bar)	Εύρος πυκνοτήτων (g/cc)	Μέση τιμή απόλυτης απόκλισης ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη σχετική απόκλιση
Νερό	496	0,042	0,49	1,154	0,12%
Τολουένιο		0,076	0,66	2,792	0,32%
Επτάνιο		0,079	4,53	6,042	0,90%
Πεντάνιο		0,096	3,62	7,582	1,37%
Αιθάνιο	166	0,066	4,14	14,183	3,68%
Μεθάνιο	451	0,222	4,62	13,142	22,77%

Πίνακας 4.9 Αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών πυκνοτήτων που υπολογίστηκαν μέσω της εξίσωσης (4.25) χρησιμοποιώντας τους συντελεστές του πίνακα 4.8.

Στον πίνακα 4.10, παρουσιάζονται οι συντελεστές της εξίσωσης (4.25) που προσδιορίστηκαν με βάση τα δεδομένα όλων των ρευστών της βαθμονόμησης, με συντελεστή βαρύτητας 2 στα αέρια (μεθάνιο, αιθάνιο). Οι αντίστοιχες αποκλίσεις των βιβλιογραφικών και πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τους συγκεκριμένους συντελεστές, δίνονται στον πίνακα 4.11.

AP	2,253E-18	AG	-1,427E-07
AO	-7,322E-17	AF	4,982E-06
AN	-1,496E-15	AE	1,087E-04
AM	1,022E-14	AD	-3,566E-03
AL	-1,822E-13	AC	-7,272E-02
AJ	-3,130E-11	AB	4,940E-01
AI	1,022E-09	AA	-2,485E+01
AH	2,086E-08	R²	9,998E-01

Πίνακας 4.10 Συντελεστές εξίσωσης (4.25) όπως προέκυψαν χρησιμοποιώντας όλα τα ρευστά και συντελεστή βαρύτητας 2 στα αέρια.

	Εύρος πιέσεων (bar)	Εύρος πυκνοτήτων (g/cc)	Μέση τιμή απόλυτης απόκλισης ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη σχετική απόκλιση
Νερό	496	0,042	0,81	2,548	0,26%
Τολουένιο		0,076	0,62	3,220	0,37%
Επτάνιο		0,079	4,74	7,099	1,04%
Πεντάνιο		0,097	3,39	8,251	1,49%
Αιθάνιο	166	0,066	3,91	14,506	3,77%
Μεθάνιο	451	0,222	4,44	12,160	21,89%

Πίνακας 4.11 Αποκλίσεις εξίσωσης (4.25) με συντελεστή βαρύτητας 2 στα αέρια.

Στον πίνακα 4.12 παρουσιάζονται οι συντελεστές της εξίσωσης (4.25) που προσδιορίστηκαν με βάση τα δεδομένα όλων των ρευστών της βαθμονόμησης, με συντελεστή βαρύτητας 3 στο μεθάνιο και οι αντίστοιχες αποκλίσεις των βιβλιογραφικών και πειραματικών δεδομένων που προέκυψαν χρησιμοποιώντας τους συγκεκριμένους συντελεστές, δίνονται στον πίνακα 4.13.

AP	1,608E-18	AG	-1,496E-07
AO	-6,583E-17	AF	6,474E-06
AN	-1,002E-15	AE	7,852E-05
AM	1,077E-14	AD	-3,179E-03
AL	-2,924E-13	AC	-4,949E-02
AJ	-2,247E-11	AB	5,153E-01
AI	9,146E-10	AA	-2,989E+01
AH	1,408E-08	R²	9,998E-01

Πίνακας 4.12 Συντελεστές εξίσωσης (4.25) όπως προέκυψαν χρησιμοποιώντας όλα τα ρευστά και συντελεστή βαρύτητας 3 στο μεθάνιο.

	Εύρος πιέσεων (bar)	Εύρος πυκνοτήτων (g/cc)	Μέση τιμή απόλυτης απόκλισης ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη σχετική απόκλιση
Νερό	496	0,042	1,07	4,224	0,43%
Τολουένιο		0,076	0,75	3,661	0,42%
Επτάνιο		0,079	4,33	7,940	1,20%
Πεντάνιο		0,097	3,96	8,402	1,52%
Αιθάνιο	166	0,060	3,53	9,838	2,50%
Μεθάνιο	451	0,221	4,05	10,764	19,63%

Πίνακας 4.13 Αποκλίσεις εξίσωσης (4.25) με συντελεστή βαρύτητας 3 στο μεθάνιο.

Χρησιμοποιώντας συντελεστή βαρύτητας στα δεδομένα του μεθανίου και του αιθανίου, οι αποκλίσεις όχι μόνο δεν μειώνονται, αλλά αντίθετα αυξάνουν στα περισσότερα συστατικά. Αντίθετα η χρήση συντελεστή βαρύτητας μόνο στα δεδομένα του μεθανίου, οδηγεί σε μία μικρή βελτίωση των αποκλίσεων των αερίων (κατά 1,2% στο αιθάνιο και κατά 3,15% στο μεθάνιο). Η βελτίωση αυτή δεν θεωρείται ικανοποιητική.

Από τις αποκλίσεις των συστατικών που παρουσιάζονται στους πίνακες 4.3, 4.5, 4.7, 4.9, 4.11 και 4.13, φαίνεται πως η χρήση μίας εξίσωσης με σταθερούς συντελεστές για όλο το εύρος πυκνοτήτων από 0 έως 1 g/cc δεν μπορεί να δώσει ακριβή αποτελέσματα.

Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι για την βαθμονόμηση χρησιμοποιήθηκαν μόνο δύο αέρια (μεθάνιο, αιθάνιο), τα οποία έχουν πολύ χαμηλές πυκνότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα ρευστά της βαθμονόμησης και προκειμένου η εξίσωση να καταφέρει να διέλθει από αυτά τα

σημεία των χαμηλών πυκνοτήτων, απομακρύνεται από τα άλλα που αντιστοιχούν στις πιο υψηλές πυκνότητες.

Μια λύση θα ήταν να γίνει βαθμονόμηση με περισσότερα ρευστά των οποίων οι πυκνότητες να κυμαίνονται μεταξύ των πυκνοτήτων του αιθανίου και του πεντανίου. Επειδή δεν υπήρχε δυνατότητα χρησιμοποίησης τέτοιων ρευστών, επιλέχθηκε η χρήση δύο διαφορετικών εξισώσεων βαθμονόμησης, όπου η μια θα καλύπτει ρευστά με πυκνότητες μικρότερες από 0,6g/cc (TUC-G) ενώ η άλλη ρευστά με πυκνότητες μεγαλύτερες από 0,6g/cc (TUC-L).

4.2.5 Η εξίσωση TUC-G

Για πυκνότητες μικρότερες από 0,6 g/cc, δοκιμάστηκαν και οι δύο εξισώσεις (4.24 και 4.25) ρυθμίζοντας τους συντελεστές της κάθε μίας με τα βιβλιογραφικά δεδομένα του πεντανίου και του μεθανίου. Οι συντελεστές παρουσιάζονται στους πίνακες 4.14, 4.15 και οι αντίστοιχες μέγιστες σχετικές και απόλυτες αποκλίσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 4.16.

AK	3,086E-12	AE	-4,403E-06
AJ	6,450E-13	AD	-9,006E-05
AI	1,377E-11	AC	6,544E-03
AH	-9,561E-10	AB	7,296E-02
AG	-1,144E-08	AA	1,216E+02
AF	-3,877E-05	R²	9,999E-01

Πίνακας 4.14 Συντελεστές εξίσωσης (4.24)

AP	3,300E-19	AG	1,895E-07
AO	4,606E-16	AF	-3,644E-06
AN	-2,223E-15	AE	1,130E-05
AM	-1,274E-14	AD	2,242E-02
AL	4,224E-13	AC	-1,005E-01
AJ	-3,909E-12	AB	-7,046E-01
AI	-6,429E-09	AA	5,867E+00
AH	2,989E-08	R²	1,000E+00

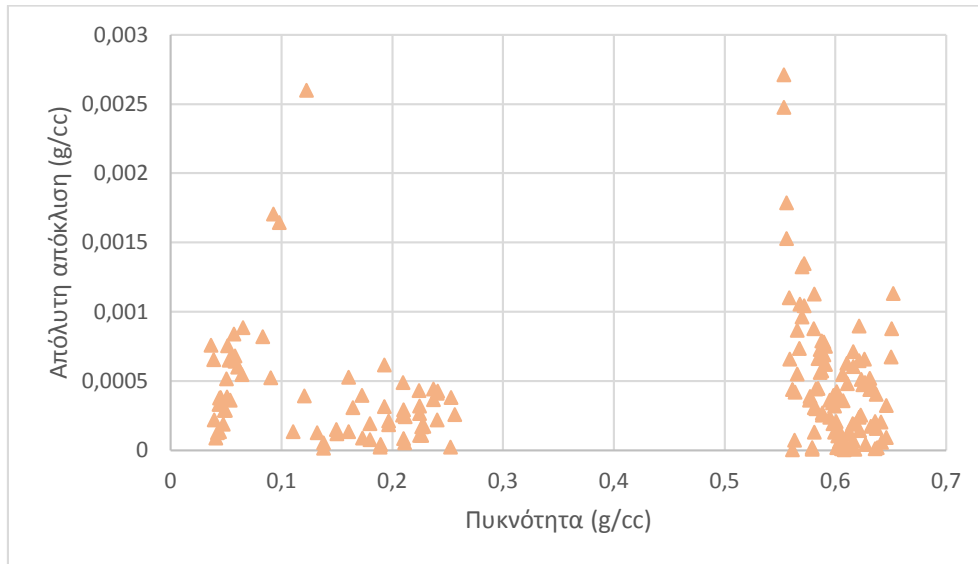
Πίνακας 4.15 Συντελεστές εξίσωσης (4.25)

	Εύρος πιέσεων (bar)	Εύρος πυκνοτήτων (g/cc)	Μέση τιμή απόλυτης απόκλισης ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη σχετική απόκλιση
Εξίσωση (4.24)					
Πεντάνιο	496	0,098	1,30	4,628	0,71%
Μεθάνιο	451	0,221	1,96	3,640	9,71%
Εξίσωση (4.25)					
Πεντάνιο	496	0,097	0,46	2,709	0,49%
Μεθάνιο	451	0,220	0,40	2,600	2,14%

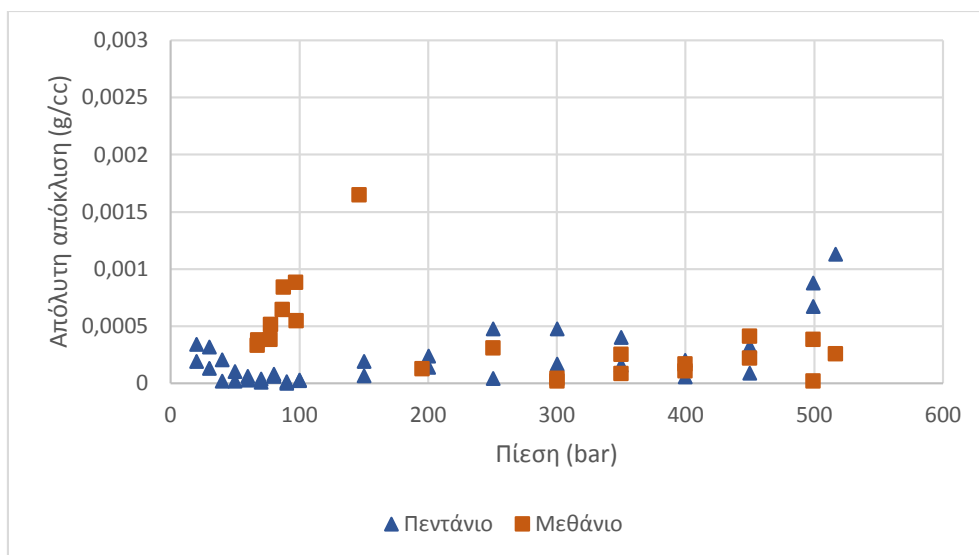
Πίνακας 4.16 Αποκλίσεις εξίσωσης για πυκνότητες μικρότερες του 0,6g/cc

Με χρήση της εξίσωσης (4.25), η μέγιστη σχετική απόκλιση για το πεντάνιο μειώνεται κατά 0,22% ως προς τη σχετική απόκλιση που προκύπτει χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.24) ενώ αντίστοιχα για το μεθάνιο μειώνεται κατά 7,5% (Πίνακας 4.16). Με βάση την μείωση αυτή, ως τελική εξίσωση για ρευστά με πυκνότητες χαμηλότερες του 0,6g/cc, επιλέγεται η εξίσωση (4.25) όπου θα αναφέρεται ως TUC-G.

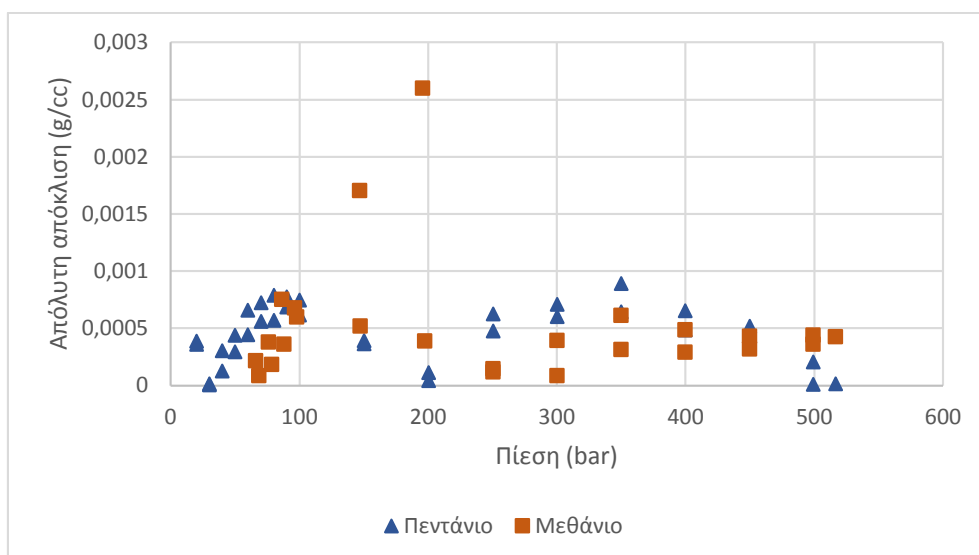
Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται γραφικά οι αποκλίσεις των βιβλιογραφικών και των πειραματικών τιμών της πυκνότητας στις διάφορες πιέσεις και θερμοκρασίες, χρησιμοποιώντας την εξίσωση TUC-G (4.25) και τους συντελεστές του πίνακα 4.15.



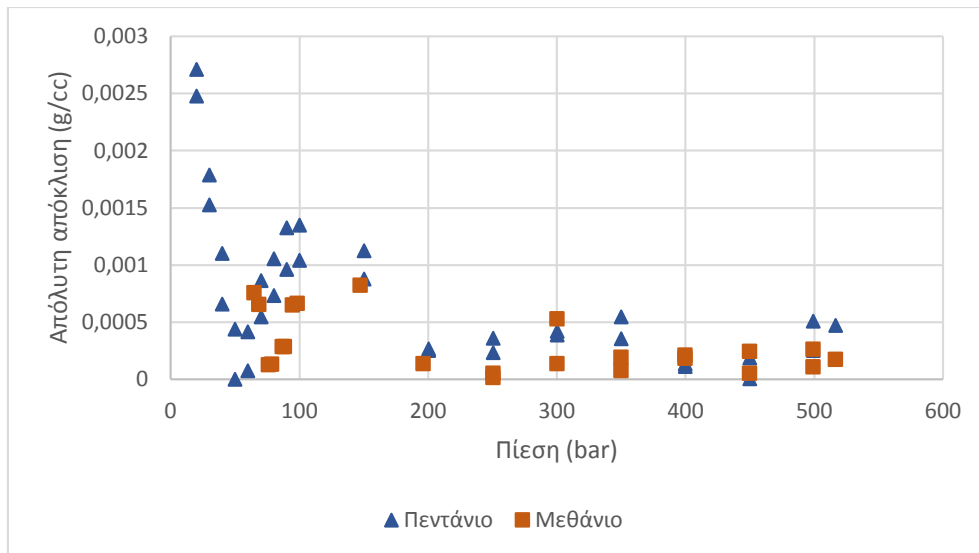
Διάγραμμα 4.11 Διάγραμμα απόλυτων αποκλίσεων πυκνοτήτων για $\rho < 0,6$ g/cc σε θερμοκρασίες 50,70 και 90°C και πιέσεις 20-517 bar (πεντάνιο) και 68-517 bar (μεθάνιο).



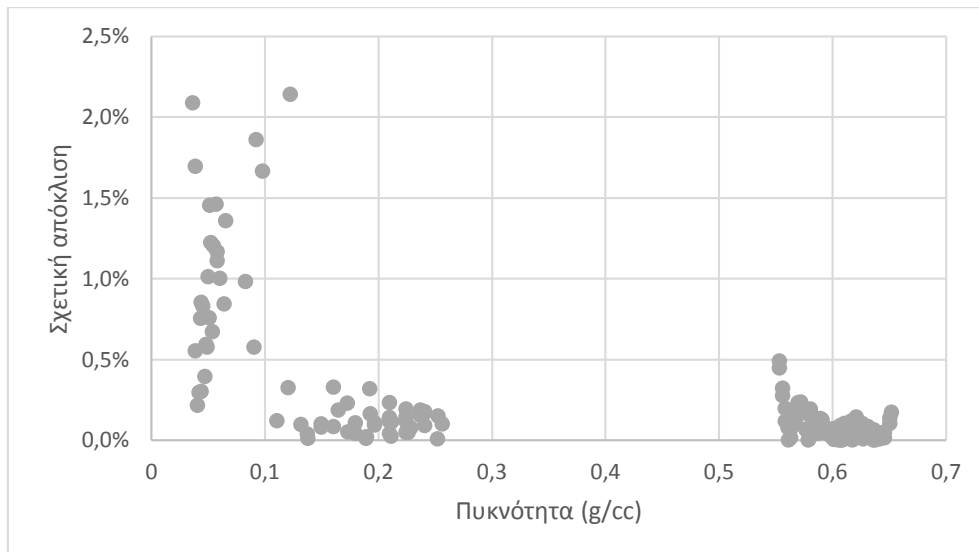
Διάγραμμα 4.12 Απόλυτες αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho < 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 50°C



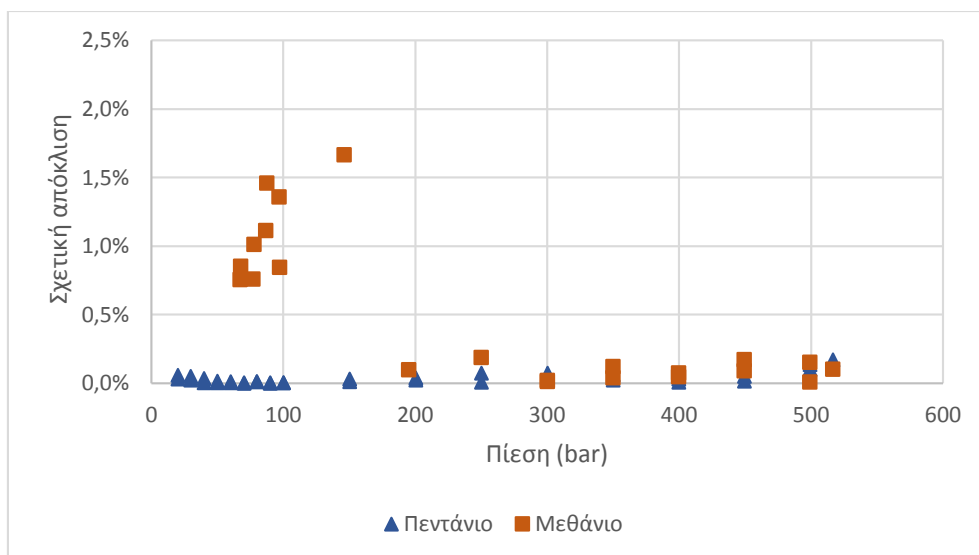
Διάγραμμα 4.13 Απόλυτες αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho < 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 70°C



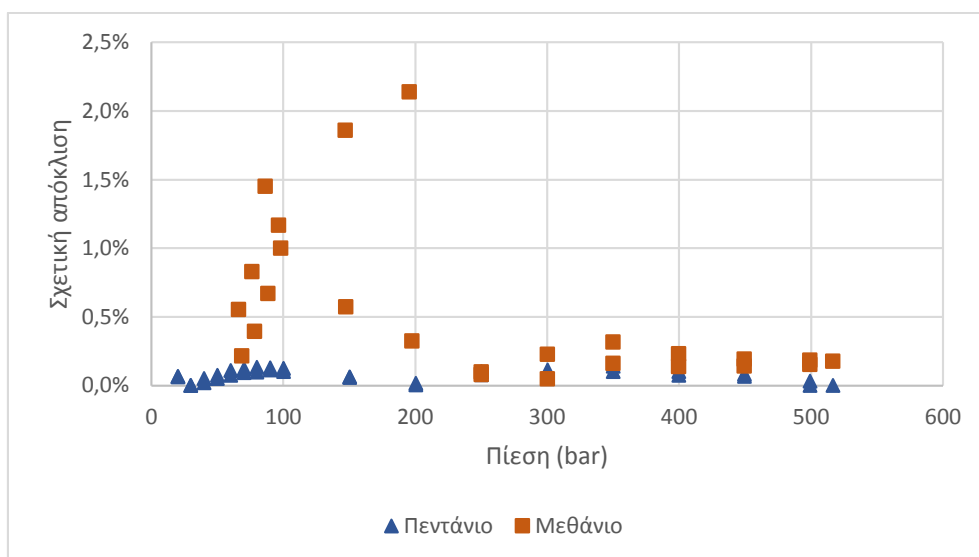
Διάγραμμα 4.14 Απόλυτες αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho < 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 90°C



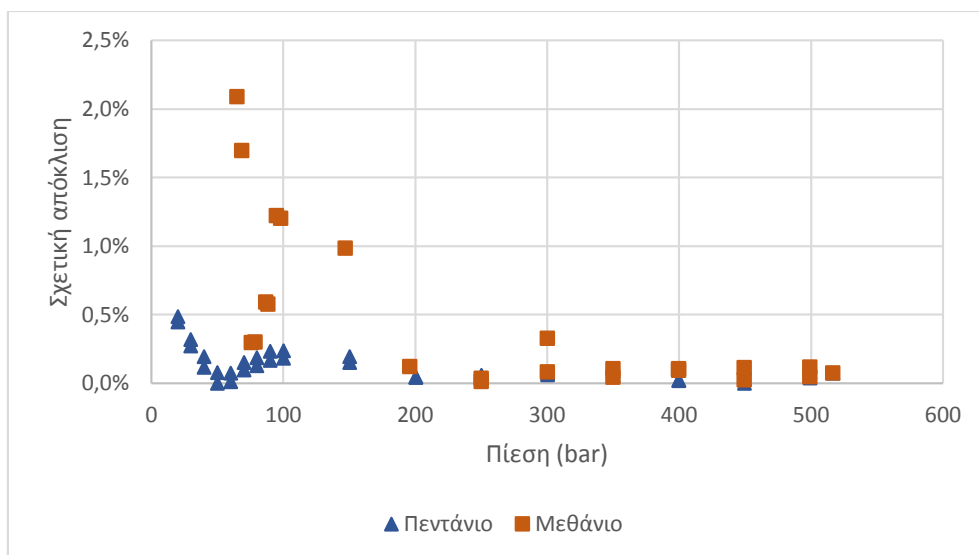
Διάγραμμα 4.15 Διάγραμμα σχετικών αποκλίσεων βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητων για $\rho < 0,6 \text{ g/cc}$ σε θερμοκρασίες $50, 70$ και 90°C και πιέσεις $20-517 \text{ bar}$ (πεντάνιο) και $68-517 \text{ bar}$ (μεθάνιο).



Διάγραμμα 4.16 Σχετικές αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho < 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 50°C



Διάγραμμα 4.17 Σχετικές αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho < 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 70°C



Διάγραμμα 4.18 Σχετικές αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho < 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 90°C

4.2.6 Η εξίσωση TUC-L

Για πυκνότητες μεγαλύτερες από $0,6 \text{ g/cc}$, οι συντελεστές των δύο εξισώσεων (4.24 και 4.25), ρυθμίστηκαν με τα δεδομένα του νερού, του τολουενίου, του επτανίου και του πεντανίου και παρουσιάζονται στους πίνακες 4.17 και 4.18 αντίστοιχα. Στη συνέχεια, συγκρίθηκαν οι βιβλιογραφικές τιμές της πυκνότητας με τις πειραματικές, όπως αυτές προέκυψαν από τις δύο εξισώσεις. Οι μέγιστες σχετικές και απόλυτες αποκλίσεις παρουσιάζονται στον πίνακα 4.19.

AK	5,365E-13	AE	2,759E-07
AJ	-3,813E-14	AD	3,110E-05
AI	-4,230E-12	AC	7,046E-05
AH	-1,176E-11	AB	1,007E-02
AG	-2,123E-09	AA	9,128E+00
AF	-4,900E-06	R²	9,997E-01

Πίνακας 4.17 Συντελεστές εξίσωσης (4.24) όπως προκύπτουν από τα δεδομένα νερού, τολουενίου, επτανίου και πεντανίου.

AP	-1,257E-18	AG	2,337E-07
AO	1,200E-16	AF	-1,280E-05
AN	3,609E-16	AE	-6,155E-05
AM	-1,683E-14	AD	5,918E-03

AL	1,101E-12	AC	1,784E-02
AJ	1,759E-11	AB	-8,156E-01
AI	-1,685E-09	AA	3,679E+01
AH	-5,076E-09	R²	9,997E-01

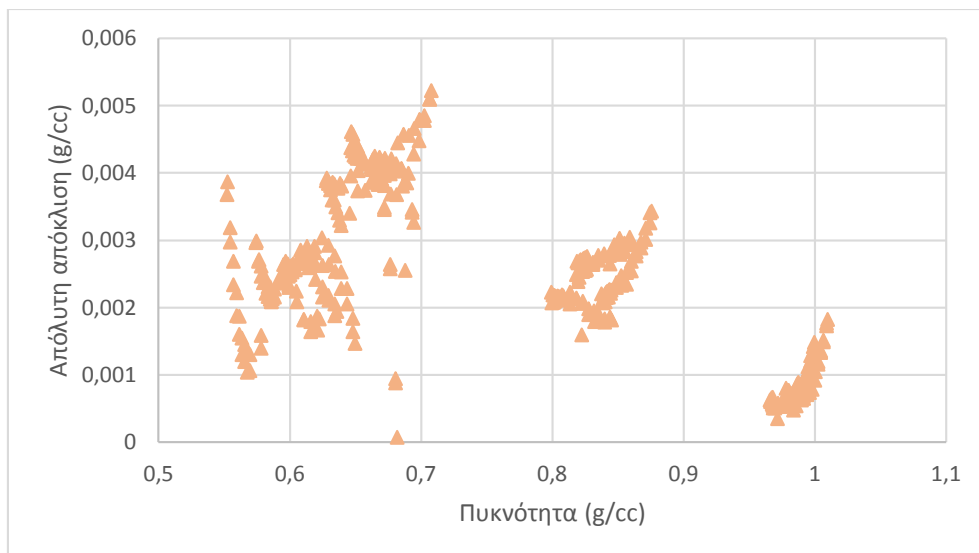
Πίνακας 4.18 Συντελεστές εξίσωσης (4.25) όπως προκύπτουν από τα δεδομένα νερού, τολουενίου, επτανίου και πεντανίου.

	Εύρος πίεσεων (bar)	Εύρος πυκνοτήτων (g/cc)	Μέση τιμή απόλυτης απόκλισης ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη απόλυτη απόκλιση ($\cdot 10^{-3}$ g/cc)	Μέγιστη σχετική απόκλιση
Εξίσωση (4.24)					
Νερό	496	0,043	0,80	1,825	0,07%
Τολουένιο		0,077	2,41	3,435	0,25%
Επτάνιο		0,079	3,92	5,227	0,74%
Πεντάνιο		0,096	2,31	3,868	0,45%
Εξίσωση (4.25)					
Νερό	496	0,043	0,80	2,164	0,21%
Τολουένιο		0,077	2,40	2,918	0,33%
Επτάνιο		0,079	3,92	4,908	0,71%
Πεντάνιο		0,096	2,32	3,839	0,69%

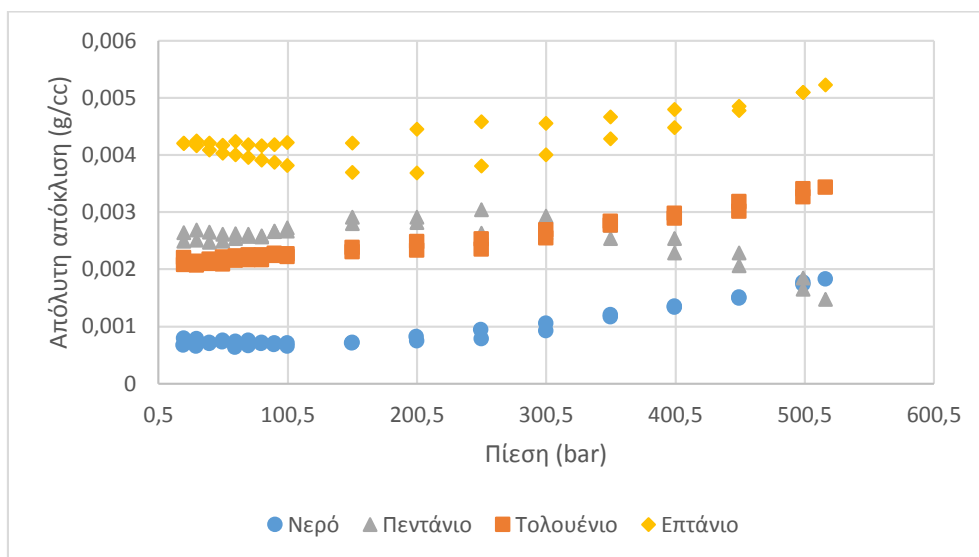
Πίνακας 4.19 Αποκλίσεις εξίσωσης για πυκνότητες μεγαλύτερες του 0,6g/cc

Η εξίσωση με τους περισσότερους συντελεστές (4.25), δεν φαίνεται να βελτιώνει τις αποκλίσεις μεταξύ των βιβλιογραφικών και πειραματικών πυκνοτήτων. Η τελική εξίσωση που επιλέγεται είναι η εξίσωση (4.24) όπου θα αναφέρεται ως TUC-L, ρυθμισμένη με τα δεδομένα των τεσσάρων ρευστών που αναφέρονται.

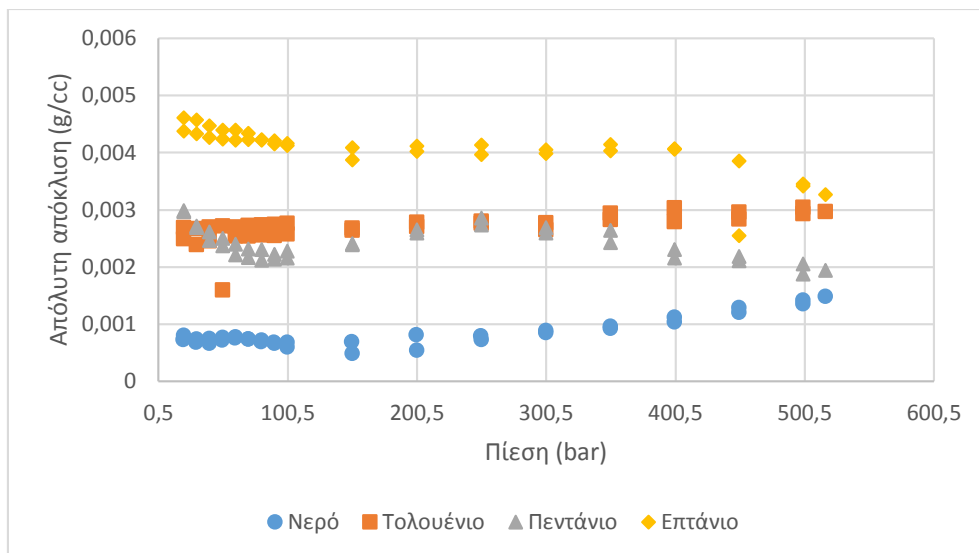
Στα διαγράμματα 4.19 και 4.23, παρουσιάζονται γραφικά οι αποκλίσεις των βιβλιογραφικών και των πειραματικών τιμών της πυκνότητας που μετρήθηκαν χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.24) και τους συντελεστές του πίνακα 4.17. Οι απόλυτες και σχετικές αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών πυκνοτήτων σε σχέση με την πίεση και την θερμοκρασία, παρουσιάζονται στα διαγράμματα 4.20, 4.21, 4.22, 4.24, 4.25 και 4.26.



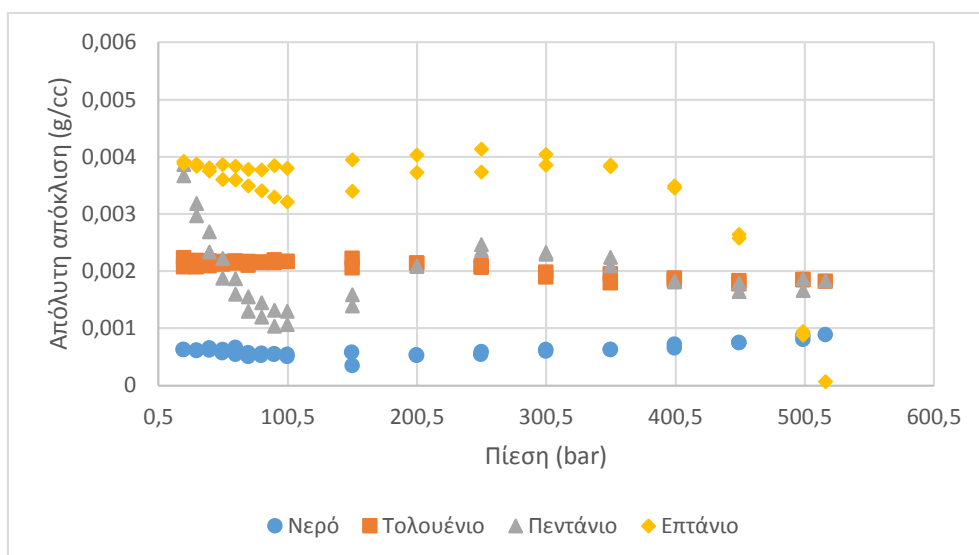
Διάγραμμα 4.19 Απόλυτες αποκλίσεις πυκνοτήτων για $\rho > 0,6 \text{ g/cc}$ σε εύρος πιέσεων 20-517 bar και θερμοκρασίες 50,70 και 90°C.



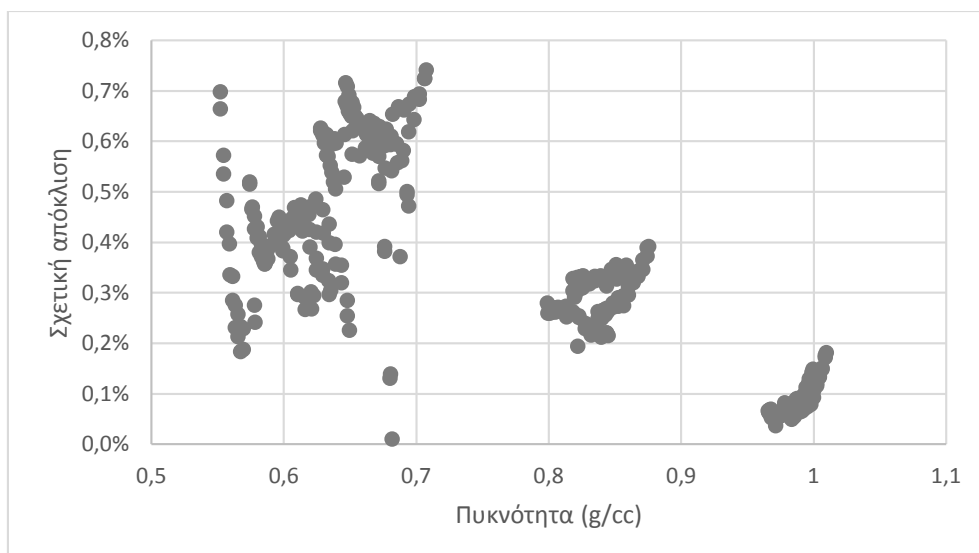
Διάγραμμα 4.20 Απόλυτες αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho > 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 50°C



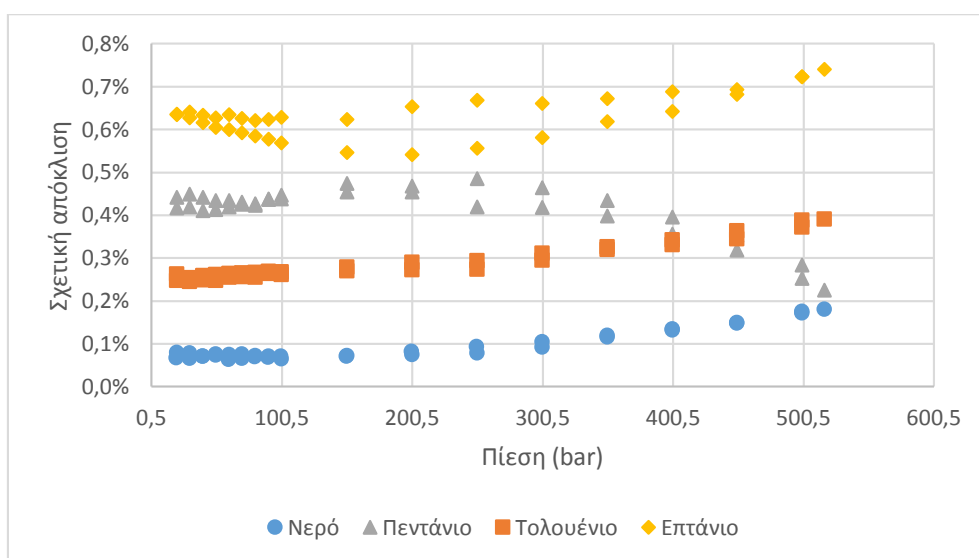
Διάγραμμα 4.21 Απόλυτες αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho > 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 70°C



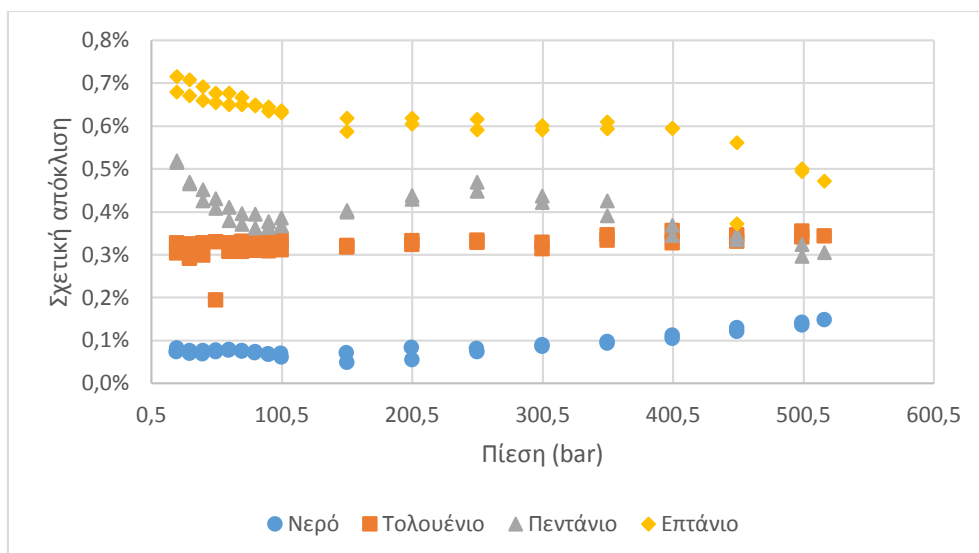
Διάγραμμα 4.22 Απόλυτες αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho > 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 90°C



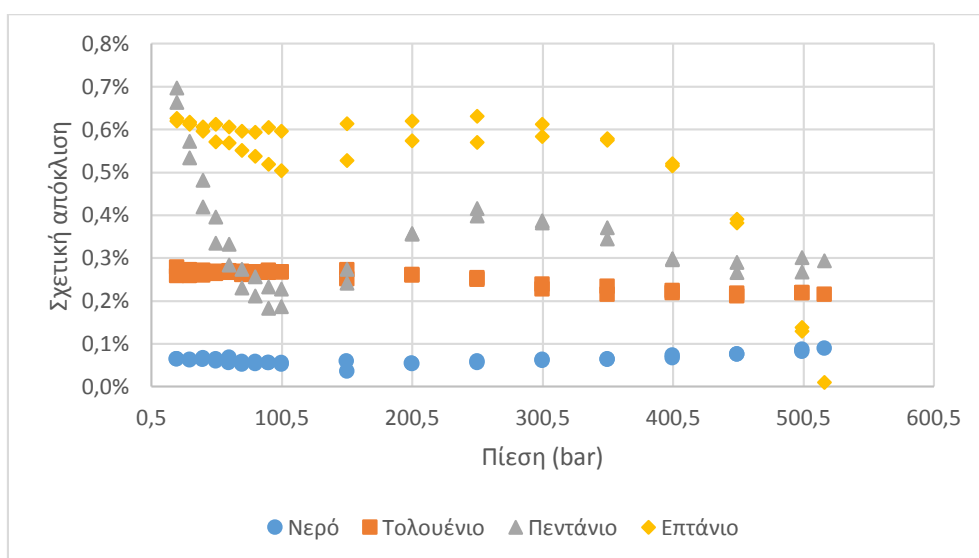
Διάγραμμα 4.23 Σχετικές αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνοτήτων για $\rho > 0,6 \text{ g/cc}$ σε πιέσεις 20-517 bar και θερμοκρασίες 50,70 και 90°C.



Διάγραμμα 4.24 Σχετικές αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho > 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 50°C



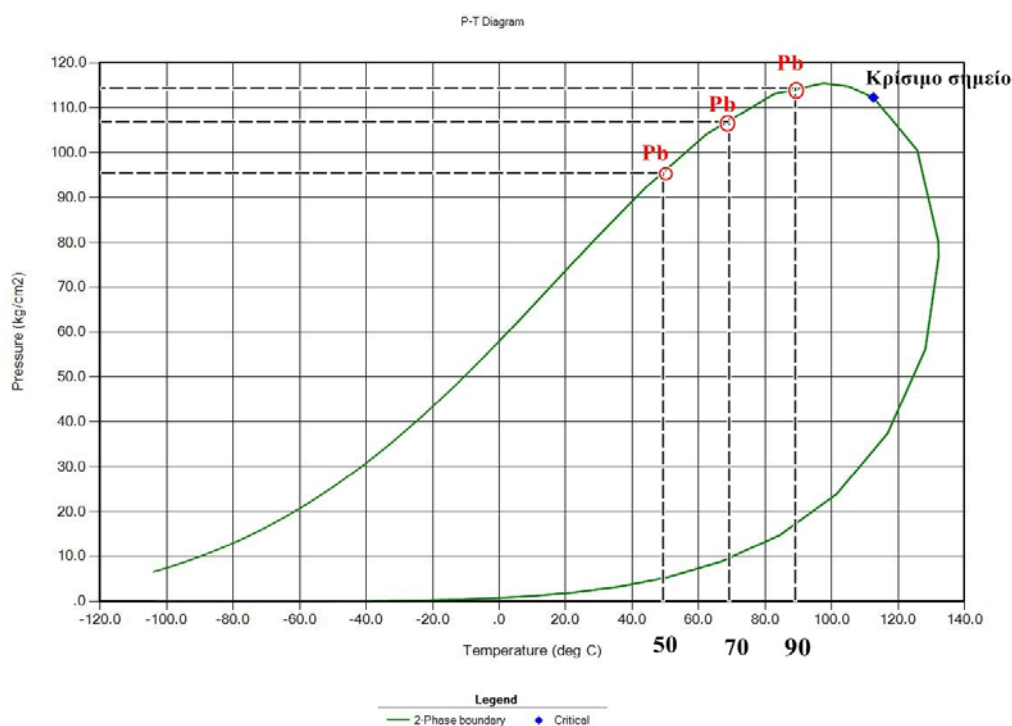
Διάγραμμα 4.25 Σχετικές αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho > 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 70°C



Διάγραμμα 4.26 Σχετικές αποκλίσεις βιβλιογραφικών και πειραματικών τιμών πυκνότητας ($\rho > 0,6 \text{ g/cc}$) σε σχέση με την πίεση στους 90°C

Κεφάλαιο 5 Μέτρηση μείγματος υδρογονανθράκων με CO₂

Στόχος της παρούσης εργασίας, ήταν να παρασκευαστεί και να μετρηθεί, κοντά στις κρίσιμες συνθήκες του, μείγμα υδρογονανθράκων με διοξείδιο του άνθρακα προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή (ως προς τη θερμοκρασία και την πίεση) της πυκνότητας της κάθε φάσης που μπορεί να προκύψει. Με τη βοήθεια του προσομοιωτή WinProP¹³ της CMG (Computer Modelling Group Ltd.) δοκιμάστηκαν μείγματα με πεντάνιο, μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα σε διάφορες συστάσεις και τελικά επιλέχθηκε η σύσταση του μείγματος να είναι 40% σε πεντάνιο, 39% σε CO₂ και 21% σε μεθάνιο, του οποίου οι κρίσιμες συνθήκες βρίσκονται μέσα στο εύρος των πιέσεων και θερμοκρασιών που έλαβαν χώρα τα πειράματα (Διάγραμμα 5.1). Με βάση αυτή τη σύσταση, υπολογίστηκαν οι όγκοι του κάθε συστατικού που πρέπει να εισαχθούν στη διάταξη (κεφαλαίο 3.5.4). Στο Διάγραμμα 5.1 απεικονίζεται ο φάκελος φάσεων του μείγματος, όπως προέκυψε από το πρόγραμμα της CMG καθώς και τα σημεία φυσαλίδας για τις τρεις θερμοκρασίες του πειράματος (50, 70 και 90 °C). Η μπλε κουκίδα αντιστοιχεί στο κρίσιμο σημείο του μείγματος.



Διάγραμμα 5.1 Φάκελος φάσεων μείγματος σύστασης 40% σε πεντάνιο, 39% σε CO₂ και 21% σε μεθάνιο.

¹³ Λογισμικό πακέτο με το οποίο καθίσταται δυνατή η θεωρητική εξαγωγή δεδομένων που σχετίζονται με την ογκομετρική συμπεριφορά των μειγμάτων του πετρελαίου σε διάφορες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για την περαιτέρω χρησιμοποίησή τους καθώς και για τη σύγκριση και επεξεργασία με τα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα.

Ωστόσο η ακριβής σύσταση του μείγματος που προέκυψε παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ως προς την ανωτέρω σύσταση και υπολογίζεται στη συνέχεια. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 50,70 και 90 °C και πιέσεις έως 517 bar.

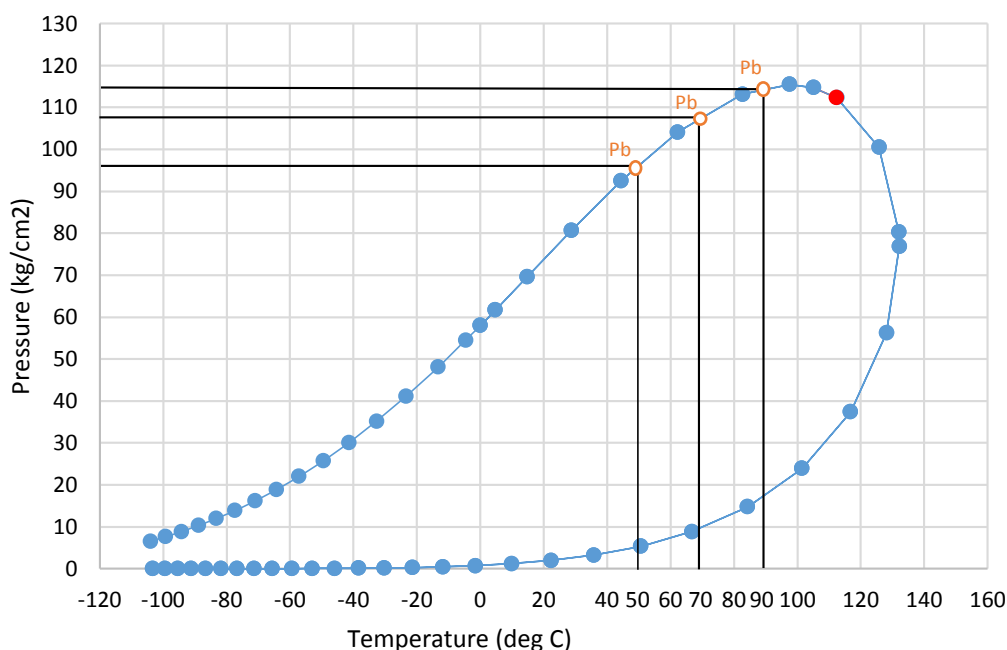
Για να ελεγχθεί η ακριβής σύσταση του μείγματος, πάρθηκε δείγμα (σε πίεση πάνω από το σημείο φυσαλίδας ώστε να είναι μονοφασικό το ρευστό) μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, με την βοήθεια μιας γυάλινης σύριγγας, το οποίο εισήχθη απευθείας στον αέριο χρωματογράφο. Το δείγμα από μονοφασικό που ήταν αρχικά, εκτονώθηκε, και στη σύριγγα παγιδεύτηκαν και οι δύο φάσεις ώστε να μετρηθούν στο χρωματογράφο.

Τα αποτελέσματα της ανάλυσης από τους δύο ανιχνευτές (FID,TCD) παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1, στον οποίο φαίνεται και η τελική σύσταση του μείγματος που προέκυψε μετά από επεξεργασία των μετρήσεων.

ΣΥΣΤΑΤΙΚΟ	AREA TCD	AREA FID	Ci	MW	Ti'	CORRECTED FID	% MASS	MOLE	%MOLE
CO ₂	168,0355		48	44	154	895	44,24	1,01	48,22
N ₂			42	28	0	0	0,00	0,00	0,00
CH ₄	48,7855	127,0254	35,7	16	22	127	6,28	0,39	18,82
C ₂ H ₆				30		0,0000	0,00	0,00	0,00
C ₃ H ₈				44		0,0000	0,00	0,00	0,00
nC ₅	163,0578	1000,9989	68,13786	72	172	1000,9989	49,48	0,69	32,96
					TOTAL	2022,90	100,00	2,09	100,00

Πίνακας 5.1 Τελική σύσταση μείγματος όπως προέκυψε από τον αέριο χρωματογράφο

Ο φάκελος φάσεων που προέκυψε χρησιμοποιώντας το WinProp και εισάγοντας σε αυτό τη σύσταση του πίνακα 5.1, δίνεται στο διάγραμμα 5.2. Το κρίσιμο σημείο καθώς και τα σημεία φυσαλίδας σε κάθε θερμοκρασία του διαγράμματος, είναι σχεδόν ίδια με τα αντίστοιχα σημεία του διαγράμματος 5.1.



Διάγραμμα 5.2 Φάκελος φάσεων μείγματος σύστασης 32,96% σε πεντάνιο, 48,22% σε CO₂ και 18,82% σε μεθάνιο.

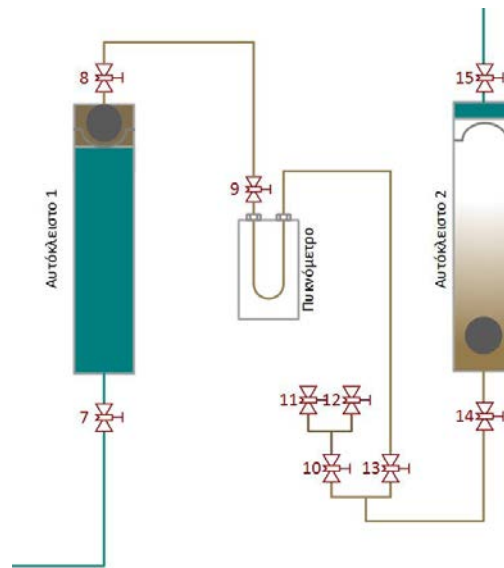
5.1 Μέτρηση πυκνότητας

Η καταγραφή των μετρήσεων (βλ. παράρτημα), πραγματοποιήθηκε ξεκινώντας από την μέγιστη πίεση (517,2 bar) όπου το μείγμα είναι μονοφασικό και σταδιακά η πίεση εκτονώθηκε φτάνοντας μέχρι τα 70 bar και για τις τρεις θερμοκρασίες. Στις υψηλές πιέσεις το μείγμα ήταν μονοφασικό, ενώ σε πιέσεις κάτω από το σημείο φυσαλίδας, σχηματίζονταν δύο φάσεις. Ο σχηματισμός αέριας φάσης γινόταν αντιληπτός από τη μεγάλη αύξηση του όγκου του νερού της αντλίας για μικρή πτώση της πίεσης αλλά και από την απότομη αλλαγή του ρυθμού μεταβολής της περιόδου ταλάντωσης που αναγράφεται στο πυκνόμετρο.

Στην περιοχή πιέσεων όπου συνυπήρχαν δύο φάσεις (υγρή και αέρια), ήταν απαραίτητη η καλή ανάδευση του μείγματος και η μεταφορά του από το ένα αυτόκλειστο στο άλλο προκειμένου να επιτευχθεί σχετικά γρήγορα η ισορροπία αλλά και να μετρηθεί ξεχωριστά η κάθε φάση.

Η μεταφορά επιτυγχάνονταν χρησιμοποιώντας και τις 2 αντλίες, με την πρώτη να εισπνέζει νερό στο ένα αυτόκλειστο και τη δεύτερη να απομακρύνει ίσο όγκο νερού από το άλλο αυτόκλειστο. Μεταφέροντας το μείγμα από το αυτόκλειστο 1 στο αυτόκλειστο 2, από το πυκνόμετρο διέρχεται πρώτα η αέρια φάση και στη συνέχεια η υγρή. Όταν το μείγμα καταλήξει στο

αυτόκλειστο 2, το αέριο ως ελαφρύτερη φάση, βρίσκεται στο πάνω μέρος του θαλάμου, οπότε ο κλάδος που συνδέει τα δύο πιστόνια και το πυκνόμετρο, είναι γεμάτος με την υγρή φάση (Εικόνα 5.1). Έτσι, καθίσταται δυνατή η μέτρηση της πυκνότητας της υγρής φάσης.



Εικόνα 5.1 Εικόνα κλάδων και αυτοκλείστων τη χρονική στιγμή που μετράται η πυκνότητα της υγρής φάσης..

Αντίθετα, όταν το μείγμα μεταφέρεται από το αυτόκλειστο 2 στο αυτόκλειστο 1, από το πυκνόμετρο διέρχεται πρώτα η υγρή φάση και τέλος η αέρια η οποία παραμένει στο πάνω μέρος του θαλάμου αλλά και στον κλάδο μεταξύ των δύο αυτοκλείστων. Έτσι, στο πυκνόμετρο βρίσκεται μετά το πέρας της μεταφοράς μόνο η αέρια φάση, της οποίας μετριέται η πυκνότητα.

5.1.2 Πίνακας πυκνοτήτων μείγματος

T (°C)	P (bar)	Density (g/cc)		T (°C)	P (bar)	Density (g/cc)	
		Liquid	Vapor			Liquid	Vapor
50,45	516,5259	0,689732		70,68	516,5259	0,65892	
50,46	499,4469	0,686392		70,69	499,4469	0,65527	
50,51	449,7591	0,675407		70,69	449,7591	0,642809	
50,53	400,0125	0,663036		70,7	400,0125	0,628716	
50,57	350,2071	0,649007		70,7	350,2071	0,612509	
50,6	300,3428	0,632653		70,71	300,3428	0,593284	
50,63	250,4198	0,613247		70,71	250,6607	0,565074	
50,62	235,4221	0,606694		70,71	200,6988	0,530161	
50,64	200,4379	0,589924		70,71	180,7189	0,511079	
50,66	170,4206	0,569814		70,71	160,6655	0,487474	
50,67	150,3973	0,552849		70,71	140,6359	0,455684	
50,72	131,7671	0,527079		70,71	130,5874	0,434925	
50,73	120,4836	0,510551		70,56	115,2336	0,407623	
50,73	110,8639	0,49456		70,6	107,5858	0,497431	-
50,73	99,89674	0,546744	-	70,58	99,92997	0,526671	0,185638
50,58	88,33877	0,57337	0,167375	70,565	88,49253	0,545714	0,146808
50,76	78,52346	0,58811	0,180175	70,57	80,00942	0,494204	0,128615
50,735	69,76112	0,594009	0,145597	70,58	66,89888	0,554093	0,098005
90,41	516,5259	0,633043					
90,42	499,4469	0,62908					
90,43	449,7591	0,615093					
90,44	400,0125	0,598995					
90,44	350,2071	0,576165					
90,45	300,3428	0,549748					
90,45	249,1359	0,514156					
90,46	200,7474	0,46874					
90,46	180,7189	0,443184					
90,46	160,6167	0,411006					
90,43	139,0172	0,354423					
90,5	130,3916	0,340404					
90,5	120,3366	0,31188	-				
90,425	108,6583	0,46285	0,191411				
90,015	99,38215	0,490442	0,150787				
89,835	90,92042	0,510019	0,13176				
90,23	80,24152	0,516396	0,110412				

Πίνακας 5.2 Πειραματικές πυκνότητες μείγματος

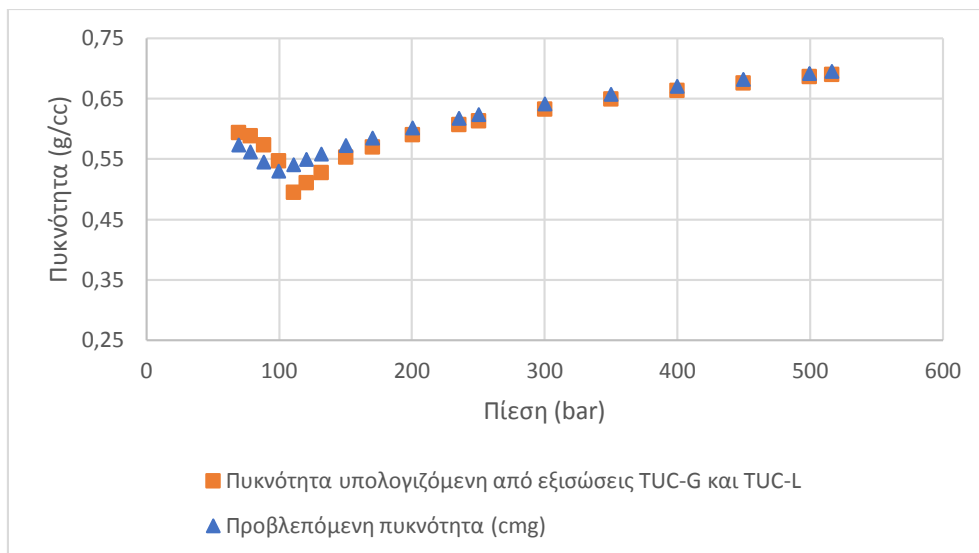
5.1.3 Σύγκριση πειραματικών τιμών πυκνότητας μείγματος και αντίστοιχων τιμών πυκνότητας που έχουν εξαχθεί με προσομοίωση χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα WinProp της CMG (Computer Modelling Group).

Για την πρόβλεψη των πυκνοτήτων από το πρόγραμμα WinProp, χρησιμοποιήθηκε η κυβική καταστατική εξίσωση των Peng – Robinson με ογκομετρικό συντελεστή (volume shift) για το κάθε συστατικό και Z_{RA} (συντελεστής συμπίεστικότητας κατά Rackett).

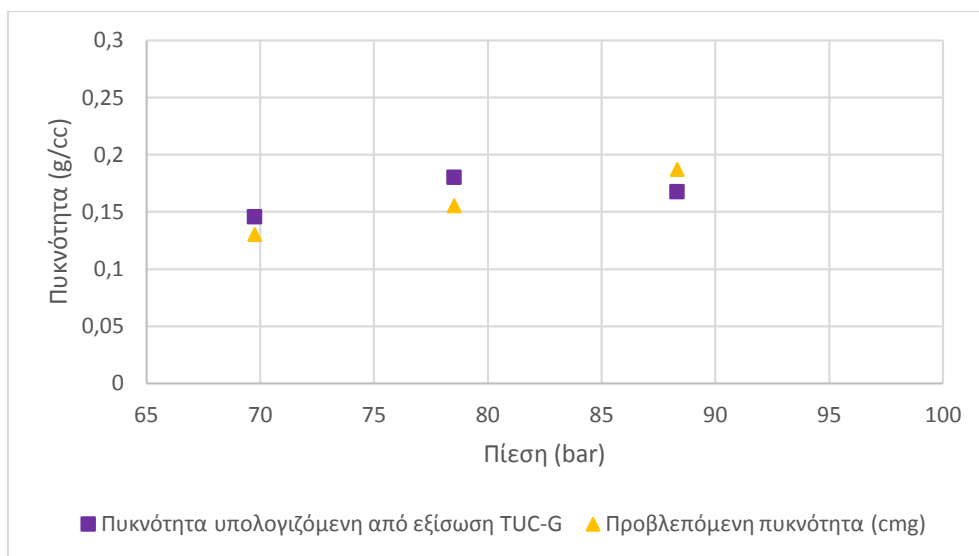
Συστατικό	Volume shift	Z_{RA}
CO ₂	-0.09434672	0.2736
C1	-0.1538605	0.2876
nC5	-0.3446267	0.2685

Πίνακας 5.3 Volume shift και Z_{RA} συστατικών μείγματος

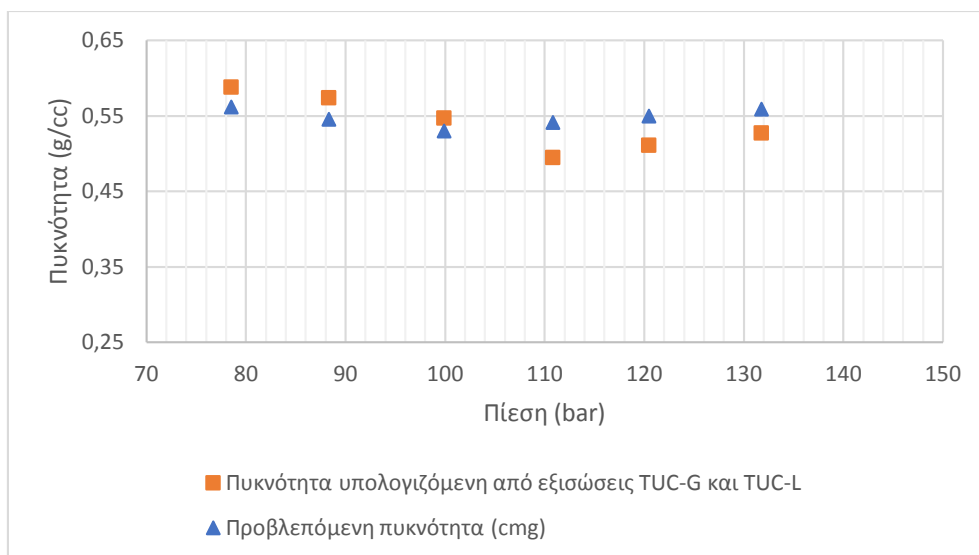
Στα διαγράμματα 5.3, 5.6 και 5.9, απεικονίζονται οι πειραματικές και οι εκτιμώμενες τιμές των πυκνοτήτων της υγρής φάσης του μείγματος ως προς την πίεση και τη θερμοκρασία ενώ αντίστοιχα στα διαγράμματα 5.4, 5.7 και 5.10 απεικονίζονται οι πειραματικές και οι εκτιμώμενες τιμές πυκνοτήτων της αέριας φάσης. Τέλος, τα διαγράμματα 5.5, 5.8 και 5.11 επικεντρώνονται στις διαφορές που υπάρχουν κοντά στο σημείο φυσαλίδας, μεταξύ πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της υγρής φάσης σε κάθε μία από τις τρεις θερμοκρασίες.



Διάγραμμα 5.3 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της υγρής φάσης του μείγματος στους 50°C.

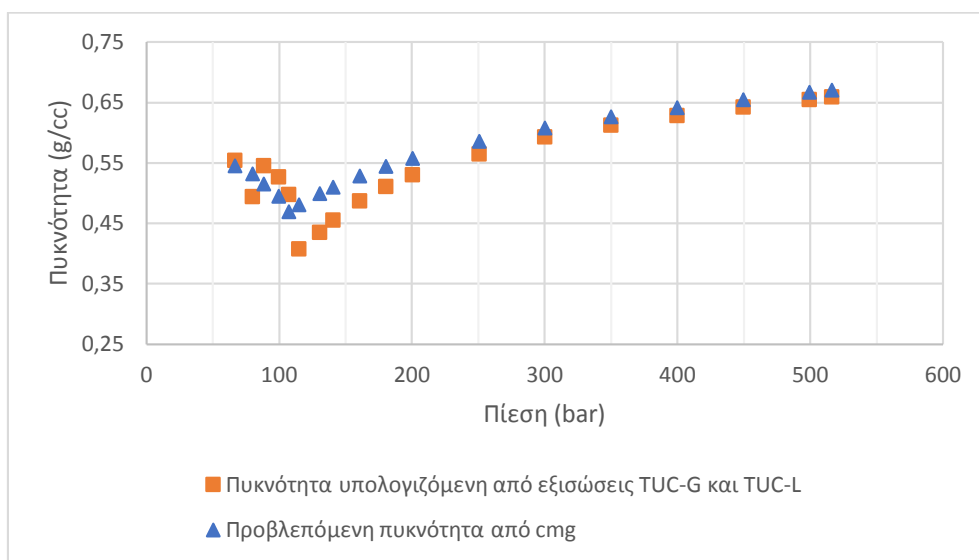


Διάγραμμα 5.4 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της αέριας φάσης του μείγματος στους 50°C.

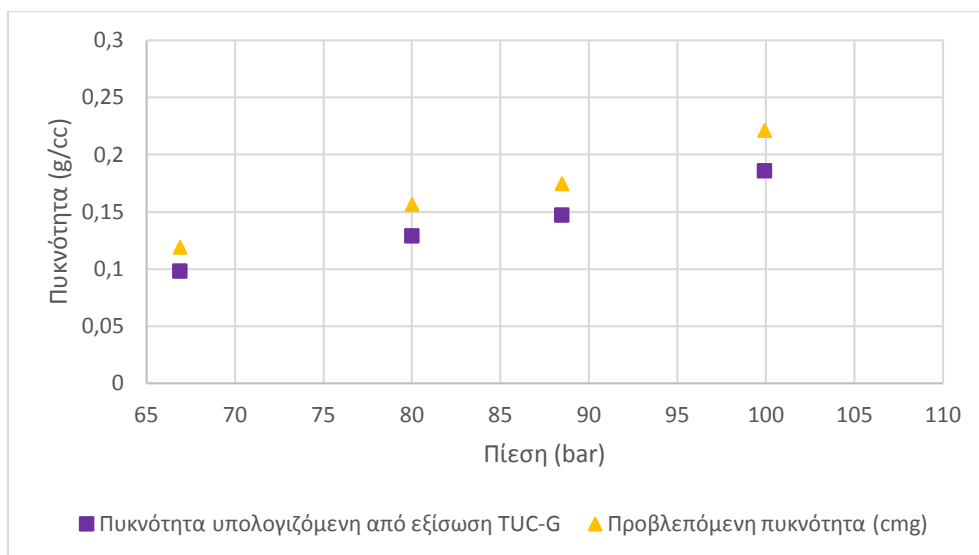


Διάγραμμα 5.5 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της υγρής φάσης του μείγματος στους 50°C και κοντά στο σημείο φυσαλίδας.

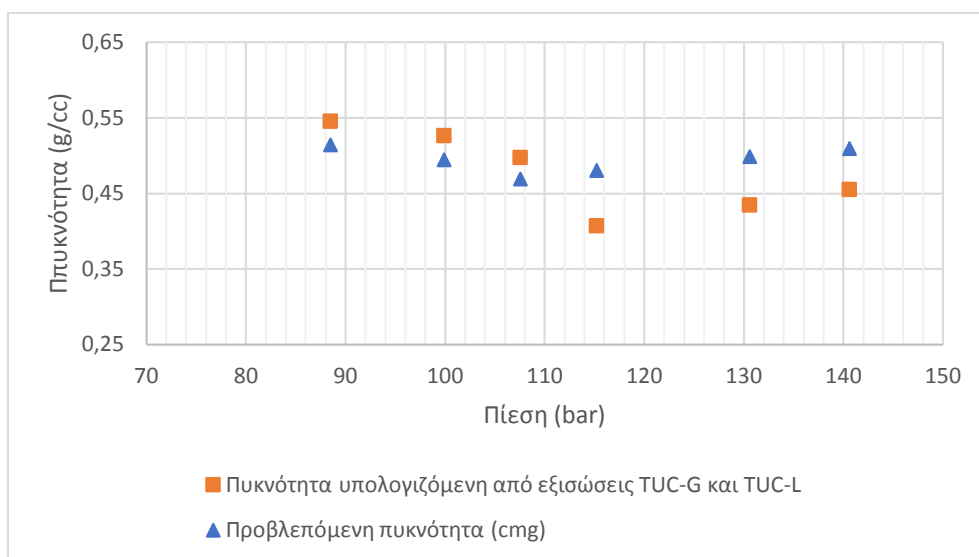
Με βάση τα διαγράμματα 5.3 και 5.5 η πίεση στο σημείο φυσαλίδας (bubble point) για τα πειραματικά δεδομένα, φαίνεται να βρίσκεται περίπου στα 110 bar ενώ για τα δεδομένα από την καταστατική εξίσωση στα 100bar.



Διάγραμμα 5.6 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της υγρής φάσης του μείγματος στους 70°C.

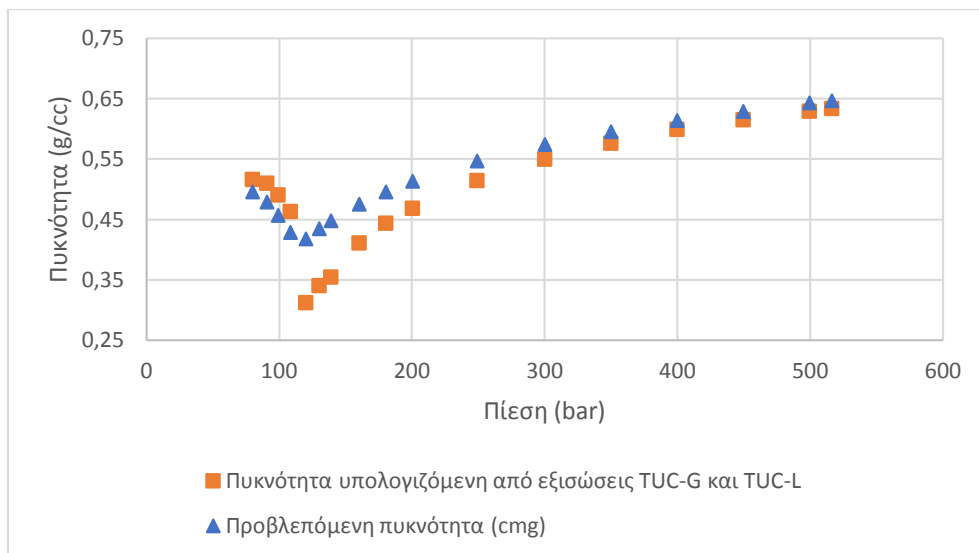


Διάγραμμα 5.7 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της αέριας φάσης του μείγματος στους 70°C.

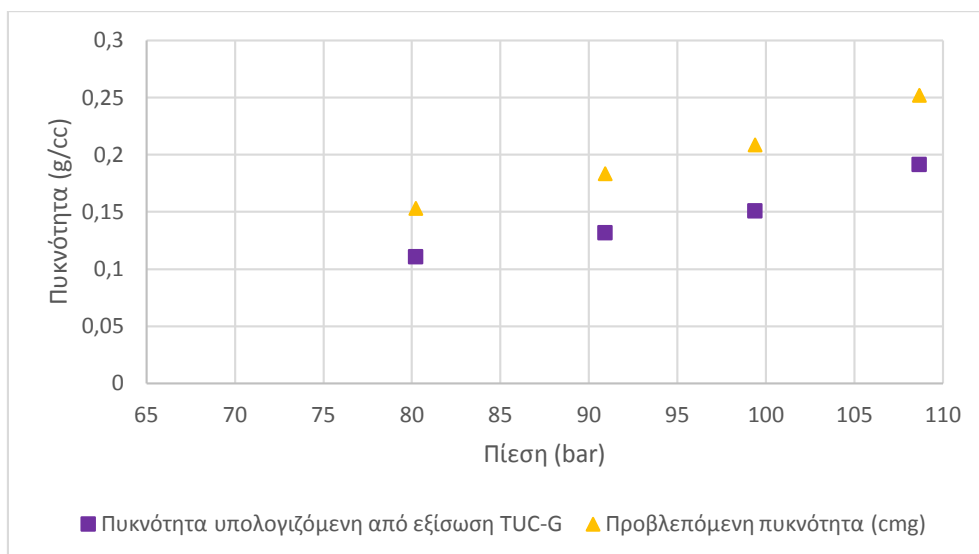


Διάγραμμα 5.8 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της υγρής φάσης του μείγματος στους 70°C και κοντά στο σημείο φυσαλίδας.

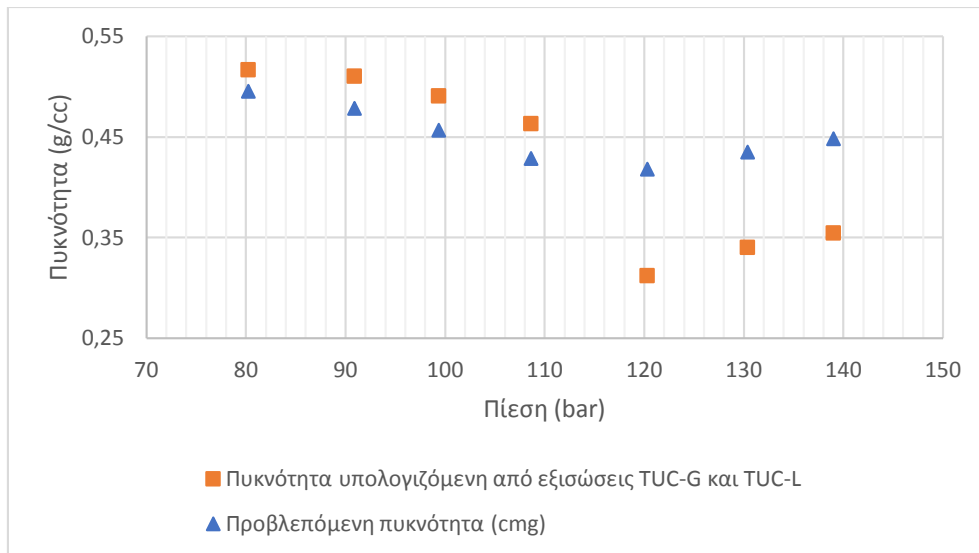
Αντίστοιχα, από τα διαγράμματα 5.6, 5.8, η πίεση στο σημείο φυσαλίδας για τα πειραματικά δεδομένα υπολογίζεται στα 115 bar ενώ για τα δεδομένα από την καταστατική εξίσωση, στα 107 bar.



Διάγραμμα 5.9 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της υγρής φάσης του μείγματος στους 90°C



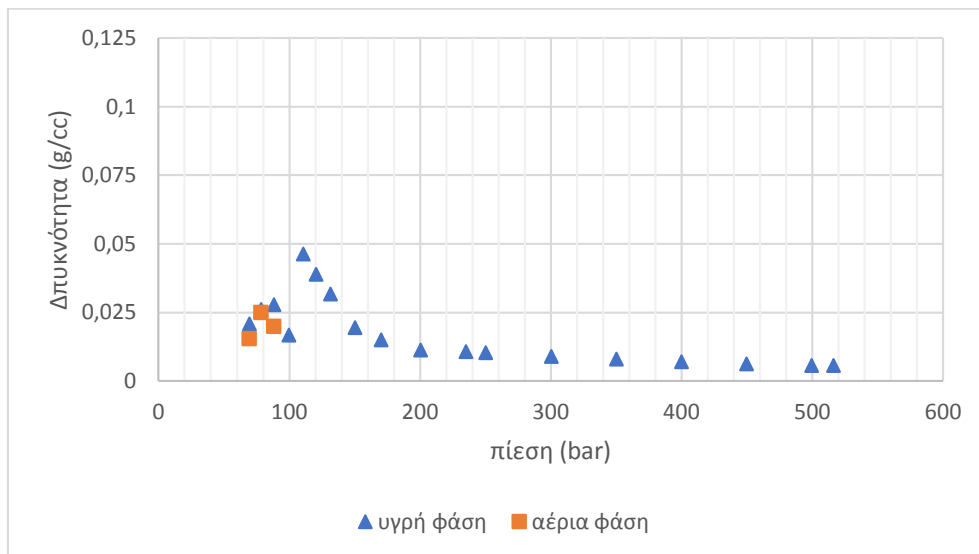
Διάγραμμα 5.10 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της αέριας φάσης του μείγματος στους 90°C



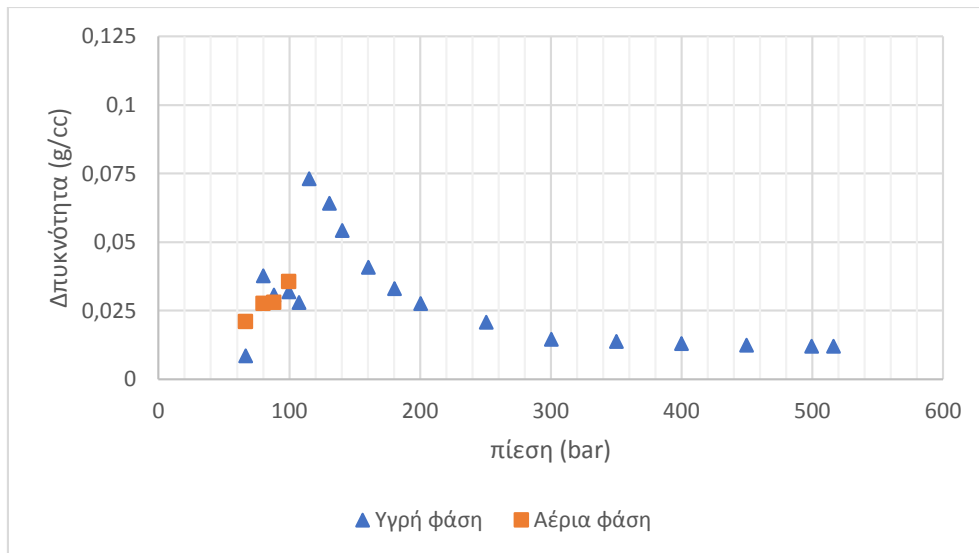
Διάγραμμα 5.11 Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων της υγρής φάσης του μείγματος στους 90°C και κοντά στο σημείο φυσαλίδας.

Τέλος, από τα διαγράμματα 5.9 και 5.11, το σημείο φυσαλίδας (bubble point) από τα πειραματικά δεδομένα και από τα δεδομένα της καταστατικής εξίσωσης, φαίνεται να συμπίπτει και υπολογίζεται στα 120 bar.

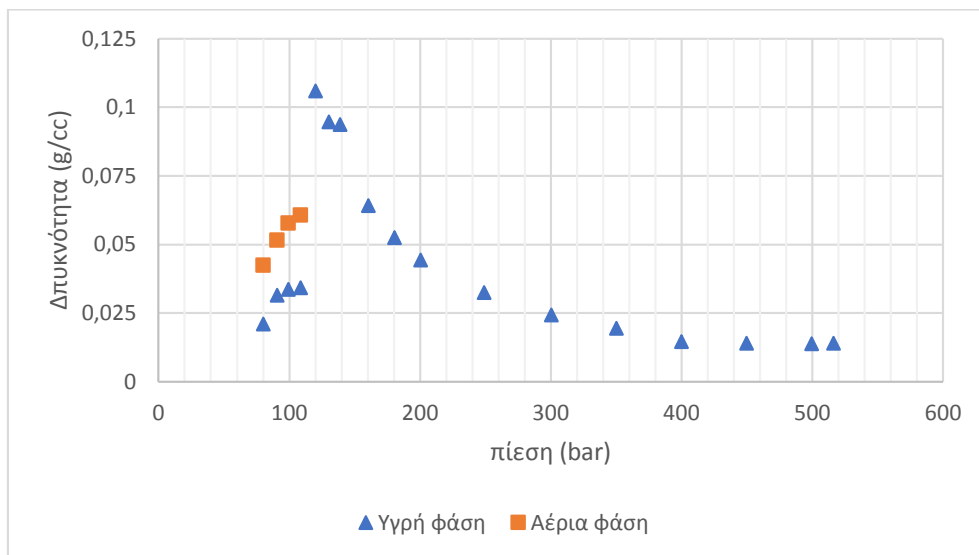
Ακολουθούν οι απόλυτες αποκλίσεις των πυκνοτήτων σε σχέση με την πίεση, σε κάθε μία από τις τρεις θερμοκρασίες (50, 70 και 90°C) (Διαγράμματα 5.12, 5.13 και 5.14).



Διάγραμμα 5.12 Απόλυτη απόκλιση πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών πυκνότητας ως προς την πίεση στους 50 °C.



Διάγραμμα 5.13 Απόλυτη απόκλιση πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών πυκνότητας ως προς την πίεση στους 70 °C.



Διάγραμμα 5.14 Απόλυτη απόκλιση πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών πυκνότητας ως προς την πίεση στους 90 °C.

Σε υψηλές πιέσεις, παρατηρείται καλή συμφωνία μεταξύ πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών πυκνότητας της υγρής φάσης. Αντίθετα σε χαμηλές πιέσεις οι πυκνότητες διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, έως και 0,1 g/cc. Στην αέρια φάση, οι πειραματικές από τις προβλεπόμενες τιμές, διαφέρουν κατά μέσο όρο κατά 0,03 g/cc ενώ η μέγιστη απόκλιση δεν ξεπερνά τα 0,05 g/cc.

5.2 Υπολογισμός ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας

Για το μείγμα υπολογίστηκε η ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα στη μονοφασική περιοχή (υγρή φάση), μέσω των πειραματικών πυκνοτήτων σύμφωνα με την εξίσωση (1.2) $C = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp}$. Ο λόγος $d\rho/dp$ υπολογίζεται ως διαφορά σαν $\Delta\rho/\Delta p$. Ως $\Delta\rho$, Δp , χρησιμοποιήθηκαν διαδοχικά οι τιμές της πυκνότητας και της πίεσης αντίστοιχα. Σαν πυκνότητα στο λόγο $1/\rho$ χρησιμοποιήθηκε ο μέσος όρος δύο διαδοχικών τιμών πυκνότητας.

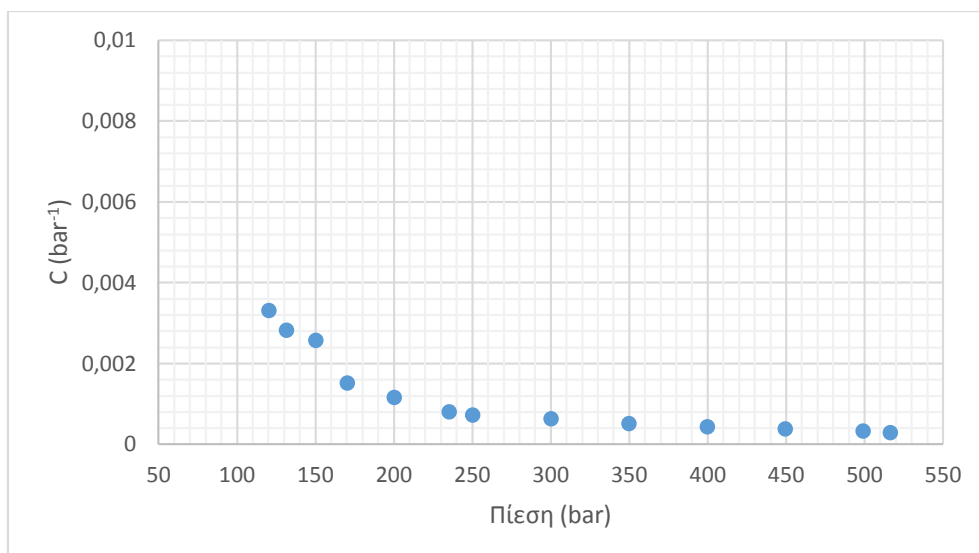
Ο υπολογισμός της ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας από την εξίσωση (1.2) σε πιέσεις κάτω από την πίεση του σημείου φυσαλίδας, θα οδηγήσει σε αρνητικές τιμές συμπιεστότητας. Οι περισσότεροι ερευνητές υποστηρίζουν ότι ένα ρευστό δεν μπορεί να έχει αρνητική συμπιεστότητα παρά μόνο σε πολύ σπάνιες περιπτώσεις. Αυτό που φαίνεται σαν αρνητική συμπιεστότητα εκφράζει στην ουσία την αλλαγή της σύστασης του ρευστού (Al-Marhoun (2009), Baughman et. al (1998)).

Πίεση (bar)	Πυκνότητα (g/cc)	Ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα C (bar ⁻¹)
T=50°C		
516,5259	0,689732	0,000284
499,4469	0,686392	0,000325
449,7591	0,675407	0,000372
400,0125	0,663036	0,000429
350,2071	0,649007	0,000512
300,3428	0,632653	0,000624
250,4198	0,613247	0,000716
235,4221	0,606694	0,000801
200,4379	0,589924	0,001155
170,4206	0,569814	0,001509
150,3973	0,552849	0,002562
131,7671	0,527079	0,002823
120,4836	0,510551	0,003308
110,8639	0,49456	0,009139
99,89674	0,546744	0,004113
88,33877	0,57337	0,002586
78,52346	0,58811	0,001139
69,76112	0,594009	0,014335
T=70°C		
516,5259	0,65892	0,000325
499,4469	0,65527	0,000386
449,7591	0,642809	0,000446
400,0125	0,628716	0,000524
350,2071	0,612509	0,000639

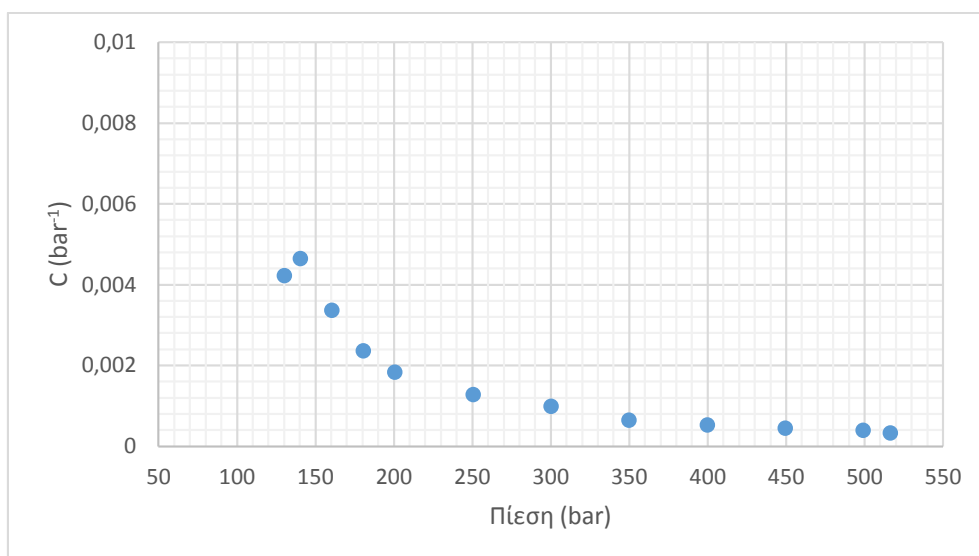
300,3428	0,593284	0,00098
250,6607	0,565074	0,001276
200,6988	0,530161	0,001834
180,7189	0,511079	0,002358
160,6655	0,487474	0,003366
140,6359	0,455684	0,004639
130,5874	0,434925	0,004221
115,2336	0,407623	0,02595
107,5858	0,497431	0,007459
99,92997	0,526671	0,003105
88,49253	0,545714	0,011678
80,00942	0,494204	0,008715
66,89888	0,554093	0,014948
T=90°C		
516,5259	0,633043	0,000368
499,4469	0,62908	0,000453
449,7591	0,615093	0,000533
400,0125	0,598995	0,00078
350,2071	0,576165	0,000941
300,3428	0,549748	0,001307
249,1359	0,514156	0,00191
200,7474	0,46874	0,002798
180,7189	0,443184	0,003748
160,6167	0,411006	0,006845
139,0172	0,354423	0,004678
130,3916	0,340404	0,008698
120,3366	0,31188	0,033373
108,6583	0,46285	0,00624
99,38215	0,490442	0,004625
90,92042	0,510019	0,001164
80,24152	0,516396	0,012462

Πίνακας 5.4 Τιμές ισοθερμοκρασιακής συμπεστότητας C.

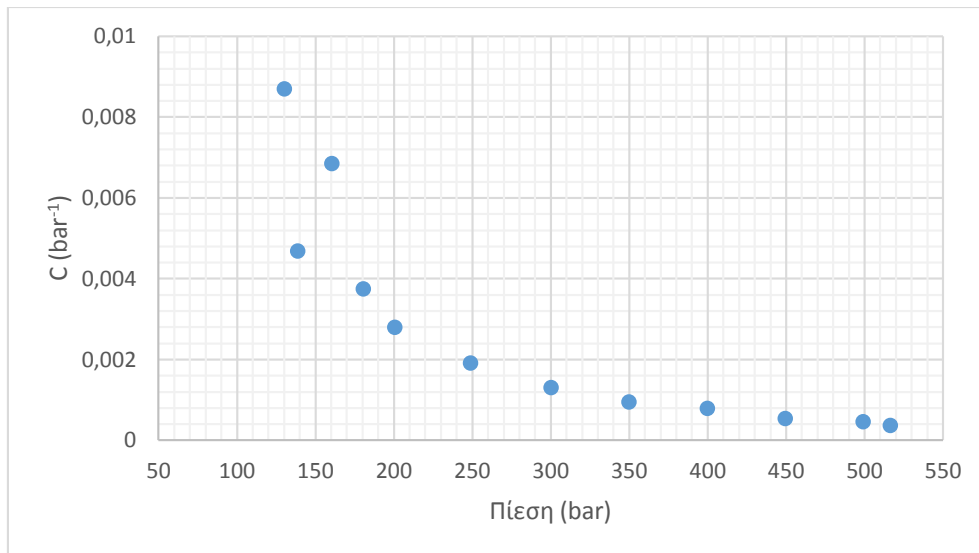
Η μεταβολή της ισοθερμοκρασιακής συμπεστότητας σε σχέση με την πίεση για την κάθε θερμοκρασία (50,70 και 90°C), παρουσιάζεται στα διαγράμματα που ακολουθούν.



Διάγραμμα 5.15 Μεταβολή ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας ως προς την πίεση στους 50°C



Διάγραμμα 5.16 Μεταβολή ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας ως προς την πίεση στους 70°C



Διάγραμμα 5.17 Μεταβολή ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας ως προς την πίεση στους 90°C

Χαμηλές συμπιεστότητες παρατηρούνται στις πιο υψηλές πιέσεις ενώ όσο η πίεση πλησιάζει την πίεση του σημείου φυσαλίδας, η συμπιεστότητα αυξάνεται.

Συγκρίνοντας τις συμπιεστότητες σε κάθε θερμοκρασία παρατηρείται ότι αυτές παίρνουν μεγαλύτερες τιμές σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα στους 50°C, η μέγιστη συμπιεστότητα είναι 0,003 bar⁻¹ σε πίεση 120 bar. Στους 70 °C, παρουσιάζει μικρή αύξηση της τάξης του 0,001 bar⁻¹ σε πίεση 140 bar, ενώ στους 90 °C η μέγιστη συμπιεστότητα είναι 0,008 bar⁻¹ και αντιστοιχεί σε πίεση 130 bar.

Η εξίσωση υπολογισμού της ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας, περιέχει την παράγωγο dp/dp η οποία οποιαδήποτε μικροανωμαλία μπορεί να υπάρχει στην πίεση, θα την διογκώσει. Λόγω αυτών των μικροανωμαλιών, οι καμπύλες των διαγραμμάτων ισοθερμοκρασιακής συμπιεστότητας – πίεσης, παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις και μη ομαλή συμπεριφορά. Παρόλα αυτά, τα αντίστοιχα διαγράμματα που κατασκευάστηκαν βάσει των πειραματικών δεδομένων, παρουσιάζουν ομαλή καμπυλότητα η οποία αποδεικνύει ότι οι τιμές των μετρούμενων πυκνοτήτων είναι ικανοποιητικές.

5.3 Συμπεράσματα

- Παρατηρήθηκε γραμμική σχέση μεταξύ των μετρούμενων περιόδων ταλάντωσης και των βιβλιογραφικών τιμών πυκνότητας στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.
- Το πιο σημαντικό κομμάτι της εργασίας, αποτέλεσε η βαθμονόμηση του πυκνομέτρου και η ανάπτυξη της κατάλληλης εξίσωσης η οποία περιγράφει με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια τη συμπεριφορά των ρευστών που εισέρχονται στο πυκνόμετρο της πειραματικής διάταξης.
- Τελικά η ανάπτυξη μιας μοναδικής εξίσωσης η οποία να περιγράφει (δηλαδή να μετατρέπει την περίοδο ταλάντωσης που μετράει το πυκνόμετρο, σε πυκνότητα, ως συνάρτηση της πίεσης της θερμοκρασίας και της περιόδου ταλάντωσης) την συμπεριφορά αυτή σε εύρος πυκνοτήτων από 0 έως 1 g/cc, βρέθηκε να έχει πολύ χαμηλή ακρίβεια στις χαμηλές πυκνότητες. Έτσι επιλέχθηκαν δύο διαφορετικές εξισώσεις, οι TUC-G και TUC-L.
- Συγκρίνοντας τις πειραματικές πυκνότητες όπως αυτές προκύπτουν από τις εξισώσεις που δοκιμάστηκαν (βλέπε κεφ. 4.2.4), με τις πυκνότητες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία για τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, παρατηρήθηκε ότι όλες οι εξισώσεις υπολογίζουν τις πυκνότητες των αερίων συστατικών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη βαθμονόμηση (μεθάνιο, αιθάνιο) με μεγάλες αποκλίσεις (της τάξης του $12 \cdot 10^{-3}$ g/cc) ενώ οι αντίστοιχες αποκλίσεις για τα υγρά συστατικά είναι πιο μικρές. Συγκεκριμένα στο νερό και στο τολουένιο που έχουν υψηλότερη πυκνότητα, οι αποκλίσεις των πειραματικών τιμών της πυκνότητας σε σχέση με τις αντίστοιχες βιβλιογραφικές κυμαίνονται γύρω από τα $3 \cdot 10^{-3}$ g/cc. Το επτάνιο και το πεντάνιο που έχουν πιο χαμηλές πυκνότητες σε σχέση με τα δύο προηγούμενα ρευστά, παρουσιάζουν αποκλίσεις της τάξης του $7,4 \cdot 10^{-3}$ g/cc.
- Εν ολίγοις, το τελικό συμπέρασμα είναι ότι όσο χαμηλότερη είναι η πυκνότητα ενός ρευστού, τόσο μεγαλύτερη απόκλιση παρουσιάζουν οι πειραματικές με τις βιβλιογραφικές τιμές της πυκνότητας. Ως λύση, μπορεί να προταθεί η βαθμονόμηση χρησιμοποιώντας περισσότερα ρευστά με πυκνότητες αρκετά χαμηλότερες από αυτές του πεντανίου. Παράδειγμα τέτοιου ρευστού αποτελεί το Ξένο του οποίου η κρίσιμη θερμοκρασία ($\approx 16^\circ\text{C}$) είναι πολύ μακριά από τις θερμοκρασίες πραγματοποίησης των πειραμάτων ($50, 70, 90^\circ\text{C}$).

- Η εξίσωση TUC-G η οποία επιλέγεται για ρευστά με πυκνότητες μικρότερες από 0,6 g/cc υπολογίζει τις πυκνότητες του πεντανίου με μέση απόκλιση $0,46 \cdot 10^{-3}$ g/cc ενώ του αιθανίου με $0,4 \cdot 10^{-3}$ g/cc.
- Η εξίσωση TUC-L που χρησιμοποιείται για ρευστά τα οποία έχουν πυκνότητες μεγαλύτερες από 0,6 g/cc, υπολογίζει τις πυκνότητες των ρευστών της βαθμονόμησης με μέση απόκλιση:
 $0,8 \cdot 10^{-3}$ g/cc για το νερό, $2,41 \cdot 10^{-3}$ g/cc για το τολουένιο, $3,92 \cdot 10^{-3}$ g/cc για το επτάνιο και $2,31 \cdot 10^{-3}$ g/cc για το πεντάνιο.
- Όσον αφορά τις πυκνότητες του μείγματος, αυτές συγκρίθηκαν με τις πυκνότητες που προέκυψαν για τις αντίστοιχες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας ,χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα προσομοίωσης WinProp της CMG. Η μέγιστη διαφορά των πειραματικών και των προβλεπόμενων τιμών της πυκνότητας φαίνεται να είναι γύρω από το σημείο φυσαλίδας (Bubble point) και στις τρεις θερμοκρασίες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι πειραματικές μετρήσεις (50,70 και 90°C). Παρατηρήθηκε επίσης, ότι με την άνοδο της θερμοκρασίας, αυξάνεται η μέγιστη απόλυτη απόκλιση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων καθώς προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο.
- Σε πιέσεις υψηλότερες από 300 bar, η απόλυτη απόκλιση είναι χαμηλή και δεν ξεπερνάει το 0,0025g/cc.
- Στα διαγράμματα αποκλίσεων πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών πυκνότητας για την κάθε θερμοκρασία, παρατηρείται ότι πιέσεις χαμηλότερες από την πίεση στο σημείο φυσαλίδας, οι προβλεπόμενες πυκνότητες της υγρής φάσης παίρνουν μικρότερες τιμές από τις αντίστοιχες πειραματικές. Αυτό ίσως να οφείλεται στο ότι ορισμένα μοντέλα προσομοίωσης που χρησιμοποιούνται από την CMG, υποεκτιμούν τις πυκνότητες της υγρής φάσης.
- Οι πιέσεις στο σημείο φυσαλίδας που εκτιμήθηκαν με την βοήθεια της CMG, είναι χαμηλότερες από αυτές που υπολογίστηκαν πειραματικά σε κάθε μια από τις τρεις θερμοκρασίες.

- Συγκρίνοντας τις συμπιεστότητες σε κάθε θερμοκρασία παρατηρείται ότι αυτές παίρνουν μεγαλύτερες τιμές σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα στους 50°C, η μέγιστη συμπιεστότητα είναι 0,003 bar⁻¹ σε πίεση 120 bar. Στους 70 °C, παρουσιάζει μικρή αύξηση της τάξης του 0,001 bar⁻¹ σε πίεση 140 bar, ενώ στους 90 °C η μέγιστη συμπιεστότητα είναι 0,008 bar⁻¹ και αντιστοιχεί σε πίεση 130 bar. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, αυξάνεται η ταχύτητα κίνησης των μορίων του ρευστού με αποτέλεσμα αυτά να απομακρύνονται μεταξύ τους και έτσι το ρευστό να καθίσταται περισσότερο συμπιέσιμο.
- Η ισοθερμοκρασιακή συμπιεστότητα, σε κάθε μια από τις τρεις θερμοκρασίες, είναι ιδιαίτερα χαμηλή στις πολύ υψηλές πιέσεις, ενώ αυξάνει καθώς η πίεση πλησιάζει στο σημείο φυσαλίδας. Αυτό δικαιολογείται διότι με την αύξηση της πίεσης τα μόρια του ρευστού πλησιάζουν μεταξύ τους και έτσι το ρευστό γίνεται λιγότερο συμπιέσιμο.

REFERENCES

Albert, H. J. & Wood, R. H. (1984). 'High-precision flow densimeter for fluids at temperatures to 700 K and pressures to 40 MPa'. *Review of Scientific Instruments*, vol. 55, pp. 589–593.

Dymond, J. H., Isdale, J. D. & Glen, N. F. (1985). 'Density measurement at high pressure'. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 20, pp. 305–314.

Gardas, R. L., Johnson, I., Vaz, D. M. D., Fonseca, I. M. A. & Ferreira, A. G. M. (2007). 'PVT property measurements for some aliphatic esters from (298 to 393) K and up to 35 MPa'. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 52, pp. 737–751.

Holcomb, C. D. & Outcalt, S. L. (1998). 'A theoretically-based calibration and evaluation procedure for vibrating-tube densimeters'. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 150, no. 151, pp. 815–827.

Ihmels, E. C., Aufderhaar, C., Rarey, J. & Gmehling, J. (2000). 'Computer Controlled Vibrating Tube Densimeter for Liquid Density Measurement in a Wide Temperature and Pressure Range'. *Chemical Engineering and Technology*, vol. 23, no. 5, pp. 409–412.

Kratky, O., Leopold, H. & Stabinger, H. (1969). *Journal of Applied Mathematics and Physics*, vol. 27, pp. 273–277.

Lagourette, B., Boned, C., Saint-Guirons, H., Xans, P. & Zhout, H. (1992). 'Densimeter calibration method versus temperature and pressure'. *Measurement Science and Technology*, vol. 3, pp. 699–703.

Lampreia, I. M. S. & Nieto de Castro, C. A. (2011). 'A new and reliable calibration method for vibrating tube densimeters in wide ranges of temperature and pressure'. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 43, pp. 537–545.

Monnery, W. D., Svrcek, W. Y. & Satyro, M. A. (1998). 'Gaussian-like volume shifts for the Peng-Robinson equation of state'. *Industrial & Engineering Chemical Research*, vol. 37, pp. 1663-1672.

Niesen, V. G. (1989). '(Vapor+liquid) equilibria and coexisting densities of (carbon dioxide+, n-butane) at 311 to 395'. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 21, pp. 915–923.

Padua, A. A. H., Fareleira, J. M. N. A., Calado, J. C. G. & Wakeham, W. A. (1998). 'Electro-mechanical model for vibrating-wire instruments'. *Review of Scientific Instruments*, vol. 69, no. 6, pp. 2392–2399.

Péneloux, A., Rauzy, E. & Fréze, R. (1982). 'A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave volumes'. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 8, no. 1, pp. 7-23.

Sousa, A. T., Fialho, P. S., Nieto de Castro, C. A., Tufeu, R. & Le Neindre, B. (1992). 'Density of HCFC 142b and of its mixture with HCFC 22'. *Fluid Phase Equilibria*, vol. 80, pp. 213–225.

Spencer, C. F. & Danner, R. P. (1972). 'Improved equation for prediction of saturated liquid density'. *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 7, pp. 236-241.

Sun, T. F., Kortbeek, P. J., Trappeniers, N. J. & Biswas, S. N. (1987). 'Acoustic and thermodynamic properties of benzene and cyclohexane as a function of pressure and temperature'. *Physics and Chemistry of Liquids*, vol. 16, pp.163-178.

Wagner, W., Brachthäuser, K., Kleinrahm, R. & Losch, H. W. (1995). 'A New, Accurate Single - Sinker Densitometer for Temperatures from 233 to 523 K at Pressures up to 30 MPa'. *International Journal of Thermophysics*, vol. 16, no. 2, pp. 399–411.

Watts, L. A. & Louie, B. (2000). 'Apparatus for Measuring Vapor-Liquid Equilibria and Phase Densities of Complex Aqueous Solutions'. *International Journal of Thermophysics*, vol. 21, pp. 1139–1151.

Al-Mahroun, M. (2009). 'The oil compressibility below bubble point pressure revisited-formulations and estimations'. *SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain*, 15-18 March.

Baughman, Ray. H, Statfsrom, S., Cui, Ch. & Dantas, O.S. (1998). 'Materials with negative compressibilities in one or more dimensions'. *Science*, vol. 279, no. 5356, pp.1522-1524.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βαρότσης, Ν. (2010). *Μηχανική ταμειυτήρων*. Χανιά.

Βαρότσης, Ν. (2013). *Εκμετάλλευση ταμειυτήρων*. Χανιά.

Καρώνης, Δ., Λόης, Ε. & Ζανίκος, Φ. (2014). *Τεχνολογία πετρελαίου και φυσικού αερίου*. Αθήνα.

Πασαδάκης, Ν. (2010). *Ορυκτά καύσιμα*. Χανιά.

An introduction to Enhanced Oil Recovery techniques. Sino Australia Oil & Gas Pty Ltd., Australia.

Avelino, H. M. T., Fareleira, J. M. N. A. & Wakeham, W. A. (2003). 'Simultaneous measurement of the density and viscosity of compressed liquid toluene'. *International Journal of Thermophysics*, vol.24, no.2, pp. 323-336.

Danesh, A. (1998). *PVT and phase behavior of petroleum reservoir fluids*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier.

DMA HPM instruction manual - Density measuring cell for high pressures and high temperatures. Anton Paar GmbH, Graz, Austria.

Dong, M., Huang, S. & Srivastava, R. (2000). 'Effect of solution gas in oil on CO₂ minimum miscibility pressure'. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 39, no. 11, pp. 53-61.

Dong, M., Huang, S. & Srivastava, R. (2001). 'A laboratory study on near-miscible CO₂ injection in Steelman Reservoir'. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 40, no.2, pp. 53-61.

Grigg, R. & Schechter, D. (1977). 'State of industry in CO₂ flood'. Society of Petroleum Engineers, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 5-8 October, San Antonio, Texas.

Gurgel, A., Moura, M. C. P. A, Dantas, T. N. C., Barros Neto, E. L. & Dantas Neto, A. A. (2008). 'A review on chemical flooding methods applied in enhanced oil recovery'. *Brazilian Journal of Petroleum & Gas*, v. 2, n. 2, pp. 83-95.

Hsu, C., Koinis, R. & Fox, C. (1995). 'Technology experience speed CO₂ flood design'. *Oil & Gas Journal*, vol. 93, no. 43, pp. 51-59.

Ihmels, C. & Gmehling, J. (2001). 'Densities of toluene, carbon dioxide, carbonyl sulfide, and hydrogen sulfide over a wide temperature and pressure range in the sub- and supercritical state'. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, pp. 4470-4477.

Kratzke, H., Müller, S., Bohn, M. & Kohlen, R. (1985). 'Thermodynamic properties of saturated and compressed liquid n-pentane'. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 17, no. 3, pp. 283-294.

McCain, W. D., Jr. (1990). *The properties of petroleum fluids* (2nd ed.). Tulsa, Oklahoma: PennWell.

Satter, A., Iqbal, G. M. & Buchwalter, J. L. (2008). *Practical enhanced reservoir engineering*. Tulsa, Oklahoma: PennWell.

Schilling, G., Kleinrahm, R. & Wagner, W. (2008). 'Measurement and correlation of the (p, ρ , T) relation of liquid n-heptane, n-nonane, 2,4-dichlorotoluene, and bromobenzene in the temperature range of (233.15 to 473.15) K at pressures up to 30 MPa for use as density reference liquids'. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, no. 5, pp. 1095-1105.

Speight, J. G. (2014). *The chemistry and technology of petroleum* (5th ed.). Boca Raton, Florida: CRC press / Taylor & Francis Group.

Tarek, A. (2010). *Reservoir engineering handbook* (4th ed.). Burlington, Massachusetts: Gulf Professional Publishing.

The French Institute of Petroleum (IFP). (2004). *Reservoir fluid properties*. France.

Tzimas, E., Georgakaki, A., Garcia Cortes, C. & Peteves, S. D. (2005). *Enhanced oil recovery using carbon dioxide in the European energy system*. The Netherlands: European Commission Joint Research Center.

Wagner, W. & Pruß, A. (2002). 'The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use'. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 31, no. 2, pp. 387-535.

- <https://www.e-education.psu.edu/png520/>
- http://petrowiki.org/Miscible_flooding
- <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- http://www.engineersedge.com/fluid_flow/fluid_data.htm
- <http://encyclopedia.airliquide.com/>


ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

I. Πειραματικά δεδομένα βαθμονόμησης μανομέτρων αντλιών

ΑΝΤΛΙΑ 2 (ρυθμιστής)	ΜΑΝΟΜΕΤΡΟ		ΑΝΤΛΙΑ 1	
	Αύξηση πίεσης	Μείωση πίεσης	Αύξηση πίεσης	Μείωση πίεσης
p (bar)	p (bar)	p (bar)	p (bar)	p (bar)
20	18,95	18,98	20,1	20
30	29,05	29,04	30,3	30,1
40	39,08	39,1	40,5	40,3
50	49,11	49,15	50,6	50,4
60	59,12	59,21	60,8	60,6
70	69,2	69,26	71	70,8
80	79,2	79,31	81,2	81
90	89,21	89,31	91,4	91,2
100	99,22	99,37	101,6	101,4
150	149,34	149,39	152,7	152,5
200	199,35	199,41	204,1	203,8
250	249,46	249,58	255,6	255,6
300	299,34	299,4		
340	339,21	339,21		

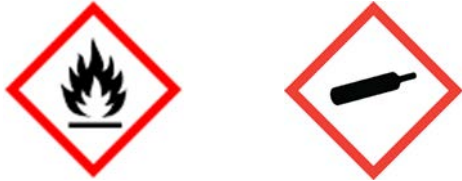
II. Χαρακτηριστικά και ιδιότητες των καθαρών συστατικών

a. Μεθάνιο


Όνομα	Μεθάνιο
Χημικός τύπος	CH ₄
Επικινδυνότητα	<p>εύφλεκτο αέριο-αέριο υπό πίεση</p> 
Μοριακή μάζα (g/mole)	16,043
Σημείο τήξης (°C)	-182,46

Σημείο βρασμού (°C)	-161,48
Πυκνότητα (kg/m ³) @ 20°C, 1atm	0,668
Διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	26
Κρίσιμη πίεση (bar)	45,99
Κρίσιμη θερμοκρασία (°C)	-82,59
<u>Τριπλό σημείο (triple point)</u>	
Πίεση (bar)	0,117
Θερμοκρασία (°C)	-182,46
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	595
Προσωπικά μέτρα προστασίας	Χρήση προστατευτικών γυαλιών, επαρκής αερισμός


b. Αιθάνιο

Όνομα	Αιθάνιο
Χημικός τύπος	C ₂ H ₆
Επικινδυνότητα	<p>Πολύ εύφλεκτο αέριο, Αέριο υπό πίεση</p> 
Μοριακή μάζα (g/mole)	30,069
Σημείο τήξης (°C)	-183,3
Σημείο βρασμού (°C)	-88,58
Πυκνότητα (kg/m ³) @ 20°C, 1atm	1,264
Διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	61
Κρίσιμη πίεση (bar)	48,72
Κρίσιμη θερμοκρασία (°C)	32,2
<u>Τριπλό σημείο (triple point)</u>	
Πίεση (bar)	0,0000113
Θερμοκρασία (°C)	-182,78
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	515
Προσωπικά μέτρα προστασίας	Χρήση προστατευτικών γυαλιών, γαντιών και μάσκας

c. Διοξείδιο του άνθρακα

Όνομα	Διοξείδιο του άνθρακα
Χημικός τύπος	CO ₂
Επικινδυνότητα	<p>Αέριο υπό πίεση, ελαφρώς ασφυξιογόνο</p> 
Μοριακή μάζα (g/mole)	44,01
Σημείο τήξης (°C)	-56,57
Σημείο βρασμού (°C)	-78,45
Πυκνότητα (kg/m ³) @ 20°C, 1atm	1,842
Διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	2000
Κρίσιμη πίεση (bar)	73,77
Κρίσιμη θερμοκρασία (°C)	31,1
<u>Τριπλό σημείο (triple point)</u>	
Πίεση (bar)	5,187
Θερμοκρασία (°C)	-56,56
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	-
Προσωπικά μέτρα προστασίας	Χρήση προστατευτικών γυαλιών, γαντιών και καλός αερισμός χώρου

d. Πεντάνιο


Όνομα	Πεντάνιο
Χημικός τύπος	C ₅ H ₁₂
Επικινδυνότητα	Εύφλεκτο υγρό 
Μοριακή μάζα (g/mole)	72,15
Σημείο τήξης (°C)	-130
Σημείο βρασμού (°C)	36,1
Πυκνότητα (kg/m ³) @ 20°C, 1atm	626
Διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	40
Κρίσιμη πίεση (bar)	33,6
Κρίσιμη θερμοκρασία (°C)	196,6
<u>Τριπλό σημείο (triple point)</u>	
Πίεση (bar)	7,6*10 ⁻⁷
Θερμοκρασία (°C)	-128,69
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	260
Προσωπικά μέτρα προστασίας	Χρήση προστατευτικών γυαλιών και αναπνευστικής μάσκας. Καλός αερισμός χώρου

e. Επτάνιο

Όνομα	Επτάνιο
Χημικός τύπος	C ₇ H ₁₆
Επικινδυνότητα	Εύφλεκτο υγρό 
Μοριακή μάζα (g/mole)	100,21
Σημείο τήξης (°C)	-90,7
Σημείο βρασμού (°C)	98,4
Πυκνότητα (kg/m ³) @ 20°C, 1atm	679

Διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	αμελητέα
Κρίσιμη πίεση (bar)	27,36
Κρίσιμη θερμοκρασία (°C)	267
<u>Τριπλό σημείο (triple point)</u>	
Πίεση (bar)	-
Θερμοκρασία (°C)	-
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	203,85
Προσωπικά μέτρα προστασίας	Χρήση προστατευτικών γυαλιών, γαντιών και αναπνευστικής μάσκας. Καλός αερισμός χώρου

f. Τολουένιο

Όνομα	Τολουένιο
Χημικός τύπος	$C_6H_5CH_3$ ή C_7H_8
Επικινδυνότητα	Τοξικό εύφλεκτο υγρό 
Μοριακή μάζα (g/mole)	92,14
Σημείο τήξης (°C)	-95
Σημείο βρασμού (°C)	110,6
Πυκνότητα (kg/m ³) @ 20°C, 1atm	867
Διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	αμελητέα
Κρίσιμη πίεση (bar)	41,09
Κρίσιμη θερμοκρασία (°C)	318,6
<u>Τριπλό σημείο (triple point)</u>	
Πίεση (bar)	-
Θερμοκρασία (°C)	-94,99
Θερμοκρασία αυτανάφλεξης (°C)	480
Προσωπικά μέτρα προστασίας	Χρήση προστατευτικών γυαλιών, γαντιών και αναπνευστικής μάσκας. Καλός αερισμός χώρου

III. Πειραματικές μετρήσεις μείγματος (48,22 CO₂ – 18.82 CH₄ – 32.96 nC₅)

Στους 50°C

Αντλία 1 (bar)		Αντλία 2 (bar)		Πυκνότητα (g/cc)		Περίοδος (μsec)		Θερμοκρασία πυκνομέτρου (°C)		Όγκος αντλίας 1 (mL)		Όγκος αντλίας 2 (mL)	
υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο
		517,2		0,835		2631,53		50,45				131,4	
		500		0,8317		2631,27		50,46				132,9	
		450		0,8207		2630,42		50,51				137,8	
		400		0,8082		2629,44		50,53				143	
		350		0,794		2628,33		50,57				148,8	
		300		0,7773		2627,03		50,6				155,2	
		250		0,7573		2625,47		50,63				162,5	
240		235		0,7505		2624,93		50,62				231,5	
		200		0,7327		2623,54		50,64				236,9	
		170		0,7133		2622,02		50,66				242,7	
		150		0,697		2620,75		50,67				247,6	
137,6		131,4		0,6725		2618,83		50,72		65,41		237,2	
122,2		120		0,6567		2617,59		50,73		66,66		241,4	
112,8		110		0,6414		2616,39		50,73		66,66		248,1	
108,7	-	99,6	-	0,6912	Vg μι-κρό	2620,29	Vg μι-κρό	50,73	-	66,49	-	248,8	-
90	90	87,4		0,7162	0,31376	2622,25	2590,556	50,73	50,43	107	334,5	263,8	37,88
85,5	79,5	78,5	77,7	0,73	0,3289	2623,33	2591,755	50,76	50,76	215,7	268,7	208,6	164,1
72,1	70	70	67,9	0,7368	0,29297	2623,86	2588,908	50,73	50,74	264,4	401,7	227,4	111,1

Στους 70°C

Αντλία 1 (bar)		Αντλία 2 (bar)		Πυκνότητα (g/cc)		Περίοδος (μsec)		Θερμοκρασία πυκνομέτρου (°C)		Όγκος αντλίας 1 (mL)		Όγκος αντλίας 2 (mL)	
υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο
		517,2		0,8954		2636,24		70,68		290,5		99,95	
		500		0,8917		2635,95		70,69		290,5		101,5	
		450		0,8788		2634,95		70,69		290,5		106,7	
		400		0,8642		2633,81		70,7		290,5		112,4	
		350		0,8473		2632,5		70,7		290,5		118,6	
		300		0,8273		2630,93		70,71		290,5		125,7	
256		250		0,8014		2628,91		70,71		290,5		132,6	
204,5		200		0,7686		2626,35		70,71		290,5		144,3	
184		180		0,7507		2624,95		70,71		290,5		150,7	
163,4		160		0,7286		2623,22		70,71		290,5		158,5	
142,9		140		0,6988		2620,89		70,71		290,5		169,3	
132,6		130		0,6792		2619,35		70,71		290,5		176,9	
120		114,9		0,6526		2617,26		70,56		313,2		130,6	
110		106,2		0,7366	-	2623,85	-	70,6	-	426,9	-	58,39	-
100	103	98,5	100	0,763	0,42828	2625,91	2599,614	70,59	70,57	483	247,3	42,91	264,7
90	88,3	90	89,4	0,7797	0,38634	2627,21	2596,3	70,56	70,57	471	405,1	104,7	169,9
80	82,3	81,1	80	0,7331	0,36637	2623,57	2594,721	70,56	70,58	175,9	97	148,9	205
70	70	67,7	65,7	0,7866	0,33223	2627,76	2592,02	70,58	70,58	279,6	227	27,48	82,65

Στους 90°C

Αντλία 1 (bar)		Αντλία 2 (bar)		Πυκνότητα (g/cc)		Περίοδος (μsec)		Θερμοκρασία πυκνομέτρου (°C)		Όγκος αντλίας 1 (mL)		Όγκος αντλίας 2 (mL)	
υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο	υγρό	αέριο
		517,2		0,9593		2641,21		90,41		5,34		29,97	
		500		0,9551		2640,89		90,42		5,34		31,69	
		450		0,9405		2639,75		90,43		5,34		37,17	
		400		0,9236		2638,44		90,44		5,34		43,13	
		350		0,9041		2636,92		90,44		5,34		50,05	
		300		0,8804		2635,07		90,45		5,34		58,2	
254,5		248,4		0,8485		2632,59		90,45		5,34		0,01	
204,6		200		0,8078		2629,41		90,46		5,34		14,09	
184		180		0,7847		2627,61		90,46		5,34		22,59	
163,3		160		0,7554		2625,32		90,46		5,34		34,33	
140		139,6		0,7025		2621,17		90,43		26,23		39,95	
132,2		130		0,6894		2620,15		90,5		33,09		66,06	
121,9		120		0,6618		2617,99		90,5		33,09		81,72	
110	110	112,2	138,8	0,8002	0,5363	2628,82	2608,13	90,43	90,42	329,7	98,55	40,35	265,9
106,8	100	100	97,8	0,8215	0,48848	2630,48	2604,363	89,99	90,04	307,1	226,5	88,38	192
92,5	92,7	90	90	0,8367	0,46559	2631,67	2602,559	89,77	89,9	75,75	34,59	157,5	196,3
83,9	83,4	80	80	0,8437	0,44199	2632,21	2600,697	90,22	90,24	173	100,5	149,8	246,9

