



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ



*Πειραματικός προσδιορισμός της μεταβολής της πυκνότητας και της διόγκωσης
μειγμάτων υδρογονανθράκων με προσθήκη CO₂ σε υψηλές θερμοκρασίες και
πιέσεις*

Διπλωματική εργασία

Παναγιώτης Ασλανίδης

Εξεταστική επιτροπή:

- Καθ. Ν. Βαρότσης (επιβλέπων)
- Καθ. Ν. Πασαδάκης
- Δρ. Δ. Μαρινάκης

Χανιά, Μάρτιος 2016

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθήγητή του τμήματος και επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας, κ.Νικόλαο Βαρότση, για την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθεια καθόλη τη διάρκεια της δουλειάς μου. Επίσης, τον Επ.Καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη για τη συμμετοχή του στην εξεταστική επιτροπή της διπλωματικής μου εργασίας και το μέλος του ΕΔΙΠ κα. Ελένη Χαμηλάκη για όλη την εργαστηριακή βοήθεια που μου παρείχε. Οφείλω να ευχαριστήσω επίσης, τον Διδάκτωρα του τμήματος κ. Βασίλη Γαγάνη για τις σημαντικές επεξηγήσεις στα μαθήματα ταμειωτήρων κατά τη διάρκεια της φοίτησής μου.

Τις μεγαλύτερο και βαθύτερο ευχαριστώ ανήκει στον Διδάκτορα του τμήματος Κ. Δημήτρη Μαρινάκη, για όλη την υπομονή και την κατανόησή του ακόμη και στα δυσκολότερα στάδια της εργασίας.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους του συμφοιτητές του τμήματος με τους οποίους συνεργάστηκα, και ιδιαίτερα τον Δημήτρη Πρωτόγερο για τη βοήθεια και στήριξή του όλα αυτά τα χρόνια. Τέλος, την οικογένειά μου και όλους τους φίλους που μου στάθηκαν όλα αυτά τα χρόνια στην προσπάθειά μου.

Η εργασία αυτή αφιερώνεται στη μητέρα μου

Παναγιώτης Ασλανίδης

Περίληψη

Στις μέρες μας το πετρέλαιο αποτελεί ένα πανίσχυρο μέσο οικονομικής ισχύος. Αυτό επιβεβαιώνεται μέσα από τις εφαρμογές του στις καθημερινές μας ανάγκες όπως στα καύσιμα, στα λιπαντικά, στις χημικές ύλες κλπ με αποτέλεσμα την αυξανόμενη ζήτησή του. Η αυξανόμενη ζήτηση καθιστά απαραίτητη την βελτίωση των μεθόδων απόληψης υδρογονανθράκων από τους ταμειυτήρες πετρελαίου με στόχο την παράταση της διάρκειας ζωής του.

Μέχρι να φτάσει στην εμπορική του μορφή, ακολουθούνται αρκετά στάδια από την ανίχνευση μέχρι την εξόρυξή του. Η παρούσα μελέτη εντάσσεται στην μηχανική ταμειυτήρων (reservoir engineering), κλάδο της μηχανικής πετρελαίου που ασχολείται με την εφαρμογή επιστημονικών αρχών στα διάφορα προβλήματα που προκύπτουν κατά τη ροή των ρευστών μέσα στους ταμειυτήρες. Ένα από τα προβλήματα αυτά είναι η αύξηση της αποληψιμότητας και η πρόβλεψη των όγκων των παραγόμενων ρευστών του ταμειυτήρα. Μία μέθοδος επαυξημένης απόληψης είναι η εκτόπιση του ρευστού του ταμειυτήρα με εισπίεση CO₂ υπό συνθήκες ανάμειξης (EOR), το οποίο συμπαρασύρει το υπολειμματικό πετρέλαιο από τους πόρους του ενώ η πρόβλεψη των όγκων των παραγόμενων ρευστών μπορεί να γίνει μέσω των πυκνοτήτων από τη μεταξύ τους σχέση ($\rho = \frac{m}{V}$). Το CO₂ επιδρά διαφορετικά στις τιμές των πυκνοτήτων των μειγμάτων υδρογονανθράκων ανάλογα με την κατηγορία στην οποία ανήκουν τα συστατικά τους (αλκάνια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, κυκλοαλκάνια ή ναφθενικά) κατά συνέπεια οι παραγόμενοι όγκοι των μειγμάτων όταν αναμειγνύεται CO₂ διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους.

Μελετήθηκαν ως προς την πυκνότητά τους μείγματα μεθανίου, με έναν υγρό υδρογονάνθρακα που ανήκει σε μία από τις τρεις ομόλογες σειρές (αλκάνια, αρωματικοί, ναφθενικά) και διοξείδιο του άνθρακα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Συγκεκριμένα, μελετήθηκε το μείγμα μεθανίου-κανονικού επτανίου σε αναλογία 1.5:1 με συγκεντρώσεις CO₂ 23.04% και 74.93%, το μείγμα μεθανίου-τολουολίου σε αναλογία 1:1 με συγκεντρώσεις CO₂ 13.87%, 27.45% και 71.86% και το μείγμα μεθανίου-κυκλοεξανίου σε αναλογία 1:1 με συγκεντρώσεις CO₂ 19.01%, 47.33% και 68.2%. Οι θερμοκρασίες μελέτης ήταν 50, 70 και 90°C, ενώ το εύρος των πιέσεων ήταν 100 έως 517.2 bar. Στις υψηλότερες περιεκτικότητες σε CO₂ κάθε μείγματος μελετήθηκαν οι πυκνότητες στην περιοχή ανάδρομης συμπύκνωσης.

Για τις πειραματικές μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε πειραματικός εξοπλισμός όπου τα κύρια όργανά του ήταν: δύο αυτόκλειστοι εμβολοφόροι κύλινδροι, δύο αντλίες εισπίεσης νερού, ένας εργαστηριακός κλίβανος και το πυκνόμετρο της εταιρίας Anton Paar με τα οποία μετρήθηκαν οι τιμές των περιόδων ταλάντωσης. Βάσει των εξισώσεων TUC_G και TUC_L υπολογίστηκαν οι τιμές των πυκνοτήτων μέσω των τιμών περιόδου ταλάντωσης. Έπειτα, έγινε σύγκριση των τιμών αυτών με τις προβλεπόμενες πυκνότητες από το μοντέλο Winprop της CMG. Κατόπιν της σύγκρισης, έγινε ρύθμιση των παραμέτρων volume shift και Kij για βελτιστοποίηση της προσέγγισης των προβλεπόμενων τιμών του μοντέλου Winprop με τις πειραματικές. Τέλος, υπολογίστηκαν οι συντελεστές διόγκωσης των προς μελέτη

μειγμάτων για κάθε συγκέντρωση CO₂ και κάθε θερμοκρασία στη μονοφασική περιοχή τους.

Επιπροσθέτως, πέραν των μετρήσεων περιόδων ταλάντωσης από το πυκνόμετρο, μετρήθηκε η πυκνότητα με τη μέθοδο εκτόνωσης ρευστού σε συνθήκες επιφανείας(μέθοδος flash). Οι μετρήσεις των πυκνοτήτων αυτές έγιναν σε κάθε περιεκτικότητα διοξειδίου του άνθρακα για ένα ζεύγος θερμοκρασίας-πίεσης στη μονοφασική περιοχή του μείγματος. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων συγκρίθηκαν με τις μετρήσεις πυκνότητας μέσω του πυκνομέτρου καθώς και με τις προβλεπόμενες τιμές πυκνότητας από το μοντέλο Winprop της CMG.

Ακολούθως εξάγονται συμπεράσματα ως προς την επίδραση της αυξανόμενης συγκέντρωσης του διοξειδίου του άνθρακα στα προς μελέτη μείγματα, ως προς την απόκλιση μεταξύ των πειραματικών τιμών πυκνότητας με αυτών του μοντέλου Winprop και τέλος επιχειρείται σύγκριση των τιμών πυκνότητας με τις δύο μεθόδους μέτρησεις(πυκνομέτρου και flash).

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Ευχαριστίες.....	i
Περίληψη.....	iii
Ευρετήριο διαγραμμάτων.....	viii
Ευρετήριο σχημάτων.....	xii
Ευρετήριο εικόνων.....	xiv
Ευρετήριο πινάκων.....	xv
1. Εισαγωγή	
1.1. Πετρέλαιο και οικονομία στην εποχή μας.....	18
1.1.1. Καταναλωτικές ανάγκες ημερησίως.....	18
1.1.2. Κατανομή του πετρελαίου.....	19
1.2. Προέλευση πετρελαίου.....	21
1.3. Διαδικασία εξόρυξης κι εντοπισμού πετρελαίου.....	24
1.3.1. Εντοπισμός πετρελαϊκού πεδίου.....	24
1.3.2. Διάτρηση (drilling).....	24
1.3.3. Εξαγωγή και ανάκτηση πετρελαίου.....	25
1.3.3.1. Πρωτογενής ανάκτηση πετρελαίου (primary recovery).....	26
1.3.3.2. Δευτερογενής ανάκτηση πετρελαίου (secondary recovery).....	27
1.3.3.3. Τριτογενής μέθοδοι ανάκτησης (enhanced oil recovery, EOR).....	29
1.4. Σύνδεση του αντικειμένου της διπλωματικής εργασίας.....	30
1.5. Κατηγορίες υδρογονανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη πειραματική διαδικασία.....	30
1.5.1. Αλκάνια.....	31
1.5.2. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες.....	31
1.5.3. Κυκλοαλκάνια ή ναφθένια.....	31
2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των ρευστών	
2.1. Γενικά για τις φυσικοχημικές ιδιότητες.....	33
2.2. Ισορροπία φάσεων.....	33
2.3. Διαγράμματα φάσεων.....	34
2.4. Καταστατικές εξισώσεις αερίων.....	36
2.4.1. Κυβικές καταστατικές εξισώσεις.....	36
2.4.1.1. Καταστατική εξίσωση Van Der Waals.....	36
2.4.1.2. Τροποποιημένη καταστατική εξίσωση Redlich-Kwong από Soave.....	37
2.4.1.3. Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson.....	38
2.4.2. Διόρθωση του όγκου ρευστών(volume shift).....	38
2.5. Συντελεστής απόκλισης (ή συμπίεστότητας).....	39
2.6. Τρόποι υπολογισμού του συντελεστή απόκλισης.....	40
2.6.1. Πειραματικός προσδιορισμός.....	40
2.6.2. Μέθοδος Standing και Katz.....	41
2.6.3. Υπολογιστικές μέθοδοι.....	43
3. Πειραματική διαδικασία και εργαστηριακός εξοπλισμός	

3.1. Εισαγωγή.....	46
3.2. Λειτουργία πειραματικής διάταξης.....	46
3.3. Περιγραφή εργαστηριακού εξοπλισμού.....	48
3.3.1. Εργαστηριακός κλίβανος.....	48
3.3.2. Αυτόκλειστοι εμβολοφόροι κύλινδροι.....	49
3.3.3. Αντλίες εισπίεσης νερού.....	50
3.3.4. Πυκνόμετρο.....	52
3.3.5. Δοχείο φόρτωσης υγρού.....	53
3.3.6. Φιάλες φόρτωσης αερίου.....	54
3.3.7. Γυάλινη φιάλη.....	54
3.3.8. Σύνδεσμοι-σωληνώσεις.....	55
3.3.9. Βαλβίδες.....	55
3.3.10. Αεριόμετρο.....	56
3.4. Διαδικασία μέτρησης πυκνότητας.....	57
3.5. Βαθμονόμηση μανομέτρων και πυκνομέτρου.....	59
3.5.1. Βαθμονόμηση μανομέτρων.....	59
3.5.2. Βαθμονόμηση πυκνομέτρου.....	59
3.6. Διαδικασία εκτόνωσης του ρευστού σε συνθήκες επιφανείας(flash) και εύρεση σύστασης του μείγματος.....	61
3.6.1. Διαδικασία μέτρησης της πυκνότητας με flash.....	61
3.6.2. Υπολογισμός πυκνότητας από δεδομένα flash.....	61
3.6.3. Εύρεση σύστασης του μείγματος με αέρια χρωματογραφική ανάλυση.....	65
3.6.3.1. Γενικά για τη χρωματογραφία.....	65
3.6.3.2. Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID).....	66
3.6.3.3. Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.....	67
3.7. Καθαρισμός και έλεγχος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης.....	68
3.7.1. Καθαρισμός της πειραματικής διάταξης.....	68
3.7.2. Έλεγχος στεγανότητας.....	69
3.8. Διαδικασίες φόρτωσης υδρογονανθράκων.....	69
3.8.1. Υπολογισμός δυαδικού μείγματος υδρογονανθράκων.....	69
3.8.2. Φόρτωση CO ₂	72
4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	74
4.1. Γενικές παρατηρήσεις.....	74
4.2. Επαναληψιμότητα των μετρήσεων.....	75
4.3. Μέτρηση τιμών μεθανίου και σύγκρισή τους με τιμές από παλαιότερη μελέτη.....	75
4.4. Μείγμα μεθανίου-τολουολίου-CO ₂	76
4.4.1. Μείγμα μεθανίου-τολουολίου(C ₇ H ₈) χωρίς προσθήκη CO ₂	76
4.4.2. Μείγμα μεθανίου-τολουολίου(C ₇ H ₈) με CO ₂ (περιεκτικότητα 13,87%).....	79
4.4.3. Μείγμα μεθανίου-τολουολίου(C ₇ H ₈) με CO ₂ (περιεκτικότητα 27,45%).....	82
4.4.4. Μείγμα μεθανίου-τολουολίου(C ₇ H ₈) με CO ₂ (περιεκτικότητα 71,86%).....	84
4.4.4.1. Μετρήσεις πυκνοτήτων με την πίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες μειγμάτων μεθανίου-τολουολίου με διαφορετική συγκέντρωση CO ₂	88
4.5. Μείγμα μεθανίου-κυκλοεξανίου- CO ₂	90
4.5.1. Μείγμα μεθανίου-κυκλοεξανίου(C ₆ H ₁₂) χωρίς προσθήκη CO ₂	90
4.5.2. Μείγμα μεθανίου-κυκλοεξανίου(C ₆ H ₁₂) με CO ₂ (περιεκτικότητα 19,01%).....	93

4.5.3. Μείγμα μεθανίου-κυκλοεξανίου(C_6H_{12}) με CO_2 (περιεκτικότητα 47,33%).....	96
4.5.4. Μείγμα μεθανίου-κυκλοεξανίου(C_6H_{12}) με CO_2 (περιεκτικότητα 68,2%).....	99
4.5.4.1. Μετρήσεις πυκνοτήτων με την πίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες μειγμάτων μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετική συγκέντρωση CO_2	
4.6. Μείγμα μεθανίου-κανονικού επτανίου- CO_2	102
4.6.1. Μείγμα μεθανίου-κανονικού επτανίου(C_7H_{16}) με CO_2 (περιεκτικότητα 23,04%).....	104
4.6.2. Μείγμα μεθανίου-κανονικού επτανίου(C_7H_{16}) με CO_2 (περιεκτικότητα 74,93%).....	107
4.6.2.1. Μετρήσεις πυκνοτήτων με την πίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες μειγμάτων μεθανίου-κανονικού επτανίου με διαφορετική συγκέντρωση CO_2	110
4.6.3. Μείγμα μεθανίου-κανονικού επτανίου(C_7H_{16}) με CO_2 (περιεκτικότητα 6,99%)..	112
4.7. Ρύθμιση παραμέτρων μοντέλου Winprop της CMG.....	114
4.7.1. Ρύθμιση παραμέτρων για το μείγμα μεθάνιο 39,58%-τολουένιο 32,97% + CO_2 27,45%.....	114
4.7.2. Ρύθμιση παραμέτρων για το μείγμα μεθάνιο 37,79%-κυκλοεξάνιο 43,19% + CO_2 19,02%.....	116
4.7.3. Ρύθμιση παραμέτρων για το μείγμα μεθάνιο 53,62%-κανονικό επτάνιο 23,34% + CO_2 23,04%.....	118
4.8. Προσδιορισμός συντελεστή διόγκωσης των μειγμάτων.....	120
5. Συμπεράσματα και προτάσεις για περαιτέρω μελέτη.....	121
REFERENCES.....	124
BOOKS.....	126
ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ.....	126
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1.....	127
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2.....	159

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.1. Παγκόσμια κατανάλωση(κίτρινη καμπύλη) και παραγωγή από το 1965 μέχρι το 2012.....	20
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1. Διάγραμμα πίεσης όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία για ένα συστατικό.....	34
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.2. Φάκελος φάσεων πολυσυστατικού μείγματος.....	35
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.3. Εύρεση ψευδοκρίσιμων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας υγρών υδρογονανθράκων.....	42
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.4. Διάγραμμα εύρεσης συντελεστή απόκλισης z.....	43
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1. Παράδειγμα χρωματογραφήματος αποτελούμενο από διαφορετικές κορυφές (peak).....	65
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.1. Σύγκριση τιμών περιόδου ταλάντωσης.....	76
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 43.8% - τολουλίου 56.2% στους 50° C.....	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.3. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 43.8% - τολουλίου 56.2% στους 70° C.....	78
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.4. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 43.8% - τολουλίου 56.2% στους 90° C.....	79
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.5. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 42.81% - τολουλίου 43.32% + CO ₂ 13.87% στους 50° C.....	81
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.6. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 42.81% - τολουλίου 43.32% + CO ₂ 13.87% στους 70° C.....	81
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.7. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 42.81% - τολουλίου 43.32% + CO ₂ 13.87% στους 90° C.....	82
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.8. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 39.58% - τολουλίου 32.97% + CO ₂ 27.45% στους 50° C.....	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.9. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 39.58% - τολουλίου 32.97% + CO ₂ 27.45% στους 70° C.....	84
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.10. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 39.58% - τολουλίου 32.97% + CO ₂ 27.45% στους 90° C.....	85
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.11. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 15.23% - τολουλίου 12.91% + CO ₂ 71.86% στους 50° C.....	87

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.12. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 15.23% - τολουολίου 12.91% + CO ₂ 71.86% στους 60° C.....	87
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.13. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 15.23% - τολουολίου 12.91% + CO ₂ 71.86% στους 70° C.....	88
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.14. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 15.23% - τολουολίου 12.91% + CO ₂ 71.86% στους 90° C.....	88
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.15. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-τολουολίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 50° C.....	89
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.16. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-τολουολίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 70° C.....	90
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.17. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-τολουολίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 90° C.....	90
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.18. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 49.96% - κυκλοεξανίου 50.04 % στους 50° C.....	92
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.19. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 49.96% - κυκλοεξανίου 50.04 % στους 70° C.....	92
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.20. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 49.96% - κυκλοεξανίου 50.04 % στους 90° C.....	93
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.21. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 37.79% - κυκλοεξανίου 43.19% + CO ₂ 19.02% στους 50° C.....	95
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.22. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 37.79% - κυκλοεξανίου 43.19% + CO ₂ 19.02% στους 70° C.....	95
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.23. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 37.79% - κυκλοεξανίου 43.19% + CO ₂ 19.02% στους 90° C.....	96
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.24. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 25.59% - κυκλοεξανίου 27.08% + CO ₂ 47.33% στους 50° C.....	98
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.25. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 25.59% - κυκλοεξανίου 27.08% + CO ₂ 47.33% στους 70° C.....	98
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.26. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 25.59% - κυκλοεξανίου 27.08% + CO ₂ 47.33% στους 90° C.....	99
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.27. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 16.72% - κυκλοεξανίου 15.08% + CO ₂ 68.2% στους 50° C.....	101
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.28. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 16.72% - κυκλοεξανίου 15.08% + CO ₂ 68.2% στους 70° C.....	101

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.29. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 16.72% - κυκλοεξανίου 15.08% + CO ₂ 68.2% στους 90° C.....	102
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.30. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 50° C.....	103
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.31. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 70° C.....	104
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.32. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 90° C.....	104
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.33. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 53.62% - κανονικού επτανίου 23.34% + CO ₂ 23.04% στους 50° C.....	106
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.34. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 53.62% - κανονικού επτανίου 23.34% + CO ₂ 23.04% στους 70° C.....	106
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.35. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 53.62% - κανονικού επτανίου 23.34% + CO ₂ 23.04% στους 90° C.....	107
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.36. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 17.70% - κανονικού επτανίου 7.37% + CO ₂ 74.93% στους 50° C.....	109
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.37. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 17.70% - κανονικού επτανίου 7.37% + CO ₂ 74.93% στους 70° C.....	109
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.38. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 17.70% - κανονικού επτανίου 7.37% + CO ₂ 74.93% στους 90° C.....	110
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.39. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κανονικού επτανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 50° C.....	111
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.40. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κανονικού επτανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 70° C.....	112
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.41. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κανονικού επτανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO ₂ στους 90° C.....	112
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.42. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 53.78% - κανονικού επτανίου 39.23% + CO ₂ 6.99% στους 70° C.....	114
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.43. Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 53.78% - κανονικού επτανίου 39.23% + CO ₂ 6.99% στους 90° C.....	114
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.44. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 39.58%-τολουενίου 32.97% με προσθήκη 23.04% CO ₂ στους 50° C.....	116
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.45. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 39.58%-τολουενίου 32.97% με προσθήκη 23.04% CO ₂ στους 70° C.....	116

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.46. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 39.58%-τολουενίου 32.97% με προσθήκη 23.04% CO ₂ στους 90° C.....	117
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.47. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 37.79%-κυκλοεξανίου 43.19% με προσθήκη 19.02% CO ₂ στους 50° C.....	118
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.48. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 37.79%-κυκλοεξανίου 43.19% με προσθήκη 19.02% CO ₂ στους 70° C.....	118
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.49. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 37.79%-κυκλοεξανίου 43.19% με προσθήκη 19.02% CO ₂ στους 90° C.....	119
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.50. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 53.62%-κανονικού επτανίου 23.34% με προσθήκη 23.04% CO ₂ στους 50° C.....	120
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.51. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 53.62%-κανονικού επτανίου 23.34% με προσθήκη 23.04% CO ₂ στους 70° C.....	120
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.52. Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 53.62%-κανονικού επτανίου 23.34% με προσθήκη 23.04% CO ₂ στους 90° C.....	121

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 1.1. Διαδικασία σχηματισμού πετρελαίου κατά την Διαγένεση και την Καταγένεση.....	22
ΣΧΗΜΑ 3.1. Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση των μετρήσεων.....	47
ΣΧΗΜΑ 3.2. Διαδικασία ομογενοποίησης του μείγματος.....	57
ΣΧΗΜΑ 3.3. Μεταφορά του ρευστού από το ένα αυτόκλειστο στο άλλο.....	58
ΣΧΗΜΑ 3.4. Πειραματική διάταξη κατά τη διαδικασία του flash.....	64
ΣΧΗΜΑ 3.5. Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου.....	66
ΣΧΗΜΑ 3.6. Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας.....	67
ΣΧΗΜΑ 3.7. Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD).....	67
ΣΧΗΜΑ 3.8. Φόρτωση υγρού στο σύστημα.....	70
ΣΧΗΜΑ 3.9. Φόρτωση αερίου στο σύστημα.....	71
ΣΧΗΜΑ 4.1. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 43.8% - τολουολίου 56.2%.....	77
ΣΧΗΜΑ 4.2. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 42.81% - τολουολίου 43.32% + CO ₂ 13.87%.....	80
ΣΧΗΜΑ 4.3. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 39.58% - τολουολίου 32.97% + CO ₂ 27.45%.....	83
ΣΧΗΜΑ 4.4. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 15,23% - τολουολίου 12.91% + CO ₂ 71.86%.....	86
ΣΧΗΜΑ 4.5. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 49.96% - κυκλοεξανίου 50.04%.....	91
ΣΧΗΜΑ 4.6. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 37.79% - κυκλοεξανίου 43.19% + CO ₂ 19.02%.....	94
ΣΧΗΜΑ 4.7. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 25.59% - κυκλοεξανίου 27.08% + CO ₂ 47.33%.....	97
ΣΧΗΜΑ 4.8. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 16.72% - κυκλοεξανίου 15.08% + CO ₂ 68.02%.....	100
ΣΧΗΜΑ 4.9. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 53.62% - κανονικού επτανίου 23.34% + CO ₂ 23.04%.....	105

ΣΧΗΜΑ 4.10. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 17.7% - κανονικού επτανίου 7.37% + CO₂ 74.93%.....108

ΣΧΗΜΑ 4.11. Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 53.78% - κανονικού επτανίου 39.23% + CO₂ 6.99%.....113

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 1.1. Απεικόνιση ταμειυτήρα πετρελαίου και αερίου περιβαλλόμενος άνωθεν από αδιαπέρατο πέτρωμα(carrock) και κάτωθεν από υδροφόρο ορίζοντα.....	23
ΕΙΚΟΝΑ 1.2. Περίπτωση πετραλαϊκού πεδίου στο οποίο το πετρέλαιο βρίσκεται σε διαφορετικούς στρωματογραφικούς ορίζοντες.....	23
ΕΙΚΟΝΕΣ 1.3, 1.4. Σεισμικές μέθοδοι εντοπισμού σε χερσαία και θαλάσσια διασκόπηση....	24
ΕΙΚΟΝΑ 1.5. Πλατφόρμες πετρελαίου σε διαφορετικά βάθη σε θαλάσσια εκμετάλλευση...	25
ΕΙΚΟΝΑ 1.6. Η εκτόνωση του διοξειδίου του άνθρακα συμπαρασύρει το υπολειπόμενο πετρέλαιο.....	26
ΕΙΚΟΝΑ 1.7. Φυσικοί μηχανισμοί που ωθούν τους υδρογονάνθρακες από το φρέαρ στην επιφάνεια.....	27
ΕΙΚΟΝΑ 1.8. Εισπίεση νερού κατά τη δευτερογενή ανάκτηση.....	28
ΕΙΚΟΝΑ 1.9. Επαυξημένη ανάκτηση με την χρήση εγχυσης ατμού.....	29
ΕΙΚΟΝΑ 1.10. Επαυξημένη ανάκτηση με την εισπίεση CO ₂	29
ΕΙΚΟΝΑ 1.11. Από αριστερά προς τα δεξιά, οι χημικές δομές του επτανίου,τολουενίου και κυκλοεξανίου.....	31
ΕΙΚΟΝΑ 2.1. Αύξηση της κινητικότητας των μορίων κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.....	34
ΕΙΚΟΝΑ 3.1. Εργαστηριακός κλίβανος.....	49
ΕΙΚΟΝΑ 3.2. Εσωτερικό μέρος του κυλίνδρου.....	50
ΕΙΚΟΝΑ 3.3. Τα αυτόκλειστα εντός του κλιβάνου.....	50
ΕΙΚΟΝΑ 3.4. Οι 2 αντλίες εισπίεσης νερού.....	51
ΕΙΚΟΝΑ 3.5. Πυκνόμετρο Anton Paar.....	52
ΕΙΚΟΝΑ 3.6. Το πυκνόμετρο τοποθετημένο μέσα στον κλίβανο.....	53
ΕΙΚΟΝΑ 3.7. Δοχείο φόρτωσης υγρού.....	53
ΕΙΚΟΝΕΣ 3.8, 3.9. Αριστερά η φιάλη μεθανίου με τον ενσωματωμένο μανοεκτονωτή και δεξιά φιάλη διοξειδίου του άνθρακα(κόκκινο χρώμα).....	54
ΕΙΚΟΝΑ 3.10. Γυάλινη φιάλη.....	54
ΕΙΚΟΝΑ 3.11. Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων.....	55
ΕΙΚΟΝΕΣ 3.12, 3.13. Βαλβίδες autoclave engineers (αριστερά) και Nova swiss.....	56
ΕΙΚΟΝΑ 3.14. Αεριόμετρο.....	56

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1. Παγκόσμια ημερήσια ζήτηση πετρελαίου ανά έτος.....	18
ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2. Τιμή βαρελίου τα τελευταία 5 χρόνια.....	19
ΠΙΝΑΚΕΣ 1.3, 1.4 Μεγαλύτεροι καταναλωτές(αριστερά) και παραγωγή ανά κράτος για το έτος 2015 σε mb/d.....	20
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1. Χαρακτηριστικά του εργαστηριακού κλιβάνου.....	48
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2. Χαρακτηριστικά των 2 αντλιών.....	51
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3. Προδιαγραφές συνδέσμων.....	55
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5 Προδιαγραφές βαλβίδων.....	56
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6. Συντελεστές εξόσωσης TUC_G	60
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.7. Συντελεστές εξόσωσης TUC_L	60
ΠΙΝΑΚΑΣ 3.8. Αποτελέσματα πυκνοτήτων με τη μέθοδο flash και σύγκριση αποτελεσμάτων με εξισώσεις TUC_G και TUC_L	63
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1. Υπολογιζόμενες τιμές πυκνότητας.....	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2. Απόκλιση επί τοις εκατό μεταξύ των μετρήσεων.....	75
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.3. Απόκλιση(%) μεταξύ πυκνοτήτων.....	76
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου 39.58%-τολουενίου 32.97% +CO ₂ 27.45%.....	115
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου 37.79%-κυκλοεξανίου 43.19% +CO ₂ 19.02%.....	117
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6. Πυκνότητες μείγματος μεθανίου 53.62%-κανονικού επτανίου 23.34% + CO ₂ 23.04%.....	119
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7. Υπολογισμός συντελεστή διόγκωσης για το μείγμα μεθανίου 43.8%-τολουενίου 56.2% με προσθήκη 13.87%,27.45% και 71.86% διοξειδίου του άνθρακα.....	122
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8. Υπολογισμός συντελεστή διόγκωσης για το μείγμα μεθανίου 49.96%-κυκλοεξανίου 50.04% με προσθήκη 19.02%, 47.33% και 68.2% διοξειδίου του άνθρακα...	123
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9. Υπολογισμός συντελεστή διόγκωσης για το μείγμα μεθανίου 53.62%-κανονικού επτανίου 23.34% με προσθήκη 51.89% διοξειδίου του άνθρακα.....	123

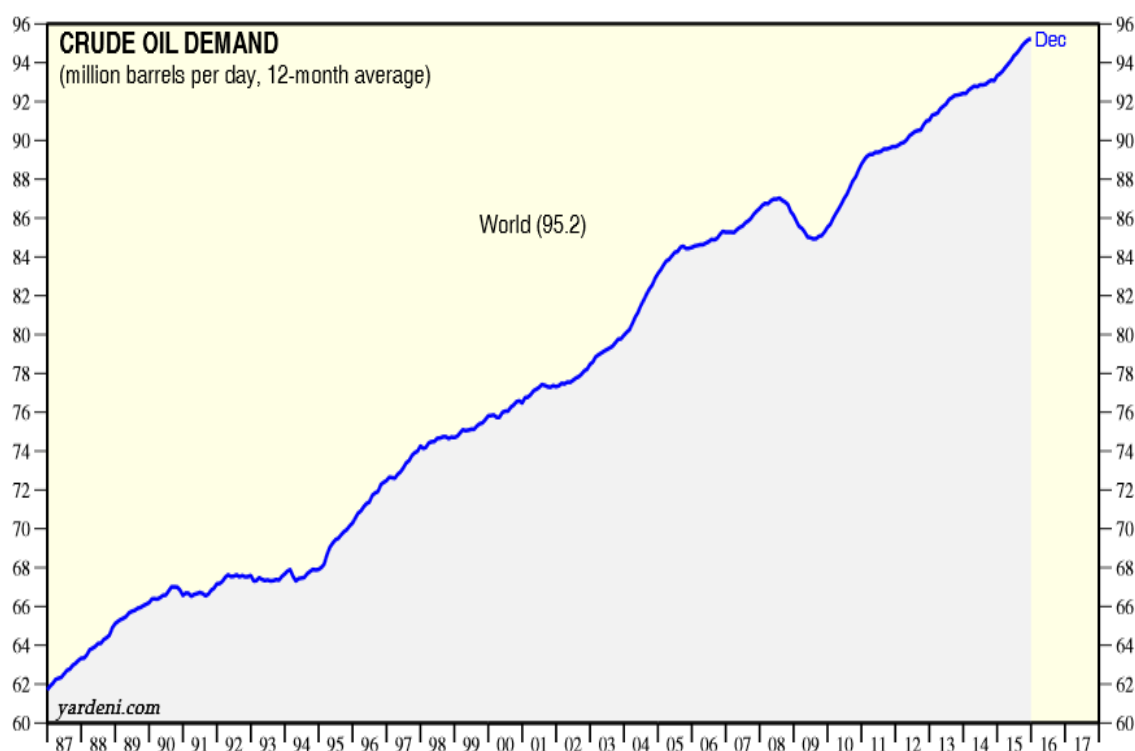
1. Εισαγωγή

1.1 Πετρέλαιο και οικονομία στην εποχή μας

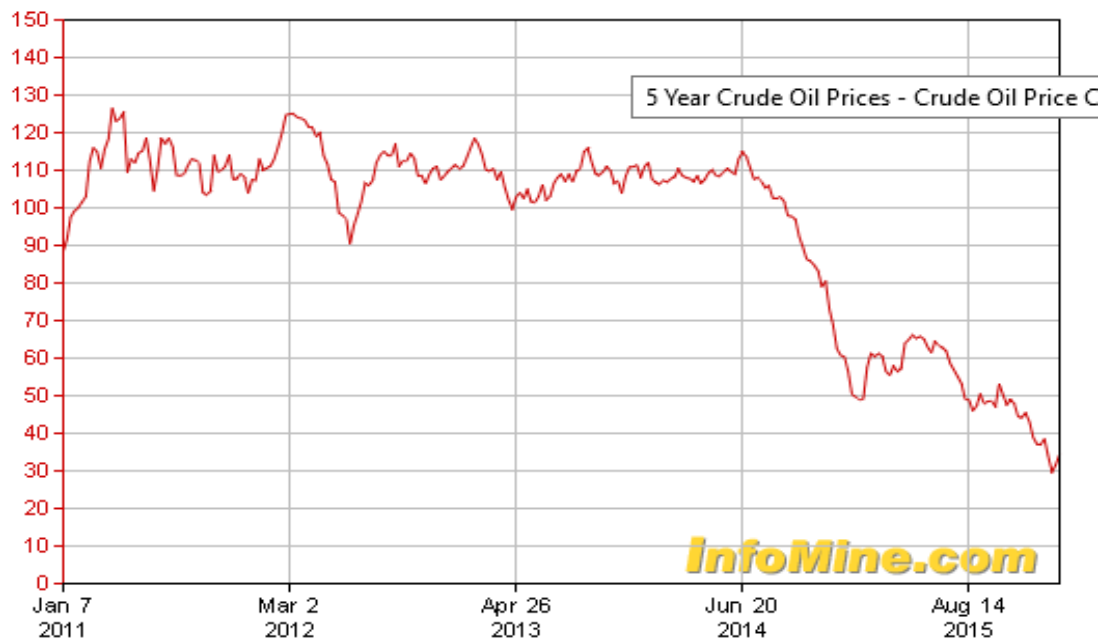
Το πετρέλαιο στις μέρες μας αποτελεί την κύρια πηγή ενέργειας της παγκόσμιας οικονομίας, με πληθώρα άλλων εφαρμογών και προϊόντων σε πολλούς τομείς όπως η βιομηχανία (πλαστικά, λιπαντικά, χημικές ύλες) , οι συγκοινωνίες κλπ, αλλά και στην καθημερινή μας ζωή.

1.1.1. Καταναλωτικές ανάγκες ημερησίως

Στον Πίνακα 1.1 μπορούμε να δούμε την ημερήσια κατανάλωση πετρελαίου στον κόσμο και στον Πίνακα 1.2 φαίνεται η τιμή του βαρελιού (1 βαρέλι = 159 λίτρα) την τελευταία πενταετία.



ΠΙΝΑΚΑΣ 1.1 : Παγκόσμια ημερήσια ζήτηση πετρελαίου ανά έτος.
(<http://www.yardeni.com/pub/globdemsup.pdf>)



ΠΙΝΑΚΑΣ 1.2 : Τιμή βαρελιού πετρελαίου τα τελευταία 5 χρόνια.
[\(http://www.infomine.com/investment/metal-prices/crude-oil/6-month/\)](http://www.infomine.com/investment/metal-prices/crude-oil/6-month/)

Παρατηρείται ότι κατά τον μήνα Μάρτιο του 2012 η τιμή του βαρελιού πετρελαίου έφτασε τα **125** δολάρια ανά βαρέλι με **90** εκατομμύρια βαρέλια ημερήσια ζήτηση. Η ημερήσια δαπάνη για το πετρέλαιο ανέρχεται στα :

$$125 \times 90.000.000 = \mathbf{11,25} \text{ δισεκατομμύρια δολάρια!}$$

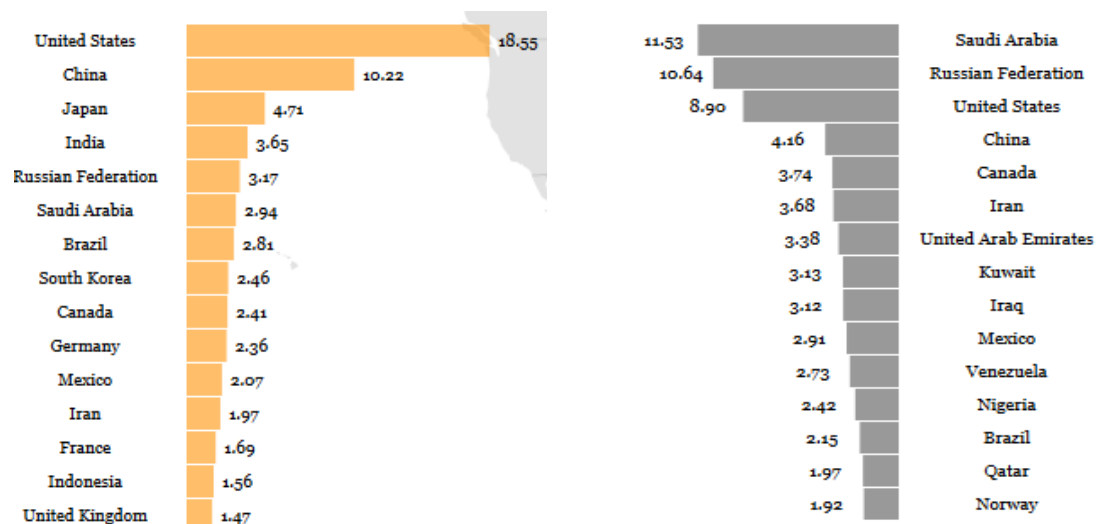
Η αντίστοιχη δαπάνη για τον Ιανουάριο 2016 σύμφωνα με τα δεδομένα των πινάκων 1.1 και 1.2 έφτασε το ποσό των :

$$35 \times 95.800.000 = \mathbf{3,35} \text{ δισεκατομμυρίων δολαρίων ανά ημέρα.}$$

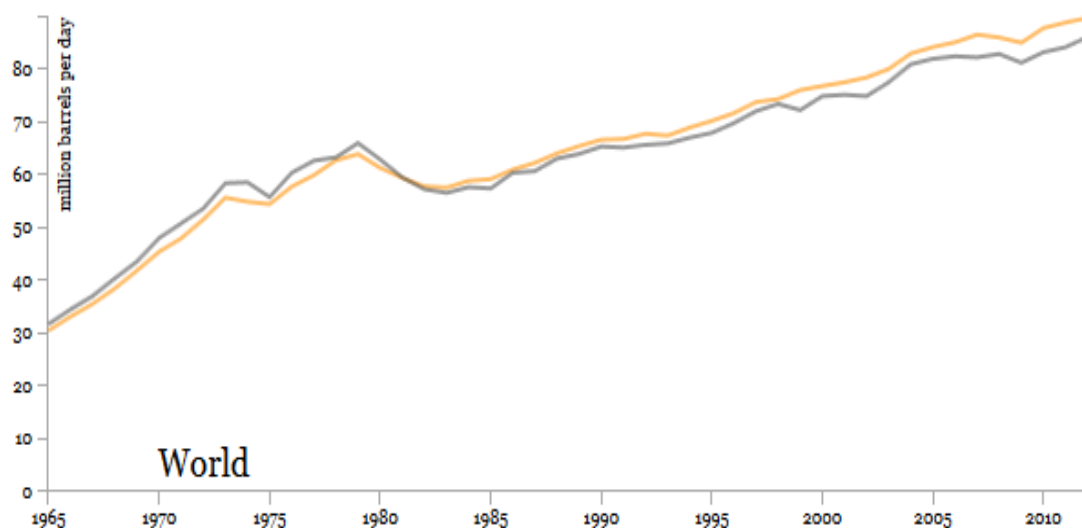
Σύμφωνα με αυτά τα δεδομένα το πετρέλαιο αποτελεί ένα μέσον παγκόσμιας οικονομικής ισχύος για κράτη τα οποία διαθέτουν κι εκμεταλλεύονται μεγάλα κοιτάσματα.

1.1.2. Κατανομή του πετρελαίου

Στους πίνακες 1.3 , 1.4 παρουσιάζονται η κατανάλωση αλλά και η παραγωγή πετρελαίου για το έτος 2015 ανά κράτος καθώς και στο διάγραμμα 1.1 παρουσιάζονται τα παγκόσμια δεδομένα για την κατανάλωση και την παραγωγή. Παρατηρούμε πως οι ΗΠΑ έχουν με διαφορά την μεγαλύτερη κατανάλωση πετρελαίου και ίση περίπου με το άθροισμα των τριών επόμενων χωρών που ακολουθούν (Κίνα , Ιαπωνία , Ινδία). Στο τομέα της παραγωγής παρατηρούμε πως κυρίαρχο ρόλο κατέχει η Σαουδική Αραβία με πολύ κοντά να ακολουθεί η Ρωσία και αμέσως μετά οι ΗΠΑ.



ΠΙΝΑΚΕΣ 1.3 , 1.4 : Μεγαλύτεροι καταναλωτές (αριστερά) και παραγωγή ανά κράτος για το έτος 2015 σε mb/d. (<https://labs.timogrossenbacher.ch/worldoil/>)



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 1.1 : Παγκόσμια κατανάλωση(κίτρινη καμπύλη) και παραγωγή απ το 1965 μέχρι το 2012. (<https://labs.timogrossenbacher.ch/worldoil/>)

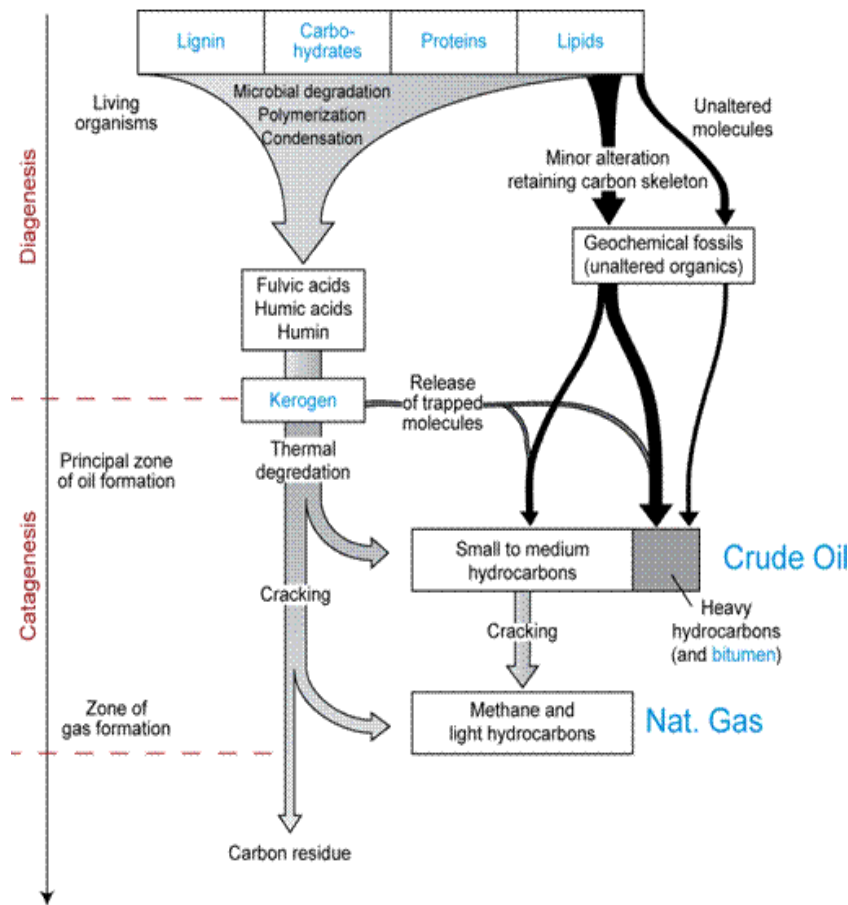
1.2. Προέλευση πετρελαίου

Ως πετρέλαιο ορίζεται κάθε μείγμα υγρών υδρογονανθράκων το οποίο ανακτάται από το υπέδαφος. Η οργανική ύλη προερχόμενη από ζωικούς οργανισμούς, απανθρακωμένα φύλλα κλπ αποδομείται στο περιβάλλον. Όταν υπάρχει παρουσία οξειδωτικού μέσου (πχ οξυγόνο) τότε η οργανική ύλη οξειδώνεται και σχηματίζει διοξείδιο του άνθρακα. Ένα μικρό μέρος της οργανικής ύλης διατηρήθηκε λόγω έλλειψης οξυγόνου και μετασχηματίστηκε σε ορυκτά καύσιμα. Ο μετασχηματισμός αυτός γίνεται μέσα από δύο στάδια.

Το **πρώτο στάδιο** στην δημιουργία πετρελαίου είναι αυτό του σχηματισμού κηρογόνου μέσω της διαγένεσης. Η διαγένεση είναι μια διαδικασία συμπίεσης κάτω από ήπιες συνθήκες (θερμοκρασία μικρότερη των 200° C και πίεση μικρότερη των 1500bar). Όταν τα οργανικά ιζήματα του εδάφους (πρωτεΐνες, λιπίδια, υδατάνθρακες) εναποτίθενται, είναι κορεσμένα σε νερό. Το νερό αυτό εκτοπίζεται από τους πόρους μέσω χημικών αντιδράσεων, πίεσης των υπερκειμένων στρωμάτων και με την επίδραση μικροβίων κατά την ταφή της οργανικής ύλης. Οι πρωτεΐνες με τους υδατάνθρακες διασπώνται σε νέες δομές οι οποίες περιλαμβάνουν το **κηρογόνο** και ουσίες που ονομάζονται **βιτουμένια**. Τα βιτουμένια περιλαμβάνουν τα βαρύτερα συστατικά της οργανικής ύλης. Το κηρογόνο θα υποστεί περαιτέρω τροποποιήσεις για να δημιουργήσει περισσότερους και ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες και βιτουμένια κατά το δεύτερο στάδιο.

Το **δεύτερο στάδιο** είναι η καταγένεση όπου μετατρέπεται το κηρογόνο σε πετρέλαιο και φυσικό αέριο. Κατά την εναπόθεση της οργανικής ύλης σε βαθύτερα στρώματα και αύξηση της θερμοκρασίας (γεωθερμική βαθμίδα) και της πίεσης των υπερκειμένων στρωμάτων, ξεκινά η διαδικασία της Καταγένεσης. Το κηρογόνο μέσω θερμικής διάσπασης, διασπάται σε αλυσίδες μικρότερων υδρογονανθράκων. Η ποικιλία των παραγόμενων προϊόντων μέσω αυτής της διαδικασίας προσδιορίζεται από τις υπάρχουσες συνθήκες. Η αυξανόμενη πίεση των υπερκειμένων (από απόθεση επιπλέον γεωλογικών στρωμάτων) και η θερμοκρασία οδηγεί σε πιο ολοκληρωμένη διάσπαση των μορίων του κηρογόνου και σταδιακά σε ελαφρύτερους και μικρότερους υδρογονάνθρακες. Τελικά, σε μεγαλύτερα βάθη διασπώνται μόρια του κηρογόνου σε μεγαλύτερο βαθμό, άρα προκύπτουν μικρότερες αλυσίδες υδρογονανθράκων (ελαφροί υδρογονάνθρακες) ενώ όσο μειώνεται το βάθος το κηρογόνο διασπάται δυσκολότερα.

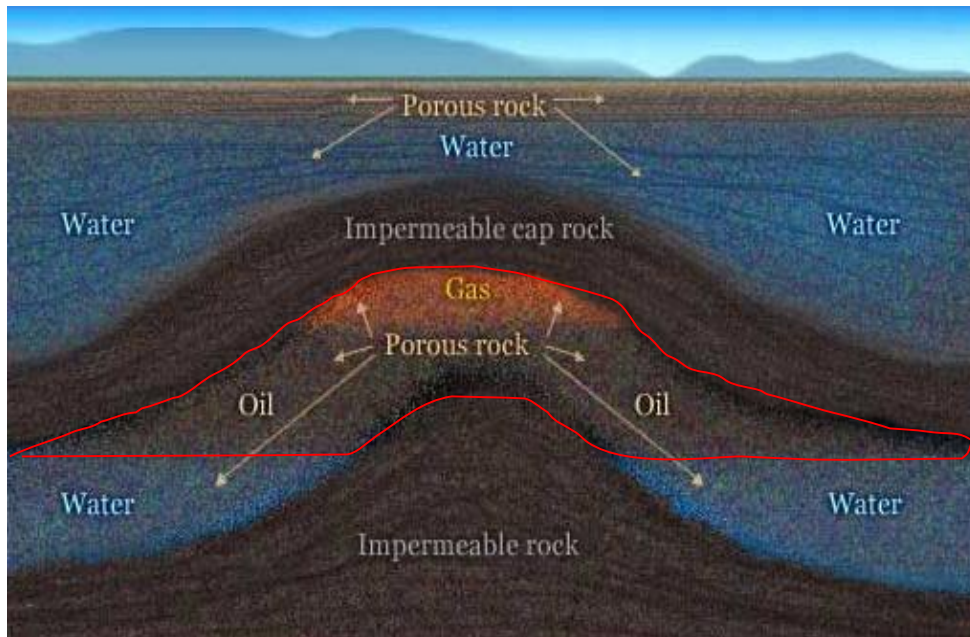
Στο Σχήμα 1.1, απεικονίζεται σχηματικά η δημιουργία των υδρογονανθράκων στις περιόδους της Καταγένεσης και Διαγένεσης. Βλέπουμε τη διαδικασία με την οποία τα οργανικά ιζήματα του εδάφους (πρωτεΐνες, λιπίδια, υδατάνθρακες) μετασχηματίζονται αρχικά σε κηρογόνο κι έπειτα τη διάσπαση αυτού σε υδρογονάνθρακες.



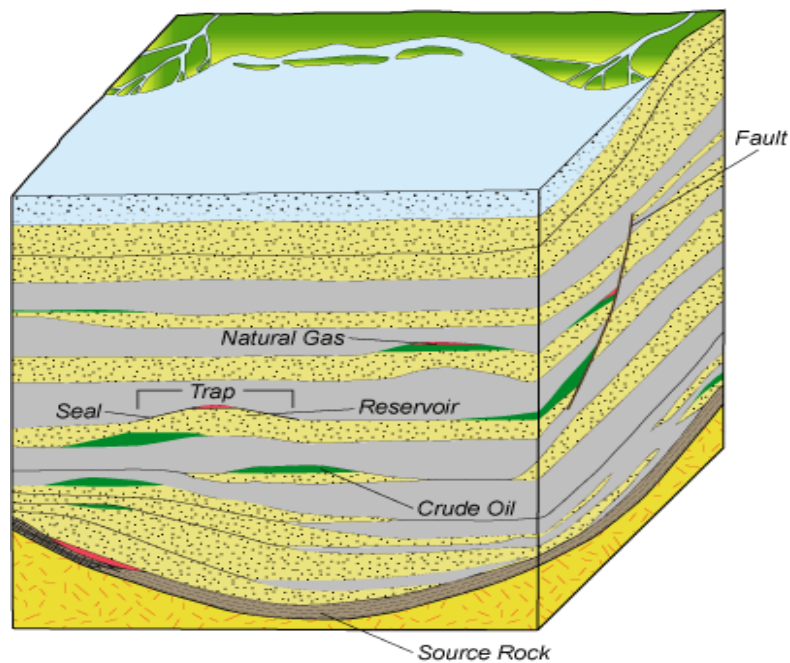
Σχήμα 1.1 : Διαδικασία σχηματισμού πετρελαίου κατά την Διαγένεση και την Καταγένεση.
(http://www.ems.psu.edu/~pisupati/ACSO Outreach/Petroleum_2.html)

Λόγω της μεγάλης πίεσης των υπερκειμένων στρωμάτων δεν είναι δυνατή η παρουσία διάκενων μεγάλου όγκου στα βαθύτερα γεωλογικά στρώματα. Για το λόγο αυτό, οι υδρογονάνθρακες εγκλωβίζονται σε πολύ μικρούς χώρους στο εσωτερικό πετρωμάτων (πόροι). Οι πόροι αυτοί επικοινωνούν, σε ορισμένες περιπτώσεις, μεταξύ τους μέσω ρωγματώσεων μέσα στο πέτρωμα. Στην περίπτωση διαπερατού σχηματισμού υπάρχει η δυνατότητα αγωγιμότητας των περικλειόμενων ρευστών μεταξύ ρωγματώσεων και πόρων (διαπερατότητα). Επειδή οι περισσότεροι υδρογονάνθρακες είναι ελαφρύτεροι από το νερό με το οποίο είναι γεμάτοι οι πόροι, τείνουν προς μετανάστευση σε ανώτερα στρώματα μέσω των ρηγματώσεων μέχρι να φτάσουν την επιφάνεια της γης είτε μέχρι να παγιδευτούν σε αδιαπέρατο πέτρωμα (caprock, εικόνα 1.1). Στην εικόνα 1.2 βλέπουμε περίπτωση όπου το πετρέλαιο έχει εγκλωβιστεί σε περισσότερα από ένα γεωλογικά στρώματα.

Σαν ταμιευτήρας, ορίζεται κάθε υπεδαφική, βραχώδης δομή η οποία έχει επαρκές πορώδες και διαπερατότητα έτσι ώστε να επιτρέπει την αποθήκευση και τη μετάδοση ρευστών. Τα ιζηματογενή πετρώματα αποτελούν τους συνηθέστερους σχηματισμούς για τη δημιουργία πετρελαίου, οι οποίοι είναι εκμεταλλεύσιμοι, λόγω του μεγαλύτερου πορώδους σε σχέση με τα υπόλοιπα πετρώματα (πυριγενή, μεταμορφωμένα).



ΕΙΚΟΝΑ 1.1 : Στο κόκκινο περίγραμμα , βλέπουμε μια απεικόνιση ενός ταμιευτήρα πετρελαίου και αερίου περιβαλλόμενος άνωθεν από αδιαπέρατο πέτρωμα(carrock) και κάτωθεν από υδροφόρο ορίζοντα.
(<http://petroleum101.com/what-is-a-petroleum-reservoir/>)



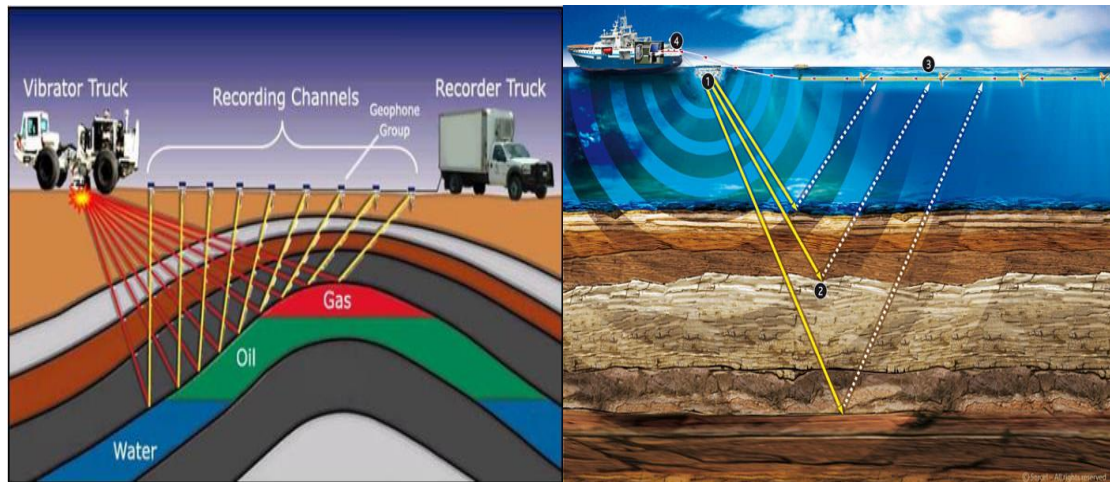
ΕΙΚΟΝΑ 1.2 : Περίπτωση πετρελαϊκού πεδίου στο οποίο το πετρέλαιο βρίσκεται σε διαφορετικούς στρωματογραφικούς ορίζοντες.
(<http://energy.usgs.gov/GeochemistryGeophysics/GeochemistryResearch/OrganicOriginsofPetroleum.aspx>)

1.3. Διαδικασία εξόρυξης κι εντοπισμού πετρελαίου

Για τον εντοπισμό και την εξόρυξη ενός πετρελαϊκού ρευστού από το υπέδαφος ακολουθούνται τα εξής στάδια:

1.3.1. Εντοπισμός πετρελαϊκού πεδίου

Για τον εντοπισμό του ταμειυτήρα πετρελαίου, αρχικά , γίνεται έρευνα των γεωλογικών δομών από γεωλογικό επιστημονικό προσωπικό με τη βοήθεια γεωφυσικών μεθόδων. Οι μέθοδοι αυτοί περιλαμβάνουν τεχνίτες σεισμικές δονήσεις στην επιφάνεια και γίνεται καταγραφή των ανακλάσεων τους στα γεωλογικά στρώματα όπου μέσω αυτής εξάγονται συμπεράσματα για τη μορφολογία του εδάφους (εικόνες 1.3 , 1.4).



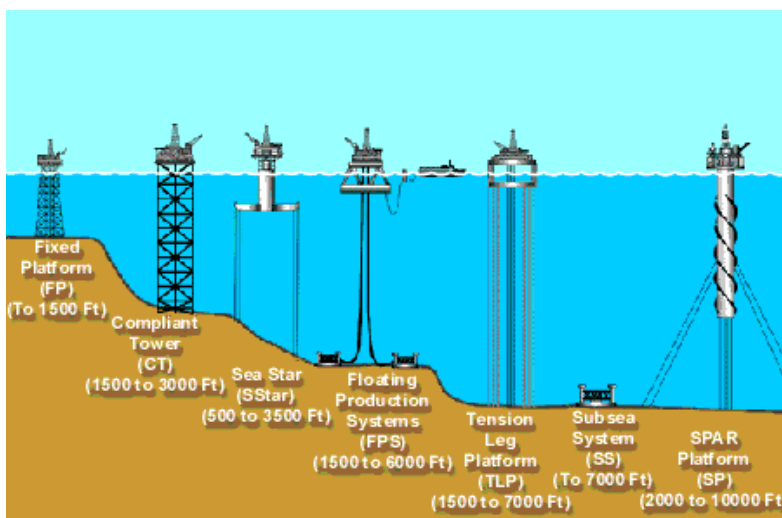
ΕΙΚΟΝΕΣ 1.3, 1.4: Σεισμικές μέθοδοι εντοπισμού σε χερσαία(αριστερά) και θαλάσσια διασκόπηση. (http://ffden-2.phys.uaf.edu/212_spring2011.web.dir/kristine_odom/temp/10956/ftddrops/Upstream.html)

1.3.2. Διάτρηση (drilling)

Αφού εντοπιστούν οι κατάλληλες γεωλογικές δομές, στη συνέχεια γίνεται η διάτρηση και η δημιουργία ενός φρέατος (well) μέσω μιας μακράς γεωτρητικής στήλης που εκκινάει από μια πλατφόρμα πετρελαίου. Στην αρχική γεώτρηση που διανοίγεται, τοποθετείται ένας ατσάλινος σωλήνας (casing) ο οποίος παρέχει σταθερότητα στη στήλη που μόλις διατρήθηκε. Έπειτα δημιουργούνται διατρήσεις (οπές) στη βάση του αρχικού φρέατος για να επιτρέπουν την έλευση του πετρελαίου μέσα από την γεώτρηση. Ο έλεγχος της παροχής και της πίεσης του φρέατος πραγματοποιείται μέσω ενός συμπλέγματος βαλβίδων στην κορυφή.

Η εξέλιξη στη τεχνολογία των γεωτρήσεων με την πάροδο των χρόνων επέτρεψε την εκμετάλλευση όλο και περισσότερων κοιτασμάτων πετρελαίου που μέχρι τότε θεωρούνταν μη προσβάσιμα λόγω έλλειψης των απαιτούμενων μέσων.

Στην εικόνα 1.5 βλέπουμε διαφορετικές πλατφόρμες πετρελαίου οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή σε διαφορετικά βάθη.



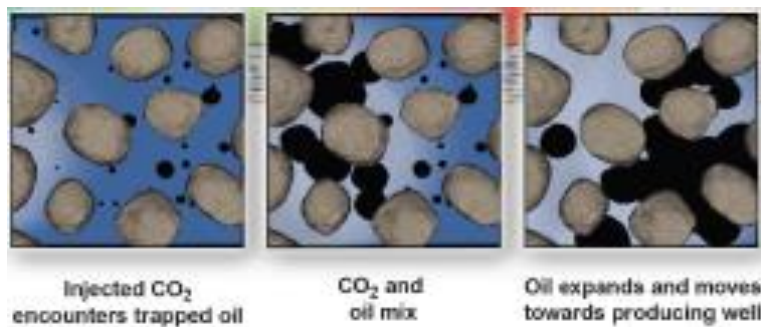
ΕΙΚΟΝΑ 1.5 : Πλατφόρμες πετρελαίου σε διαφορετικά βάθη σε θαλάσσια εκμετάλλευση.

(<http://naturalgas.org/naturalgas/extraction-offshore/>)

1.3.3. Εξαγωγή και ανάκτηση πετρελαίου

Οι τρόποι με τους οποίους ανακτώνται οι υδρογονάνθρακες είναι μέσω **πρωτογενούς, δευτερογενούς και τριτογενούς** ανάκτησης. Η πρωτογενής ανάκτηση ανήκει στις **συμβατικές μεθόδους ανάκτησης** όπου γίνεται ανάκτηση ενός ποσοστού του αποθηκευμένου ρευστού με τους διαθέσιμους φυσικούς μηχανισμούς. Η δευτερογενής και τριτογενής ανάκτηση ανήκουν στις **επαυξημένες μεθόδους ανάκτησης** επειδή γίνεται χρήση τεχνιτών μέσων για ανάκτηση όταν η πρωτογενής έχει πλέον φτάσει στο όριό της. Ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του κοιτάσματος η εξόρυξη γίνεται με φυσικό τρόπο ή με τη χρήση προσθέτων μεθόδων.

Αναφορικά για την προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα, η εισπίεσή του σε ταμειυτήρες πετρελαίου επιτρέπει την βέλτιστη εκτόπιση του ρευστού προς το φρέαρ παραγωγής. Χρησιμοποιείται λόγω καλής αναμειξιμότητας με το πετρέλαιο και χαμηλού κόστους σε σύγκριση με άλλες μεθόδους όπως η εισπίεση φυσικού αερίου εμπλουτισμένη με βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Το διοξείδιο του άνθρακα έχει την ικανότητα να εκτονώνεται, συμπαρασέρνοντας έτσι το υπολειπόμενο πετρέλαιο από τους πόρους του πετρώματος.



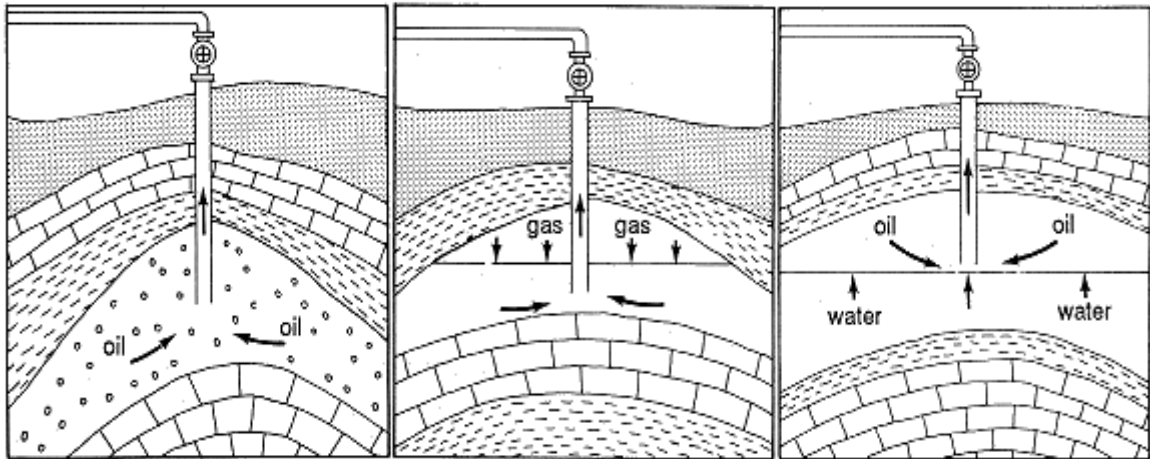
ΕΙΚΟΝΑ 1.6 : Η εκτόνωση του διοξειδίου του άνθρακα συμπαρασύρει το υπολλειπόμενο πετρέλαιο. (NETL , Carbon dioxide Enhanced Oil Recover)

1.3.3.1. Πρωτογενής ανάκτηση πετρελαίου (primary recovery)

Η πρωτογενής ανάκτηση πετρελαίου περιλαμβάνει τον όγκο των υδρογονανθράκων ο οποίος μπορεί να παραχθεί από τους διαθέσιμους φυσικούς μηχανισμούς του ταμειυτήρα και των γειτονικών υδροφόρων οριζόντων. Η φυσική εκτόπιση του πετρελαίου απ το νερό προς στο φρέαρ, η εκτόνωση του φυσικού αερίου στην κορυφή του ταμειυτήρα, κλπ είναι μερικοί από τους φυσικούς μηχανισμούς. Η πίεση που υπάρχει στον ταμειυτήρα είναι υψηλότερη από την πίεση στο κάτω μέρος της διατρητικής στήλης (bottomhole) που βρίσκεται μες το φρέαρ. Όταν η διατρητική στήλη φτάσει στον ταμειυτήρα, λόγω της διαφοράς πίεσης το εγκλωβισμένο ρευστό(υδρογονάνθρακες και νερό) εισχωρεί στη στήλη και ανεβαίνει μέσω του φρέατος στην επιφάνεια. Στη συνέχεια παρατηρείται πτώση πίεσης στον ταμειυτήρα λόγω της παραγωγής ρευστού, άρα ελαττώνεται και η διαφορά της πίεσης ταμειυτήρα-γεώτρησης. Για να διατηρηθεί η διαφορά της πίεσης μεταξύ ταμειυτήρα και γεώτρησης με σκοπό την παραγωγή ρευστού είναι απαραίτητη η χρήση ενός τεχνητού συστήματος ανύψωσης στη γεώτρηση (πχ rod pump), μια κατάδυτη ηλεκτρική αντλία ή μια εγκατάσταση ανύψωσης αερίου(gas-lift).

Το στάδιο της πρωτογενούς παραγωγής φτάνει στο όριό του, όταν οι φυσικοί μηχανισμοί δεν αρκούν για περαιτέρω παραγωγή, είτε όταν η πίεση του ταμειυτήρα είναι χαμηλή ώστε η εκμετάλλευση να είναι μη συμφέρουσα ή όταν το ποσοστό του αερίου ή του νερού στο σύνολο της παραγωγής είναι αρκετά υψηλό. Στην πρωτογενή παραγωγή μόνο ένα μικρό ποσοστό των αρχικών υδρογονανθράκων του ταμειυτήρα παράγονται με τη μέση τιμή του συντελεστή ανάκτησης(recovery factor) να είναι περίπου στο 10% (Πηγή : Schlumberger Oilfield Glossary).

Στην εικόνα 1.7, βλέπουμε την αρχική γεώτρηση όπου το ρευστό μεταφέρεται μέσω του σωλήνα παραγωγής(production tubing).



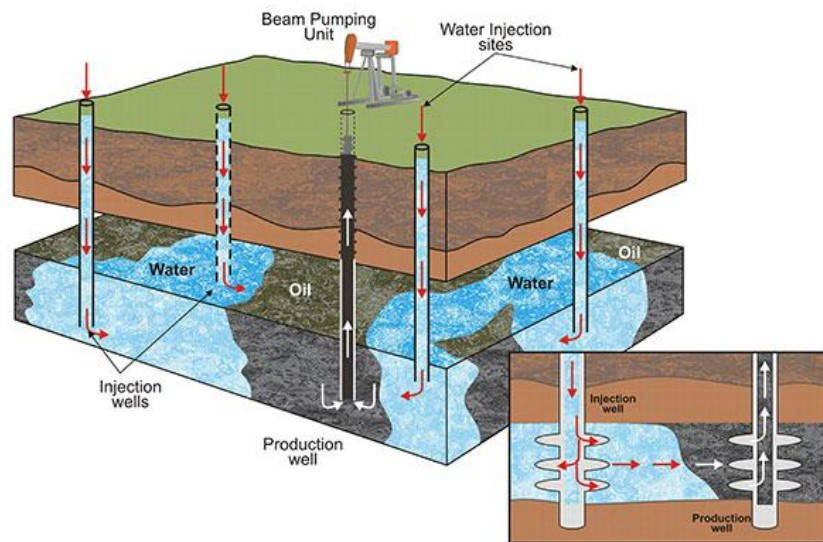
ΕΙΚΟΝΑ 1.7 : Φυσικοί μηχανισμοί που ωθούν τους υδρογονάνθρακες από το φρέαρ στην επιφάνεια.

1.3.3.2. Δευτερογενής ανάκτηση πετρελαίου (secondary recovery)

Κατά το δεύτερο στάδιο της παραγωγής υδρογονανθράκων, νερό ή αέριο εισπνέζεται μες τον ταμιευτήρα μέσω κάποιων γεωτρήσεων εισπίεσης (injection wells). Ο σκοπός της εισπίεσης είναι να διατηρηθεί η πίεση του ταμιευτήρα καθώς και να γίνει εκτόπιση επιπλέον υδρογονανθράκων προς τη γεώτρηση παραγωγής.

Το αέριο εισπνέζεται στα ανώτερα σημεία της δομής ενώ το νερό στα κατώτερα παρασύροντας έτσι το πετρέλαιο από τον ταμιευτήρα. Το στάδιο αυτό φτάνει στο όριο του όταν το εισπνιζόμενο ρευστό(αέριο ή νερό) παράγεται σε σημαντικά ποσοστά από τα πηγάδια παραγωγής ώστε η εκμετάλλευση να μην είναι πλέον οικονομικά συμφέρουσα. Μία επιτυχής πρωτογενής και δευτερογενής ανάκτηση σ' έναν ταμιευτήρα πετρελαίου παράγει περίπου το 15%-40% από τα αρχικά αποθέματά του(Πηγή : Schlumberger Oilfield Glossary).

Στην εικόνα 1.8 , βλέπουμε πως το εισπνιζόμενο νερό συμπαρασύρει το ρευστό που υπάρχει στον ταμιευτήρα.



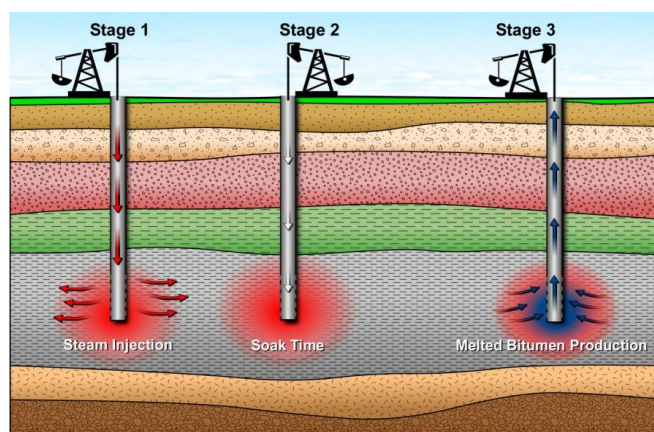
ΕΙΚΟΝΑ 1.8 : Εισπίεση νερού κατά τη δευτερογενή ανάκτηση (<http://plant-engineering.tistory.com/267>)

1.3.3.3. Τριτογενείς μέθοδοι ανάκτησης (enhanced oil recovery,EOR)

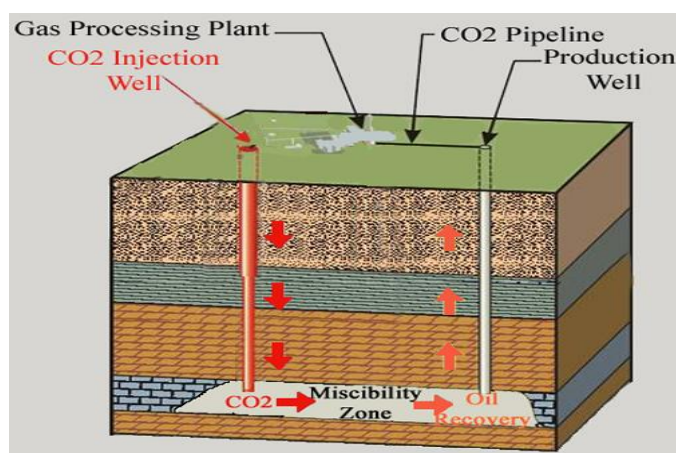
Στις επαυξημένες ή τριτογενείς μέθοδοι ανάκτησης πετρελαίου χρησιμοποιούνται πολύπλοκες τεχνικές οι οποίες αλλάζουν τις φυσικές ιδιότητες του πετρελαίου. Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται σ αυτό το στάδιο εφαρμόζονται μετά τη δευτερογενή ανάκτηση και για την υπόλοιπη παραγωγική ζωή του ταμιευτήρα. Σκοπός τους είναι η αποκατάσταση της πίεσης του σχηματισμού και η εκτόπιση του πετρελαίου ή του ρευστού σ έναν ταμιευτήρα.

Οι τρεις κύριες μέθοδοι επαυξημένης ανάκτησης είναι η χημική έγχυση (αλκαλική ή πολυμερική έγχυση κλπ), η εκτόπιση δια της ανάμειξης (εισπίεση διοξειδίου του άνθρακα ή αερίων υδρογονανθράκων) και η θερμική ανάκτηση (εισπίεση ατμού ή in-situ καύση). Η επιτυχής εφαρμογή κάθε μεθόδου εξαρτάται από τη θερμοκρασία του ταμιευτήρα, την πίεση, το βάθος, τη διαπερατότητα, τους υπολειμματικούς βαθμούς κορεσμού του πετρώματος σε πετρελαίο και νερό, το πορώδες καθώς και τις ιδιότητες των ρευστών (υδρογονάνθρακες και νερό) όπως το API, το ιξώδες και η σύσταση.

Στις εικόνες 1.9 και 1.10, βλέπουμε τη χρήση ατμού και διοξειδίου του άνθρακα για επαυξημένη ανάκτηση.



ΕΙΚΟΝΑ 1.9 : Επαυξημένη ανάκτηση με τη χρήση εγχυσης ατμού.
(http://www.rigzone.com/training/insight.asp?insight_id=313&c_id=4)



ΕΙΚΟΝΑ 1.10 : Επαυξημένη ανάκτηση με την εισπίεση CO₂.

(<http://coreenergyholdings.com/CO2EOR-GreenOil.html>)

1.4. Σύνδεση του αντικειμένου της διπλωματικής εργασίας

Η πυκνότητα αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της ύλης και εκφράζει τη μάζα του υλικού που περιέχεται σε μια μονάδα όγκου. Η πυκνότητα είναι η ιδιότητα βάσει της οποίας τα ρευστά διαχωρίζονται όταν έρθουν σε επαφή λόγω βαρύτητας.

Για την μέτρηση της πυκνότητας σε συνθήκες περιβάλλοντος, υπάρχουν πολλές συσκευές μέτρησής της πυκνότητας που ποικίλλουν με τη λειτουργία τους (πυκνόμετρα σταθερού όγκου και μεταβλητού βάρους, πυκνόμετρα σταθερού βάρους και μεταβλητού όγκου κλπ). Η εκτίμηση της πυκνότητας σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες γίνεται είτε με εκτόνωση του προς μελέτη ρευστού σε συνθήκες επιφανείας (μέθοδος flash), είτε με ειδικά πυκνόμετρα. Στην παρούσα μελέτη η πυκνότητα υπολογίστηκε βάσει μετρήσεων από το πυκνόμετρο της εταιρίας Anton Paar (κεφάλαιο 3.3.4). Επίσης υπολογίστηκαν οι πυκνότητες με τη μέθοδο εκτόνωσης του ρευστού σε κανονικές συνθήκες για κάθε μείγμα σε μία τιμή πίεσης και θερμοκρασίας. Κατόπιν τα αποτελέσματα των δύο υπολογισμοί συγκρίθηκαν.

Σ' έναν ταμιευτήρα πετρελαίου έχουμε παρουσία φάσεων πετρελαίου, αερίου και νερού. Οι φάσεις αυτές θα βρίσκονται και στη γεωτρητική στήλη κατά την άνοδο στην επιφάνεια. Μέχρι την άνοδο στην επιφάνεια, τα ρευστά αυτά υφίστανται μεταβολές ως προς τις ιδιότητές τους λόγω της αλλαγής των συνθηκών πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης. Για παράδειγμα ένα υγρό σε πίεση ταμιευτήρα 500 bar και θερμοκρασία 100° C (συνθήκες ταμιευτήρα), θα υποστεί εκτόνωση στα 100bar και 50° C. Η εκτόνωση αυτή συνεπάγεται σε αύξηση του όγκου του και μεταβολή της πυκνότητας.

Κατά συνέπεια η γνώση της πυκνότητας συνδέεται με την εκτίμηση των όγκων των παραγόμενων ρευστών με τη μεταβολή των ογκομετρικών παροχών. Γνωρίζοντας τον όγκο και το είδος του ρευστού μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για τα οικονομικά αποτελέσματα μιας επιχείρησης, γνωρίζοντας την τιμή του πετρελαίου εκείνη την περίοδο. Στη συνέχεια θα αναλυθεί η επίδραση που έχουν οι εκτιμήσεις της πυκνότητας στα αποτελέσματα των προβλέψεων παραγωγής.

1.5. Κατηγορίες υδρογονανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία

Το πετρέλαιο, αποτελείται από ένα μείγμα υδρογονανθράκων διαφορετικών συστατικών που διαφέρουν, εκτός των άλλων, ως προς τη δομή των μορίων τους (εικόνα 1.11). Παρόλο που υπάρχουν αρκετές διαφορετικές δομές, οι υδρογονάνθρακες μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε 3 κύριες κατηγορίες: **τα αλκάνια, τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες και τα κυκλοαλκάνια.**

Το αντικείμενο της πειραματικής μελέτης περιελάμβανε την μελέτη τριών μειγμάτων υδρογονανθράκων αποτελούμενα από μεθάνιο και ενός εκ των: επτάνιο, τολουένιο, κυκλοεξάνιο για κάθε μείγμα. Επιλέχθηκαν υδρογονάνθρακες από τις 3 προαναφερθείσες κατηγορίες (αλκάνια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες και κυκλοαλκάνια) για να εκτιμηθεί το κατά πόσο μεταβάλλεται η πυκνότητα της κάθε κατηγορίας κατά την αυξανόμενη προσθήκη σιοξειδίου του άνθρακα.

1.5.1. Αλκάνια

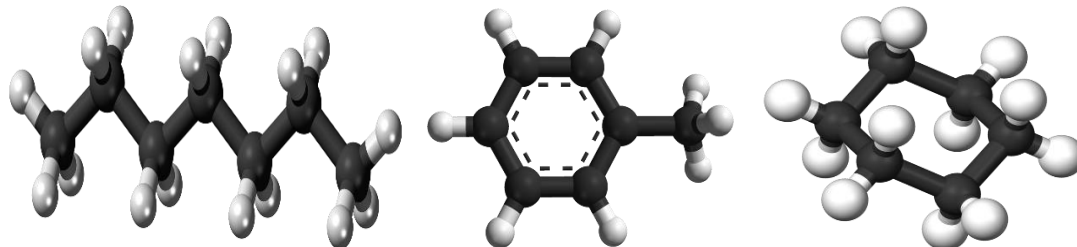
Τα αλκάνια είναι κορεσμένοι, μη κυκλικοί, υδρογονάνθρακες. Αποτελούν τις πιο απλές οργανικές ενώσεις καθώς κάθε μόριο άνθρακα έχει τέσσερις ομοιοπολικούς δεσμούς, είτε (C-C είτε C-H) . Ο γενικός χημικός τύπος των ενώσεων των αλκανίων είναι C_nH_{2n+2} όπου n ο αριθμός των ατόμων άνθρακα.

1.5.2. Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες αποτελούνται από τους ισχυρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς οι οποίοι σχηματίζουν δακτύλιους. Η διαμόρφωση έξι ατόμων άνθρακα σε μία αρωματική χημική ένωση ονομάζεται δακτύλιος βενζολίου.

1.5.3. Κυκλοαλκάνια ή ναφθένια

Τα κυκλοαλκάνια ή ναφθένια είναι υδρογονάνθρακες που περιέχουν έναν ή περισσότερους δακτύλιους ατόμων άνθρακα. Φέρουν πολλές ομοιότητες ως προς τη χημική συμπεριφορά με τα αλκάνια και ο γενικός τους τύπος είναι $C_nH_{2(n+1-g)}$ όπου g ο αριθμός των δακτυλίων. Αποτελούνται αποκλειστικά από μόρια υδρογόνου και άνθρακα και είναι πλήρως κορεσμένα λόγω της ανυπαρξίας πολλαπλών δεσμών άνθρακα.



ΕΙΚΟΝΑ 1.11 : Από αριστερά προς τα δεξιά, οι χημικές δομές του επτανίου, τολουενίου και κυκλοεξανίου.
(www.wikipedia.org)

2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των ρευστών

2.1. Γενικά για τις φυσικοχημικές ιδιότητες

Η συμπεριφορά των ρευστών κατά τα διάφορα στάδια μελέτης, ερμηνεύεται από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται από τη σύσταση που είναι αποτέλεσμα της προέλευσης του οργανικού υλικού, τις διάφορες επιδράσεις που δέχτηκε κατά τη διάρκεια της γεωλογικής του ιστορίας καθώς και τις διάφορες αλλοιώσεις που υπέστη.

Το πετρέλαιο αποτελεί ένα μείγμα πολλών συστατικών, κυρίως υδρογονανθράκων. Λόγω της μεγάλης ποικιλίας των υδρογονανθράκων, στα μίγματά τους υπάρχει μεγάλη ποικιλία από φυσικοχημικές ιδιότητες. Ως εκ τούτου, η πρόβλεψη και η θεωρητική διερεύνηση των μειγμάτων τους καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη. Η κατηγοριοποίησή τους σε 3 κατηγορίες υδρογονανθράκων (αλκάλια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, κυκλοαλκάνια) και το γεγονός ότι ένα μεγάλο ποσοστό τους (έως και άνω του 90% κατά βάρος) αποτελείται από 2 μόνο στοιχεία, άνθρακα και υδρογόνο, είναι δύο πλεονεκτήματα που βοηθούν στην κατανόηση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς τους.

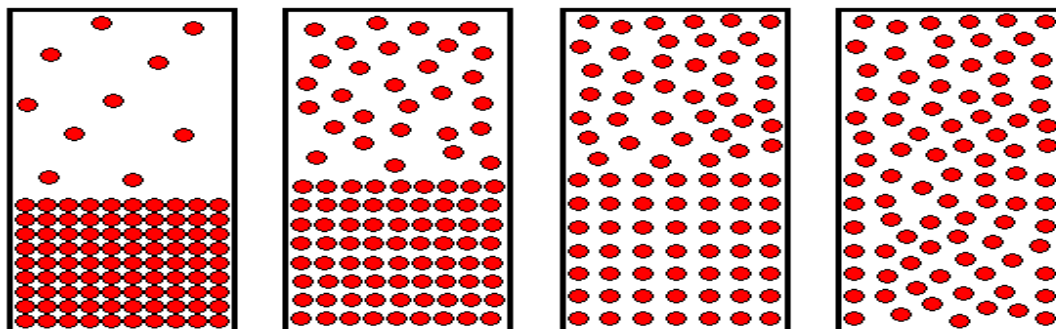
2.2. Ισορροπία φάσεων

Όταν δύο ή περισσότερα ρευστά έρθουν σε επαφή, ανταλλάσσουν μόρια των διαφόρων ενώσεων που τα αποτελούν. Η ανταλλαγή αυτή πραγματοποιείται έως ότου αποκατασταθεί ισορροπία μεταξύ των συστατικών στις επιμέρους φάσεις. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων μετά την επίτευξη της ισορροπίας είναι συνήθως διαφορετικές σε κάθε φάση. Ως **φάση** ορίζεται το μέρος ενός συστήματος το οποίο παρουσιάζει ίδιες φυσικές και χημικές ιδιότητες, έχει σύσταση και διαχωρίζεται από τις άλλες συνυπάρχουσες φάσεις με σαφή όρια.

Κατά την διαδρομή των μειγμάτων υδρογονανθράκων από τον ταμιευτήρα στην επιφάνεια, η ισορροπία φάσεων μεταβάλλεται καθώς μεταβάλλονται και οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η μεταβολή αυτή εξαρτάται από τη σύσταση του μείγματος δηλαδή από το είδος και την αναλογία των μορίων που είναι παρόντα. Αυτό συμβαίνει γιατί μεταξύ των μορίων αναπτύσσονται δύο ειδών δυνάμεις οι ελκτικές και οι απωστικές. Στην εικόνα 2.1 βλέπουμε την αλλαγή της κινητικότητας των μορίων με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Η αύξηση της πίεσης έχει σαν αποτέλεσμα οι ελκτικές δυνάμεις να φέρουν τα μόρια πιο κοντά το ένα στο άλλο άρα την αύξηση της πυκνότητας του ρευστού. Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την κινητική ενέργεια των μορίων με αποτέλεσμα την αύξηση των προσκρούσεων μεταξύ τους. Η κινητικότητα αυτή αυξάνει σε βαθμό αντιστρόφως ανάλογο με το μέγεθός του και είναι τα μικρότερα μόρια αυτά στα οποία η κυριαρχία των ελκτικών δυνάμεων εξασθενεί πρώτα. Έτσι σε ένα μείγμα πολλών συστατικών υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί συνδυασμοί ως προς τη μεταβολή της ισορροπίας φάσεων, όπου στην αέρια φάση θα βρίσκονται περισσότερα μόρια των ελαφρών ενώσεων και αντίστοιχα στην υγρή τα μόρια των βαρύτερων. Η περιεκτικότητα των μορίων σε κάθε φάση εξαρτάται από τις δυνάμεις (ελκτικές , απωστικές) οι οποίες τείνουν να τα απομακρύνουν ή να τα περιορίσουν στην κάθε φάση. Μόλις αυτές οι δυνάμεις εξισορροπηθούν μεταξύ ομοίων

μορίων στις επιμέρους φάσεις, και ο διαχωρισμός τους έχει συμπληρωθεί τότε το σύστημα θεωρείται ότι βρίσκεται σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας.



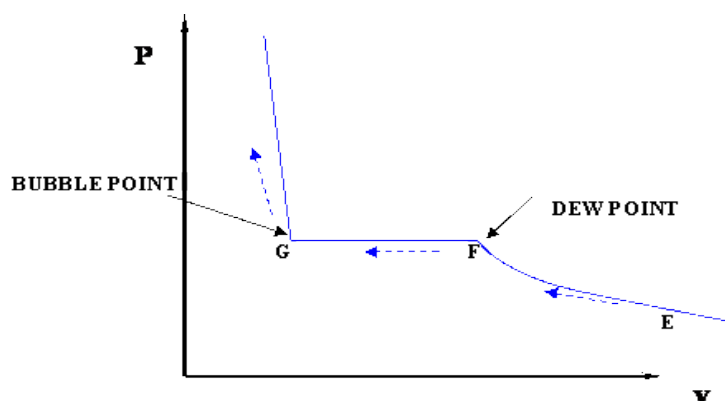
ΕΙΚΟΝΑ 2.1 : Αύξηση της κινητικότητας των μορίων κατά την αύξηση της θερμοκρασίας .
(http://www.dlrgenchem.com/LECTURES/states_of_matter.htm)

2.3. Διαγράμματα φάσεων

Για την μελέτη ισορροπίας φάσεων χρησιμοποιούνται διαγράμματα $x-y$, δηλαδή 2 εκ των μεταβλητών p, V, z, T που εμπλέκονται στο πρόβλημα. Τα συνηθέστερα εξ αυτών είναι τα $p-T$, $p-Z$, $p-V$ όπου V ο όγκος που καταλαμβάνει ένα mole (γραμμομοριακός όγκος).

Στο διάγραμμα 2.1 παρουσιάζεται ένα διάγραμμα πίεσης-όγκου ($p-V$). Εξετάζοντας το διάγραμμα, σε υψηλές πιέσεις και μικρό όγκο έχουμε την υγρή φάση. Μειούμενης της πίεσης, η συμπίεση των μορίων ελαττώνεται σε τέτοιο βαθμό έτσι ώστε τα πρώτα εξ αυτών έχουν απεγκλωβιστεί απ την υγρή κι έχουν περάσει στην αέρια φάση. Το σημείο αυτό λέγεται **σημείο φυσαλίδας (bubble point)** (σημείο G στο διάγραμμα).

Από τη σημείο αυτό κι έπειτα υπάρχουν 2 φάσεις σε ισορροπία, η υγρή και η αέρια. Με τη μείωση της πίεσης, όλο και περισσότερα μόρια υγρού μεταφέρονται στην αέρια φάση καθώς οι απωστικές δυνάμεις υπερτερούν των ελκτικών. Τελικά στο σημείο εκείνο όπου έχει απομείνει η τελευταία σταγόνα υγρού έχουμε το **σημείο δρόσου (dew point)** (σημείο F στο σχήμα). Στην περίπτωση ενός μόνο συστατικού όπως είναι στο διάγραμμα 2.1 το σημείο δρόσου και το σημείο φυσαλίδας βρίσκονται στην ίδια πίεση. Τα σημεία φυσαλίδας και δρόσου λέγονται **σημεία κορεσμού (saturation points)**.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.1 : Διάγραμμα πίεσης όγκου υπό σταθερή θερμοκρασία για ένα συστατικό.

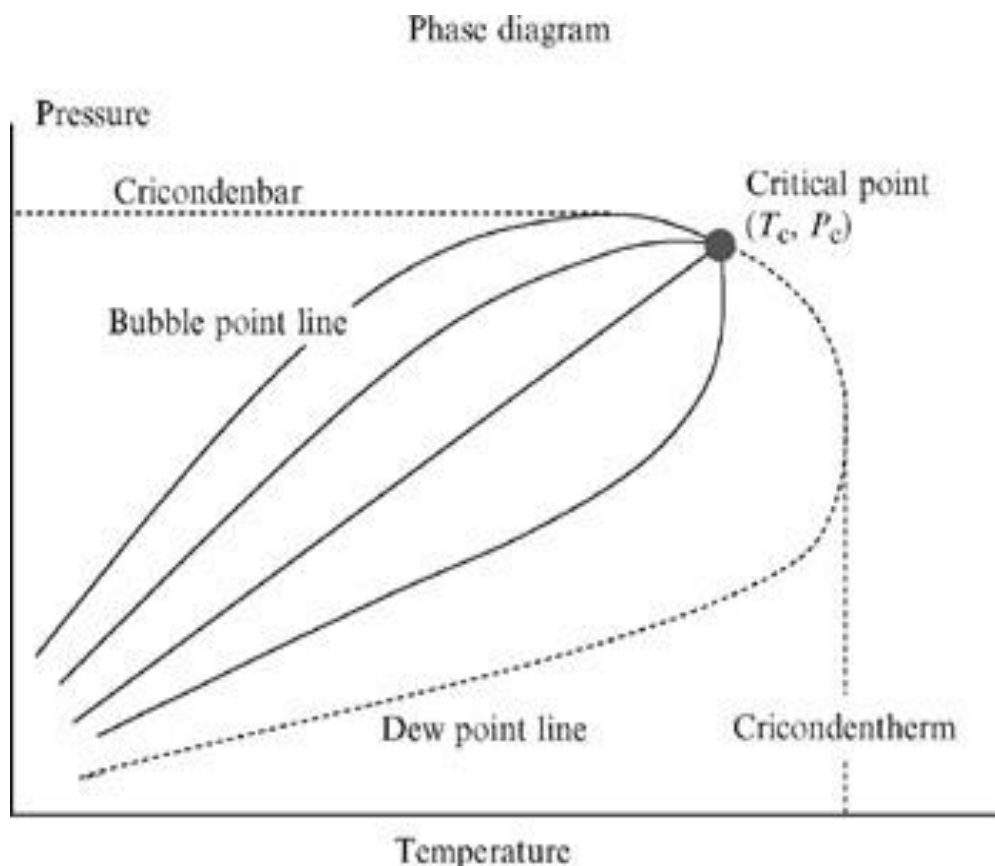
(https://www.e-education.psu.edu/png520/m3_p3.html)

Στην περίπτωση όπου έχουμε δυαδικό μείγμα, τα σημεία φυσαλίδας και δρόσου σε διάγραμμα $p-v$, βρίσκονται σε διαφορετικές πιέσεις.

Ο γεωμετρικός τόπος των σημείων φυσαλίδας και δρόσου σχηματίζουν, σ ένα διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας ($p-T$), έναν φάκελο ο οποίος προσδιορίζει τις συνθήκες πίεσης για κάθε θερμοκρασία για την ισορροπία φάσεων του μείγματος. Ο φάκελος αυτός λέγεται **φάκελος φάσεων (phase envelope)**. Το **κρίσιμο σημείο (critical point)** είναι το σημείο αναφοράς, πάνω στον φάκελο φάσεων, όπου αριστερά από αυτό και εκτός του φακέλου φάσεων είναι υγρό το μείγμα και αντίστοιχα δεξιά και εκτός του φακέλου φάσεων το μείγμα είναι αέριο. Αν οποιοσδήποτε συνδυασμός πίεσης και θερμοκρασίας βρίσκεται εντός του φακέλου φάσεων τότε το μείγμα είναι σε κατάσταση διφασικής ισορροπίας.

Στο διάγραμμα 2.2 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων ενός πολυσυστατικού μείγματος. Οι καμπύλες εντός του φακέλου φάσεων προσδιορίζουν την αναλογία αερίου – υγρού κατά την διφασική ισορροπία. Οι καμπύλες αυτές λέγονται **γραμμές ποιότητας (quality lines)**.

Η θερμοκρασία **cricondentherm** και η πίεση **cricondenbar** είναι δύο παράμετροι των διαγραμμάτων του φακέλου φάσεων και ορίζονται ως η υψηλότερη θερμοκρασία και πίεση αντίστοιχα στις οποίες δύναται να υπάρξει διφασική ισορροπία.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.2 : Φάκελος φάσεων πολυσυστατικού μείγματος.

(<http://www.globalspec.com/reference/35454/203279/appendix-c-gas-fundamentals>)

2.4. Καταστατικές εξισώσεις αερίων

Οι καταστατικές εξισώσεις EoS (equation of state) είναι θερμοδυναμικές σχέσεις οι οποίες περιγράφουν την συμπεριφορά της ύλης (μονοφασικό ρευστό, μείγμα φάσεων, στερεά κλπ) υπό συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας, αριθμού μορίων και όγκου.

Η πιο απλή καταστατική εξίσωση είναι αυτή των ιδανικών αερίων (σχέση 2.1), σύμφωνα με την οποία οι ενδομοριακές έλξεις και ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια θεωρούνται αμελητέα.

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (2.1)$$

Η εξίσωση αυτή είναι αποτέλεσμα συνδιασμένων μελετών των Boyle, Charles, Avogadro και Gay Lussac και εφαρμόζεται σε πιέσεις κοντά στην ατμοσφαιρική, σε θερμοκρασίες κοντά στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε αέρια που μπορούν να συμπεριφερθούν σαν ιδανικά (πχ ήλιο). Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί περισσότερες καταστατικές εξισώσεις με μεγαλύτερη ακρίβεια για υγρά και αέρια. Παρακάτω αναλύονται οι πιο διαδεδομένες κυβικές καταστατικές εξισώσεις.

2.4.1. Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Λέγονται κυβικές γιατί μπορούν να γραφούν σαν κυβική συνάρτηση του μοριακού όγκου V_m σε σχέση με την πίεση και την θερμοκρασία. Μπορεί να περιέχουν συνήθως 2 ή 3 παραμέτρους a , b , c οι οποίες είναι διαφορετικές για κάθε αέριο. Οι περισσότερες διαδεδομένες εξισώσεις είναι αυτές του **Van Der Waals**, της τροποποιημένης **Redlich-Kwong** από **Soave** και των **Peng-Robinson**.

2.4.1.1. Καταστατική εξίσωση Van Der Waals

Η καταστατική εξίσωση του Van Der Waals είναι η ακόλουθη:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right) \cdot (V_m - b) = R \cdot T \quad (2.2)$$

Όπου V_m ο μοριακός όγκος, ενώ οι σταθερές μεταβλητές a , b μπορούν να υπολογιστούν από τις κρίσιμες συνθήκες p_c , T_c , V_c (μοριακός όγκος στο κρίσιμο σημείο) ως εξής:

$$a = 3 \cdot p_c \cdot V_c^2 \quad (2.3)$$

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (2.4)$$

Ή αλλιώς:

$$a = \frac{27 \cdot (R \cdot T_c)}{64 \cdot p_c} \quad (2.5)$$

$$b = \frac{R \cdot T_c}{8 \cdot p_c} \quad (2.6)$$

Η καταστατική εξίσωση του Van Der Waals διαφέρει από την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων για 2 λόγους:

- Τα μόρια θεωρούνται σωματίδια με όγκο και όχι μόνο υλικά σημεία. Ο μοριακός όγκος V_m δεν μπορεί να γίνει μικρότερος από αυτόν που έχουν τα μόρια. Για το λόγο αυτό παίρνουμε $V_m - b$ αντι για V_m .
- Ενώ τα μόρια ενός ιδανικού αερίου δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, τα μόρια στην εξίσωση του Van Der Waals έλκονται μεταξύ τους.

2.4.1.2. Τροποποιημένη καταστατική εξίσωση Redlich- Kwong από Soave

Η καταστατική εξίσωση των Redlich-Kwong εκφράζεται ως:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \cdot V_m \cdot (V_m + b)} \quad (2.7)$$

Όπου a και b σταθερές, οι οποίες είναι διαφορετικές για κάθε αέριο. Οι σταθερές αυτές μπορούν να υπολογιστούν από τις κρίσιμες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας για το κάθε αέριο από τις σχέσεις 2.8 και 2.9.

$$a = \frac{0,42748 \cdot R^2 \cdot T_c^{2.5}}{p_c} \quad (2.8)$$

$$b = \frac{0.08662 \cdot R \cdot T_c}{p_c} \quad (2.9)$$

Παρουσιάστηκε το 1949, και θεωρήθηκε σαν μία αρκετά βελτιωμένη εξίσωση σε σύγκριση με του Van Der Waals στις θερμοκρασίες κοντά στο κρίσιμο σημείο. Ακόμα και στις μέρες μας χρησιμοποιείται συχνά λόγω της σχετικά απλουστευμένης μορφής της.

Το 1972 ο G. Soave αντικατέστησε τον όρο $\frac{1}{\sqrt{T}}$ της εξίσωσης 2.7 με τον όρο α ο οποίος εξαρτάται από την θερμοκρασία και τον **παράγοντα εκκεντρότητας ω** . Ο παράγοντας αυτός εκφράζει την απόκλιση των μορίων από την σφαιρικότητα. Για καθαρά συστατικά ο παράγοντας αυτός είναι γνωστός, ενώ για ο υπολογισμός του για μείγματα γίνεται μέσω συσχετίσεων.

Μετά την τροποποίηση αυτή η εξίσωση 2.7 μετασχηματίζεται ως:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m \cdot (V_m + b)} \quad (2.10)$$

Όπου α , b , a :

$$a = \frac{0,427 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \quad (2.11)$$

$$b = \frac{0,08662 \cdot R \cdot T_c}{p_c} \quad (2.12)$$

$$\alpha = (1 + (0,48508 + 1,55171 \cdot \omega - 0,15613 \cdot \omega^2) \cdot (1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.13)$$

Η εξίσωση Soave-Redlich-Kwong χρησιμοποιείται συχνά λόγω καλής πρόβλεψης στα συστήματα υγρής αέριας ισοροπίας. Παρόλα αυτά, σε ορισμένες περιπτώσεις γίνεται υπερεκτίμηση των τιμών του όγκου με αποτέλεσμα την μείωση της πυκνότητας.

2.4.1.3. Καταστατική εξίσωση Peng-Robinson

Η καταστατική εξίσωση των Peng – Robinson έχει την παρακάτω μορφή :

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a \cdot \alpha}{V_m^2 + 2 \cdot b \cdot V_m - b^2} \quad (2.14)$$

Όπου :

$$a = \frac{0,457235 \cdot R^2 \cdot T_c^2}{p_c} \quad (2.15)$$

$$b = \frac{0,077796 \cdot R \cdot T_c}{p_c} \quad (2.16)$$

$$\alpha = (1 + \kappa \cdot (1 - T_r^{0.5}))^2 \quad (2.17)$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega - 0,26992 \cdot \omega^2 \quad (2.18)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (2.19)$$

Η εξίσωση των Peng-Robinson παρουσιάστηκε το 1976 στο πανεπιστήμιο της Αλμπέρτα, με στόχο να ικανοποιήσει τις παρακάτω προϋποθέσεις:

- Όλες οι παράμετροι, θα πρέπει να είναι εξεφρασμένες σε όρους που σχετίζονται με τις κρίσιμες συνθήκες και τον συντελεστή εκκεντρότητας.
- Το μοντέλο πρέπει να αποδίδει με σχετική ακρίβεια κοντά στο κρίσιμο σημείο για υπολογισμούς του **συντελεστή συμπίεστικότητας** (βλ. κεφάλαιο 2.4) και της **πυκνότητας** των υγρών.
- Η εξίσωση θα πρέπει να εφαρμόζεται σε όλες τις συνθήκες κάτω από τις οποίες μελετάται οποιοδήποτε ρευστό.

2.4.2. Διόρθωση του όγκου των ρευστών (volume shift)

Παρά την ευρεία χρήση των καταστατικών εξισώσεων στην πετρελαϊκή βιομηχανία, κάποιες από τις παραμέτρους τους (όγκος, πίεση κλπ) χρειάζονται προσαρμογή(tuning) πριν την εφαρμογή τους. Αυτό συμβαίνει λόγω της ευρείας ποικιλίας των ρευστών σε έναν ταμειευτήρα, πράγμα το οποίο σημαίνει μεγάλο εύρος θερμοδυναμικών παραμέτρων.

Μία παράμετρος η οποία προσαρμόζεται πριν την εφαρμογή της στις καταστατικές εξισώσεις είναι ο όγκος των υγρών. Ο διορθωμένος αυτός όγκος προκύπτει από την πρόσθεση ή αφαίρεση μίας παραμέτρου η οποία εξαρτάται από κάποιες σταθερές και από θερμοδυναμικές μεταβλητές όπως η κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία.

Οι πιο διαδεδομένες διορθώσεις του όγκου είναι αυτή του Rackett, του Watson και του Peneloux.

2.5. Συντελεστής απόκλισης (ή συμπίεστότητας)

Για να περιγραφεί η συμπεριφορά των πραγματικών αερίων, εφαρμόζεται ένας απλός διορθωτικός συντελεστής στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων και επιτρέπει την επέκταση του πεδίου εφαρμογής της και στα μείγματα αερίων υδρογονανθράκων στις συνθήκες παραγωγής. Η εξίσωση αυτή είναι:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot z \cdot T \quad (2.20)$$

Όπου το z ονομάζεται **συντελεστής απόκλισης**. Ο συντελεστής αυτός είναι συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης, μπορεί να προσδιοριστεί πειραματικά από μέτρηση της πυκνότητας συνθήκες p , T . Είναι αδιάστατος και εκφράζει το μέτρο απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου από αυτήν του ιδανικού.

Οι προναφερθείσες κυβικές καταστατικές εξισώσεις μπορούν να εκφραστούν ως προς τον συντελεστή απόκλισης ως:

➤ Εξίσωση Van Der Waals :

$$Z^3 - (B + 1) \cdot Z^2 + AZ - AB = 0 \quad (2.21)$$

Όπου

$$A = \frac{27}{64} \cdot \frac{p_r}{T_r^2} \quad (2.22)$$

$$B = \frac{1}{9} \cdot \frac{p_r}{T_r} \quad (2.23)$$

Η **ανηγμένη πίεση** p_r και η **ανηγμένη θερμοκρασία** T_r υπολογίζονται απ το λόγο της προς μελέτη πίεσης και θερμοκρασίας προς την κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία αντίστοιχα.

➤ Εξίσωση Soave-Redlich-Kwong

$$Z^3 - Z^2 + (A - B - B^2) \cdot Z - AB = 0 \quad (2.24)$$

➤ Εξίσωση Peng – Robinson

$$Z^3 - (1 - B) \cdot Z^2 + (A - 2 \cdot B - 3 \cdot B^2) \cdot Z - (A \cdot B - B^2 - B^3) = 0 \quad (2.25)$$

Όπου **A** και **B** :

$$A = \frac{a \cdot \alpha \cdot p}{R^2 \cdot T^2} \quad (2.26)$$

$$B = \frac{b \cdot p}{R \cdot T} \quad (2.27)$$

2.6. Τρόποι υπολογισμού του συντελεστή απόκλισης

Υπάρχουν τρεις μέθοδοι υπολογισμού του συντελεστή απόκλισης. Αυτοί είναι :

- ✓ Πειραματικός προσδιορισμός
- ✓ Εξισώσεις Standing και Katz
- ✓ Υπολογιστικές μέθοδοι

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι αυτή του Standing και Katz . Παρακάτω αναλύονται και τρεις μέθοδοι.

2.6.1. Πειραματικός προσδιορισμός

Μία ποσότητα moles αερίου φορτώνονται σε κυλινδρικό δοχείο, όπου ο όγκος μπορεί να μεταβάλλεται από την κίνηση ενός εσωτερικού εμβόλου. Το δοχείο βρίσκεται σε σταθερή υψηλή θερμοκρασία (πχ 100° C) κατά τη διάρκεια του πειράματος. Σε κανονικές συνθήκες, η πίεση είναι 14,7 psia. Άρα από την καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων προκύπτει ότι:

$$14,7 \cdot V_o = n \cdot R \cdot T \quad (2.28)$$

Όπου V_o ο όγκος του αερίου σε κανονικές συνθήκες. Αυξάνοντας την πίεση, ο όγκος μεταβάλλεται. Βάσει της σχέσης 2.20 ισχύει:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot z \cdot T \quad (2.29)$$

Διαιρώντας τις σχέσεις 2.28 και 2.29 προκύπτει ότι:

$$z = \frac{p \cdot V}{14,7 \cdot V_o} \quad (2.30)$$

Μεταβάλλοντας την πίεση και μετρώντας τον όγκο, είναι δυνατή η μέτρηση του συντελεστή απόκλισης z ως συνάρτηση της πίεσης.

Είναι η πιο αξιόπιστη μέθοδος για τη μέτρηση του συντελεστή z αλλά στη πλειοψηφία των περιπτώσεων λόγω αυξημένου κόστους αποφεύγεται και γίνεται χρήση άλλων μεθόδων που είναι επίσης αξιόπιστες.

Ένας άλλος τρόπος προσδιορισμού του συντελεστή απόκλισης, είναι μέσω της πυκνότητας χρησιμοποιώντας την εξίσωση των πραγματικών αερίων (σχέση 2.29).

Από τον ορισμό της πυκνότητας προκύπτει ότι:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.31)$$

Αντικαθιστώντας τη σχέση στην εξίσωση των πραγματικών αερίων έχουμε:

$$p^* = n^* R^* z^* T \rightarrow p^* m = \rho^* n^* z^* R^* T \quad (2.32)$$

Για τη μάζα ισχύει ότι:

$$n = \frac{m}{MW} \rightarrow m = n^* MW \quad (2.33)$$

Άρα τελικά από τις σχέσεις η πυκνότητα υπολογίζεται ως:

$$\rho = \frac{p^* MW}{z^* R^* T} \quad (2.34)$$

Άρα με τον πειραματικό προσδιορισμό της πυκνότητας μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής απόκλισης z σε συνθήκες p , T .

2.6.2. Μέθοδος Standing και Katz

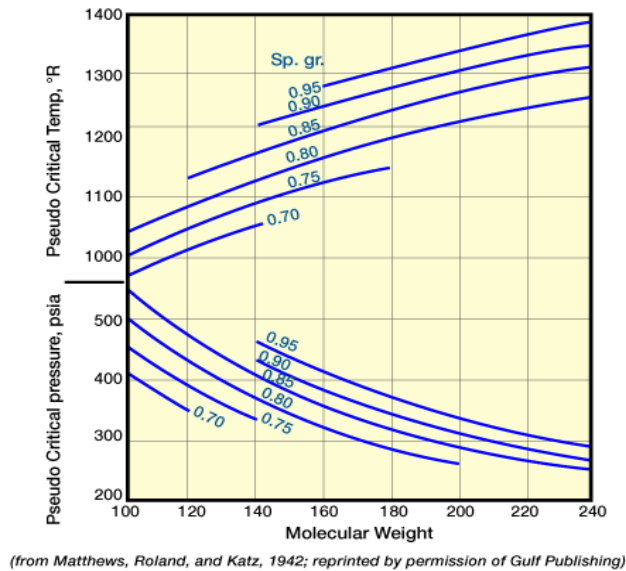
Για τον υπολογισμό του συντελεστή απόκλισης z με τη μέθοδο των Standing και Katz είναι απαραίτητη είτε η γνώση της σύστασης του αερίου ή η σχετική του πυκνότητα γ . Με βάση την σύσταση υπολογίζονται οι ψευδοκρίσιμες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας P_{pc} και T_{pc} αντίστοιχα ως:

$$P_{pc} = \sum_i n_i * P_{ci} \quad \text{και} \quad T_{pc} = \sum_i n_i * T_{ci}$$

Όπου P_{ci} και T_{ci} οι κρίσιμη πίεση και θερμοκρασία αντίστοιχα του i -στου συστατικού, ενώ n_i το μοριακό κλάσμα (αερίου) για κάθε συστατικό.

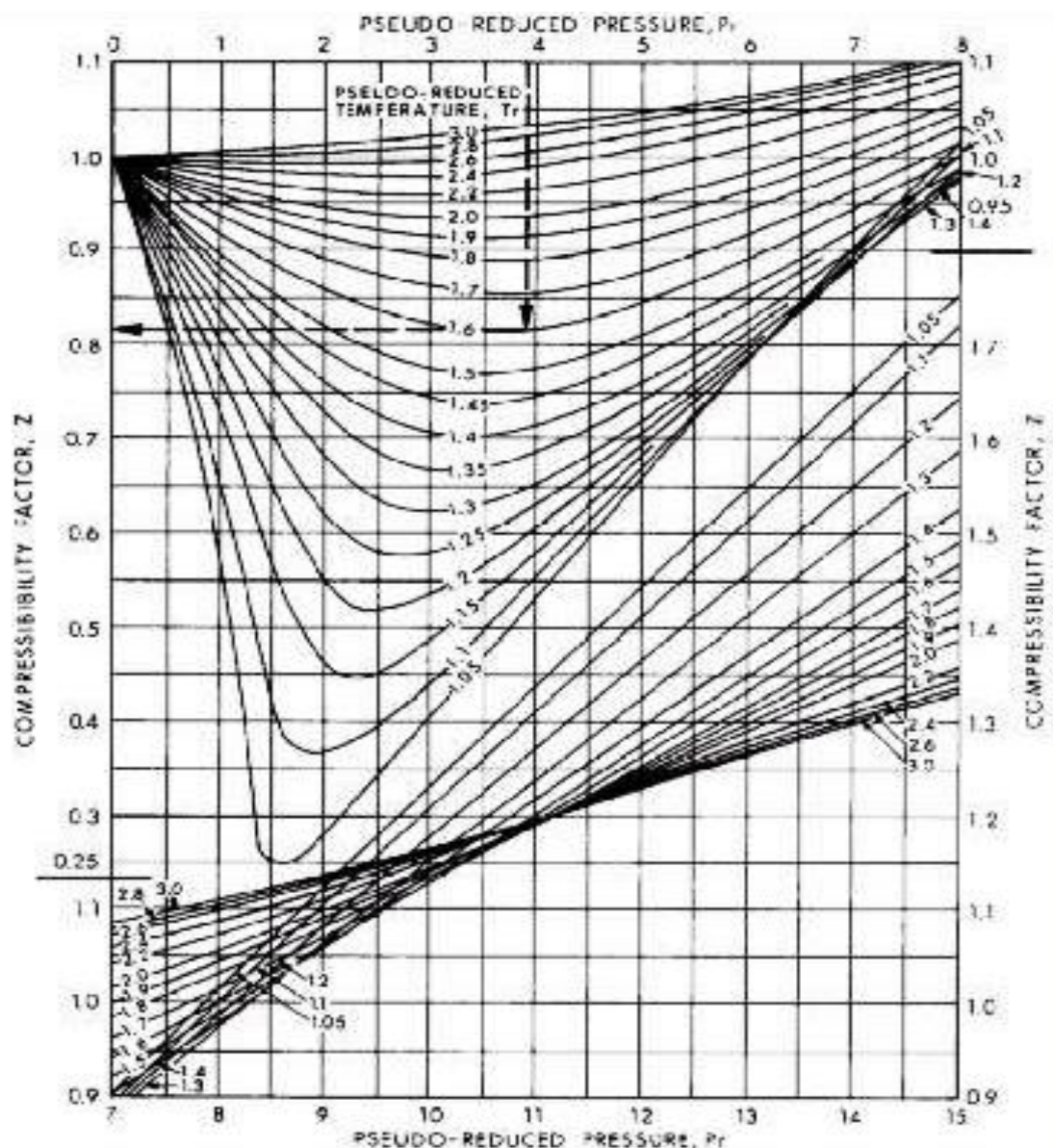
Στην περίπτωση όπου η σύσταση δεν είναι γνωστή, εμπειρικές σχέσεις και διαγράμματα όπως στο διάγραμμα 2.4 μπορούν να δώσουν προσεγγιστικά τις κρίσιμες ιδιότητες σαν συνάρτηση της σχετικής πυκνότητας γ του αερίου. Η σχετική πυκνότητα του αερίου είναι ο λόγος της πυκνότητας του αερίου προς την πυκνότητα του ξηρού αέρα.

Απ το διάγραμμα 2.4 και με τη βοήθεια εμπειρικών σχέσεων υπολογίζονται οι ψευδοκρίσιμες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του αερίου, p_{pc} και T_{pc} .



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.3 : Εύρεση ψευδοκρίσιμων συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας υγρών υδρογονανθράκων.

Κατόπιν υπολογίζονται οι ψευδοανηγμένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας p_{pr} και T_{pr} από το λόγο των προς μελέτη συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας με την ψευδοκρίσιμη πίεση και θερμοκρασία αντίστοιχα. Τελικά με την γνώση των p_{pr} , T_{pr} υπολογίζεται το z απ το διάγραμμα 2.5.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 2.4: Διάγραμμα εύρεσης συντελεστή απόκλισης z .
https://www.e-education.psu.edu/png520/m8_p2.html

2.6.3. Υπολογιστικές μέθοδοι

Κατά την πάροδο των χρόνων, έχουν βρεθεί διάφορες υπολογιστικές μέθοδοι υπολογισμού του z . Οι μέθοδοι αυτοί χρησιμοποιούνται αρκετά συχνά στην πετρελαιοκή βιομηχανία αντί τον υπολογισμό του z με διαφορετική μέθοδο.

Υπάρχουν πολλές προγραμματιστικές προσεγγίσεις για τον υπολογισμό του z . Ενδεικτικά αναφέρεται η μέθοδος των Hall – Yarborough επειδή είναι εξαιρετικά ακριβής, βάσει της

συγκριτικής μελέτης του Takacs (Comparisons made for Computer Z-Factor Calculations. The Oil and Gas Journal, Dec. 20th: 64-66), και εύκολη στον προγραμματισμό. Η αρχική εξίσωση των Hall-Yarborough είναι η:

$$z = \frac{0.06125 * p_{pr} * t * e^{-1.2 * (1-t)^2}}{y} \quad (2.35)$$

Όπου

p_{pr} = ψευδοανηγμένη πίεση

t = το πηλικό $\frac{T_{pc}}{T}$

y = η “ανηγμένη” πυκνότητα η οποία υπολογίζεται από την λύση της εξίσωσης 2.36.

$$\begin{aligned} & -0.06125 p_{pr} t e^{-1.2(1-t)^2} + \frac{y + y^2 + y^3 - y^4}{(1-y)^3} - (14.76t - 9.76t^2 + 4.58t^3)y^2 \\ & + (90.7t - 242.2t^2 + 42.4t^3)y^{(2.18 + 2.82t)} = 0 \end{aligned} \quad (2.36)$$

Όπου η λύση αυτής της πολύπλοκης μη γραμμικής εξίσωσης λύνεται με τη βοήθεια της αριθμητικής μεθόδου Newton-Raphson. Λύνεται επαναληπτικά για προσέγγιση της λύσης (y) λόγω της πολύπλοκης μορφής της.

Παρατηρήθηκε ότι η απόκλιση της μεθόδου των Standing και Katz είναι της τάξης του -0,158%.

3. Πειραματική διαδικασία και εργαστηριακός εξοπλισμός

3.1. Εισαγωγή

Ο σκοπός της πειραματικής διαδικασίας μέτρησης περιόδων ταλάντωσης πυκνομέτρου είναι η εύρεση της πυκνότητας μειγμάτων υδρογονανθράκων με την προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας αντίστοιχες με αυτές που υπάρχουν σ έναν ταμειυτήρα πετρελαίου. Τα μείγματα υδρογονανθράκων μελετήθηκαν σε εύρος πιέσεων 80bar-517,2 bar και θερμοκρασίες 50 , 70 , 90 °C.

3.2. Λειτουργία πειραματικής διάταξης

Η πειραματική διάταξη (σχήμα 3.1) αποτελείται από 2 αντλίες εισπίεσης νερού, 2 αυτόκλειστα εμβολοφόρα κελιά τοποθετημένα έτσι ώστε το μείγμα στο ένα να βρίσκεται άνωθεν του εμβόλου και στο άλλο κάτωθέν του, ένα πυκνόμετρο με ενσωματωμένο θερμόμετρο, ένα μεταδότη πίεσης (μανόμετρο) ανάμεσα στα δύο αυτόκλειστα κελιά και έναν εργαστηριακό κλίβανο για τη ρύθμιση της θερμοκασίας.

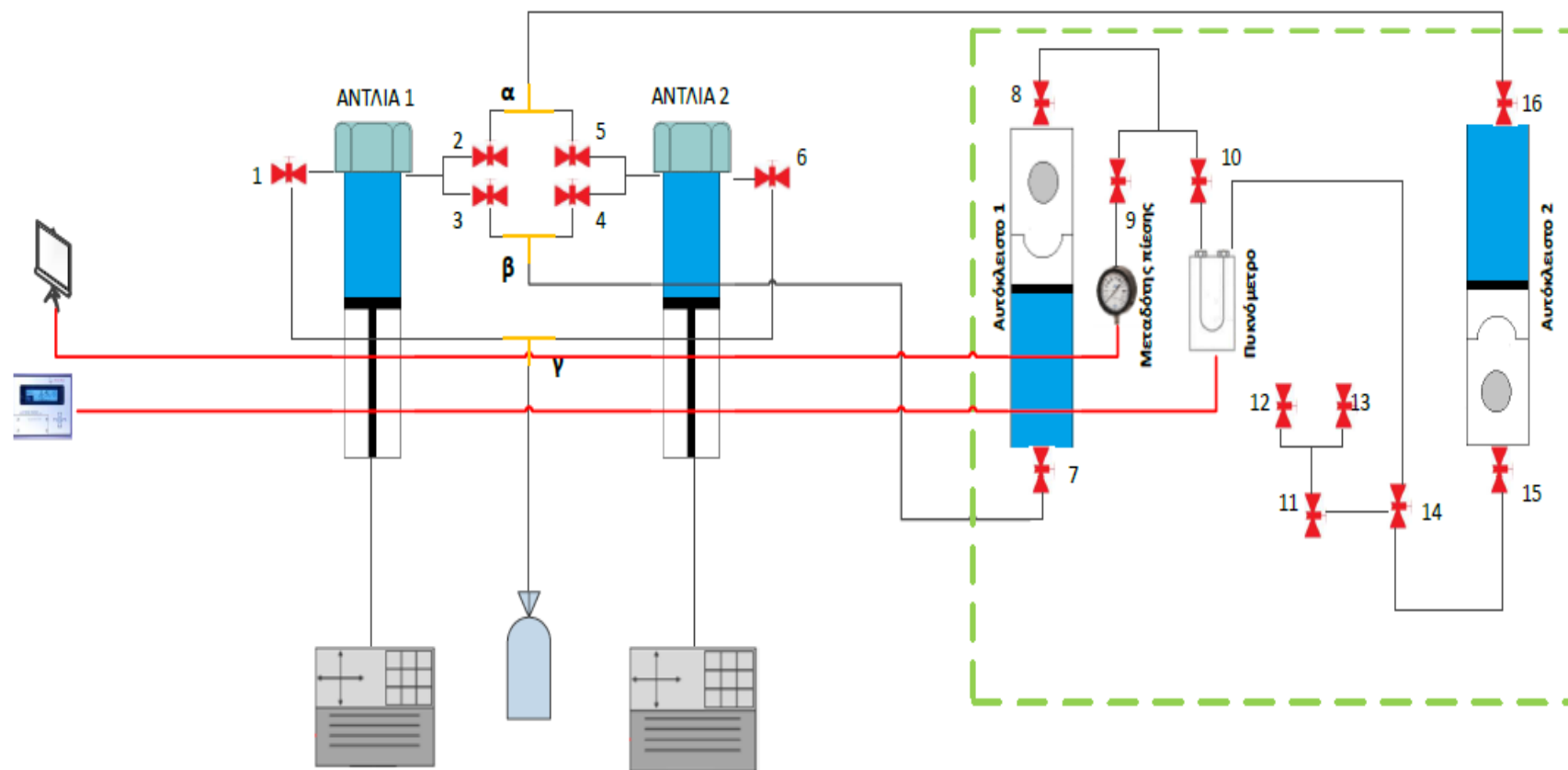
- Από τον κλάδο **α** και μέσω των βαλβίδων 2,5,16 υπήρχε η επικοινωνία των αντλιών 1 και 2 με το αυτόκλειστο κελί 2.
- Στον κλάδο **β** και μέσω των βαλβίδων 3,4,7 υπήρχε επικοινωνία των αντλιών με το αυτόκλειστο κελί 1. Σε περίπτωση απομόνωσης της κάθε αντλίας με το κάθε αυτόκλειστο κελί ανοιγόταν η αντίστοιχή της βαλβίδα και έκλεινε η άλλη βαλβίδα. πχ για την σύνδεση της αντλίας 1 με το αυτόκλειστο 1 και της 2 με το αυτόκλειστο 2, ανοίγονταν οι βαλβίδες 3,5,7,16.
- Μέσω του κλάδου **γ** και με τη βοήθεια των βαλβίδων 1,6 γινόταν η πλήρωση με νερό στις αντλίες ή η εκκένωση αυτών όταν ήταν γεμάτες.

Εν συνεχεία, για την επικοινωνία των 2 αυτόκλειστων κελιών μεταξύ τους, ανοίγονταν οι βαλβίδες 8,10,14,15. Η βαλβίδα 9 επιτρέπει τον έλεγχο της πίεσης ανάμεσα στα 2 αυτόκλειστα κελιά μέσω του μανομέτρου το οποίο τοποθετήθηκε ανάμεσα τους. Το μανόμετρο ήταν συνδεδεμένο με μία εξωτερική οθόνη στην οποία αναγραφόταν η ένδειξη της πίεσης.

Από τις βαλβίδες 12,13 γινόταν η εφαρμογή κενού καθώς και η φόρτωση των μειγμάτων υδρογονανθράκων αντίστοιχα. Η βαλβίδα 11 τοποθετήθηκε στο σύστημα για επιπλέον ασφάλεια κατά τις διαδικασίες φόρτωσης.

Το πυκνόμετρο ήταν τοποθετημένο ανάμεσα στα 2 αυτόκλειστα κελιά και ήταν συνδεδεμένο με εξωτερική οθόνη τις αναγραφόμενες τιμές προς μέτρηση (θερμοκρασία, περίοδος ταλάντωσης).

Το μπλε δοχείο ανάμεσα στις δύο αντλίες είναι το δοχείο πλήρωσης νερού των αντλιών.



ΣΧΗΜΑ 3.1 : Πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για την υλοποίηση των μετρήσεων.

3.3. Περιγραφή εργαστηριακού εξοπλισμού

Ο εξοπλισμός για την υλοποίηση του πειράματος αποτελείται από τα παρακάτω επί μέρους όργανα:

- Εργαστηριακός κλίβανος
- Δύο αυτόκλειστα εμβολοφόρα κελιά
- Δύο αντλίες εισπίεσης νερού
- Πυκνόμετρο
- Δοχείο φόρτωσης υγρού
- Φιάλες φόρτωσης αερίου
- Γυάλινη φιάλη για τη συλλογή υγρού δείγματος
- Σύνδεσμοι
- Σωλήνες
- Βαλβίδες
- Αέριος χρωματογράφος
- Αεριόμετρο (gasometer)
- Μανοεκτονωτής

3.3.1. Εργαστηριακός κλίβανος

Ο εργαστηριακός κλίβανος (εικόνα 3.1) που χρησιμοποιήθηκε είναι λουτρού αέρος (air bath) και είναι μοντέλο LAC 2-18-4 της εταιρίας TEMCO Inc με ενσωματωμένο θερμοστάτη για τη διατήρηση της θερμοκρασίας στα επιθυμητά επίπεδα με ακρίβεια $\pm 0,1^\circ \text{C}$. Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει είναι 260°C και η ακρίβεια θερμοστάτη είναι $\pm 0,5^\circ \text{C}$. Η θερμοκρασία μετρήθηκε με τη βοήθεια ενός ενσωματωμένου θερμόμετρου στο πυκνόμετρο.

Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά του εργαστηριακού κλίβανου.

Μέγιστη θερμοκρασία	260° C
Ισχύς	240V – IPH – 60Hz
Ακρίβεια θερμοστάτη	$\pm 0,5^\circ \text{C}$

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.1 : Χαρακτηριστικά του εργαστηριακού κλίβανου.

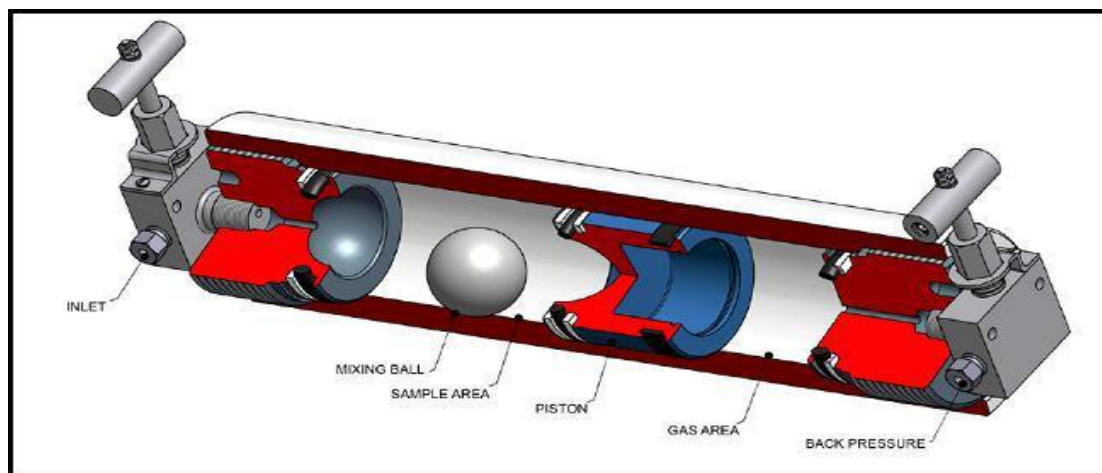


ΕΙΚΟΝΑ 3.1: Εργαστηριακός κλίβανος.

3.3.2. Αυτόκλειστοι εμβολοφόροι κύλινδροι

Οι αυτόκλειστοι κύλινδροι (εικόνα 3.3) που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία είναι της εταιρίας Proserv και τα μοντέλα είναι PROLIGHT TS-75704. Τα αυτόκλειστα είναι κατασκευασμένα από τιτάνιο το οποίο είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό υλικό σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Στο εσωτερικό τους υπάρχει ένα έμβολο, για να χωρίζει το μείγμα προς μελέτη από το νερό που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της πίεσης. Στον χώρο όπου τοποθετείται το μείγμα, υπάρχει μία σφαίρα ανάδευσης.

Το υλικό κατασκευής των κυλίνδρων έχει μικρότερη πυκνότητα από τον χάλυβα με αποτέλεσμα να έχει πολύ μικρότερο όγκο και βάρος από τον τελευταίο. Στην εικόνα 3.2 βλέπουμε το εσωτερικό του αυτόκλειστου.



ΕΙΚΟΝΑ 3.2 : Εσωτερικό μέρος του κυλίνδρου.

(<http://oilgasinnovation.com/PDF/PRODUCTION/PROLIGHT%20TI-690-64-MB-DOT.pdf>)



ΕΙΚΟΝΑ 3.3 : Τα αυτόκλειστα εντός του κλιβάνου.

3.3.3. Αντλίες εισπίεσης νερού

Οι αντλίες είναι της εταιρίας ISCO και τα μοντέλα αυτών είναι τα 260D και 500D, και διαφέρουν τόσο σε αντοχή πίεσης όσο και σε χωρητικότητα. Είναι όργανα ακριβείας με τα οποία επιτυγχάνεται η αύξηση της πίεσης στα αυτόκλειστα κελιά μέσω εισπίεσης νερού. Η χρήση του νερού κρίθηκε κατάλληλη λόγω της μικρής συμπιεστότητάς του και ευκολίας στην προμήθειά του επίσης, σε περίπτωση διαρροής δεν υπάρχουν επιπτώσεις στο περιβάλλον και τους χειριστές.

Οι αντλίες εισπνέζουν νερό στα αυτόκλειστα μέσω των σωληνώσεων. Το έμβολο εντός των αυτόκλειστων μετακινείται κι έτσι εφαρμόζεται πίεση στο σύστημα. Ο εξερχόμενος (ή εισερχόμενος) όγκος μέσα στην αντλία υπολογίζεται από τη διαφορά θέσης του εμβόλου και παρουσιάζεται σε ηλεκτρονική οθόνη μαζί με την πίεση εκείνη τη χρονική στιγμή.

Στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά των 2 αντλιών.

	260D	500D
Χωρητικότητα:	266 ml	507 ml
Παροχή (ml/min):	0.001 - 107	0.001 – 204
Ακρίβεια της παροχής:	0.5% of set point	0.5% of set point
Displacement Resolution:	16.6 nl	31.71 nl
Motor Stability:	± 0.001% per year	± 0.001% per year
Μέγιστη πίεση (psi):	7,500 (517 bar)	3750 (bar)
Standard Pressure Accuracy:	0.5% FS	0.5% FS
Optional Pressure Accuracy:	0.1% FS	0.1% FS
Wetted Materials (standard):	Nitronic 50, PTFE, Hastelloy C-276	Nitronic 50, PTFE, Hastelloy C-276
Plumbing Ports:	1/8" Valco	1/8" Valco
Operating Temperature:	5 - 40° C	5 - 40° C
Power required:	234 Vac, 50/60 Hz	234 Vac, 50/60 Hz
Dimensions (HxWxD, cm):	103 x 27 x 45	103 x 27 x 45
Weight:	Pump module - 33 kg; controller - 3 kg	Pump module - 33 kg; controller - 3 kg

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.2 : Χαρακτηριστικά των 2 αντλιών.

Στην εικόνα 3.4 βλέπουμε τις χρησιμοποιούμενες αντλίες. Αριστερά είναι η αντλία 500D και δεξιά η 260D.



ΕΙΚΟΝΑ 3.4 : Οι 2 αντλίες εισπίεσης νερού (αριστερά η 500D και δεξιά η 260D).

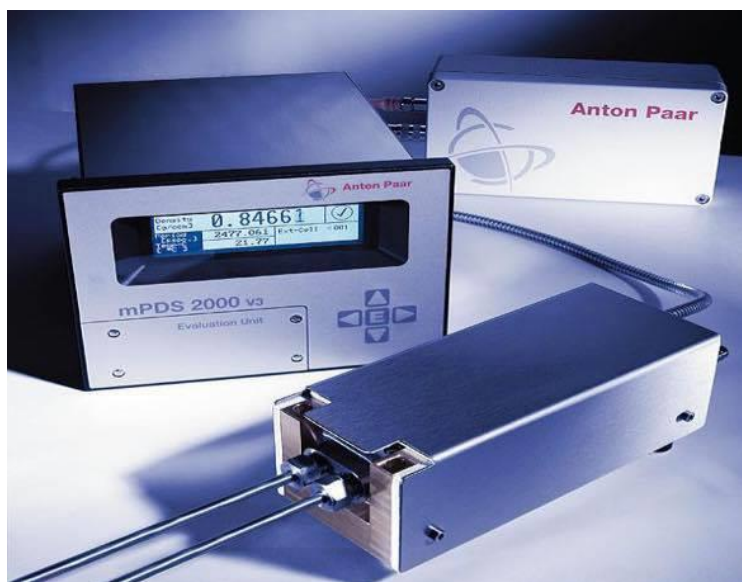
3.3.4. Πυκνόμετρο

Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Anton Paar (εικόνες 3.5, 3.6) και αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

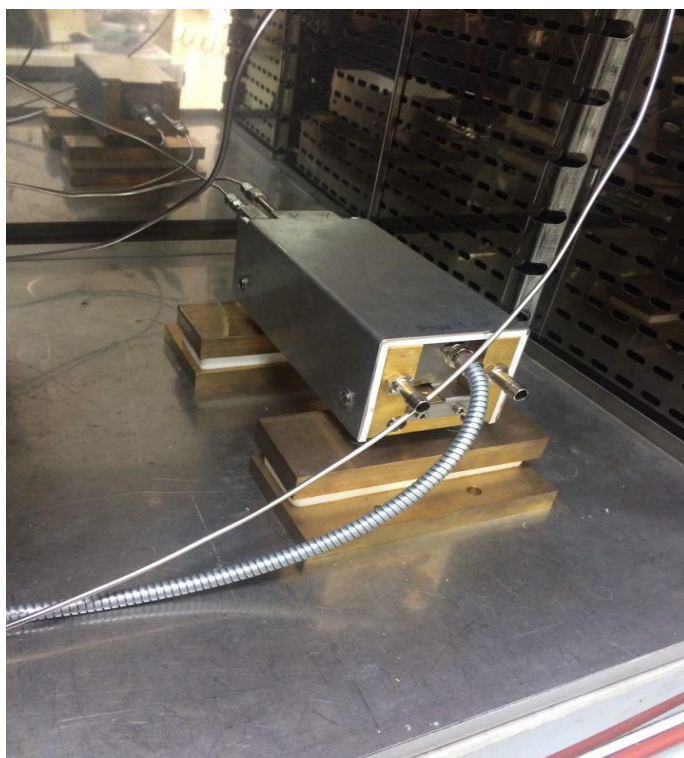
- Την εσωτερική μονάδα DMA HPM που είναι τοποθετημένη εντός του κλιβάνου.
- Την εξωτερική μονάδα συλλογής μετρήσεων mPDS 2000V3.
- Την ενδιάμεση μονάδα, η οποία είναι συνδεδεμένη με τις προαναφερθείσες μονάδες και έχει ως στόχο την παροχή ρεύματος και τη μετατροπή του σήματος περιόδου σε πυκνότητα από την εσωτερική μονάδα.

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

Η εσωτερική μονάδα DMA HPM περιέχει σωλήνα σχήματος U ο οποίος ταλαντώνεται με μία χαρακτηριστική περίοδο. Όταν στο σωλήνα εισέρχεται ρευστό με διαφορετική πυκνότητα, τότε η περίοδος ταλάντωσης του σωλήνα μεταβάλλεται. 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 αναγράφονται οι τιμές της περιόδου ταλάντωσης καθώς και της επικρατούσας θερμοκρασίας. Μέσω της περιόδου ταλάντωσης και με τη χρήση εξισώσεων βαθμονόμησης, είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της πυκνότητας σε μεγάλο εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών. Συγκεκριμένα οι πιέσεις λειτουργίας του πυκνομέτρου είναι 1-1400 bar και οι θερμοκρασίες από -10 έως 200°C .



ΕΙΚΟΝΑ 3.5 : Πυκνόμετρο Anton paar.



ΕΙΚΟΝΑ 3.6 : Το πυκνόμετρο τοποθετημένο μέσα στον κλίβανο.

3.3.5. Δοχείο φόρτωσης υγρού

Το δοχείο φόρτωσης υγρού (εικόνα 3.7) χρησιμοποιήθηκε για τη φόρτωση των υγρών φάσεων στα αυτόκλειστα κελιά. Είναι κατασκευασμένο από ανθεκτικό μέταλλο για αντοχή σε υψηλές πιέσεις. Το δοχείο περιέχει μία βαλβίδα εισόδου στο πλαϊνό μέρος που χρησιμοποιείται για εισπύση αέρα και άλλη μια βαλβίδα εξόδου για την μετατόπιση του υγρού προς το αυτόκλειστο. Η διαδικασία για την φόρτωση γίνεται με χρήση πεπιεσμένου αέρα που διοχετεύεται από την βαλβίδα εισόδου και στη συνέχεια ανοίγεται η βαλβίδα εξόδου έτσι ώστε να μετακινηθεί το ρευστό προς το αυτόκλειστο λόγω διαφοράς πίεσης.



ΕΙΚΟΝΑ 3.7 : Δοχείο φόρτωσης υγρού

3.3.6. Φιάλες φόρτωσης αερίου

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας έγινε χρήση μεθανίου και διοξειδίου του άνθρακα για την Παρασκευή των μειγμάτων (εικόνες 3.8 και 3.9). Η καθαρότητα κατά mole της φιάλης μεθανίου είναι 99,7%. Η φιάλη βρίσκεται υπό υψηλή πίεση και με τη βοήθεια του ενσωματωμένου μανοεκτονωτή γίνεται ο έλεγχος της πίεσης εισόδου και εξόδου της φιάλης.



ΕΙΚΟΝΕΣ 3.8 , 3.9: Αριστερά η φιάλη μεθανίου με το ενσωματωμένο μανοεκτονωτή και δεξιά φιάλη διοξειδίου του άνθρακα (κόκκινο χρώμα).

3.3.7. Γυάλινη φιάλη

Η γυάλινη φιάλη (εικόνα 3.10) χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή του υγρού δείγματος κατά τη διαδικασία της εκτόνωσης (flash) με τελικό στόχο τον απευθείας προσδιορισμό της πυκνότητας.



ΕΙΚΟΝΑ 3.10 : Γυάλινη φιάλη

3.3.8. Σύνδεσμοι – σωληνώσεις

Οι σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη είναι των εταιριών Autoclave, Nova και Swagelok (εικόνα 3.11).

Οι σωλήνες είναι διαμέτρου 1/8 ιντσών, έχουν υψηλή αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία και το υλικό κατασκευής τους είναι ανοξείδωτος χάλυβας SS 316. Μέσω των σωληνώσεων επιτυγχάνεται η κυκλοφορία των ρευστών σε παροχές έως και 200ml/min απ τις αντλίες στα αυτόκλειστα κελιά. Τα χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον πίνακα 3.5.

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

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.3 : Προδιαγραφές συνδέσμων.



ΕΙΚΟΝΑ 3.11 : Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων Autoclave , Nova , Swagelok.

3.3.9. Βαλβίδες

Οι βαλβίδες οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη είναι Auto-clave engineers (εικόνα 3.12) και Nova Swiss (εικόνα 3.13) με υψηλές προδιαγραφές αντοχής σε πίεση και θερμοκρασία.

Ο ρόλος των βαλβίδων είναι η απομόνωση των τμημάτων της συνδεσμολογίας και ο έλεγχος της ροής κυκλοφορίας του ρευστού.

Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά τους.

	Autoclave engineers				Nova Swiss	
Μοντέλο	10V2075		BTV 2F2P4		SN 989	SN 4793
Μέγιστη πίεση (psia)	15000	14385	10000	9600	1000	1000
Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	65	149	65	149	-	-
Εξωτερική διάμετρος σωλήνα (inch)	1/8				1/8	

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.4: Προδιαγραφές βαλβίδων.



ΕΙΚΟΝΕΣ 3.12 , 3.13 : Βαλβίδες Autoclave Engineers (αριστερά) και Nova Swiss

3.3.10. Αεριόμετρο

Η συσκευή μέτρησης όγκου αερίων σε κανονικές συνθήκες που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι της εταιρίας RUSKA (εικόνα 3.14). Αποτελείται από 2 γυάλινους κυλίνδρους χωρητικότητας 1000 cm³ και 2000cm³ , στο εσωτερικό των οποίων κινούνται 2 έμβολα. Καθώς εισέρχεται το αέριο στον κύλινδρο γίνεται μετατόπιση των εμβόλων κάτωθεν των οποίων υπάρχει βαθμονομημένη κλίμακα απ' όπου είναι δυνατή η μέτρηση του όγκου αερίου σε συνθήκες περιβάλλοντος.



ΕΙΚΟΝΑ 3.14: Αερόμετρο.

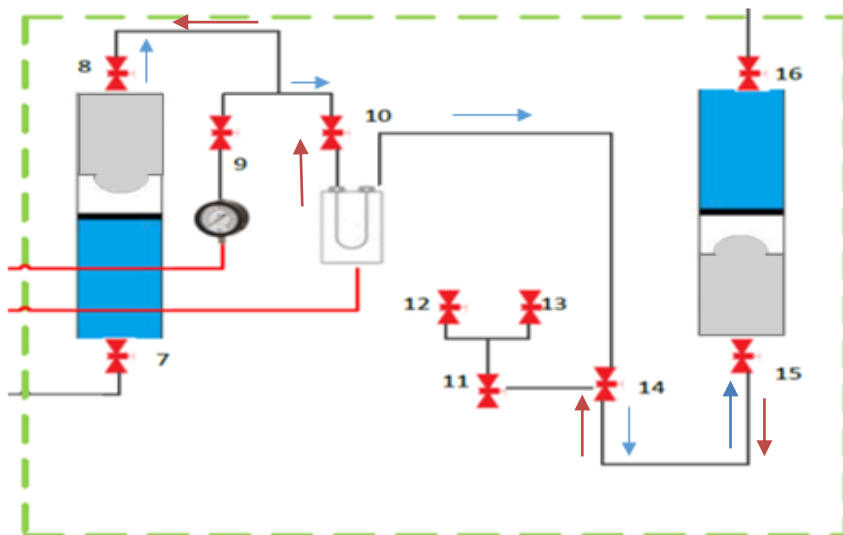
3.4. Διαδικασία μέτρησης πυκνότητας

Μετρήθηκαν οι περίοδοι ταλαντώσεων του πυκνομέτρου σε εύρος πιέσεων 80-517,2 bar και θερμοκρασίες 50, 70, 90° C και για κάθε μείγμα. Η διαδικασία αυτή υλοποιήθηκε είτε με απ' ευθείας μέτρηση στην περίπτωση όπου το μείγμα ήταν μονοφασικό είτε με απαραίτητες μεταφορές από τον ένα αυτόκλειστο κύλινδρο στον άλλον για την μέτρηση της κάθε φάσης ξεχωριστά.

Για την ορθή μέτρηση της πυκνότητας του κάθε μείγματος αναγκαία ήταν η αρχική ομογενοποίησή τους. Αυτό επιτεύχθηκε με τις διαδοχικές μεταφορές του μείγματος από το ένα αυτόκλειστο κελί στο άλλο ως εξής (σχήμα 3.2):

- Αυξάνεται η πίεση της αντλίας 1 στα 255 bar.
- Ανοίγονται οι βαλβίδες 3,5,7,8,10,14,15,16 .
- Για την μεταφορά του μείγματος εφαρμόστηκε διαφορά πίεσης ανάμεσα στις δύο αντλίες.
- Όταν κατά τη μεταφορά του ρευστού παρατηρηθεί απότομη πτώση παροχής στην αντλία που ωθεί το ρευστό, τότε γίνεται αντιληπτό ότι το ρευστό έχει μετακινηθεί εξ ολοκλήρου από το ένα αυτόκλειστο στο άλλο.
- Μετά από κάθε μεταφορά του ρευστού γίνεται ανάδευση μέσω εξωτερικού μηχανισμού που είναι συνδεδεμένος με τα 2 αυτόκλειστα και επιτρέπει την περιστροφή τους.

Κατά τις μεταφορές του ρευστού από το ένα αυτόκλειστο κελί στο άλλο παρατηρείται πως η πυκνότητα δεν έχει σταθεροποιηθεί και κυμαίνεται εντός σημαντικού εύρους τιμών. Αυτό σημαίνει πως δεν έχει αποκατασταθεί η ισορροπία φάσεων. Η ομογενοποίηση θεωρείται ότι είναι επιτυχής όταν το εύρος τιμών αυτό είναι περίπου στα 0,003 gr/cc απ' όπου και ξεκινάει η διαδικασία των μετρήσεων.



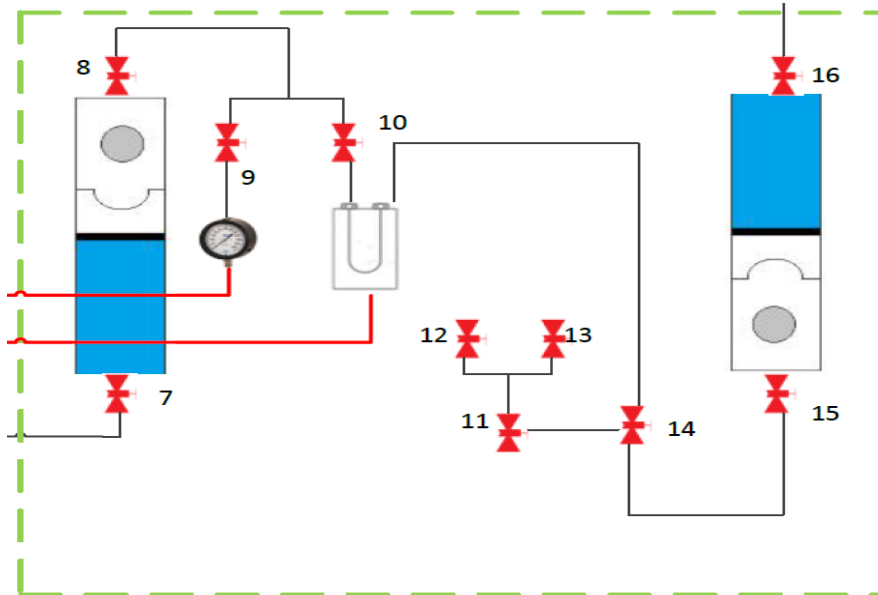
Σχήμα 3.2 : Διαδικασία ομογενοποίησης του μείγματος.

Μετά την ομογενοποίηση του μείγματος ξεκινάει η μέτρηση των πυκνοτήτων:

- Κλείνεται η βαλβίδα 3 και ανοίγεται η βαλβίδα 4. Σε αυτό το στάδιο έχει απομονωθεί η αντλία 1 με το υπόλοιπο σύστημα και οι μετρήσεις των πυκνοτήτων έως και τα 300 bar πραγματοποιούνται εξ ολοκλήρου με την αποκλειστική χρήση της αντλίας 2.
- Ρυθμίζεται η πίεση της αντλίας στην μέγιστη τιμή της, και αφήνεται το σύστημα σε ηρεμία για 10 λεπτά μέχρι να σταθεροποιηθεί η πίεση.
- Στη συνέχεια μετρούνται οι τιμές της περιόδου ταλάντωσης, της θερμοκρασίας και του όγκου της αντλίας.

Οι μετρήσεις συνεχίζονται σε πιέσεις από 500 bar και μειούμενες κατά 50 bar. Όταν η πίεση μειωθεί κάτω από την πίεση κορεσμού εμφανίζεται και δεύτερη φάση. Το φαινόμενο αυτό γίνεται αντιληπτό από την ένδειξη της πυκνότητας στην οθόνη του πυκνομέτρου που δεν έχει σταθερή τιμή, αλλά κυμαίνεται εντός μεγάλου εύρους τιμών γιατί συνυπάρχουν 2 φάσεις στο ίδιο αυτόκλειστο (υγρό και αέριο).

Στη διφασική κατάσταση, η μέτρηση των περιόδων ταλάντωσης έγιναν ξεχωριστά για τις 2 φάσεις (αέρια, υγρή) του μείγματος. Για την πραγματοποίηση των μετρήσεων αυτών αναγκαία ήταν η απομόνωση της κάθε φάσης με τέτοιο τρόπο ώστε στο πυκνόμετρο να υπάρχει πάντα η κάθε φάση ξεχωριστά. Λόγω της διάταξης των αυτόκλειστων κελιών και έχοντας το ρευστό στο αυτόκλειστο 1 μετρήθηκε η τιμή της πυκνότητας του αερίου ενώ αντίστοιχα έχοντας το ρευστό στο αυτόκλειστο 2 μετρήθηκε η πυκνότητα του υγρού (σχήμα 3.3).



ΣΧΗΜΑ 3.3 : Μεταφορά του ρευστού από το ένα αυτόκλειστο στο άλλο.

3.5. Βαθμονόμηση μανομέτρων και πυκνομέτρου

Πολύ σημαντικό κομμάτι πριν την διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων, αποτελεί το κομμάτι της βαθμονόμησης των οργάνων. Η βαθμονόμηση ενός μετρικού οργάνου είναι η ρύθμιση ή η συσχέτιση των ενδείξεων του οργάνου με τις τιμές προτύπων αναφοράς οι οποίες έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια. Με αυτή τη διαδικασία εξασφαλίζεται η σωστή αντιστοίχιση μεταξύ ένδειξης του οργάνου και πραγματικής τιμής.

Οι βαθμονομήσεις έγιναν στα μανομέτρα των αντλιών και στο πυκνομέτρο. Για τις διορθώσεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν εξισώσεις από προηγούμενη βαθμονόμηση σε προηγούμενες διπλωματικές εργασίες^[20]. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οι διορθώσεις από τις προαναφερθείσες εργασίες.

3.5.1. Βαθμονόμηση μανομέτρων

Η ακρίβεια των μανομέτρων είναι $\pm 0,5\%$ της μέγιστης τιμής πίεσης που μπορούν να φτάσουν σύμφωνα με τον κατασκευαστή.

Η εργασία που προηγήθηκε από την Μιχαηλίδη Μελίνα^[20], για τη βαθμονόμηση των μανομέτρων κατέληξε σε 2 εξισώσεις για τη διόρθωση της πίεσης στις δύο αντλίες.

Για την αντλία 1, η πραγματική πίεση σε σχέσεις με τις ενδείξεις της προκύπτει από την εξίσωση 3.1:

$$P_{real1} = P_{pump1} + -4,30590929 * \left(\frac{P_{pump1}}{300}\right)^2 - 2.46601684 * \frac{P_{pump1}}{300} - 0.87154953 \quad (3.1)$$

Όπου

- P_{pump1} η ένδειξη της πίεσης στην αντλία 1

Αντίστοιχα για την αντλία 2, η πραγματική πίεση προκύπτει από την εξίσωση 3.2:

$$P_{real1} = P_{pump1} - 1,05858289 * \left(\frac{P_{pump1}}{300}\right)^2 + 1,47902053 * \frac{P_{pump1}}{300} - 1,0906091 \quad (3.2)$$

3.5.2. Βαθμονόμηση πυκνομέτρου

Η βαθμονόμηση του πυκνομέτρου έγινε η οποία έγινε επίσης από την προαναφερθείσα διπλωματική εργασία^[20] συναρτήσει της θερμοκρασίας, της πίεσης και της πυκνότητας του ρευστού. Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες εξισώσεις για τη μετατροπή της περιόδου ταλάντωσης σε πυκνότητα.

Για ρευστά με πυκνότητα $d < 0.6 \text{ gr/cc}$ η πυκνότητα υπολογίζεται από την εξίσωση 3.3:

$$\text{Density} = AA + AB*dt + AC*dd + AD*dt^2 + AE*dd^2 + (AF + AG*dt + AH*dd + AI*dt^2 + AJ*dd^2)*dp^2 + (AL+AM*dt + AN*dd + AO*dt^2 + AP*dd^2)*dp^4 \quad (3.3)$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται **TUC_G** και οι συντελεστές της παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2:

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

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.5 : Συντελεστές εξίσωσης TUC_G

Όπου

dt = θερμοκρασία (°C)

dp = πίεση (bar)

dd = περίοδος ταλάντωσης (msec)

Για ρευστά με πυκνότητα $d > 0.6 \text{ gr/cc}$ η πυκνότητα υπολογίζεται από την εξίσωση 3.4:

$$\text{Density} = AA + AB * dt + AC * dd + AD * dt^2 + AE * dd^2 + (AF+ AG * dt + AH * dd + AI *dt^2 + AJ * dd^2) * dp^2 + AK * dp^4 \quad (3.4)$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται **TUC_L** και οι συντελεστές της παρουσιάζονται στον πίνακα 3.3 :

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

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.6 : Συντελεστές εξίσωσης TUC_L

3.6. Διαδικασία εκτόνωσης του ρευστού σε συνθήκες επιφανείας (flash) και εύρεση σύστασης του μείγματος

Για τον έλεγχο της ορθότητας των μετρήσεων πυκνότητας των μειγμάτων πραγματοποιήθηκαν επίσης μετρήσεις πυκνότητας με τη διαδικασία εκτόνωσης του ρευστού σε συνθήκες επιφανείας και σύγκριση των μετρήσεων αυτών με τις πειραματικές τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις του πυκνομέτρου.

3.6.1. Διαδικασία μέτρησης πυκνότητας με flash

Στο σχήμα 3.4 απεικονίζεται η συνδεσμολογία των απαραίτητων οργάνων για τη πραγματοποίηση της εκτόνωσης του ρευστού σε συνθήκες επιφανείας. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

- Ομογενοποίηση του μείγματος και σταθεροποίηση αυτού σε υψηλή πίεση (300 bar και άνω) έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η μονοφασική του κατάσταση.
- Ανοίγονται οι βαλβίδες 4,5,7,8,10,11,,14,15,16.
- Ζυγίζεται το βάρος της φιάλης στην οποία θα τοποθετηθεί η υγρή φάση.
- Μετράται ο αρχικός όγκος του gasmeter.
- Συνδέεται το αερίομετρο και η φιάλη στο σύστημα μέσω της βαλβίδας 12.
- Ανοίγεται η βαλβίδα 12. Με τη βοήθεια της αντλίας νερού , εισάγεται νερό στο κελί για τη διατήρηση της πίεσης κατά τη δειγματοληψία.
- Γίνεται ο καθαρισμός της γραμμής που συνδέει το γκαζόμετρο με το σύστημα (purge).
- Τη χρονική στιγμή όπου ξεκινάει η δειγματοληψία καταγράφεται ο όγκος της αντλίας και η χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας.
- Κλείνεται η βαλβίδα 12 και καταγράφεται ο τελικός όγκος της αντλίας.
- Λόγω της μεγάλης διαφοράς θερμοκρασίας αεροθαλάμου και περιβάλλοντος κατά την δειγματοληψία (30-70° C) παρατηρήθηκε μεταβολή του όγκου των κυλίνδρων λόγω θερμικής συστολής. Για το λόγο αυτό μετά το πέρας της δειγματοληψίας μετράται και η μείωση του όγκου του κυλίνδρου για χρονικό διάστημα ίσο με αυτό που διήρκησε η διαδικασία συλλογής του δείγματος.
- Ζυγίζεται το βάρος της φιάλης με το υγρό δείγμα και καταγράφεται ο περιεχόμενος όγκος αερίου εντός των κυλίνδρων του αεριόμετρου.

3.6.2. Υπολογισμός πυκνότητας από δεδομένα flash

Με βάση τα αποτελέσματα από την διαδικασία εκτόνωσης του ρευστού σε συνθήκες επιφανείας (μάζα υγρού, όγκος αερίου, συνολικός όγκος που απομακρύνθηκε από το σύστημα) ακολούθησε η διαδικασία υπολογισμού της πυκνότητας.

➔ Συνολικός όγκος μείγματος που απομακρύνθηκε από το αυτόκλειστο:

$$\text{Αρχική ένδειξη}_1 - \text{Τελική ένδειξη}_1 = V_1$$

➔ Όγκος κατά τη θερμική συστολή:

$$\text{Αρχική ένδειξη}_2 - \text{Τελική ένδειξη}_2 = V_{\text{συσ}}$$

Αυτή η διαφορά όγκου μετράται για χρόνο ίσο με τον χρόνο της δειγματοληψίας .

➔ Τελικός όγκος :

$$V_{\text{total}} = V_1 + V_{\text{συσ}}$$

➔ Μέτρηση μάζας υγρού δείγματος:

$$\text{Τελικό Βάρος Φιάλης} - \text{Καθαρό Βάρος Φιάλης} = m_{\text{liquid}}$$

➔ Συνολικός όγκος δείγματος αερίου μείγματος σε κανονικές συνθήκες: V_{gas}

Εύρεση γραμμομοριακού όγκου V_m (για $T = 20^\circ \text{C}$ και $p = 1 \text{ atm}$)

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{R \cdot T}{p} = 24.75 \text{ L/mol} = 24750 \text{ ml/mol}$$

Άρα	το 1 mol αερίου μείγματος καταλαμβάνει	24750 ml	}
	X mol αερίου μείγματος καταλαμβάνουν τα V_{gas} ml		
$x = \text{moles gas}$			

Το συνολικό μοριακό βάρος του μείγματος υπολογίστηκε από το άθροισμα της σύστασης επί το μοριακό βάρος του κάθε συστατικού ως εξής:

<ul style="list-style-type: none">• $MW_{C1} \cdot \text{MOLE}_{C1}\% = \text{gr/mol}$ για το συστατικό C_1• $MW_{C2} \cdot \text{MOLE}_{C2}\% = \text{gr/mol}$ για το συστατικό C_2• $MW_{C3} \cdot \text{MOLE}_{C3}\% = \text{gr/mol}$ για το συστατικό C_3	}
---	---

Συνολικό μοριακό βάρος = gr/mol του μείγματος

Επομένως η συνολική μάζα αερίου είναι:

$$m_{\text{gas}} = \text{Συνολικό μοριακό βάρος} \cdot x$$

Και η συνολική μάζα υγρού και αερίου μείγματος είναι:

$$m_{\text{total}} = m_{\text{liquid}} + m_{\text{gas}}$$

→ Υπολογισμός πυκνότητας:

$$\rho_{\text{flash}} = \frac{m_{\text{total}}}{V_{\text{total}}}$$

Τα αποτελέσματα των σε κάθε διαδικασία εκτόνωσης που πραγματοποιήθηκε, παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1. Παρουσιάζονται οι συνθήκες που έγινε η εκτόνωση, τα συστατικά, η σύσταση του μείγματος καθώς και η σύγκριση των αποτελεσμάτων με τις υπολογιζόμενες πυκνότητες βάσει των ενδείξεων του πυκνομέτρου και τις εξισώσεις TUC_G και TUC_L . Τον πίνακα συμπληρώνουν οι πυκνότητες από την προσομοίωση του μοντέλου Winprop με αρχικό volume shift με συσχέτιση του Rackett¹.

Αριθμός δείγματος	Συστατικά	Μοριακή σύσταση (%)	P(bar)	T(° C)	ρ_{flash} (gr/cc)	ρ_{TUCG}	ρ_{TUC_L}	ρ_{CMG}
1	C ₁ -C ₇ -CO ₂	53.62, 23.34 , 23.04	517.2	19.85	0.6015	0.5702	0.6087	0.6080
2	C ₁ -C ₇ -CO ₂	17.7 , 7.37 , 74.93	400	70.15	0.6769	0.6704	0.7032	0.6828
3	C ₁ -C ₇ -CO ₂	53.78 , 39.23 , 6.99	300	71.02	0.4888	0.4862	0.5330	0.5352
4	C ₁ -C ₇ H ₈	43.80 , 56.2	450	50.72	0.6822	0.6775	0.7181	0.7329
5	C ₁ -C ₇ H ₈ -CO ₂	42.81 , 43.32 , 13.87	400	70.28	0.6539	0.6616	0.6953	0.6958
6	C ₁ -C ₇ H ₈ -CO ₂	15.23, 12.91 , 71.86	400	51.2	0.8461	0.7692	0.8625	0.8019
7	C ₁ -C ₆ H ₁₂	49.96 , 50.04	350	70.11	0.5632	0.5703	0.6109	0.6217
8	C ₁ -C ₆ H ₁₂ -CO ₂	25.59, 27.08 , 47.33	400	60.02	0.6225	0.6654	0.7014	0.6832
9	C ₁ -C ₆ H ₁₂ -CO ₂	16.72, 15.08 , 68.20	350	71.14	0.6977	0.6840	0.7107	0.7082

ΠΙΝΑΚΑΣ 3.7 : Αποτελέσματα πυκνοτήτων με τη μέθοδο flash και σύγκριση αποτελεσμάτων με εξισώσεις TUC_G και TUC_L .

Στα δείγματα 3 και 7, των οποίων οι τιμές βρίσκονται στο πεδίο ορισμού της TUC_G (πυκνότητα < 0.6 gr/cc) υπήρξε η βέλτιστη προσέγγιση με αποκλίσεις 0,0026 και 0,0069 gr/cc αντίστοιχα.

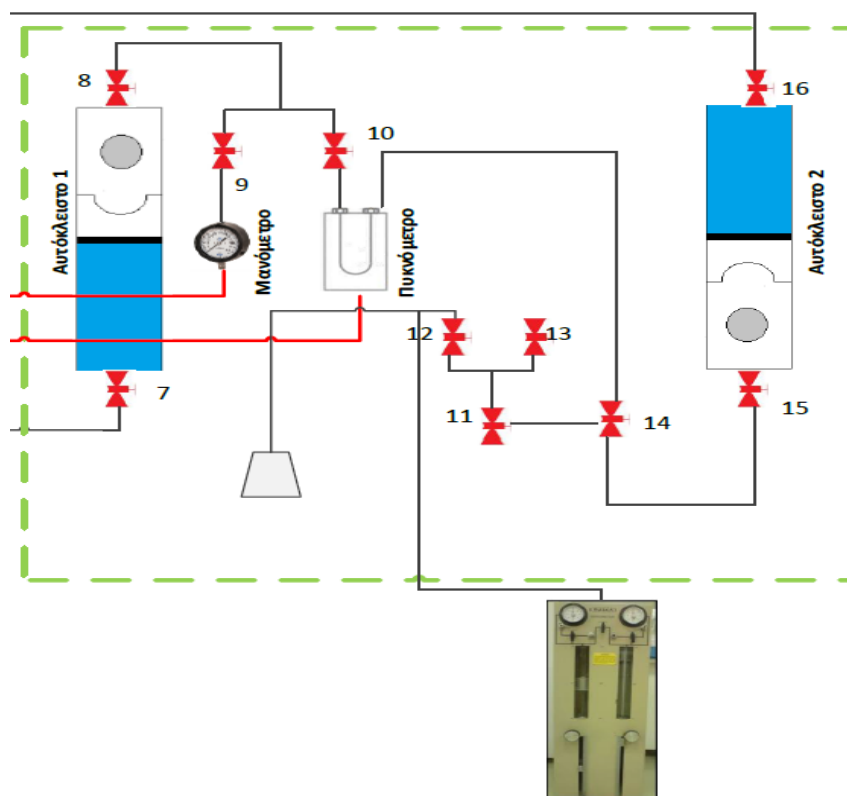
Στα δείγματα 2, 4, 5, 9 ,οι τιμές των πυκνοτήτων προσέγγισαν καλύτερα την εξίσωση TUC_G παρ' ότι το πεδίο ορισμού τους βρίσκεται οριακά στο πεδίο ορισμού της εξίσωσης TUC_L (πυκνότητα > 0.6 gr/cc). Συγκεκριμένα οι αποκλίσεις από την εξίσωση TUC_G ήταν 0.0065, 0.0047, 0.0077, 0.0137 gr/cc αντίστοιχα. Εξαίρεση αποτελεί το δείγμα 1 το οποίο προσέγγισε την εξίσωση TUC_L κατά 0,0072 gr/cc.

Τέλος το δείγμα 6 είχε απόκλιση από την εξίσωση TUC_L κατά 0,0164 gr/cc.

Στο σχήμα 3.4 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη κατά τη διαδικασία του flash.

¹ Ο Rackett πρότεινε πως η επίδραση της θερμοκρασίας στον κορεσμένο όγκο ενός υγρού(V_s) μπορεί να προβλεπτεί από το ακόλουθο μοντέλο μέσω του συντελεστή συμπιεστότητας κατά Rackett:

$$V_s = \frac{R \cdot T_c}{P_c} * Z_c \left[1 + \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{2}{7}} \right]$$



ΣΧΗΜΑ 3.4 : Πειραματική διάταξη κατά τη διαδικασία του flash

3.6.3. Εύρεση σύστασης του μείγματος με αέρια χρωματογραφική ανάλυση

Μετά την διαδικασία flash, μέρος του αερίου που συλλέχθηκε στο αερόμετρο αναλύθηκε ως προς τα επιμέρους συστατικά του σε αέριο χρωματογράφο. Το αέριο αναλύθηκε μέσω ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και ανιχνευτή θερμικής αγωγιμότητας (TCD). Η χρωματογραφία έδωσε την κατά βάρος περιεκτικότητα, βάσει της οποίας έγινε μετέπειτα η προσομοίωση CMG.

3.6.3.1. Γενικά για την χρωματογραφία

Η χρωματογραφία αποτελεί τη πλέον διαδεδομένη τεχνική για τον διαχωρισμό μιγμάτων και την ταυτοποίηση των συστατικών τους σε αναλυτικό και παρασκευαστικό επίπεδο. Η ποιοτική ανάλυση έχει ως στόχο τον προσδιορισμό των ενώσεων που υπάρχουν σ ένα μείγμα ενώ η ποσοτική τον προσδιορισμό της περιεκτικότητας των συστατικών του μείγματος.

Αρχικά το μείγμα εισάγεται εντός μίας στήλης πληρωμένης με μία στατική φάση(stationary phase) στερεή ή υγρή και κινείται κατά μήκος της διαλυμένο σε κατάλληλη υγρή ή αέρια φάση η οποία ονομάζεται κινητή (mobile phase). Οι δύο φάσεις, κινητή και στατική, επιλέγονται έτσι ώστε τα συστατικά του μείγματος που πρόκειται να αναλυθούν να έχουν διαφορετική συνάφεια (διαλυτότητα, τάσης προσρόφησης κλπ) με κάθε μία από αυτές. Κάθε συστατικό κινείται με τη δική του ταχύτητα σ έναν χαρακτηριστικό χρόνο ο οποίος ονομάζεται χρόνος συγκράτησης. Η διαφορετική κινητικότητα των συστατικών οδηγεί στον διαχωρισμό τους και τη δημιουργία ξεχωριστών ζωνών στο χώρο. Ανάλογα με τη φύση της κινητής φάσης η χρωματογραφία διακρίνεται σε αέρια (Gas Chromatography, GC) και υγρή (Liquid Chromatography, LC).

Κατά την ενόργανη χρωματογραφική ανάλυση η σύσταση της κινητής φάσης όπως αυτή εξέρχεται από τη χρωματογραφική στήλη παρακολουθείται διαρκώς από μία διάταξη που ονομάζεται ανιχνευτής. Στη συνέχεια μετά από την ογκομέτρηση των κορυφών (peak) η οποία επιτυγχάνεται λόγω των διαφορετικών ιδιοτήτων του μείγματος παρουσιάζεται το χρωματογράφημα απ το οποίο εξαγουμε τα τελικά αποτελέσματα. Στο διάγραμμα 3.1 βλέπουμε ένα παράδειγμα μίας χρωματογραφικής ανάλυσης, όπου στον άξονα x είναι ο χρόνος συγκράτησης.

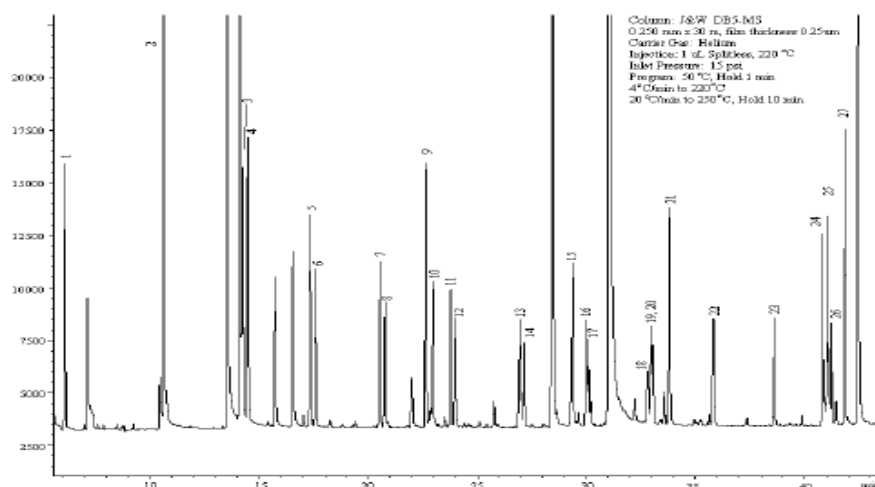
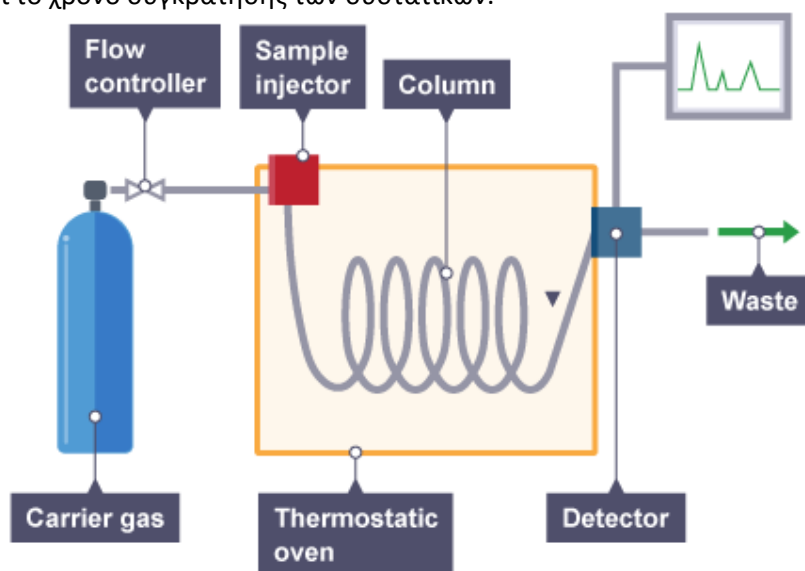


Figure 1

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 3.1: Παράδειγμα χρωματογραφήματος αποτελούμενο από διαφορετικές κορυφές (peak).

Η αέρια χρωματογραφία είναι η πρώτη ενόργανη μορφή χρωματογραφίας που βρήκε ευρεία εφαρμογή στα αναλυτικά εργαστήρια. Ως κινητή φάση – φέρον μέσο – χρησιμοποιείται ένα αδρανές αέριο, ενώ η στάσιμη φάση μπορεί να είναι ένα υγρό ή ένα στερεό προσροφητικό υλικό. Το δείγμα εισάγεται σε αέρια κατάσταση ή εξαερώνεται στιγμιαία στο σύστημα εισαγωγής. Μία σχηματική απεικόνιση ενός αέριου χρωματογράφου παρουσιάζεται παρακάτω στο σχήμα 3.5.

Το αέριο που χρησιμοποιείται συνήθως σαν φέρον μέσο είναι χημικά αδρανές και μπορεί να είναι αζωτού, ήλιο, αργό ή υδρογόνο. Η παροχή του πρέπει να είναι σταθερή διότι επηρεάζει το χρόνο συγκράτησης των συστατικών.



ΣΧΗΜΑ 3.5 : Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου.

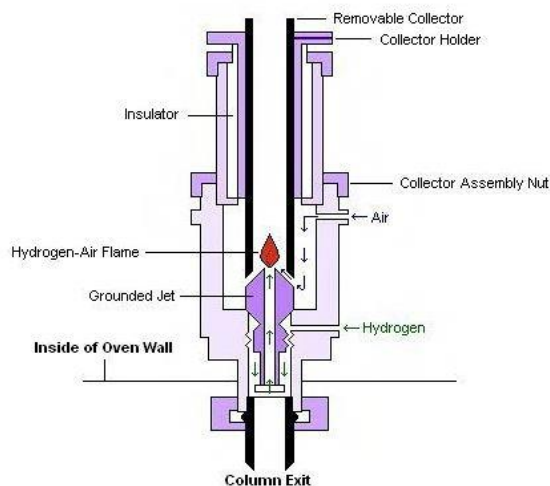
(http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/triple_ocr_21c/further_chemistry/chromatography/revision/5/)

3.6.3.2. Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας (FID)

Η λειτουργία του στηρίζεται στη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μιας φλόγας υδρογόνου με την οποία γίνεται καύση των συστατικών του μείγματος καθώς βγαίνουν από τη στήλη. Όταν καίγεται μόνο το υδρογόνο, το ρεύμα που δημιουργείται αποτελεί τη γραμμή βάσης (baseline). Έπειτα καθώς εισέρχονται τα οργανικά μόρια δημιουργούν ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια αυξάνοντας έτσι την αγωγιμότητα της φλόγας και το ρεύμα που δημιουργείται ενισχύεται και καταγράφεται.

Στον συγκεκριμένο ανιχνευτή μετρήθηκαν μόνο οι συστάσεις των υδρογονανθράκων (οργανικά) ενώ για τη μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

Στο σχήμα 3.6, βλέπουμε έναν ανιχνευτή ιονισμού φλόγας καθώς και τα επιμέρους τμήματά του.

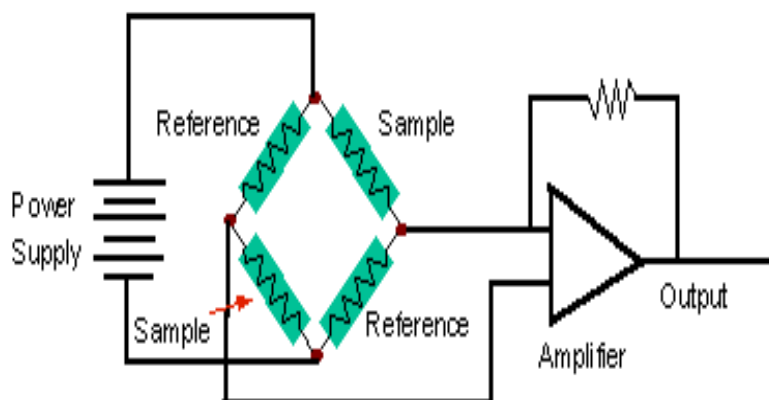


ΣΧΗΜΑ 3.6 : Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας.

(http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography)

3.6.3.3. Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας

Η λειτουργία του συγκεκριμένου ανιχνευτή στηρίζεται στη διαφορά της θερμικής αγωγιμότητας μεταξύ του φέροντος αερίου και των συστατικών του μείγματος κατά την έξοδό τους από τη χρωματογραφική στήλη. Αποκρίνεται σε όλα τα συστατικά ανεξάρτητα από τη φύση τους και δεν καταστρέφει το δείγμα. Αποτελείται από δύο θερμοστατούμενες κυψελίδες. Μέσω της πρώτης διέρχεται το αέριο ρεύμα από την χρωματογραφική στήλη, ενώ μέσω της δεύτερης διέρχεται μόνιμο ρεύμα του φέροντος αερίου. Με την εμφάνιση κάποιου συστατικού στο ρεύμα εξόδου από τη στήλη, η αγωγιμότητα του ενός ρεύματος αλλάζει με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού στα άκρα της γέφυρας Wheatstone (γέφυρα εντός των κυψελίδων που συγκροτείται από αντιστάσεις). Το σήμα ενισχύεται και καταγράφεται. Μια σχηματική απεικόνιση του ανιχνευτή TCD παρουσιάζεται στο σχήμα 3.7.



ΣΧΗΜΑ 3.7: Ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD).

(<http://www.tissuegroup.chem.vt.edu/chem-ed/sep/gc/detector/tcd.html>)

3.7. Καθαρισμός και έλεγχος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης

Πριν την έναρξη των πειραματικών μετρήσεων, απαραίτητος ήταν ο έλεγχος λειτουργίας της πειραματικής διάταξης. Αρχικά, έγινε καθαρισμός στο εσωτερικό της με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα από προηγούμενα πειράματα. Έπειτα ακολούθησε η πλήρωση των αντλιών εισπίεσης νερού και ο έλεγχος για διαρροές από τη διάταξη. Τέλος, μετά τον καθαρισμό και τον έλεγχο για διαρροές αφού απομακρύνθηκε όλο το νερό, έγινε η εφαρμογή κενού για την αφαίρεση αέρα στις σωληνώσεις της πειραματικής διάταξης.

3.7.1. Καθαρισμός της πειραματικής διάταξης

Πριν την σύνδεση των αυτόκλειστων με το πυκνόμετρο έγινε ο καθαρισμός της γραμμής που ενώνει τα 2 αυτόκλειστα κελιά με νερό και κατάλληλους διαλύτες. Μετά τον καθαρισμό έγινε η φόρτωση των αυτόκλειστων. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής(σχήμα 3.1):

- Ανοίγονται οι βαλβίδες 8,9,10,14,15.
- Εισπιάστηκε νερό και διαλύτες από την βαλβίδα 8 αρχικά κι έπειτα από την 15 για τον καθαρισμό των σωληνώσεων που συνδέουν τους αυτόκλειστους κυλίνδρους.
- Ανοίγονται οι βαλβίδες 11,12,13 για τον καθαρισμό των επιμέρους τμημάτων της γραμμής.
- Στεγνώνουμε όλη τη γραμμή που καθαρίστηκε με εισπίεση αέρα.

Ακολούθως , πληρούνται οι αντλίες με νερό και απομακρύνεται ο υπολειμματικός αέρας(παρακάτω βήματα). Οι αντλίες εισπιάζουν νερό στα αυτόκλειστα με αποτέλεσμα τη μετατόπιση του εμβόλου των αντλιών προς τα πάνω. Όταν ο όγκος των αντλιών, ο οποίος αναγράφεται στην οθόνη μηδενιστεί, σημαίνει πως οι αντλίες έχουν αδειάσει και το έμβολο τους έχει μετατοπιστεί στην ανώτερη θέση. Για κάθε αντλία ακολουθείται ξεχωριστά η διαδικασία. Ακολουθούνται τα βήματα:

- Κλείνονται οι βαλβίδες 2,3,4,5.
- Ανοίγεται η βαλβίδα 1 ή 6.
- Ακολουθούν οι εντολές stop και refill έτσι ώστε η αντλία να ξεκινήσει να παίρνει απιονισμένο νερό από το δοχείο πλήρωσης νερού που συνδέεται με τον κλάδο γ που φαίνεται στο σχήμα 3.1 . Οι χωρητικότητες των αντλιών 1,2 σε νερό είναι 507ml και 266ml αντίστοιχα.
- Μόλις η ένδειξη του όγκου της αντλίας φτάσει στη μέγιστη τιμή της τότε με την εντολή stop γίνεται παύση της κίνησης του εμβόλου.
- Κλείνονται οι βαλβίδες 1 ή 6.
- Με την εντολή run , ορίζουμε μία χαμηλή τιμή πίεσης (10-20 bar) έτσι ώστε το έμβολο να συμπιέσει τον εναπομείναντα αέρα.

- Μόλις φτάσει την πίεση αυτή ανοίγουμε πρώτα την μία από τις βαλβίδες 1 και 6 και παρατηρούμε στο δοχείο πλήρωσης νερού φυσαλίδες αέρα. Μόλις οι φυσαλίδες σταματήσουν τότε είναι ένδειξη πως ο αέρας έχει απομακρυνθεί από την αντλία.

Την ίδια διαδικασία ακολουθούμε και για την άλλη αντλία.

3.7.2. Έλεγχος στεγανότητας

Ο έλεγχος της στεγανότητας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας νερό ως ρευστό μέσα στη διάταξη. Ο έλεγχος ξεκίνησε από πίεση 50 bar και με βήμα 50 bar, έφτασε σταδιακά η πίεση στη μέγιστη τιμή της αντλίας 2 (517,2 bar). Σε κάθε πίεση έγινε οπτικός έλεγχος για τυχόν διαρροές από όλα τα σημεία της συνδεσμολογίας. Η διαρροή στο σύστημά μας γίνεται αντιληπτή και μέσω της καταγραφής μόνιμης παροχής που μπορεί να έχει η αντλία. Εάν η τιμή της δεν τείνει στο μηδέν, τότε σημαίνει ότι υπάρχει διαρροή στο σύστημα. Για διαρροή τυχόν φυσαλίδων χρησιμοποιήθηκε μείγμα νερού με σαπούνι στους συνδέσμους.

3.8. Διαδικασίες φόρτωσης υδρογονανθράκων

Στην πειραματική διάταξη φορτώθηκαντα εξής μείγματα υδρογονανθράκων:

- ✓ Μεθάνιο – Επτάνιο (κανονικό) – Διοξείδιο του άνθρακα
- ✓ Μεθάνιο – Τολουόλιο – Διοξείδιο του άνθρακα
- ✓ Μεθάνιο – Κυκλοεξάνιο – Διοξείδιο του άνθρακα

3.8.1. Υπολογισμός αναλογίας δυαδικού μείγματος υδρογονανθράκων

Κατ' αρχάς παρασκευάστηκαν δυαδικά μείγματα αποτελούμενα από το αέριο (μεθάνιο) και από έναν υγρό (επτάνιο, τολουόλιο, κυκλοεξάνιο) υδρογονάνθρακα. Τα βήματα για τον υπολογισμό των όγκων της κάθε φάσης ώστε να προκύψει η επιθυμητή αναλογία είναι τα εξής:

- ➔ Έστω μείγμα μεθανίου – κυκλοεξανίου σε αναλογία 1:1
- ➔ Έστω 50ml ο όγκος του υγρού που θα συμμετέχει στο μείγμασε συνθήκες πίεσης 40bar και θερμοκρασία 20° C, όπου η πυκνότητά του και το μοριακό του βάρος είναι γνωστό από βιβλιογραφία (πηγή:

http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/DEN_C50.php).

$$\rho_{LIQ} = 0,7783 \text{ gr/cc στους } 20^\circ \text{ C και } 40 \text{ bar .}$$

$$MW = 84.16 \text{ g/mol}$$

- ➔ Υπολογισμός μάζας υγρού :

$$\rho_{LIQ} = \frac{m_{LIQ}}{V_{LIQ}} \rightarrow m_{LIQ} = \rho_{LIQ} * V_{LIQ} = 50\text{ml} * 0.7783\text{gr/ml} = 38,91 \text{ gr}$$

- ➔ Υπολογισμός mole υγρού :

$$n_{LIQ} = \frac{m}{MW} = 0,462 \text{ moles υγρού}$$

- ➔ Υπολογισμός απαιτούμενων moles αερίου:

Για αναλογία υγρού αερίου 1:1 τα moles του αερίου πρέπει να είναι όσα και τα moles του υγρού , δηλαδή $n_{GAS} = 0.462$

- ➔ Υπολογισμός όγκου αερίου από την εξίσωση των πραγματικών αερίων :

$$p * V = n * R * z * T$$

Απαιτείται ο υπολογισμός του συντελεστή συμπιεστότητας. Για συνθήκες 40bar και 20° C ο συντελεστής αυτός υπολογίζεται με τη μέθοδο Standing και Katz μέσω σχετικής πυκνότητας γ σε:

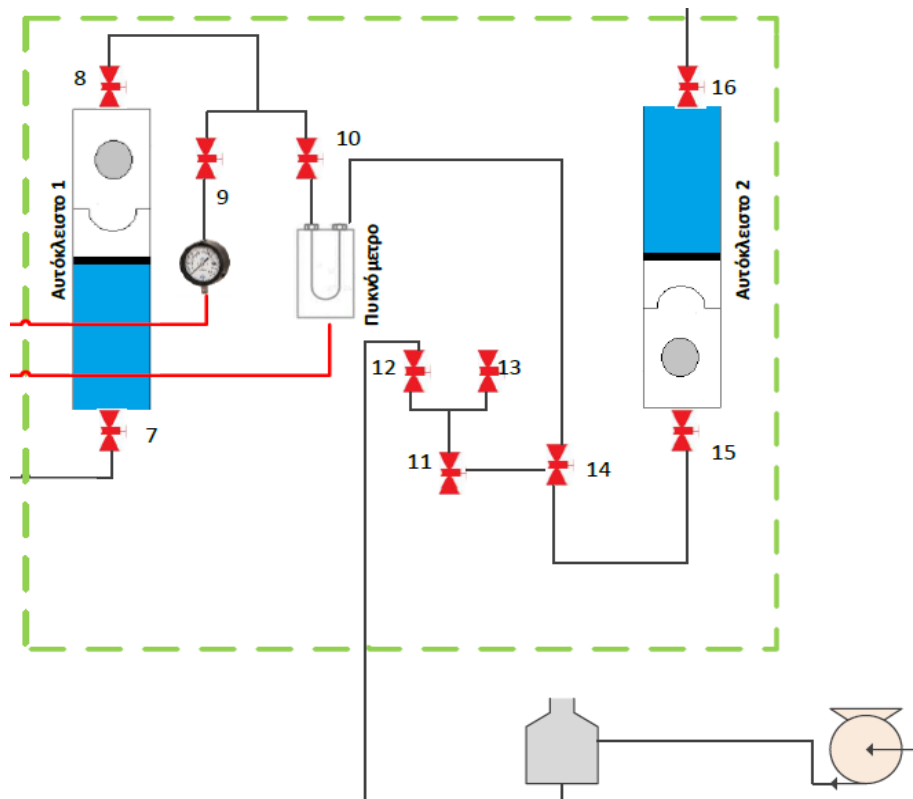
$$z = 0.93$$

Άρα τελικά

$$V = \frac{n \cdot R \cdot z \cdot T}{p} = 0.258 \text{ L} = 258 \text{ ml}$$

$$\text{όπου } R = 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

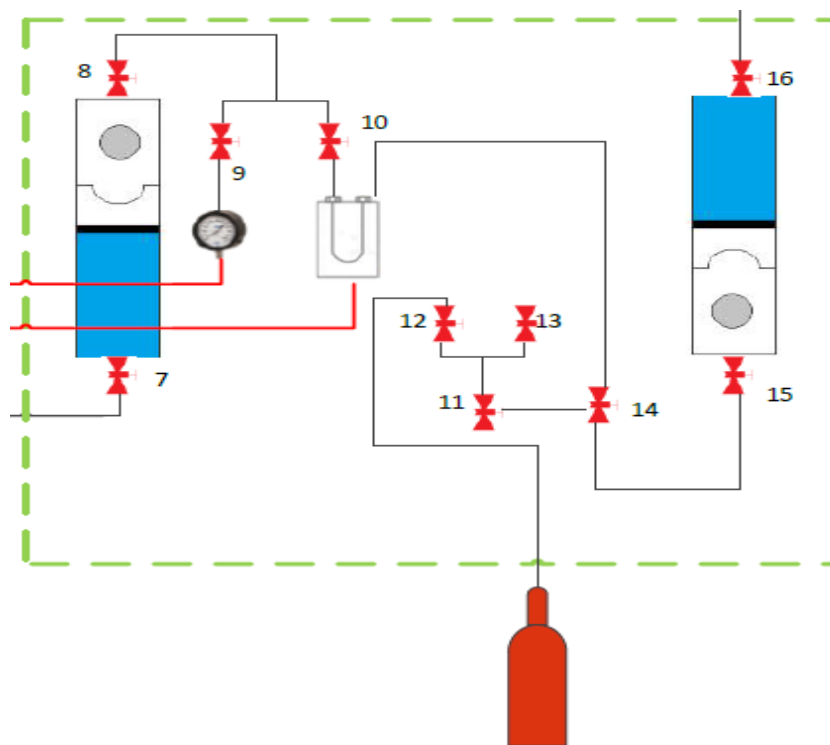
Αφού έγινε ο υπολογισμός των όγκων της κάθε φάσης, ακολούθησε η φόρτωση τους στην πειραματική διάταξη. Η φόρτωση του υγρού έγινε από το δοχείο φόρτωσης υγρού (εικόνα 3.7) μέσω πεπιεσμένου αέρα. Στο δοχείο τοποθετήθηκε η ποσότητα υγρού που απαιτείται (στο παράδειγμα 50ml) και συνδέεται στην πειραματική διάταξη. Ανοίγονται οι βαλβίδες 8,10,11,12,14 καθώς και η βαλβίδα για την εισπίεση του αέρα. Το υγρό φορτώνεται στο αυτόκλειστο 1. Στο σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η συνδεσμολογία για τη φόρτωση του υγρού στο σύστημα.



ΣΧΗΜΑ 3.8 : Φόρτωση υγρού στο σύστημα.

Ακολουθώς, φορτώθηκε το αέριο στο αυτόκλειστο 2 (σχήμα 3.9). Για τη φόρτωση του αερίου ακολουθήσαμε τα εξής βήματα:

- Γίνεται εισπίεση νερού στο αυτόκλειστο 2 μέσω των βαλβίδων 2, 5, 16 έτσι ώστε το έμβολό του να κατέβει στην κατώτατη θέση.
- Με την εντολή run θέτουμε πίεση 40 bar.
- Έπειτα με την εντολή refill, μεταφέρουμε 40 ml από το σύστημα των αυτόκλειστων στις αντλίες, δηλαδή τον όγκο ο οποίος θα εισπιαστεί. Παρατηρούμε πτώση πίεσης στο αυτόκλειστο.
- Συνδέεται η φιάλη με το σύστημα μέσω της βαλβίδας 12.
- Γίνεται καθαρισμός της γραμμής με το εισπιαζόμενο αέριο.
- Ανοίγονται οι βαλβίδες 14,15.
- Ανοίγεται η βαλβίδα 11 και το αέριο εισέρχεται στο σύστημα.
- Η βαλβίδα 12 κλείνει όταν η πίεση φτάσει στην αρχική τιμή της (40 bar).



ΣΧΗΜΑ 3.9 : Φόρτωση αερίου στο σύστημα.

3.8.2. Φόρτωση CO₂

Μετά τη μελέτη πυκνότητας του δυαδικού δείγματος, έγινε προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα σε σταδιακά αυξανόμενες περιεκτικότητες. Δεδομένου ότι γνωρίζουμε την ποσότητα και τη σύσταση του μείγματος που υπάρχει ήδη στην πειραματική διάταξη, γίνονται οι υπολογισμοί για τον όγκο διοξειδίου του άνθρακα που πρέπει να εισπιέσουμε προκειμένου να επιτύχουμε δεδομένη αναλογία. Παρακάτω εξηγείται η διαδικασία υπολογισμού του όγκου διοξειδίου του άνθρακα για αύξηση του ποσοστού συμμετοχής του. Η διαδικασία για τον υπολογισμό του αρχικού όγκου διοξειδίου του άνθρακα είναι η ίδια.

Έστω μείγμα μεθανίου-κυκλοεξανίου-CO₂ με κατά βάρος σύσταση όπως προέκυψε από την χρωματογραφική ανάλυση:

- CO₂ 19.02 %
- CH₄ 37.79%
- C₆H₁₂ 43.19%

Και θέλουμε να αυξήσουμε την περιεκτικότητα του CO₂ στο 50%.

➔ Ο όγκος του μείγματος στο σύστημά μας τη δεδομένη στιγμή αποτελείται από τον όγκο του υγρού (50ml), τον όγκο του μεθανίου (258ml) και τον όγκο του CO₂ που εισπιέστηκε αρχικά στο ποσοστό του 19,02%.

Έστω ο συνολικός όγκος του μείγματος V₀ σε συνθήκες 40bar και θερμοκρασία 20° C.

➔ Υπολογισμός μάζας στο σύστημα:

$$m_o = \rho_o * V_o \text{ (το } \rho_o \text{ σε συνθήκες } p_o, T_o)$$

➔ Υπολογισμός συνολικών moles στο σύστημα:

$$n_o = \frac{m_o}{19.02\% * MW(CO_2) + 37.79\% * MW(CH_4) + 43.19\% * MW(C_6H_{12})}$$

➔ Υπολογισμός επιμέρους moles για κάθε συστατικό:

- CO₂ : 19.02%*n_o = n_{CO2(αρχ)}
- CH₄ : 37.79%*n_o = n_{CH4}
- C₆H₁₂ : 43.19%*n_o = n_{C6H12}

➔ Υπολογισμός moles CO₂ για την επίτευξη επιθυμητής αναλογίας:

Με την προσθήκη 30,98% CO₂ έχουμε ότι:

$$\frac{n_o}{100-30,98} = n_o + n_{CO2(τελ)} \rightarrow n_{CO2(τελ)} = 0,46 * n_o$$

➔ Υπολογισμός όγκου διοξειδίου του άνθρακα από την εξίσωση των πραγματικών αερίων:

$$p * V = n * R * z * T$$

Απαιτείται ο υπολογισμός του συντελεστή συμπίεστικότητας . Για συνθήκες 40bar και 20° C με τη μέθοδο Standing και Katz μέσω της σχετικής πυκνότητας γ:
 $z = 0.74$

Άρα τελικά

$$V_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} * R * z * T}{p}$$

όπου $R = 0.082 \frac{\text{atm} * \text{L}}{\text{mol} * \text{K}}$

Το διοξείδιο του άνθρακα φορτώνεται στο σύστημα με την διαδικασία φόρτωσης αερίου από τη φιάλη διοξειδίου του άνθρακα.

4. Παρουσίαση αποτελεσμάτων

4.1. Γενικές παρατηρήσεις

Όπως προαναφέρθηκε, κατά την πειραματική διαδικασία έγινε μελέτη της πυκνότητας 3 μειγμάτων υδρογονανθράκων αποτελούμενα από μεθάνιο, ένα εκ των τριών διαφορετικών κατηγοριών υγρού υδρογονάνθρακα (αλκάνια, αρωματικοί, ναφθενικά) και διοξείδιο του άνθρακα ως προς τη συμπεριφορά της μεταβολής της πυκνότητάς τους με την προσθήκη CO₂. Οι συνθήκες μελέτης ήταν από 100 bar – 517.2bar πίεσης και θερμοκρασίες 50°, 70°, 90° C. Τα μείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν συγκεκριμένα τα εξής:

- ✓ Μεθάνιο – Κανονικό επτάνιο (αναλογία 2:1) + CO₂ σε περιεκτικότητες 23% , 75% .
- ✓ Μεθάνιο – Τολουόλιο (αναλογία 1:1) + CO₂ σε περιεκτικότητες 13% , 27% , 71% .
- ✓ Μεθάνιο – Κυκλοεξάνιο (αναλογία 1:1) + CO₂ σε περιεκτικότητες 19% , 47% , 68%.

Αρχικά ελέγχθηκε η επαναληψιμότητα των μετρήσεων. Παρατηρήθηκε η απόκλιση που έχουν οι μετρούμενες τιμές περιόδου ταλάντωσης με το χρόνο σε ένα τυχαίο τριαδικό μείγμα (μεθάνιο-κανονικό επτάνιο-διοξείδιο του άνθρακα) αν αυτό μετρηθεί διαδοχικά πολλές φορές. Στο κεφάλαιο 4.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ως προς τις μετρούμενες τιμές καθώς και η απόκλιση που έχουν μεταξύ τους.

Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το μεθάνιο (κεφάλαιο 4.3) και γίνεται η σύγκριση αυτού με την προηγούμενη μελέτη ως προς τη διαδικασία της βαθμονόμησης. Μ αυτόν τον τρόπο είδαμε το κατά πόσο συμφωνούν οι προηγούμενες μετρήσεις με τις παρούσες.

Για κάθε μείγμα, μετρήθηκαν η τιμή της περιόδου ταλάντωσης του πυκνομέτρου σε κάθε πίεση και θερμοκρασία και με τη χρήση των εξισώσεων TUC_G για πυκνότητες < 0,6gr/cc και TUC_L για πυκνότητες > 0,6 gr/cc (εξισώσεις 3.3, 3.4) υπολογίστηκε η αντίστοιχη πυκνότητα. Στη συνέχεια, εκτιμήθηκαν οι τιμές των πυκνοτήτων που προέβλεψε το μοντέλο Winprop της CMG στις ίδιες συνθήκες. Στα διαγράμματα παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις της περιόδου σε εύρος πιέσεων 517,2 – 100 bar για θερμοκρασίες 50, 70, 90° C καθώς και οι αντίστοιχες τιμές πυκνότητας του μοντέλου Winprop. Ακολούθως παρουσιάζονται συγκριτικά διαγράμματα πυκνότητας-πίεσης για όλες τις συστάσεις σε κάθε μείγμα για κάθε θερμοκρασία.

Στα μείγματα μεθάνιο-τολουόλιο-CO₂ και μεθάνιο-κυκλοεξάνιο-CO₂ προσδιορίστηκαν επιπλέον οι πιέσεις φυσαλίδας για κάθε σύσταση και θερμοκρασία. Ο προσδιορισμός αυτός προέκυψε από διαγράμματα όγκου – πίεσης και έγινε σύγκριση αυτών με τις αντίστοιχες πιέσεις φυσαλίδας που προέβλεψε το μοντέλο Winprop.

Για κάθε μείγμα παρουσιάζεται επίσης ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop της CMG καθώς και η μετρηθείσα σύσταση του κάθε μείγματος.

Επιπροσθέτως, έγινε ρύθμιση των παραμέτρων του μοντέλου Winprop (volume shift, Kij) για βέλτιστη σύγκλιση με τις πειραματικές μετρήσεις.

Στο τελευταίο μέρος του κεφαλαίου, υπολογίστηκε η διόγκωση των προς μελέτη μειγμάτων στην μονοφασική περιοχή. Παρουσιάζονται οι επί τοις εκατό διαφορές του όγκου κατά την αυξανόμενη περιεκτικότητα σε CO₂.

4.2. Επαναληψιμότητα μετρήσεων

Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας των μετρήσεων μετρήθηκε τέσσερις φορές μείγμα μεθανίου – κανονικού επτανίου. Το μείγμα αυτό μελετήθηκε σε θερμοκρασία 90° C και σε εύρος πιέσεων 500bar έως 250 bar. Τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων παρουσιάζονται στο Παράρτημα. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι υπολογιζόμενες πυκνότητες βάσει των μετρούμενων περιόδων ταλάντωσης και τις εξισώσεις TUC_G και TUC_L. Κατόπιν, στον Πίνακα 4.2 βλέπουμε την επί τοις εκατό απόκλιση που έχουν η 2^η, 3^η και 4^η μέτρηση με την πρώτη .

Πίεση(bar)	Πυκνότητα (gr/ml)	Πυκνότητα (gr/ml)	Πυκνότητα (gr/ml)	Πυκνότητα (gr/ml)
	1 ^η ΜΕΤΡΗΣΗ	2 ^η ΜΕΤΡΗΣΗ	3 ^η ΜΕΤΡΗΣΗ	4 ^η ΜΕΤΡΗΣΗ
517.2	0.4151	0.4163	0.4122	0.4119
500	0.4119	0.4092	0.4054	0.4049
450	0.4027	0.4014	0.3971	0.3967
400	0.3893	0.3916	0.3874	0.3868
350	0.3768	0.3794	0.3747	0.3744
300	0.3618	0.3630	0.3579	0.3577

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1: Υπολογιζόμενες τιμές πυκνότητας .

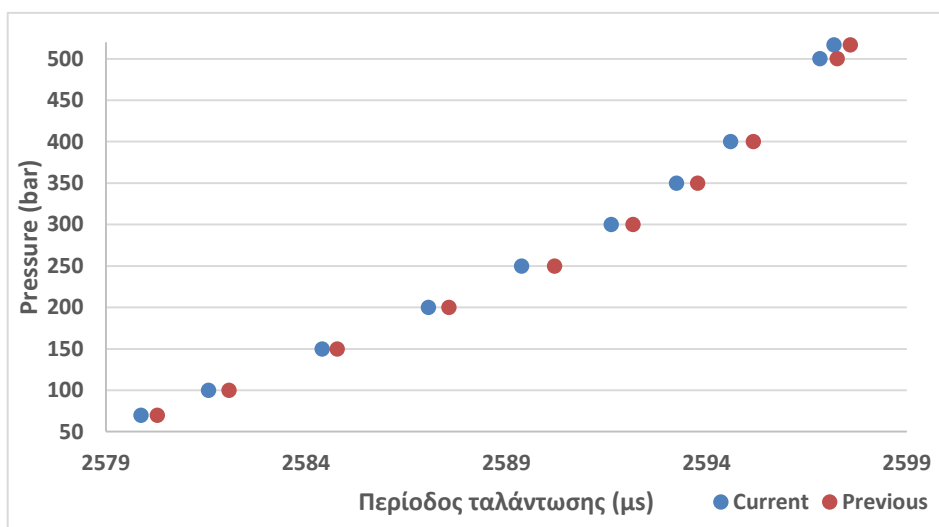
ΑΠΟΚΛΙΣΗ (%)	ΑΠΟΚΛΙΣΗ (%)	ΑΠΟΚΛΙΣΗ (%)
1 ^η ΜΕ 2 ^η	1 ^η ΜΕ 3 ^η	1 ^η ΜΕ 4 ^η
0.292385443	0.704682194	0.76201468
0.649665246	1.597405251	1.71381402
0.340125866	1.412826549	1.520964011
0.602680968	0.490302544	0.636515099
0.689684971	0.547675239	0.635853263
0.338854471	1.086274013	1.136097045

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2 : Απόκλιση επί τοις εκατό μεταξύ των μετρήσεων.

Παρατηρείται πως η 1^η με τη 2^η μέτρηση έχουν χαμηλή απόκλιση, η οποία στην 3^η και 4^η αυξάνουν. Η διαφορά αυτή οφείλεται πιθανώς στην διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ των μετρήσεων, έστω και αν είναι ελάχιστη (της τάξεως δευτέρου δεκαδικού).

4.3. Μέτρηση τιμών μεθανίου και σύγκρισή τους με τιμές από παλαιότερη μελέτη

Το μεθάνιο επιλέχθηκε σαν το συστατικό μελέτης για τη σύγκριση των τιμών πυκνότητας, με προηγούμενη εργασία^[20], λόγω της μετέπειτα χρήσης του σε όλα τα προς μελέτη μείγματα. Συγκρίθηκαν οι τιμές των πυκνοτήτων που προέκυψαν από τις μετρήσεις των περιόδων ταλάντωσης του πυκνομέτρου σε εύρος πιέσεων από 517,2 bar έως 100 bar. Στα διαγράμματα 4.1 και 4.2 υπάρχει η σύγκριση των τωρινών τιμών με αυτές τις προηγούμενης μελέτης:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.1: Σύγκριση τιμών περιόδου ταλάντωσης.

Στους πίνακες 4.3 , 4.4 υπολογίστηκε η % απόκλιση των πυκνοτήτων που προέκυψαν από τις μετρήσεις περιόδου ταλάντωσης:

Απόκλιση(%)
2.60
2.76
3.96
3.97
4.51
8.01
6.16
6.27
14.83
20.48

ΠΙΝΑΚΕΣ 4.3: Απόκλιση (%) μεταξύ των πυκνοτήτων.

4.4. Μείγμα Μεθανίου – τολουολίου – CO₂

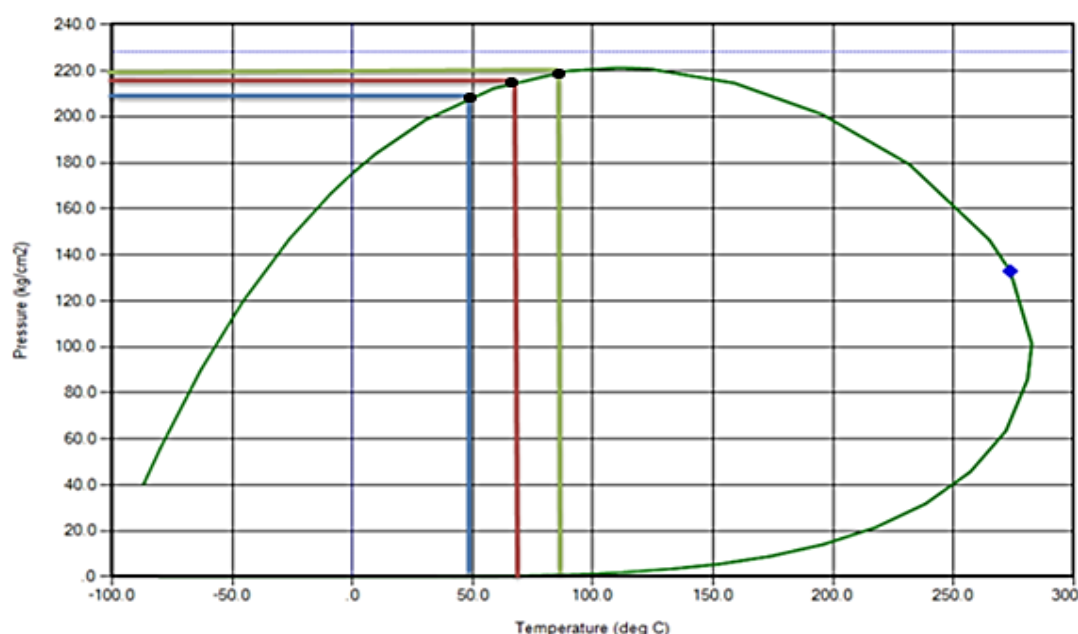
Το μείγμα μελετήθηκε σε 4 διαφορετικές περιεκτικότητες CO₂ (0% , 13,87% , 27,45% , 71,86%) και 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (50°, 70°, 90° C). Το μείγμα με περιεκτικότητα 71,86% σε CO₂ μελετήθηκε επιπροσθέτως και σε θερμοκρασία των 60° C. Η μέτρηση στην θερμοκρασία αυτή έγινε για να εκτιμηθεί καλύτερα η θερμοκρασία του κρίσιμου σημείου.

4.4.1. Μείγμα μεθανίου- τολουολίου (C₇H₈) χωρίς προσθήκη CO₂

Η σύσταση του μείγματος είναι:

Composition (mole %)	
CO ₂	0
CH ₄	43.8
C ₇ H ₈	56.2

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από την προσομοίωση του μοντέλου Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις φυσαλίδας σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

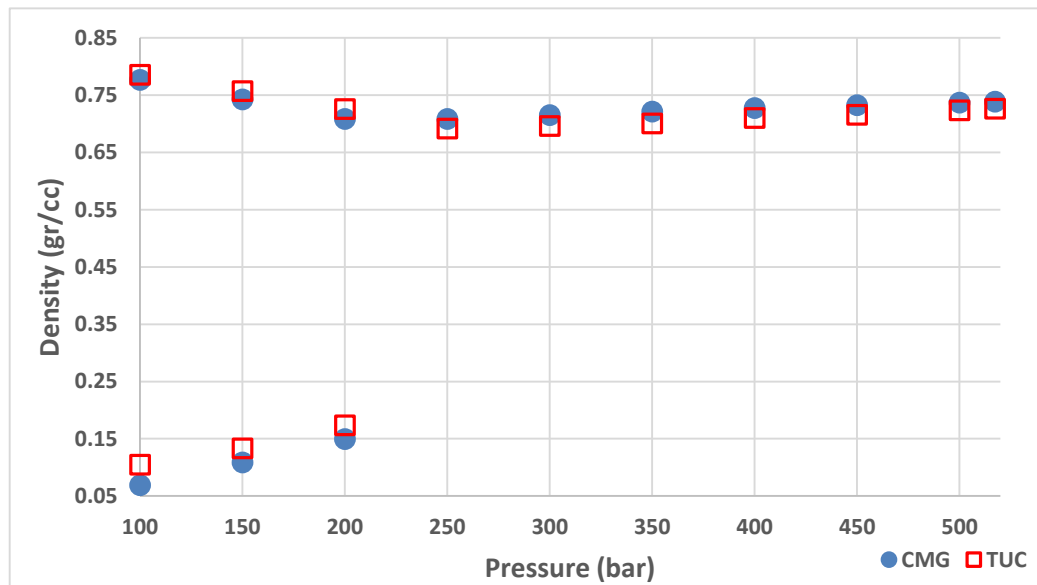


ΣΧΗΜΑ 4.1 :Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 43.8% – τολουολίου 56.2%. Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

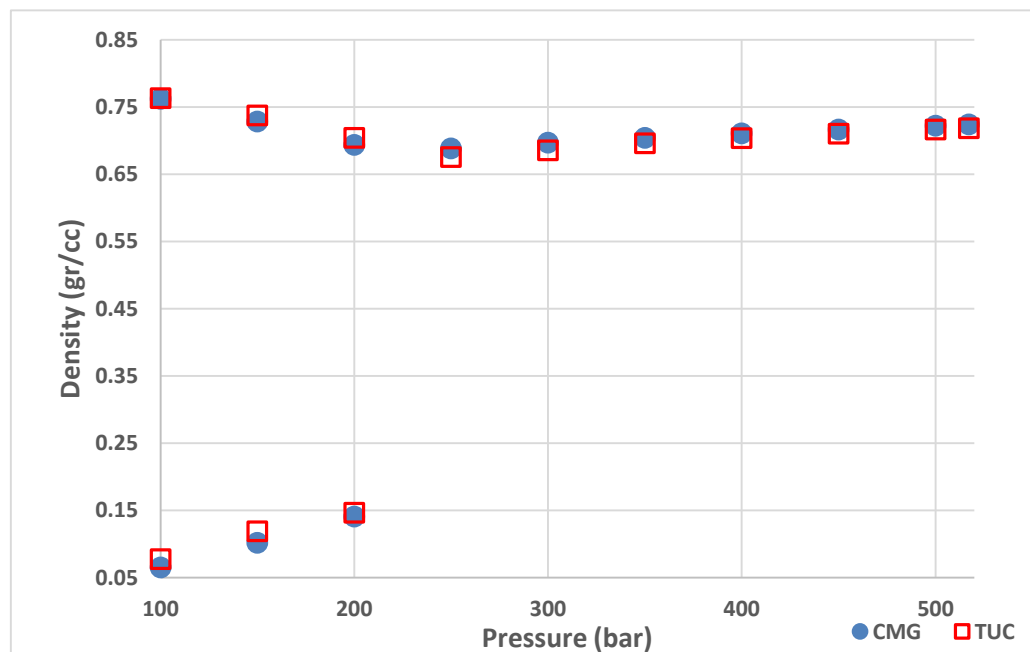
Συγκεκριμένα οι πιέσεις κορεσμού μετρήθηκαν ως:

Θερμοκρασία (°C)	Μετρούμενες (kg/cm ²)	Εκτιμώμενες από Winprop
50	230.6	208.9
70	233	215.9
90	233.8	220

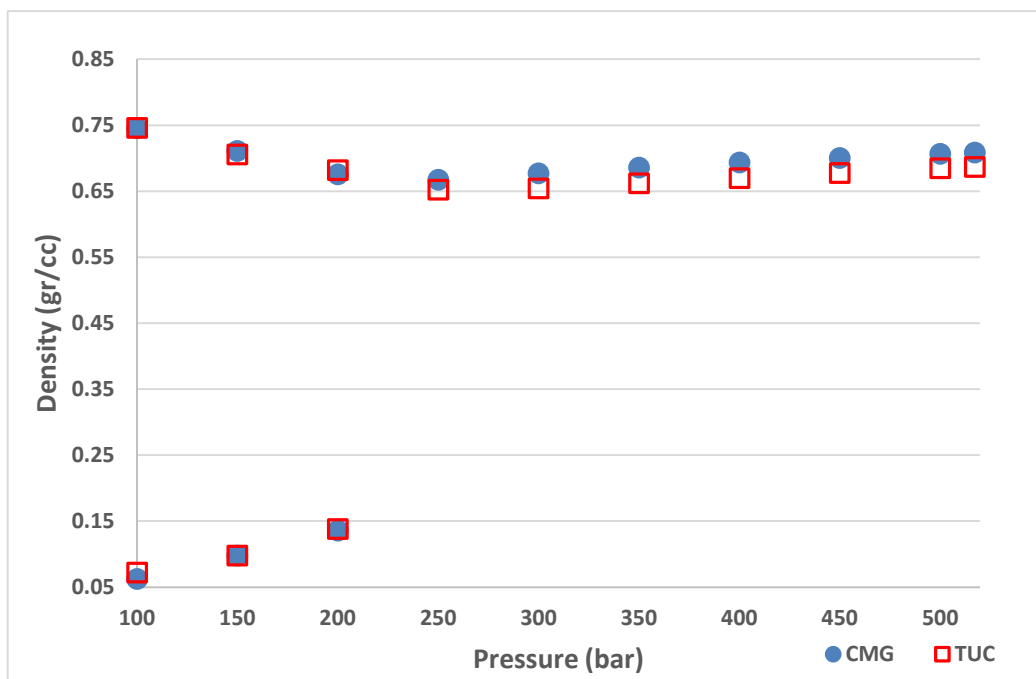
Στα διαγράμματα 4.3, 4.4, 4.5 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για κάθε θερμοκρασία συγκρινόμενες με αυτές του μοντέλου Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.2 : Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 43.8% - τολουολίου 56.2% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.3: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 43.8% – τολουολίου 56.2% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.4: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 43.8% - τολουολίου 56.2% στους 90° C.

Όπως παρατηρούμε από το σχήμα 4.1 η περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων που μελετήθηκε βρίσκεται αριστερά και μακριά του κρίσιμου σημείου, δηλαδή στην περιοχή των σημείων φυσαλίδας. Η μέγιστη απόκλιση μεταξύ των υπολογιζόμενων πιέσεων φυσαλίδας και των αντίστοιχων του μοντέλου Winprop είναι 11 kg/cm².

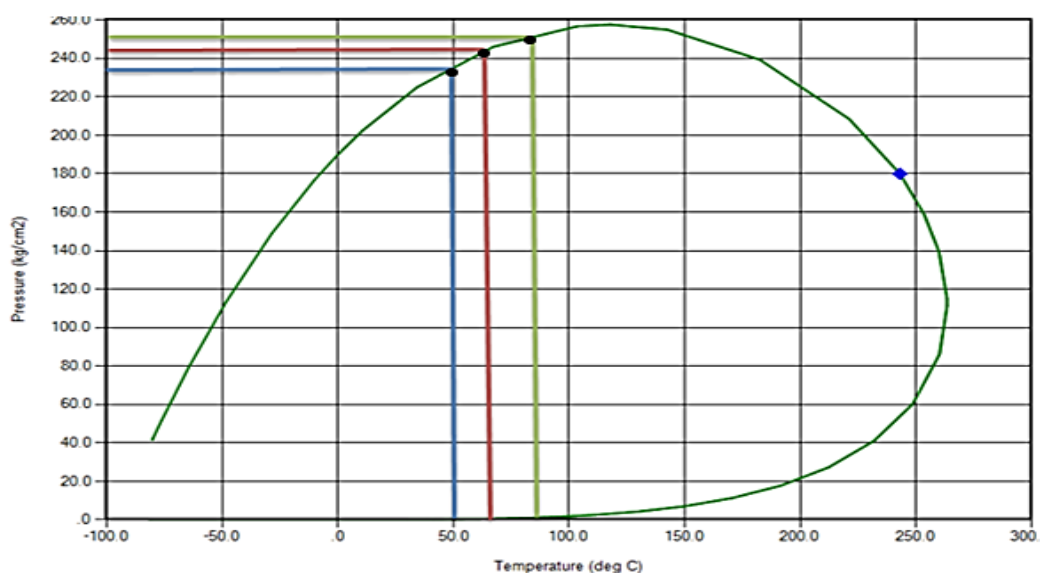
Στα διαγράμματα 4.3, 4.4, 4.5 παρατηρούμε πτώση της πυκνότητας κατά την άνοδο της θερμοκρασίας από 50° C σε 90° C κατά περίπου 0,04 gr/cc με μέγιστη απόκλιση από τις τιμές του Winprop 0.035 gr/cc στη διφασική περιοχή και συγκεκριμένα στην αέρια φάση.

4.4.2. Μείγμα μεθανίου- τολουόλιου(C_7H_8) με CO_2 (περιεκτικότητα 13,87%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

Composition (mole %)	
CO_2	13,87
CH_4	42,81
C_7H_8	43,32

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού(φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

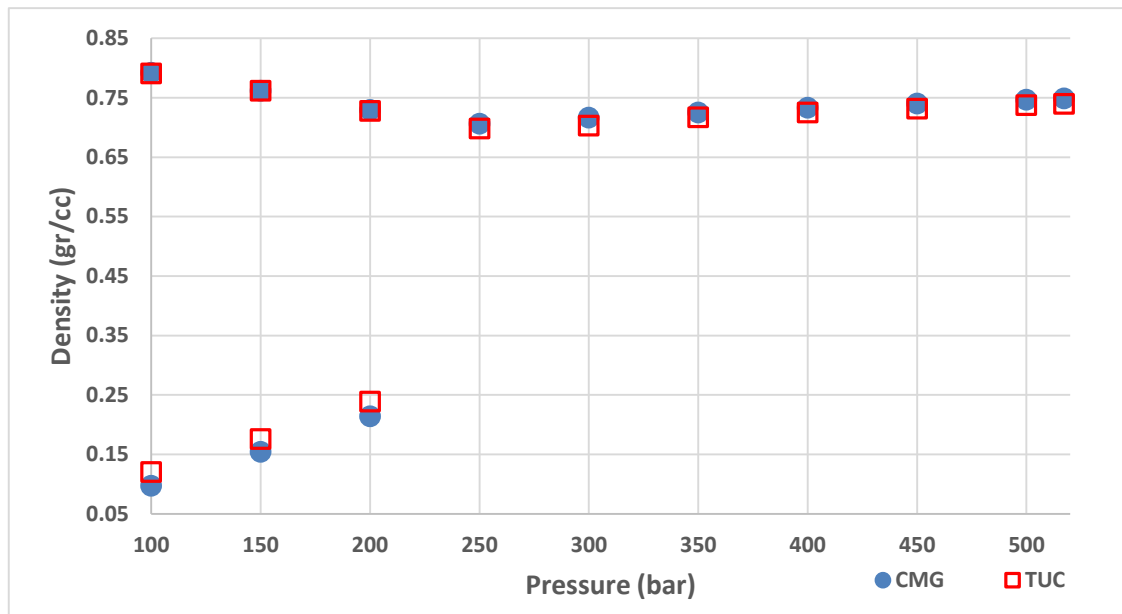


ΣΧΗΜΑ 4.2 :Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 42.81% – τολουόλιου 43.32% + CO_2 13.87%. Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

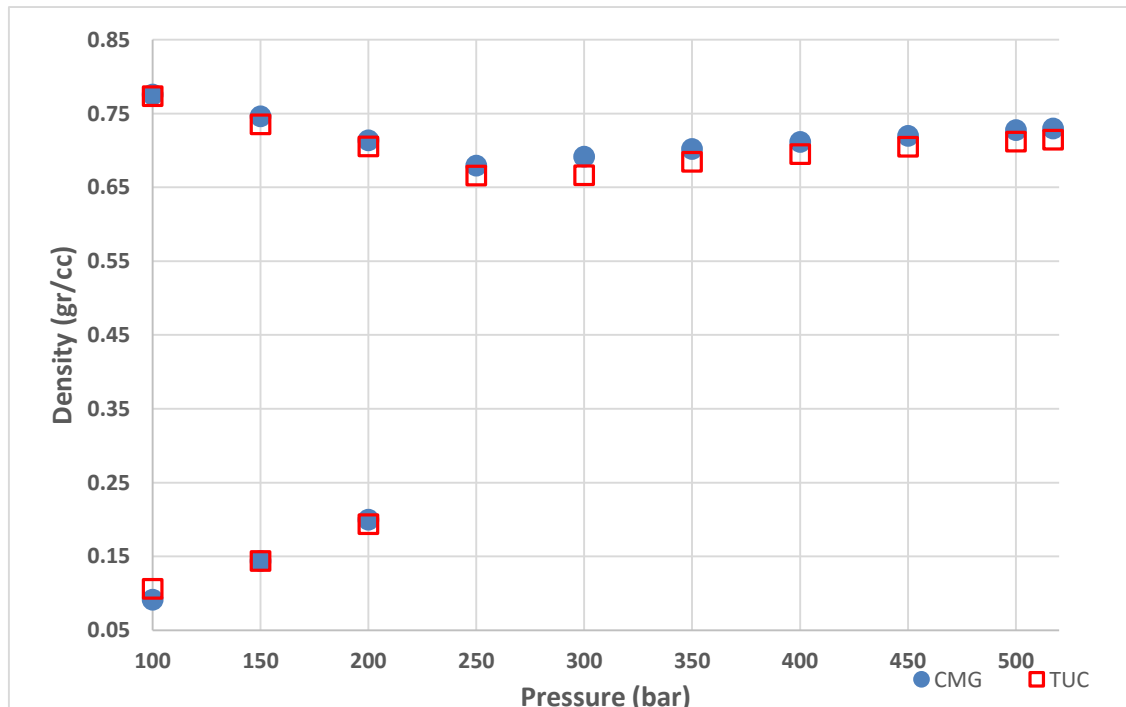
Συγκεκριμένα οι πιέσεις κορεσμού μετρήθηκαν ως:

Θερμοκρασία (°C)	Μετρούμενες (kg/cm ²)	Εκτιμώμενες από Winprop
50	243.1	236.5
70	251.8	247.3
90		

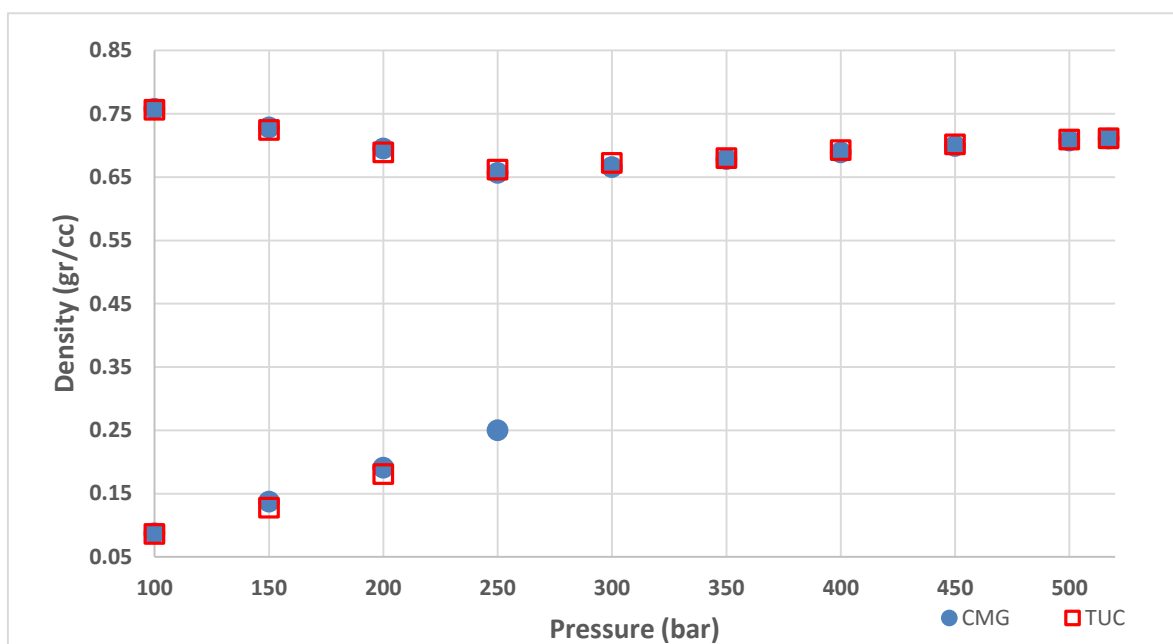
Στα διαγράμματα 4.6 , 4.7 , 4.8 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για κάθε θερμοκρασία συγκρινόμενες με αυτές του μοντέλου Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.5: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 42.81% - τολουολίου 43.32% + CO₂ 13.87% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.6: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 42.81% - τολουολίου 43.32 + CO₂ 13.87% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.7: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 42.81% - τολουολίου 43.32% + CO₂ 13.87% στους 90° C.

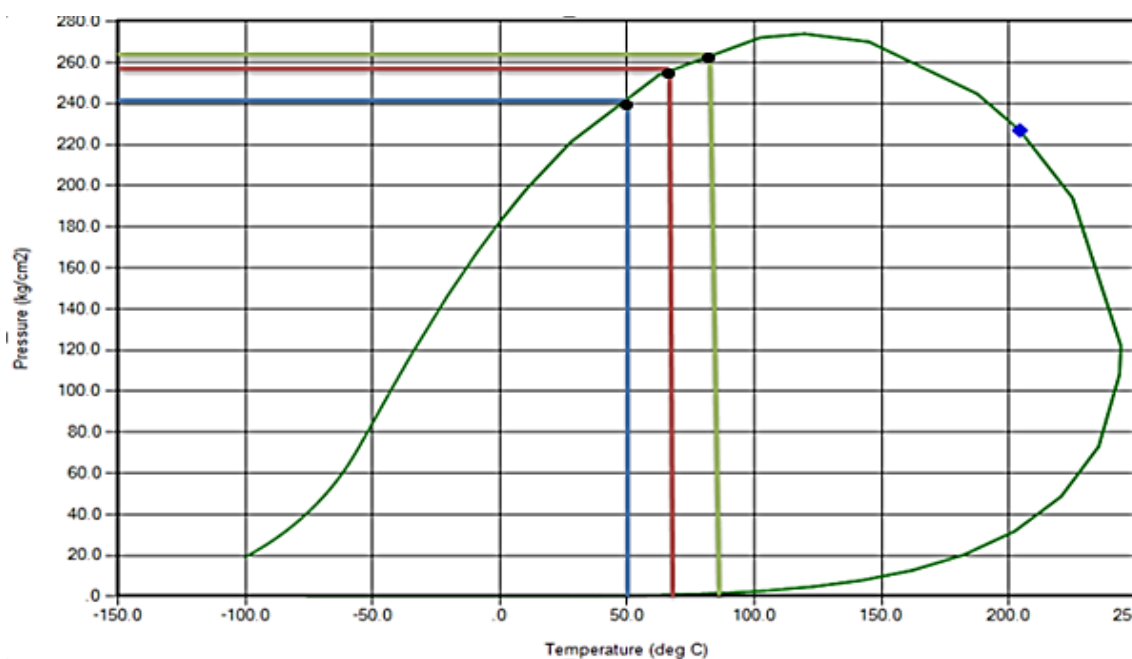
Όπως παρατηρούμε από το σχήμα 4.2 η περιοχή που μελετήθηκε βρίσκεται αρκετά μακριά του κρίσιμου σημείου. Η μέγιστη απόκλιση μεταξύ των υπολογιζόμενων πιέσεων φυσαλίδας και των αντίστοιχων του μοντέλου Winprop είναι 5 kg/cm². Στα διαγράμματα 4.6, 4.7, 4.8 παρατηρούμε πτώση της πυκνότητας κατά την άνοδο της θερμοκρασίας από 50 σε 90° C κατά περίπου 0,028 gr/cc με μέγιστη απόκλιση από τις τιμές του Winprop 0,027 gr/cc στη διφασική περιοχή και συγκεκριμένα στην αέρια φάση.

4.4.3. Μείγμα μεθανίου- τολουολίου(C_7H_8) με CO_2 (περιεκτικότητα 27,45%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

Composition (mole %)	
CO_2	27,45
CH_4	39,58
C_7H_8	32,97

Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού(φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

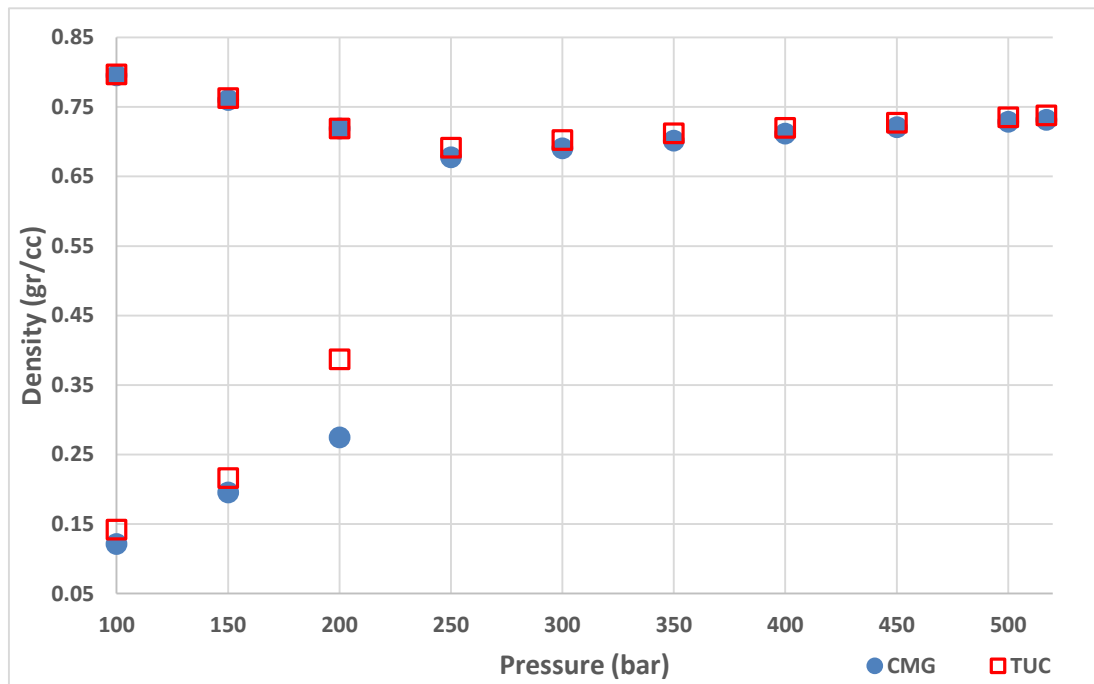


ΣΧΗΜΑ 4.3 :Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 39.58% – τολουολίου 32.97% + CO_2 27,45% . Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

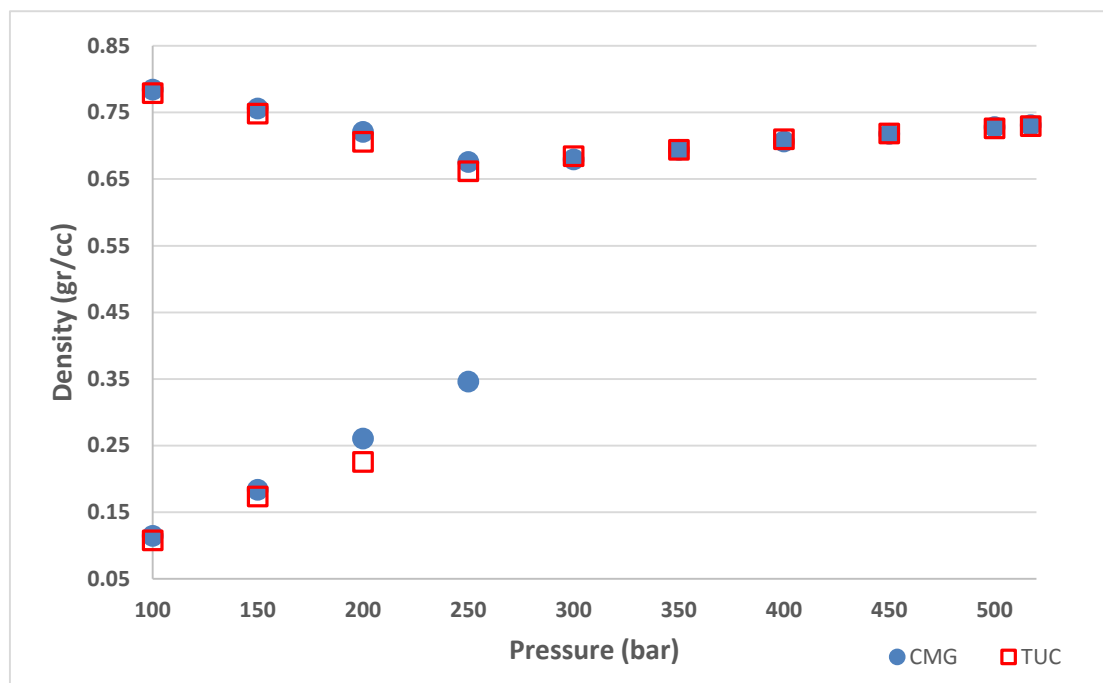
Συγκεκριμένα οι πιέσεις κορεσμού μετρήθηκαν ως :

Θερμοκρασία (°C)	Μετρούμενες (kg/cm ²)	Εκτιμώμενες από Winprop
50	243.31	244.03
70	249.8	258.89
90	261.1	268.61

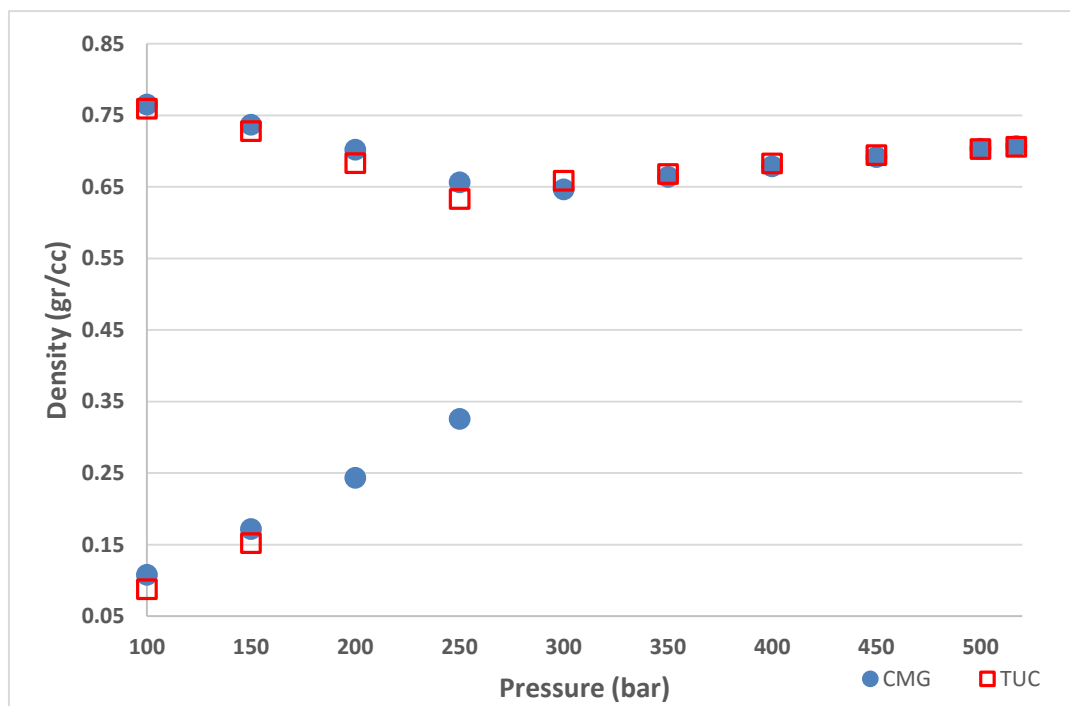
Στα διαγράμματα 4.9 , 4.10 , 4.11 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για κάθε θερμοκρασία και αυτές του μοντέλου Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.8: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 39.58% - τολουολίου 32.97% + CO₂ 27,45% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.9: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 39.58% - τολουολίου 32.97% + CO₂ 27,45% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.10: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 39.58% - τολουολίου 32.97% + CO₂ 27,45% στους 90° C.

Όπως παρατηρούμε από το σχήμα 4.3 η περιοχή που μελετήθηκε βρίσκεται μακριά από το κρίσιμο σημείο και βρίσκεται στην περιοχή των σημείων φυσαλίδας. Η μέγιστη απόκλιση μεταξύ των υπολογιζόμενων πιέσεων φυσαλίδας και των αντίστοιχων του μοντέλου Winprop είναι 9 kg/cm².

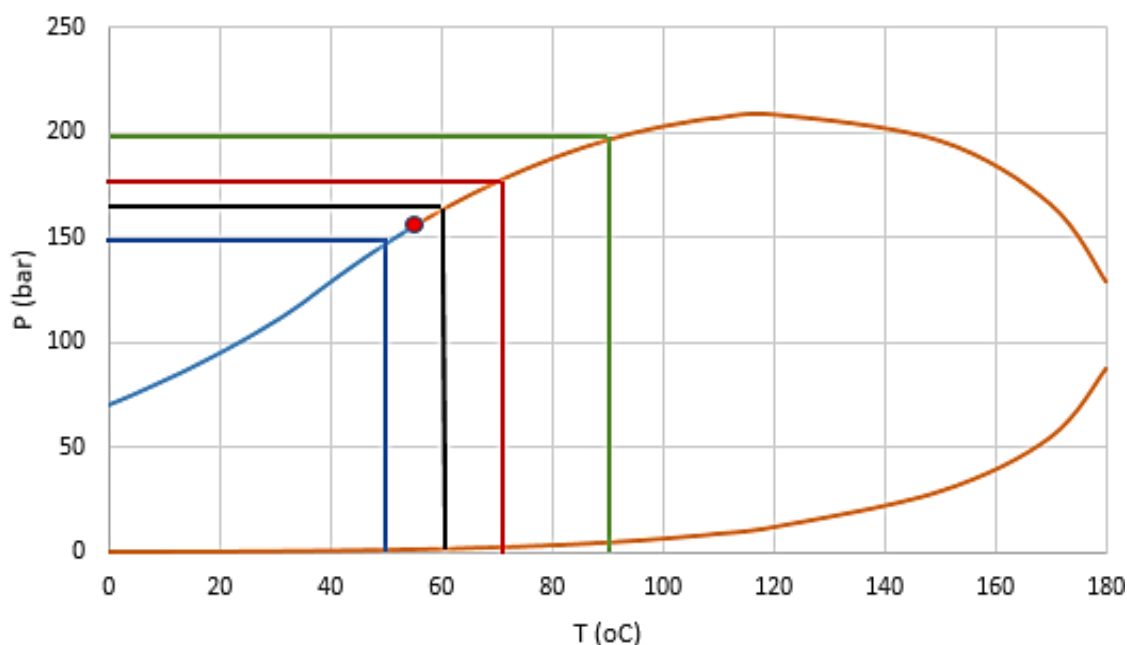
Στα διαγράμματα 4.9, 4.10, 4.11 παρατηρούμε πτώση της πυκνότητας με άνοδο της θερμοκρασίας από 50° C σε 90° C κατά περίπου 0,031 gr/cc με μέγιστη απόκλιση από τις τιμές του Winprop 0,1 gr/cc, συγκεκριμένα σε 50° C και πίεση 200 bar.

4.4.4. Μείγμα μεθανίου- τολουολίου(C_7H_8) με CO_2 (περιεκτικότητα 71,86%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

Composition (mole %)	
CO_2	71,86
CH_4	15,23
C_7H_8	12,91

Στο σχήμα 4.4 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από προσομοίωση με την εξίσωση Peng Robinson, με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού(φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

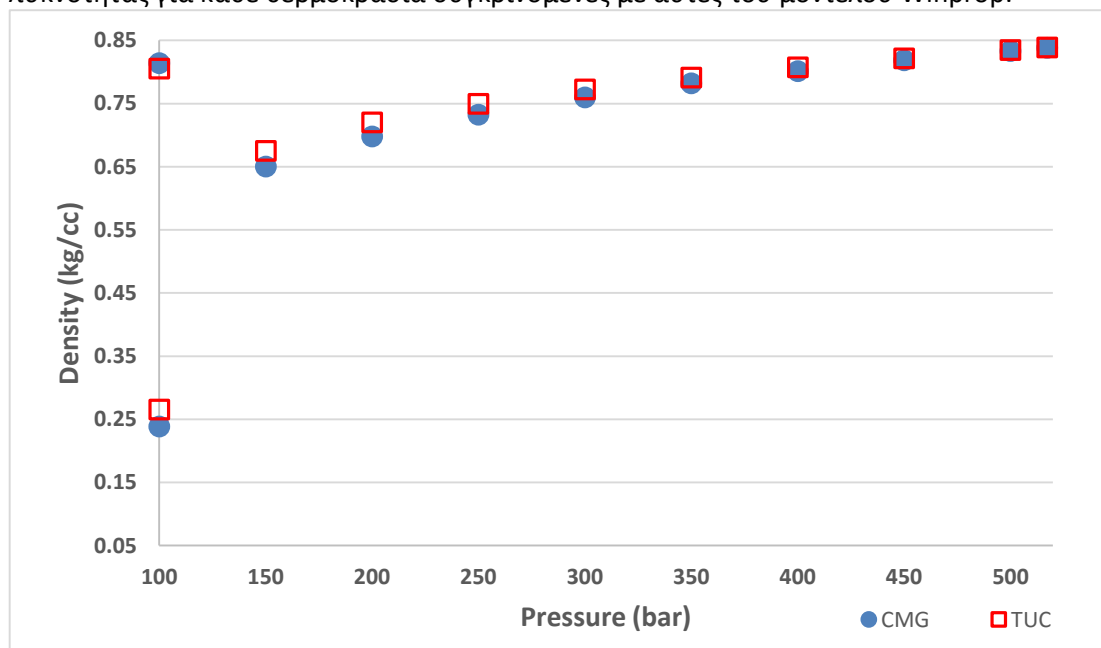


ΣΧΗΜΑ 4.4 : Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 15.23% – τολουολίου 12.91% + CO_2 71,86%. Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το κόκκινο το κρίσιμο σημείο.

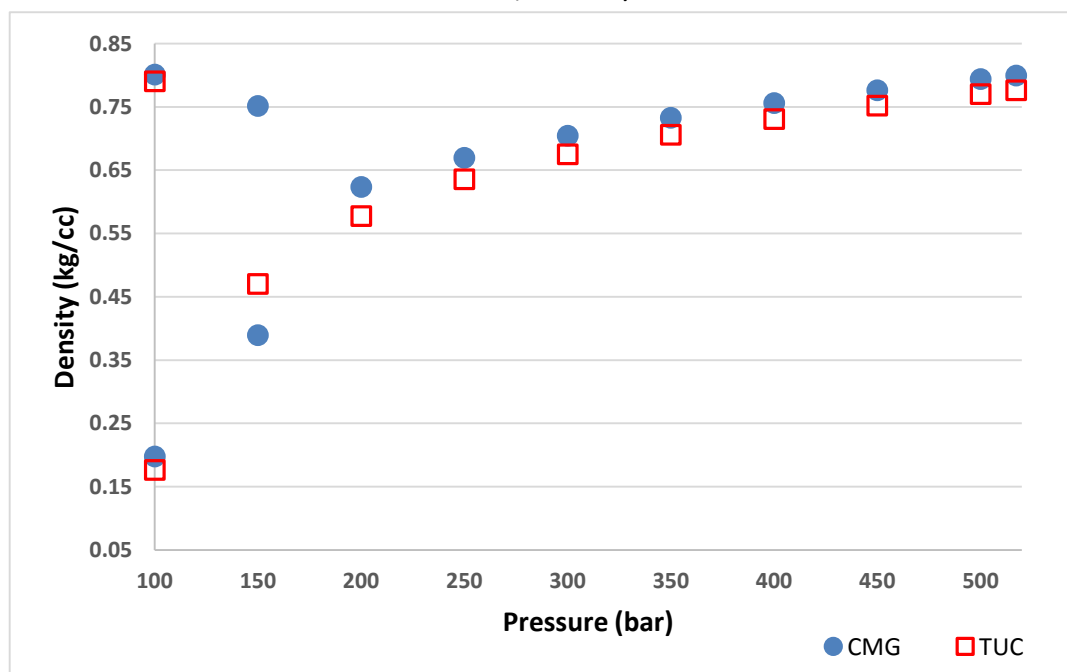
Για το συγκεκριμένο μείγμα η περιοχή μελέτης της πυκνότητας βρίσκεται εκατέρωθεν του κρίσιμου σημείου όπως φαίνεται στο σχήμα 4.4. Αυτό σημαίνει με την προϋπόθεση πως τα αποτελέσματα της προσομοίωσης είναι ακριβή, ότι στις θερμοκρασίες 60,70,90° C η πίεση κορεσμού ήταν σημείο δρόσου (dew point) και όχι σημείο φυσαλίδας (bubble point) όπως στα προηγούμενα μείγματα. Κατά την πειραματική διαδικασία αυτό έγινε αντιληπτό από τον κατά πολύ μικρότερο όγκο υγρού που περιέχεται στο σύστημα, πράγμα το οποίο σημαίνει πως δεν υπάρχει επαρκής όγκος για τη μέτρηση της δεύτερης φάσης. Η παρατήρηση αυτή έγινε παρατηρώντας την ένδειξη πυκνότητας του πυκνομέτρου κατά τη μεταφορά του ρευστού από το ένα κελί στο άλλο. Μετά από πολλές μεταφορές ο διαχωρισμός των φάσεων άρα και οι τιμές των πυκνοτήτων των 2 φάσεων είναι ξεκάθαρες.

Επομένως κατά τη διάρκεια μεταφοράς του ρευστού, ήταν δυνατή η εκτίμηση του όγκου της κάθε φάσης βάσει των αναγραφόμενων πυκνοτήτων. Ενώ στα υπόλοιπα μείγματα τολουολίου κατά την έλευση του τολουολίου από το πυκνόμετρο παρατηρήταν σημαντική ποσότητα υγρής φάσης, στη συγκεκριμένη περίπτωση ο όγκος ήταν κατά πολύ μικρότερος. Για το λόγο αυτό όπως φαίνεται στα διαγράμματα 4.13 και 4.14 δεν ήταν δυνατή η μέτρηση της πυκνότητας για την υγρή φάση. Η μέγιστη απόκλιση σε σχέση με τις τιμές του Winprop είναι περίπου στα 0,022 gr/cc.

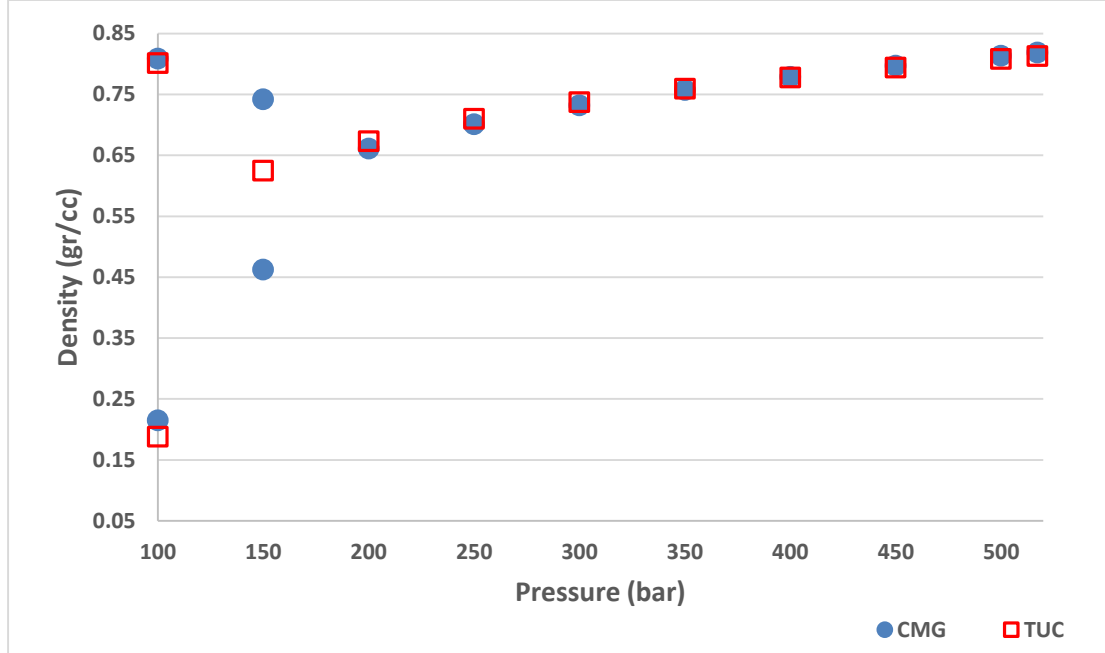
Στα διαγράμματα 4.12, 4.13, 4.14, 4.15 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για κάθε θερμοκρασία συγκρινόμενες με αυτές του μοντέλου Winprop:



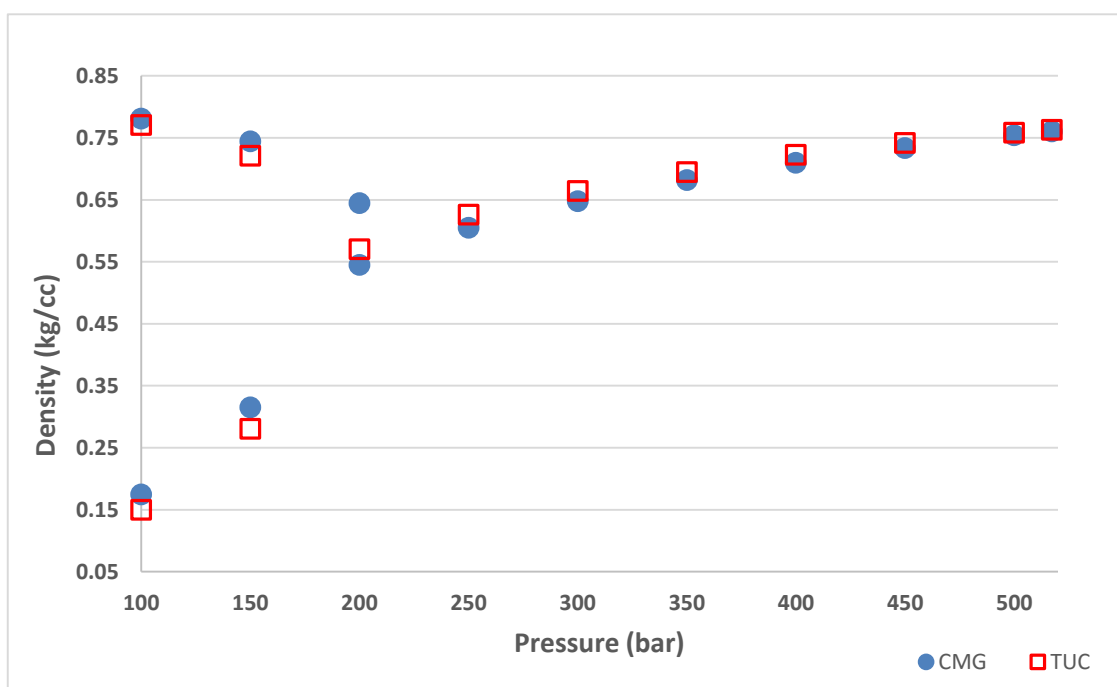
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.11: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 15.23% - τολουολίου 12.91% + CO₂ 71,86% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.12: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 15.23% - τολουολίου 12.91% + CO₂ 71,86% στους 60° C.



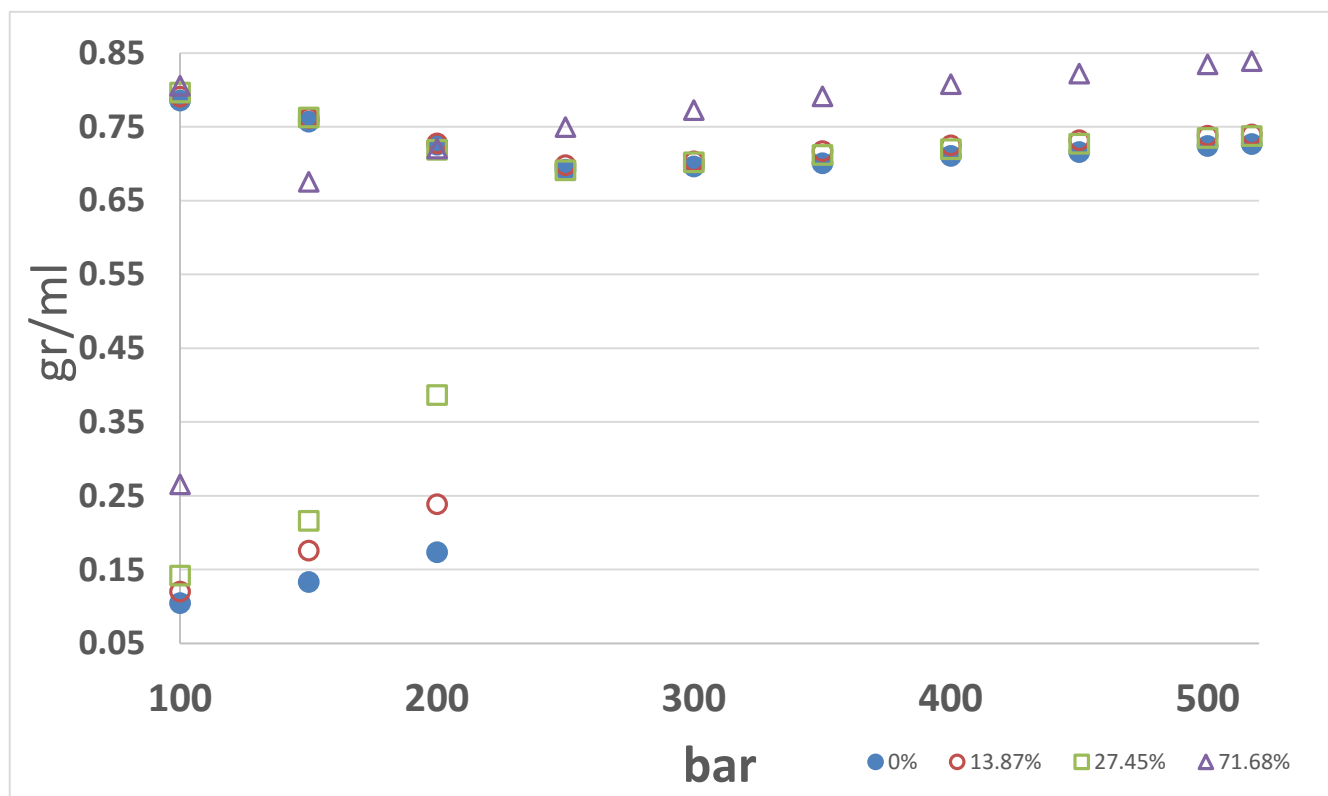
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.13: Πυκνότητες με την πίεση μείγματος μεθανίου 15.23% - τολουολίου 12.91% + CO₂ 71,86% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.14: Πυκνότητες με την πίεση μείγματος μεθανίου 15.23% - τολουολίου 12.91% + CO₂ 71,86% στους 90° C.

4.4.4.1. Μετρήσεις πυκνοτήτων με την πίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες μειγμάτων μεθανίου-τολουολίου με διαφορετική συγκέντρωση CO₂.

Στα διαγράμματα 4.16 , 4.17 , 4.18 παρουσιάζονται οι μεταβολές της πυκνότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ για τις θερμοκρασίες 50 , 70 , 90° C .

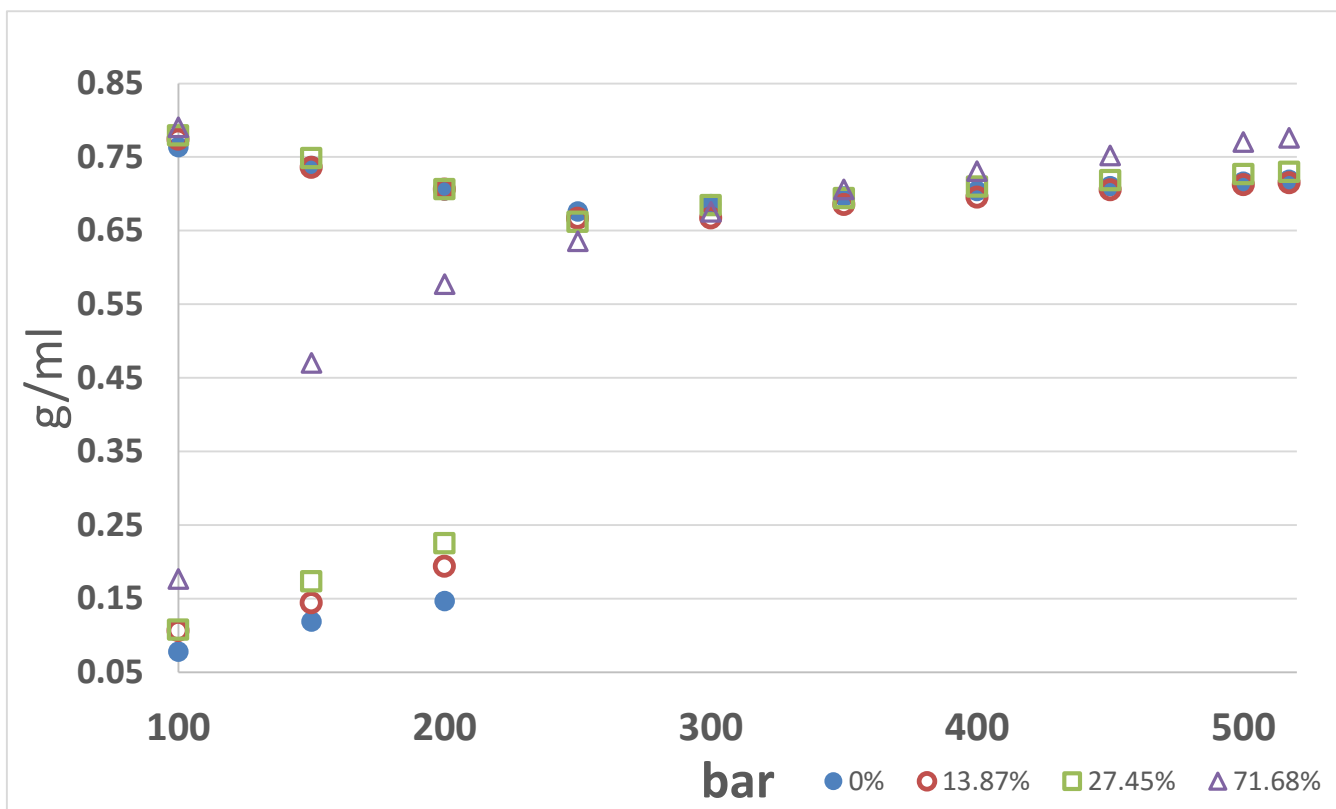


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.15: Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-τολουολίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 50° C.

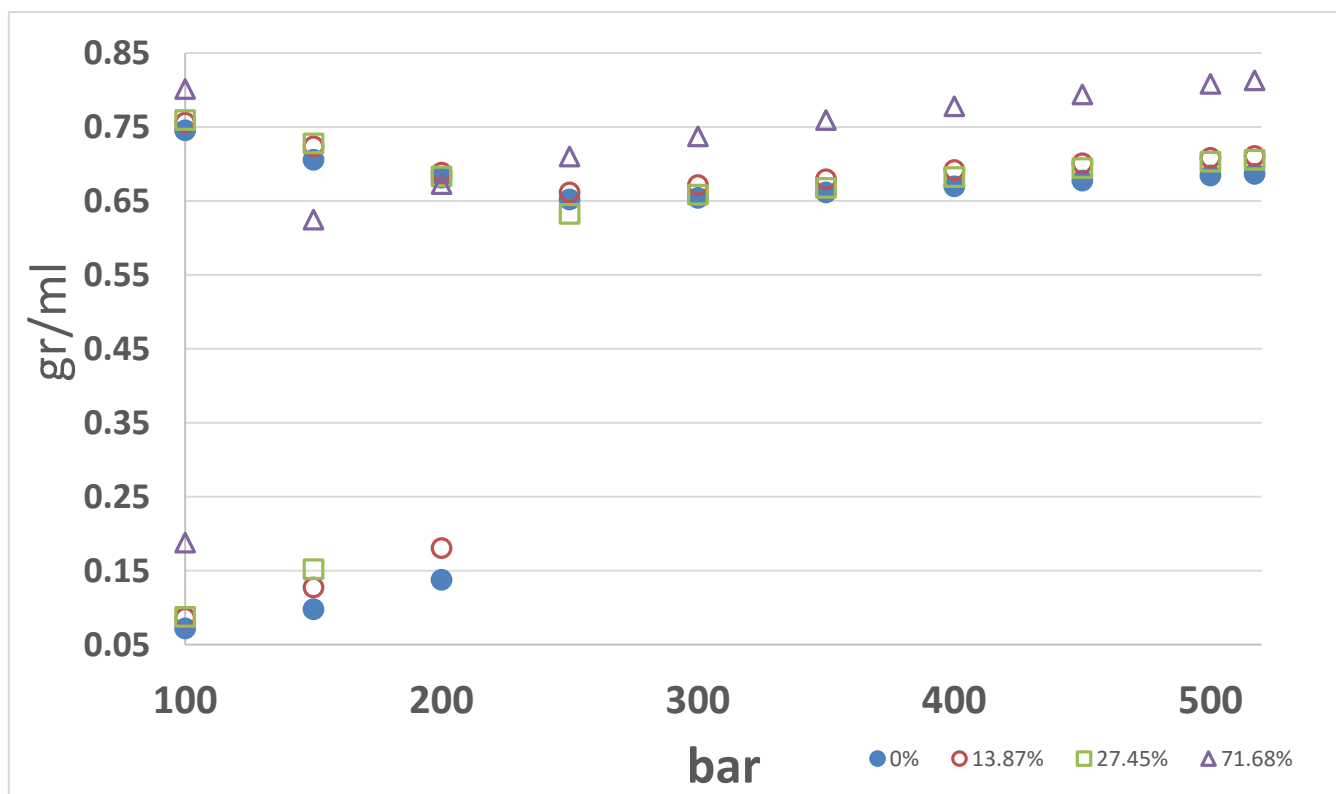
Παρατηρώντας τα διαγράμματα 4.16 , 4.17 , 4.18 βλέπουμε ότι κατά την προσθήκη CO₂ έως και το ποσοστό του 27.45% οι τιμές της πυκνότητας δεν επηρεάζονται στην μονοφασική περιοχή καθώς και την φάση του υγρού στη διφασική περιοχή. Αντίθετα, για τις τιμές πυκνότητας του αερίου κάτω από το σημείο φυσαλίδας παρατηρείται σημαντική αύξησή τους της τάξεως περίπου των 0,21 gr/cc από 0% έως 27,45% CO₂.

Μεταβολή της πυκνότητας παρατηρείται με μεγαλύτερη προσθήκη CO₂ (71,68%) σε όλη την περιοχή μελέτης του μείγματος με την υψηλότερη αύξηση να φτάνει τα 0,1 gr/cc. Παρατηρείται επίσης πως η πίεση κορεσμού μειώνεται σημαντικά κατά περίπου 100 bar στην υψηλή περιεκτικότητα.

Οι προβλεπόμενες τιμές πυκνότητας του μοντέλου Winprop επιβεβαιώνουν την ελαφρά αυξητική τάση. Τα διαγράμματα αυτά βρίσκονται στο Παράρτημα 2 της εργασίας.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.16 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-τολουλίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.17: Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-τολουλίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 90°C.

4.5. Μείγμα Μεθανίου – Κυκλοεξανίου – CO₂

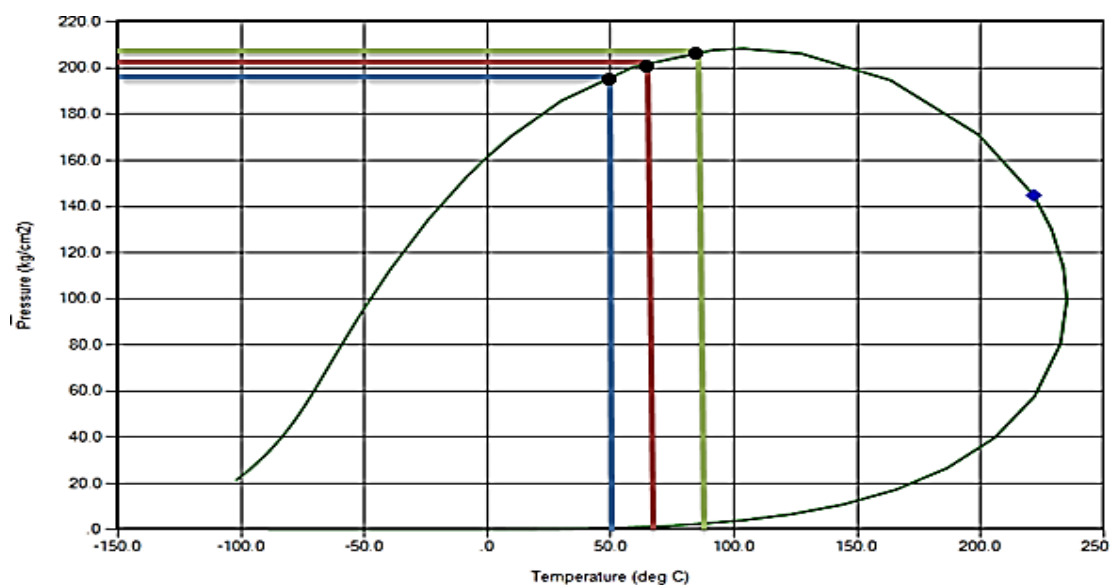
Το μείγμα μελετήθηκε σε 4 διαφορετικές περιεκτικότητες σε CO₂ (0% , 19.01% , 47.33% , 68.20%) και 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (50° , 70° , 90° C) .

4.5.1. Μείγμα μεθανίου- κυκλοεξανίου (C₆H₁₂) χωρίς προσθήκη CO₂

Η σύσταση του μείγματος είναι :

Composition (mole %)	
CO ₂	0
CH ₄	49.96
C ₆ H ₁₂	50,04

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο του Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού (φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

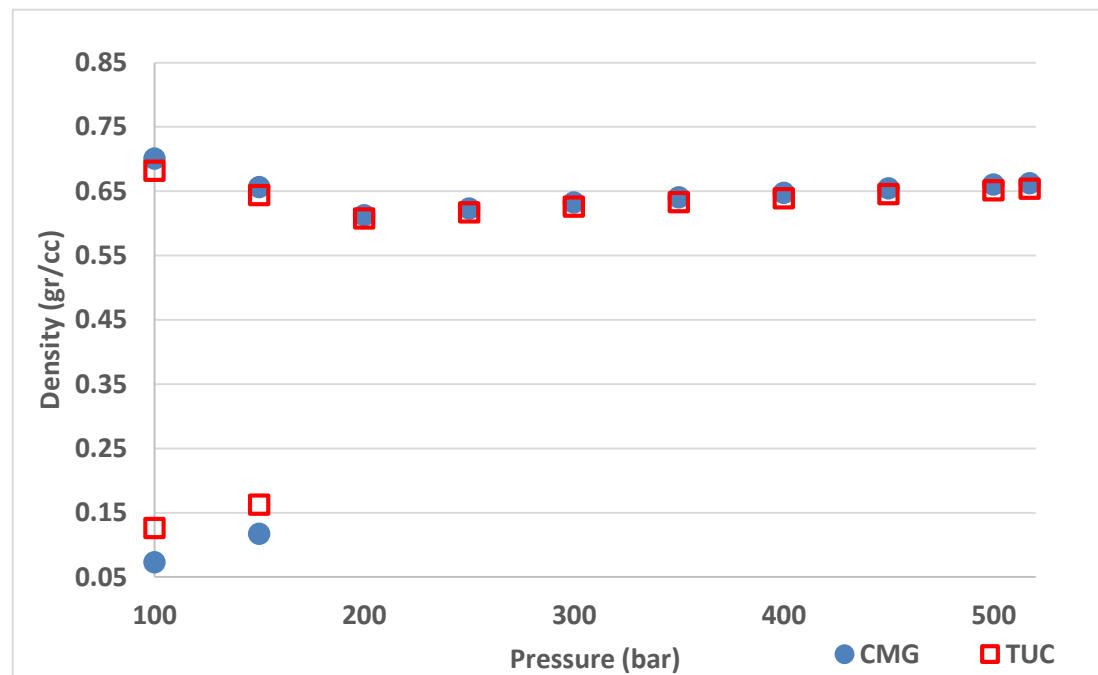


ΣΧΗΜΑ 4.5: Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθάνιο 49.96% – κυκλοεξάνιο 50.04% . Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

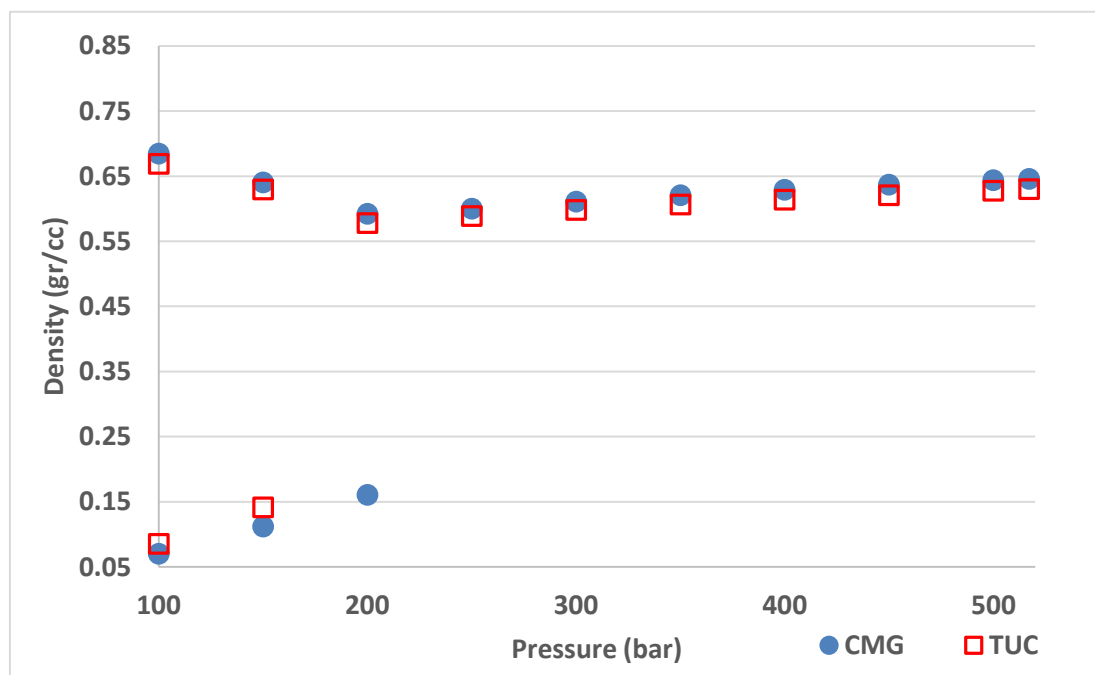
Συγκεκριμένα οι πιέσεις κορεσμού μετρήθηκαν ως:

Θερμοκρασία (°C)	Μετρούμενες (kg/cm ²)	Εκτιμώμενες από Winprop
50	178.14	196.72
70	185.9	203.9
90	188.7	207.6

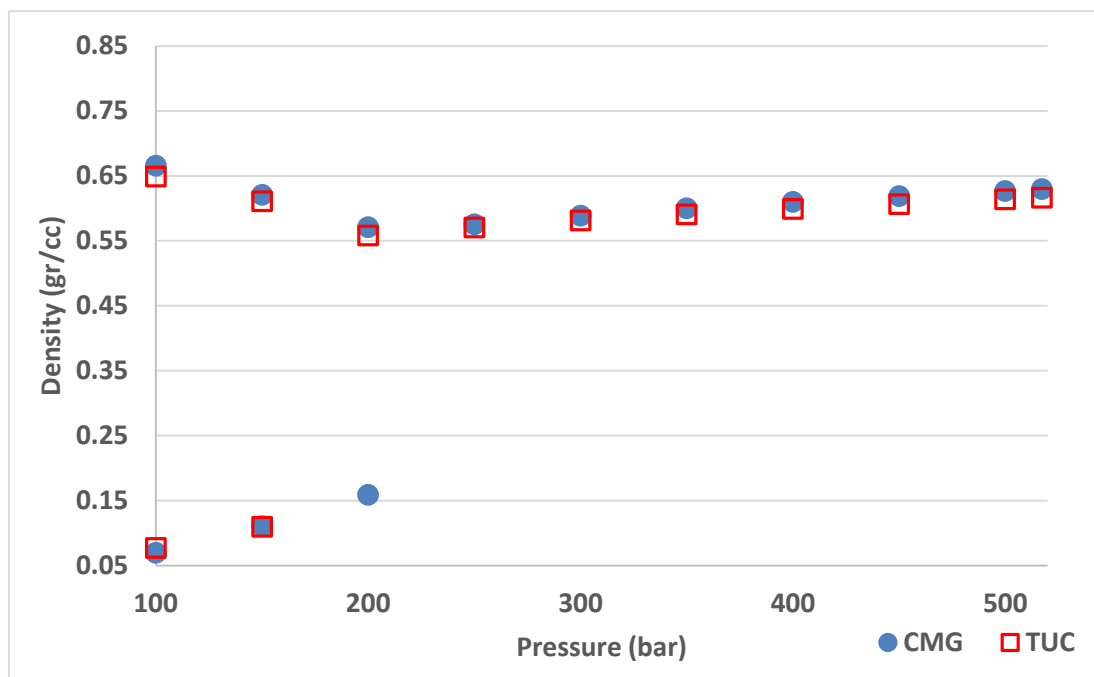
Στα διαγράμματα 4.19 , 4.20 , 4.21 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για τις τρεις θερμοκρασίες συγκρινόμενες με αυτές του μοντέλου Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.18 :Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 49.96% - κυκλοεξανίου 50.04% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.19 :Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 49.96% - κυκλοεξανίου 50.04% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.20 : Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 49.96% - κυκλοεξανίου 50.04% στους 90° C.

Όπως παρατηρούμε από το σχήμα 4.5 η περιοχή που μελετήθηκε βρίσκεται αρκετά αριστερά του κρίσιμου σημείου, επομένως βρίσκεται στην περιοχή των σημείων φυσαλίδας. Η μέγιστη απόκλιση μεταξύ των υπολογιζόμενων πιέσεων φυσαλίδας και των αντίστοιχων του μοντέλου Winprop είναι 19 kg/cm^2 .

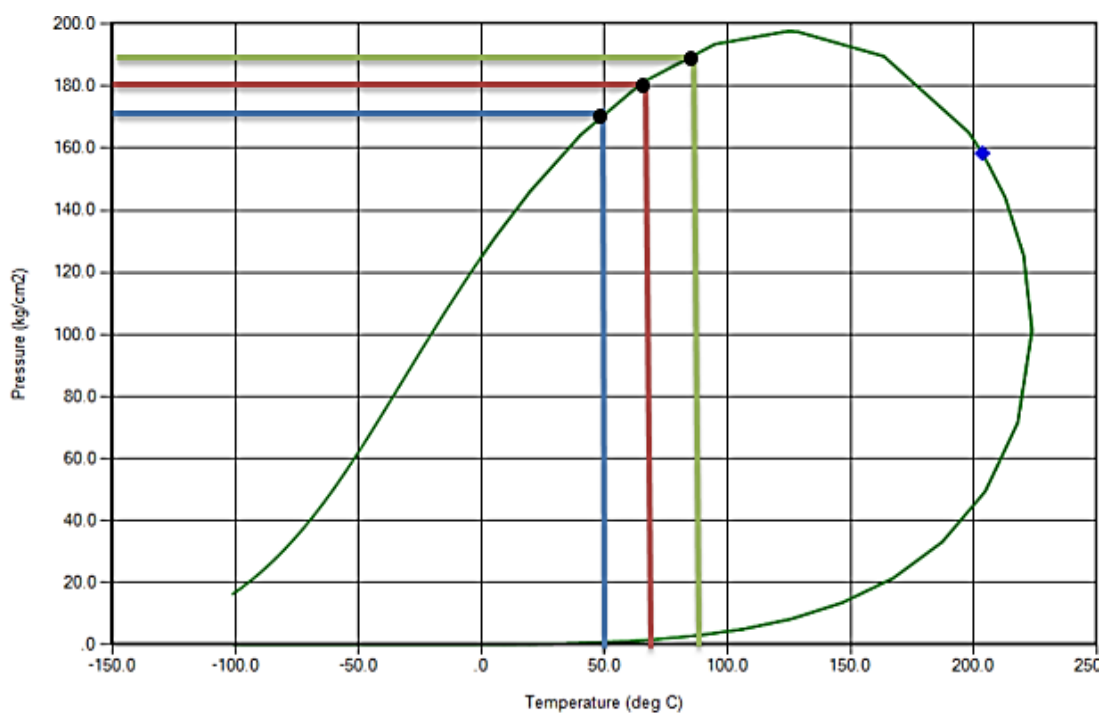
Στα διαγράμματα 4.19, 4.20, 4.21 παρατηρούμε πτώση της πυκνότητας κατά την άνοδο της θερμοκρασίας από 50° C σε 90° C κατά περίπου 0,038 gr/cc με μέγιστη απόκλιση από τις τιμές του Winprop 0,052 gr/cc στη διφασική περιοχή και συγκεκριμένα στην αέρια φάση.

4.5.2. Μείγμα μεθανίου- κυκλοεξανίου(C_6H_{12}) με CO_2 (περιεκτικότητα 19,01%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

Composition (mole %)	
CO_2	19,02
CH_4	37,79
C_6H_{12}	43,19

Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού(φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

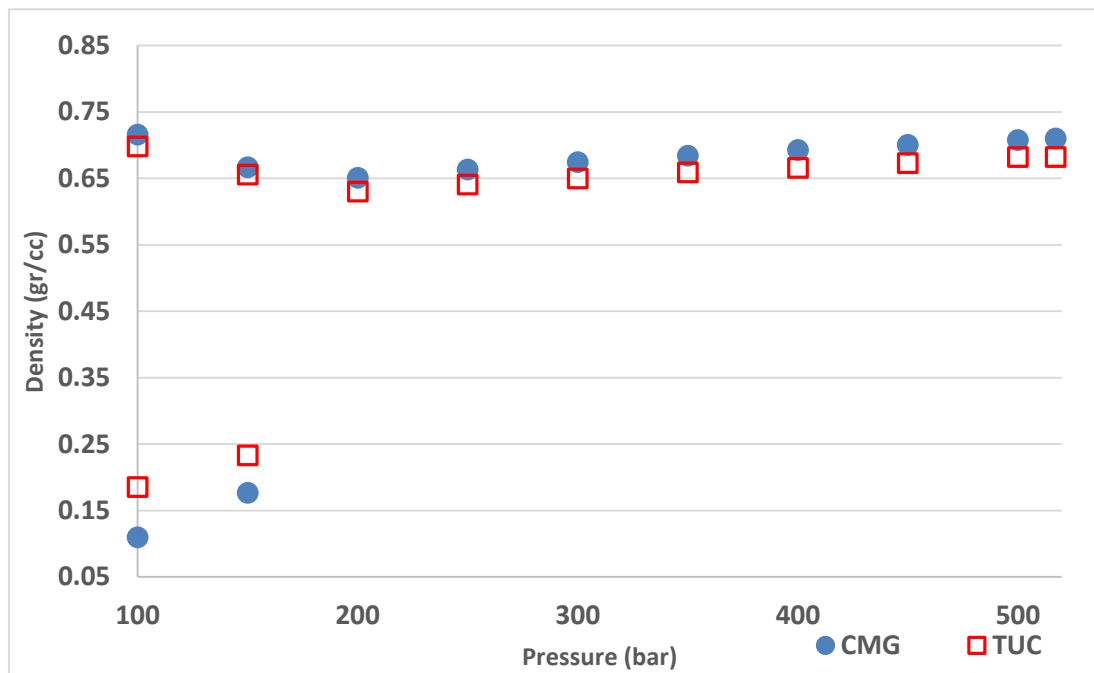


ΣΧΗΜΑ 4.6 :Προσομοίωση φάκελου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 37.79 – κυκλοεξανίου 43.19% + CO_2 19.02%. Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

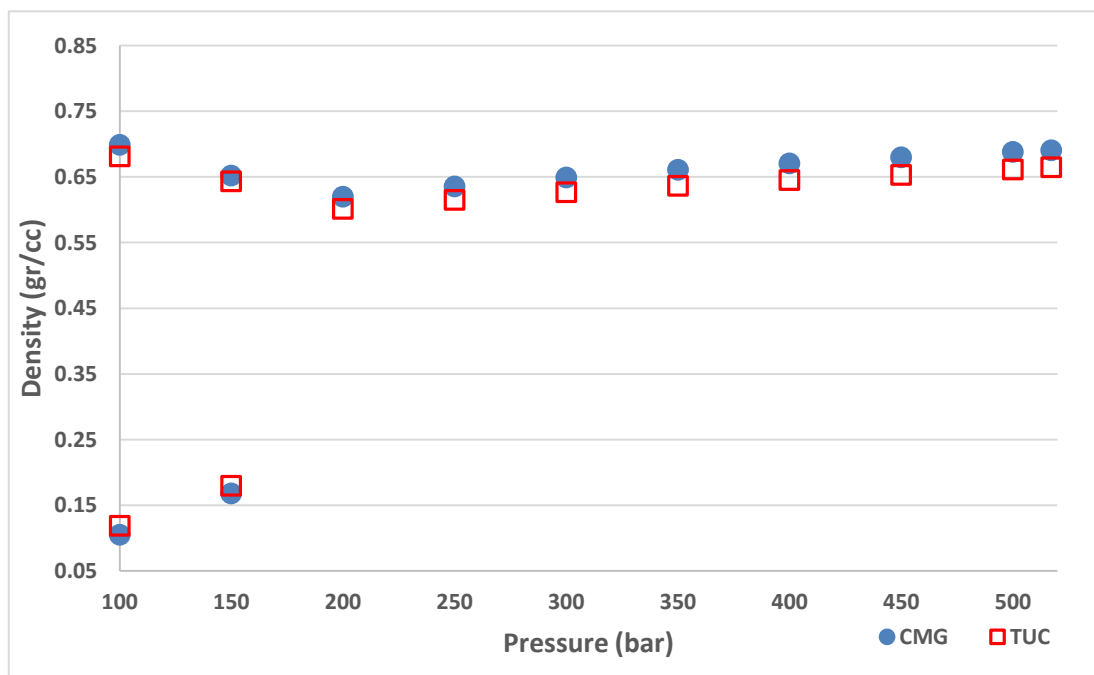
Συγκεκριμένα οι πιέσεις κορεσμού υπολογίστηκαν ως :

Θερμοκρασία (°C)	Μετρούμενες (kg/cm^2)	Εκτιμώμενες από Winprop
50	164.2	171.5
70	179.5	183.6
90	188,86	192

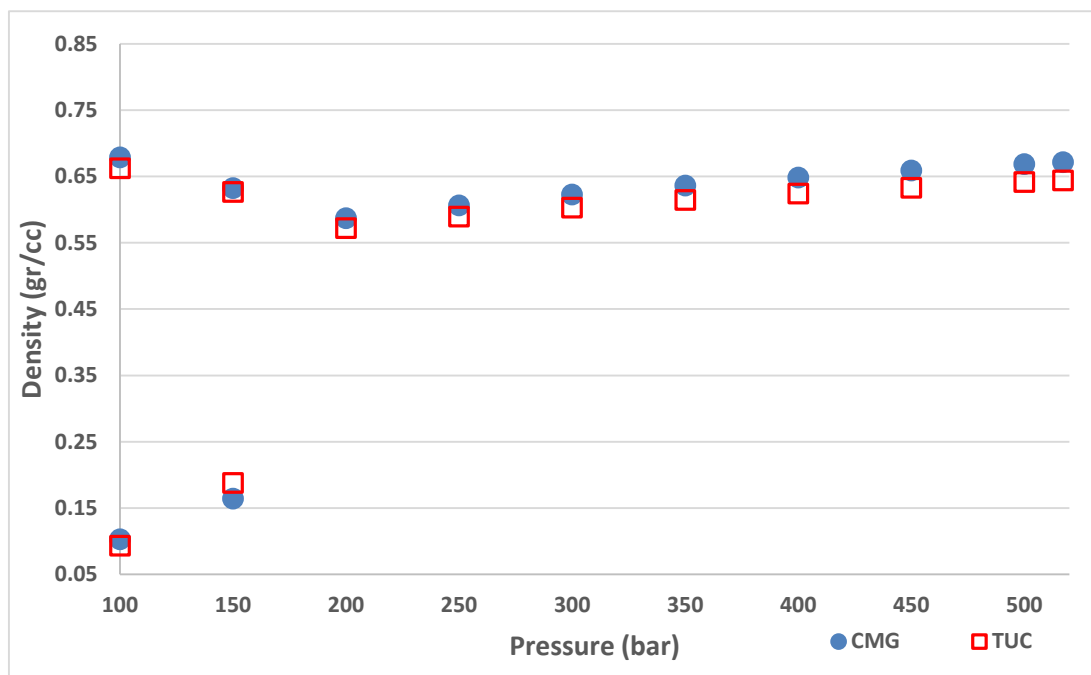
Στα διαγράμματα 4.22, 4.23, 4.24 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για τις τρεις θερμοκρασίες συγκρινόμενες με που προβλέπει το μοντέλο Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.21 : Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 37.79% - κυκλοεξανίου 43.19% + CO₂ 19.02% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.22: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 37.79% - κυκλοεξανίου 43.19% + CO₂ 19.02% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.23: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 37.79% - κυκλοεξανίου 43.19% + CO₂ 19.02% στους 90° C.

Όπως παρατηρούμε από το σχήμα 4.6 η περιοχή που μελετήθηκε προσεγγίζει το κρίσιμο σημείο και βρίσκεται ακόμα αριστερά του, επομένως βρίσκεται στην περιοχή των σημείων φυσαλίδας. Η μέγιστη απόκλιση μεταξύ των υπολογιζόμενων πιέσεων βρασμού και των αντίστοιχων του μοντέλου Winprop είναι 8 kg/cm².

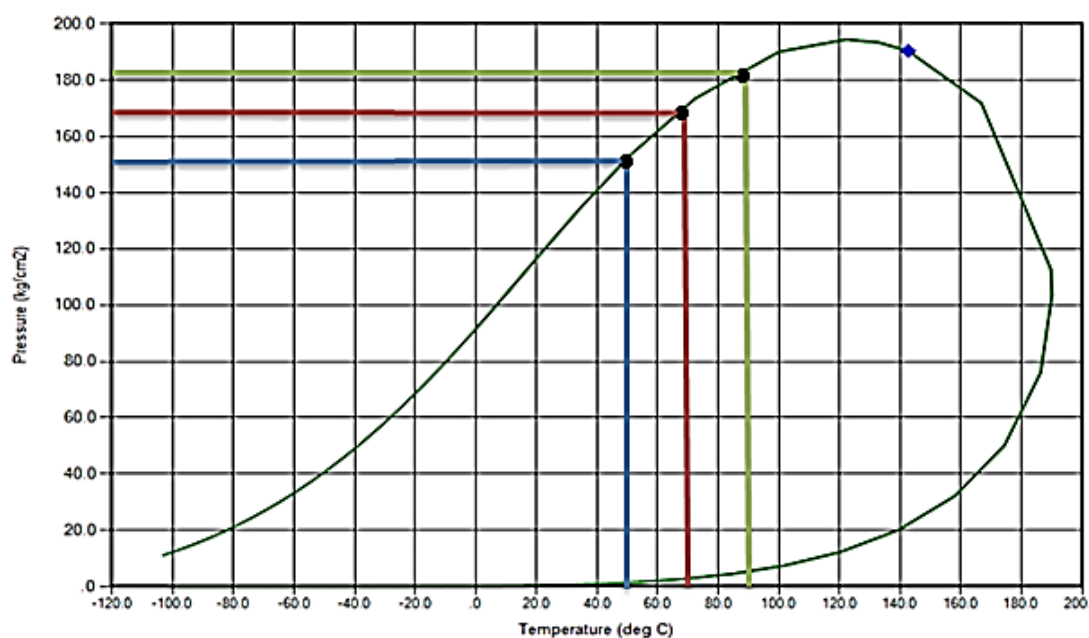
Στα διαγράμματα 4.22, 4.23, 4.24 παρατηρούμε πτώση της πυκνότητας κατά την άνοδο της θερμοκρασίας από 50° C σε 90° C κατά περίπου 0,038 gr/cc με μέγιστη απόκλιση από τις τιμές του Winprop 0,07 gr/cc στη διφασική περιοχή και συγκεκριμένα στην αέρια φάση.

4.5.3. Μείγμα μεθανίου- κυκλοεξανίου(C_6H_{12}) με CO_2 (περιεκτικότητα 47.33%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

Composition (mole %)	
CO_2	47.33
CH_4	25.59
C_6H_{12}	27.08

Στο σχήμα 4.7 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού(φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

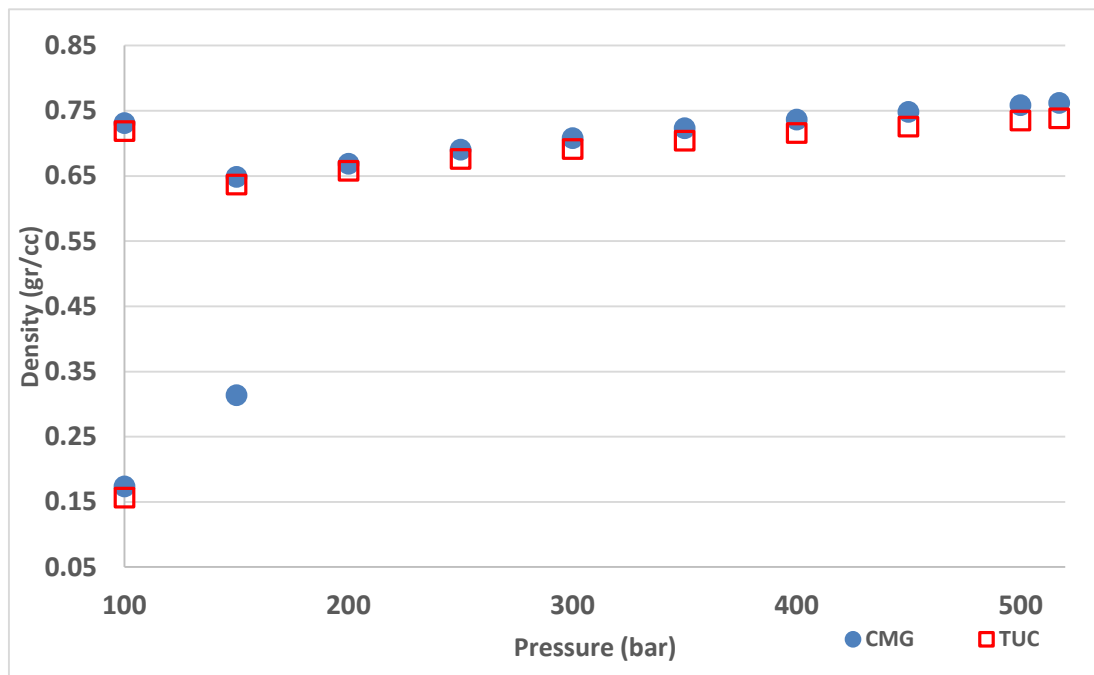


ΣΧΗΜΑ 4.7: Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 25.59% – κυκλοεξανίου 27.08% + CO_2 47.33%. Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

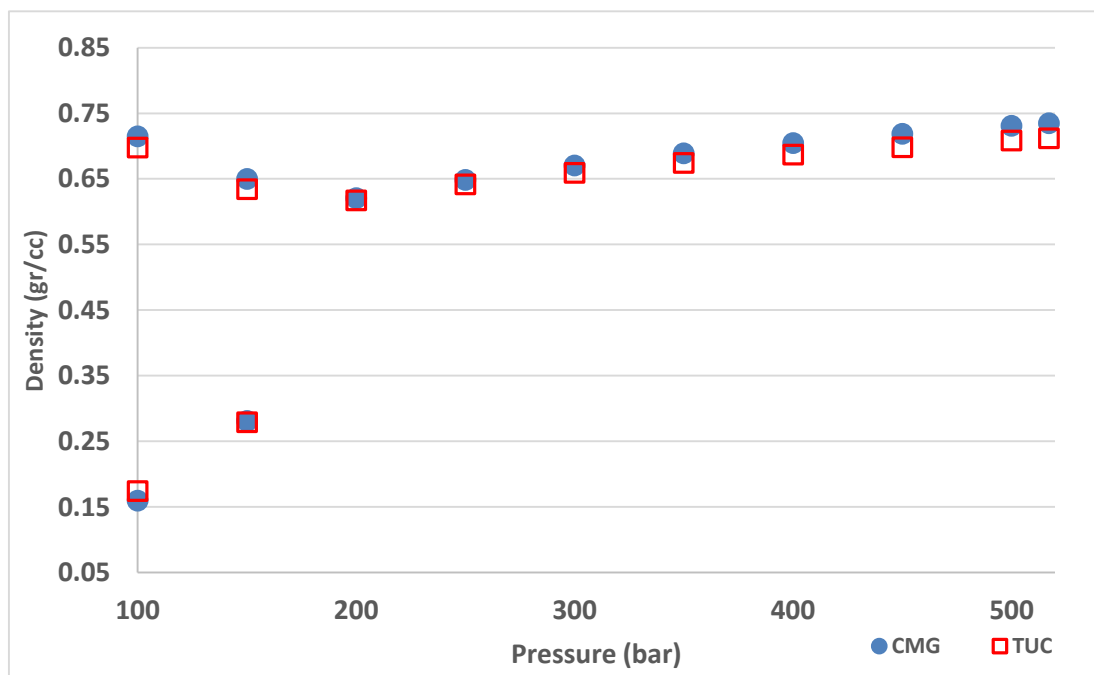
Συγκεκριμένα οι πιέσεις κορεσμού υπολογίστηκαν ως:

Θερμοκρασία (°C)	Μετρούμενες (kg/cm^2)	Εκτιμώμενες από Winprop
50	150	152.4
70	169,6	171.6
90	176,61	185.4

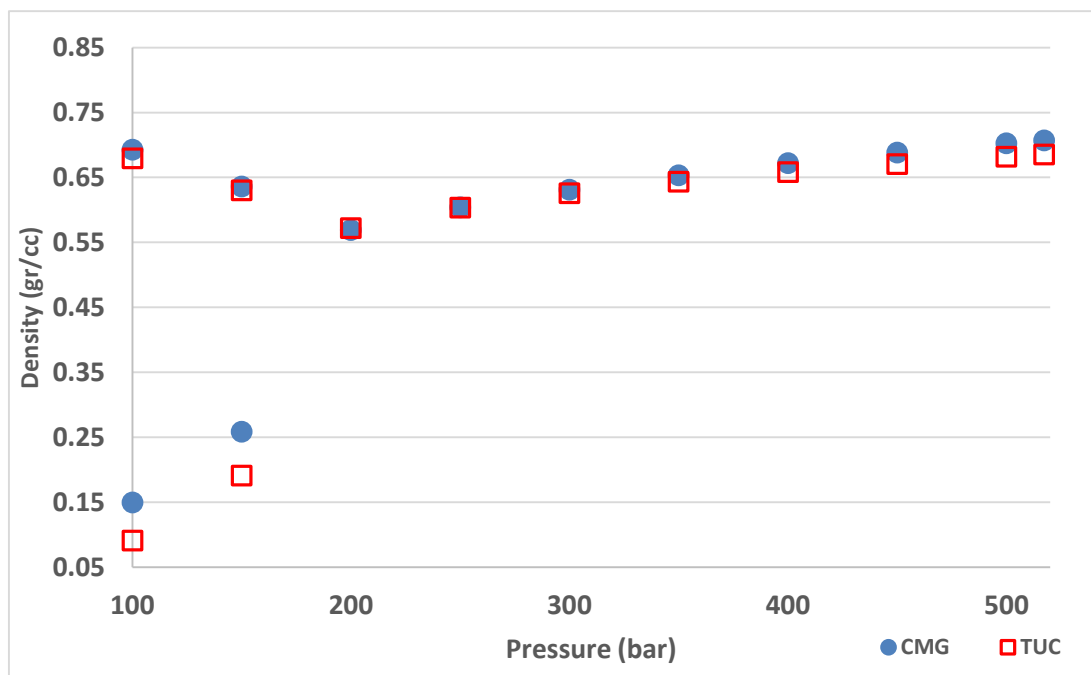
Στα διαγράμματα 4.25, 4.26, 4.27 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για τις τρεις θερμοκρασίες συγκρινόμενες με αυτές που προβλέπει το μοντέλο Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.24 :Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 25.59% - κυκλοεξανίου 27.08% + CO₂ 47.33% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.25 :Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 25.59% - κυκλοεξανίου 27.08% + CO₂ 47.33% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.26 :Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 25.59% - κυκλοεξανίου 27.08% + CO₂ 47.33% στους 90° C.

Όπως παρατηρούμε από το σχήμα 4.7 η περιοχή που μελετήθηκε προσεγγίζει ακόμα περισσότερο το κρίσιμο σημείο . Ακόμα όμως βρίσκεται στην περιοχή των σημείων φυσαλίδας. Η μέγιστη απόκλιση μεταξύ των υπολογιζόμενων πιέσεων και των αντίστοιχων του μοντέλου Winprop είναι 8 kg/cm².

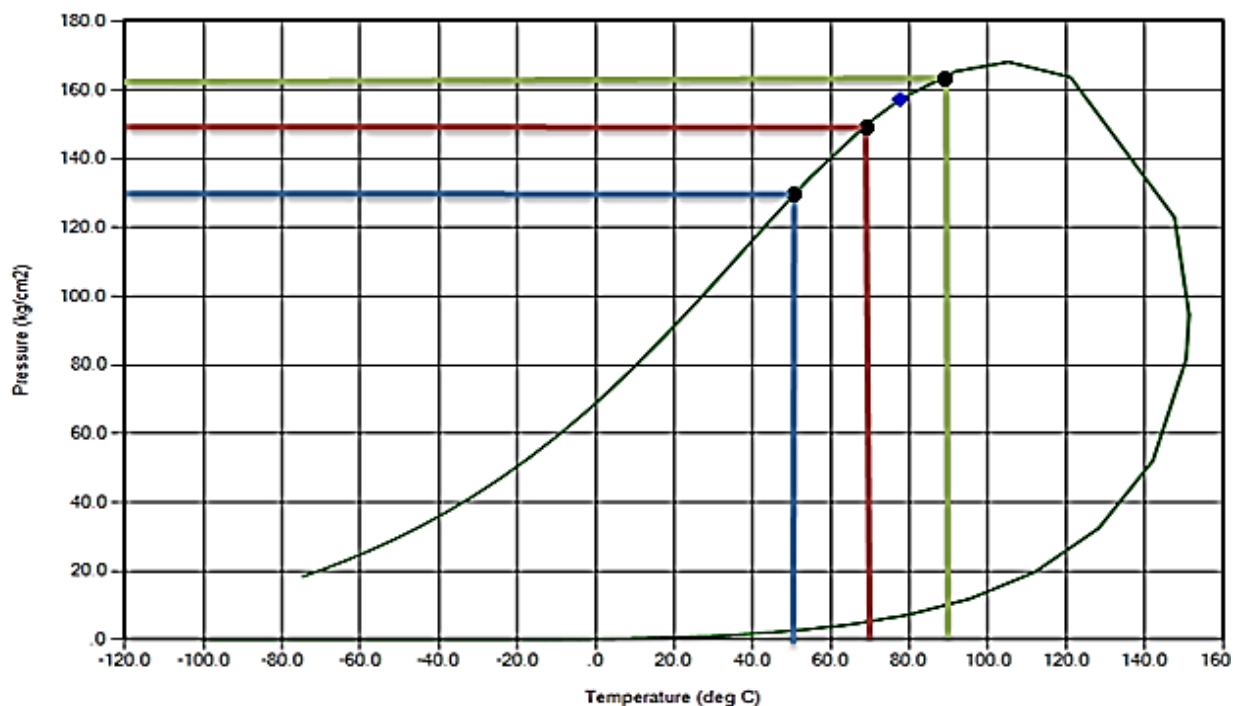
Στα διαγράμματα 4.25, 4.26, 4.27 παρατηρούμε πτώση της πυκνότητας κατά την άνοδο της θερμοκρασίας από 50° C στους 90° C κατά περίπου 0,053 gr/cc με μέγιστη απόκλιση από τις τιμές το Winprop 0,068 gr/cc στην αέρια φάση.

4.5.4. Μείγμα μεθανίου- κυκλοεξανίου(C_6H_{12}) με CO_2 (περιεκτικότητα 68.2%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

Composition (mole %)	
CO_2	68.2
CH_4	16.72
C_6H_{12}	15.08

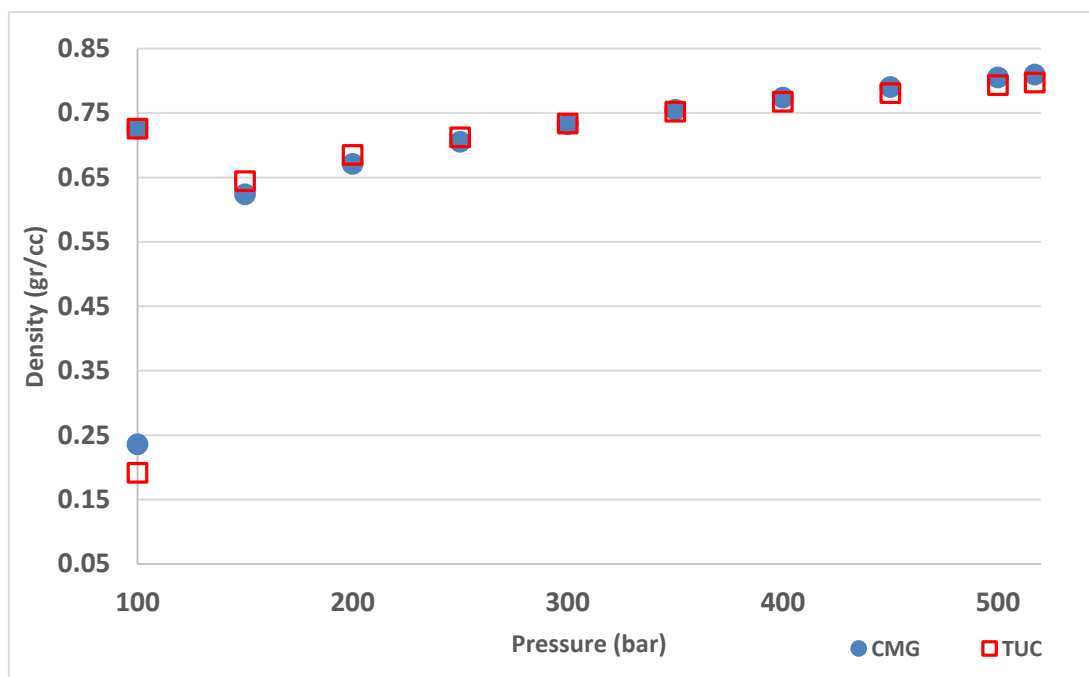
Στο σχήμα 4.8 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού(φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:



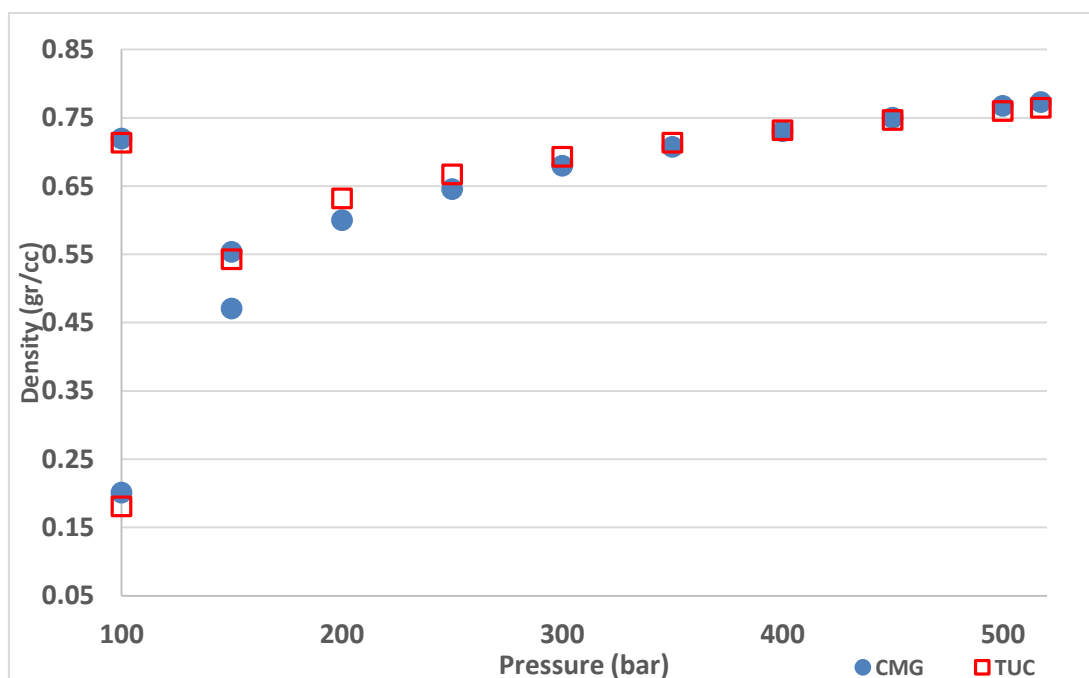
ΣΧΗΜΑ 4.8: Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθάνιο 16.72% – κυκλοεξάνιο 15.08% + CO_2 68.2%. Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

Λόγω της εγγύτητας με το κρίσιμο σημείο, ο προσδιορισμός των πιέσεων φυσαλίδας καθίσταται δυσκολότερος καθώς ο διαχωρισμός δύο καμπυλών, μονοφασικής και διφασικής περιοχής, είναι ιδιαίτερα ασαφής.

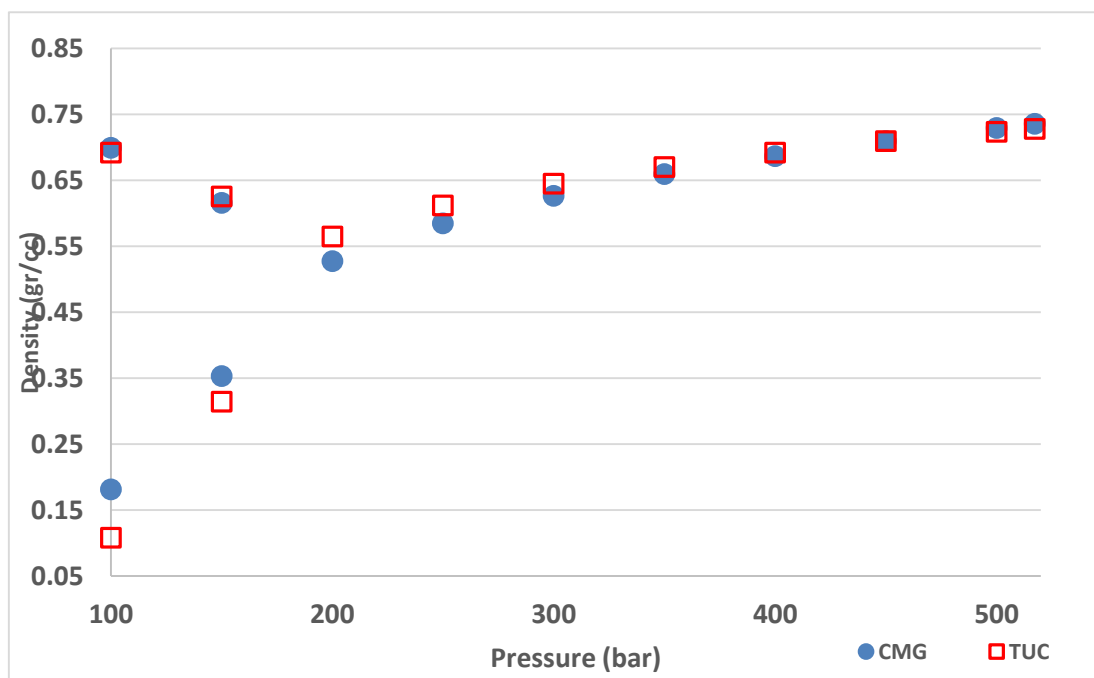
Στα διαγράμματα 4.28, 4.29, 4.30 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για τις τρεις θερμοκρασίες συγκρινόμενες με το μοντέλο Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.27: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 16.72% - κυκλοεξανίου 15.08% + CO₂ 68.2% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.28: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 16.72% - κυκλοεξανίου 15.08% + CO₂ 68.2% στους 70° C.



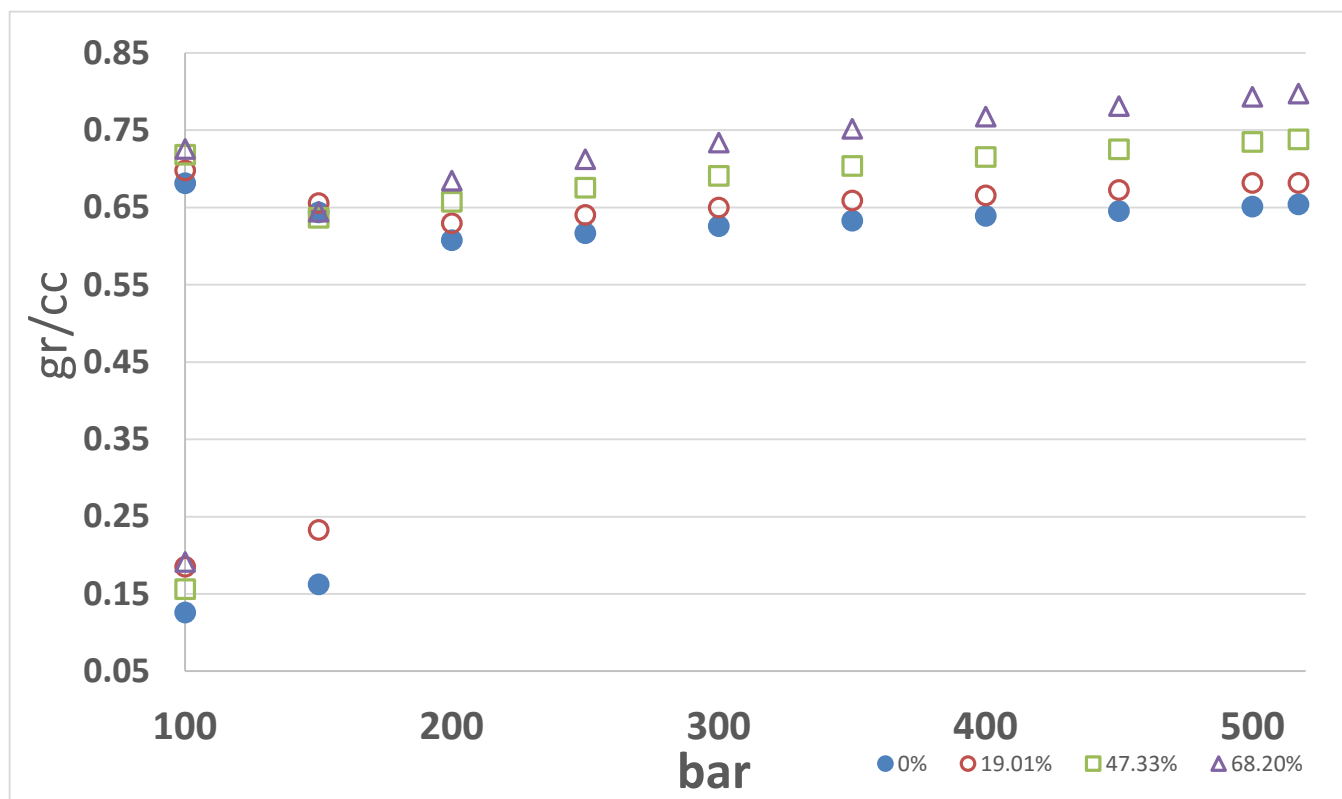
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.29: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 16.72% - κυκλοεξανίου 15.08% + CO₂ 68.2% στους 90° C.

Παρατηρώντας το σχήμα 4.8 βλέπουμε πως η περιοχή μελέτης βρίσκεται εκατέρωθεν του κρίσιμου σημείου. Στην θερμοκρασία των 50° C και 70° C εντός του φακέλου φάσεων βρισκόμαστε στην περιοχή των σημείων φυσαλίδας ενώ αντίστοιχα στην θερμοκρασία των 90° C στην περιοχή των σημείων δρόσου.

Στα διαγράμματα 4.28, 4.29, 4.30 παρατηρούμε πτώση της πυκνότητας κατά την άνοδο της θερμοκρασίας από τους 50° C σε 90° C κατά περίπου 0,07 gr/cc με μέγιστη απόκλιση από τις τιμές της CMG 0,073 gr/cc στην αέρια φάση στην διφασική περιοχή.

4.5.4.1. Μετρήσεις πυκνοτήτων με την πίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες μειγμάτων μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετική συγκέντρωση CO₂.

Στα διαγράμματα 4.31 , 4.32 , 4.33 παρουσιάζονται οι μεταβολές της πυκνότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης CO₂ για τις θερμοκρασίες 50 , 70 , 90° C .

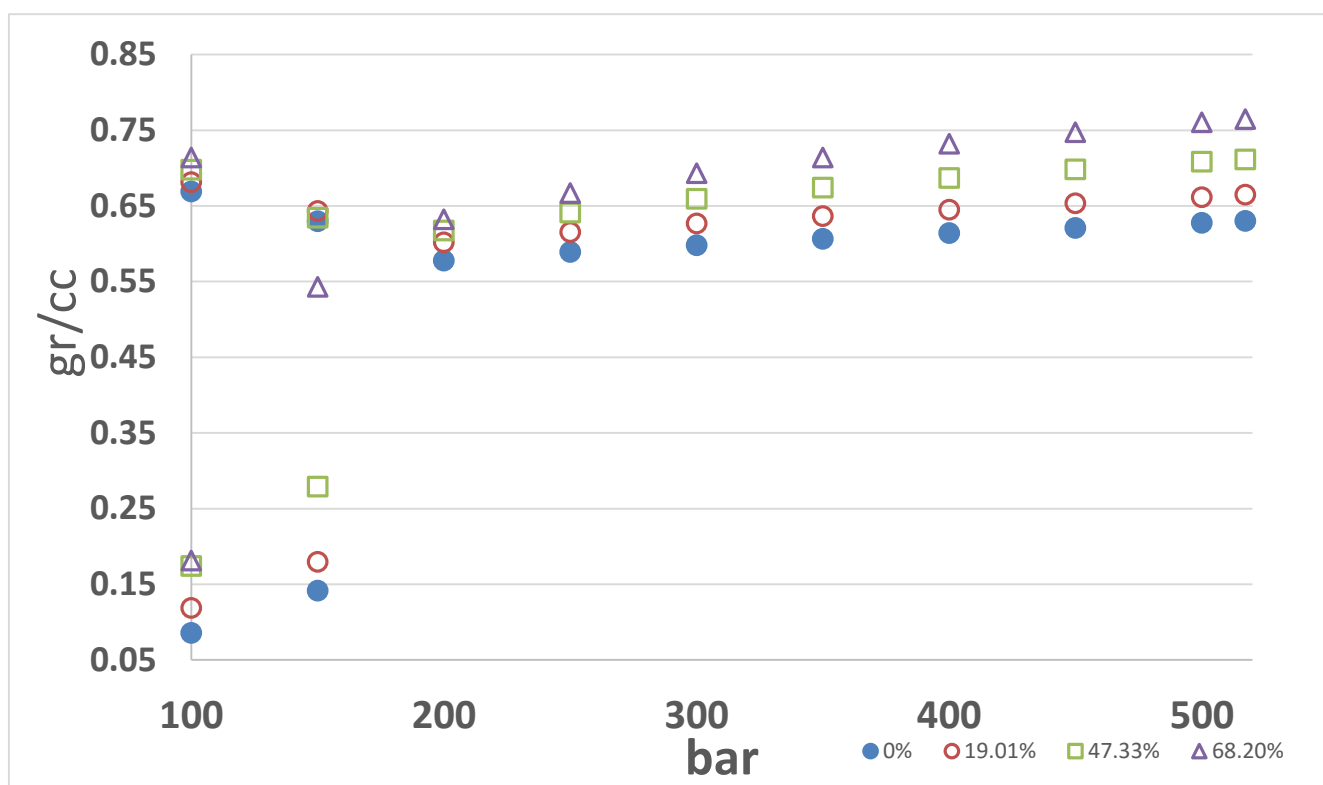


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.30 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 50° C.

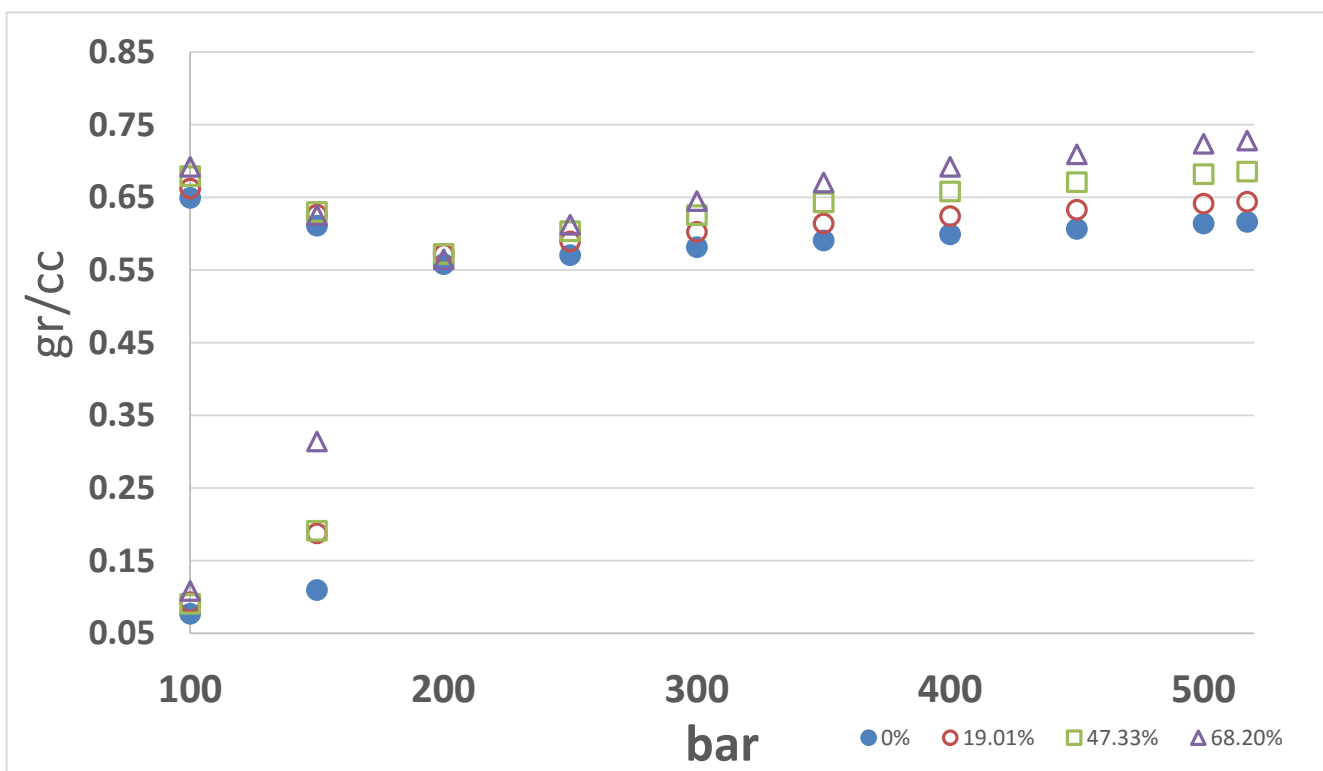
Παρατηρώντας τα διαγράμματα 4.31, 4.32, 4.33 βλέπουμε ότι με την προσθήκη CO₂ η πυκνότητα του μείγματος αυξάνει στη μονοφασική περιοχή. Στη διφασική περιοχή, η φάση του υγρού δεν επηρεάζεται ενώ στη φάση του αερίου η πυκνότητα παρουσιάζει αύξηση.

Παρατηρείται επίσης πως η πίεση κορεσμού μειώνεται κατά 50 bar στις περιεκτικότητες 47.33% και 68.20%.

Οι προβλεπόμενες πυκνότητες του μοντέλου Winprop επιβεβαιώνουν την αυξητική τάση των τιμών κατά την αυξανόμενη προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα. Τα διαγράμματα αυτών βρίσκονται στο Παράρτημα 2 της εργασίας.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.31 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.32 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 90° C.

4.6. Μείγμα Μεθανίου – Κανονικού Επτανίου – CO₂

Το μείγμα σε αναλογία μεθανίου-επτανίου 2:1 , μελετήθηκε σε 2 διαφορετικές περιεκτικότητες σε CO₂ (23,04% , 74,93%) και 3 διαφορετικές θερμοκρασίες (50° , 70° , 90° C).

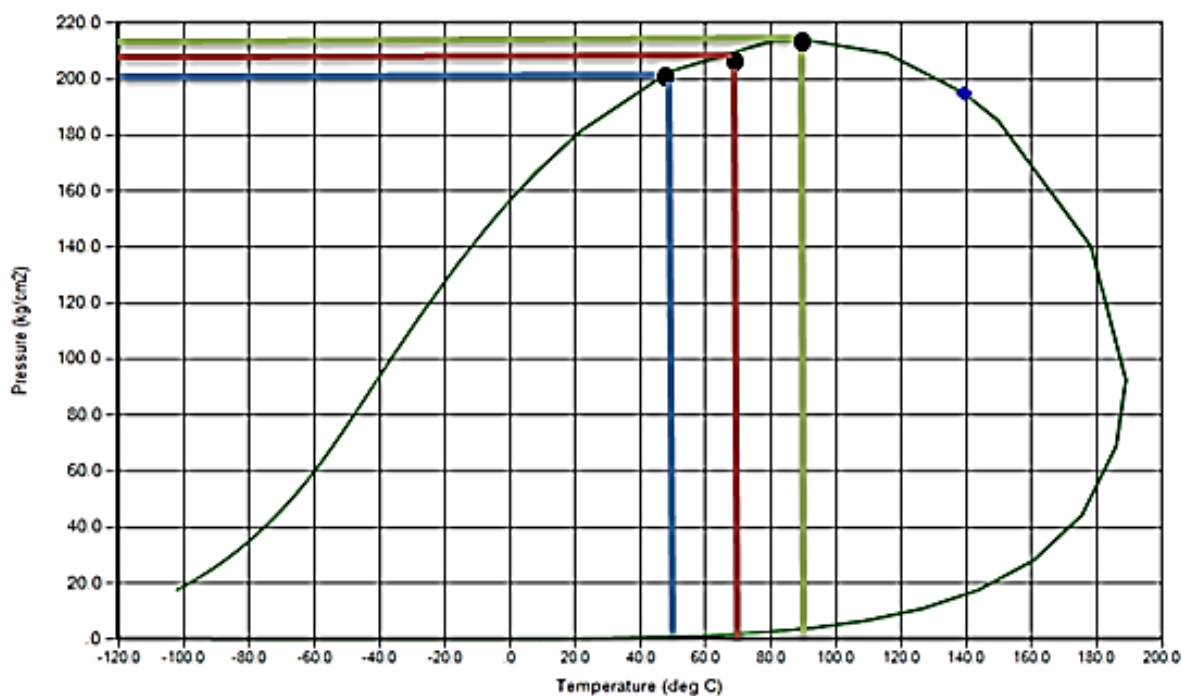
Επίσης μελετήθηκε το μείγμα σε αναλογία μεθανίου-επτανίου 1,5 : 1 και περιεκτικότητα CO₂ 6.99%.

4.6.1. Μείγμα μεθανίου- κανονικού επτανίου (C₇H₁₆) με CO₂ (περιεκτικότητα 23,04%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

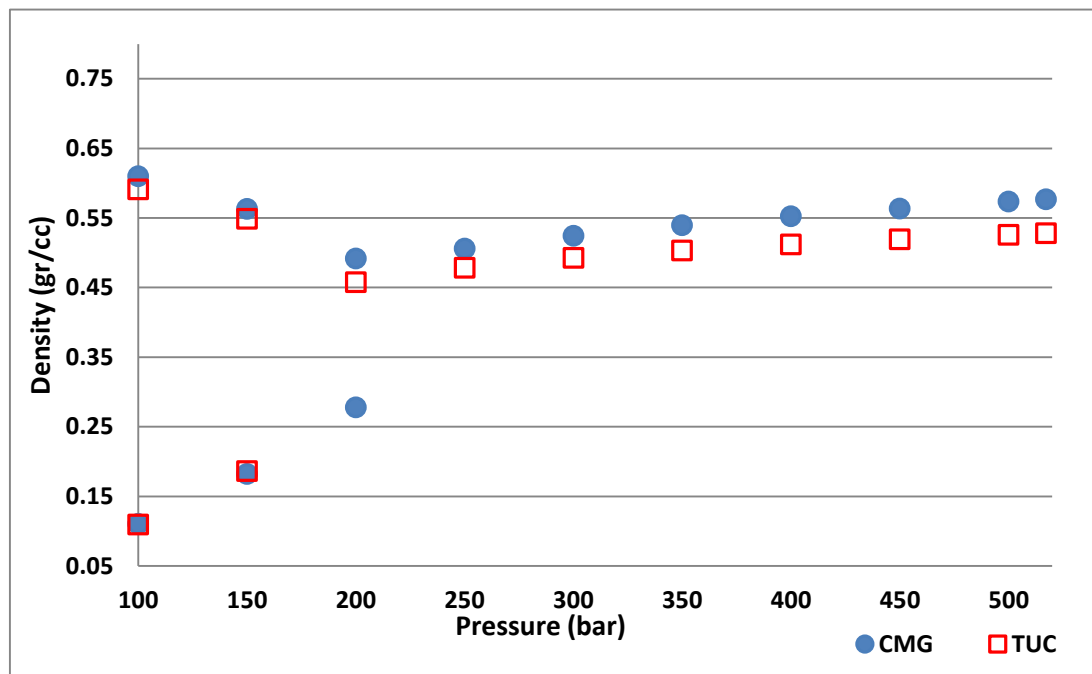
Composition (mole %)	
CO ₂	23,04
CH ₄	53,62
C ₇ H ₁₆	23,34

Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού(φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

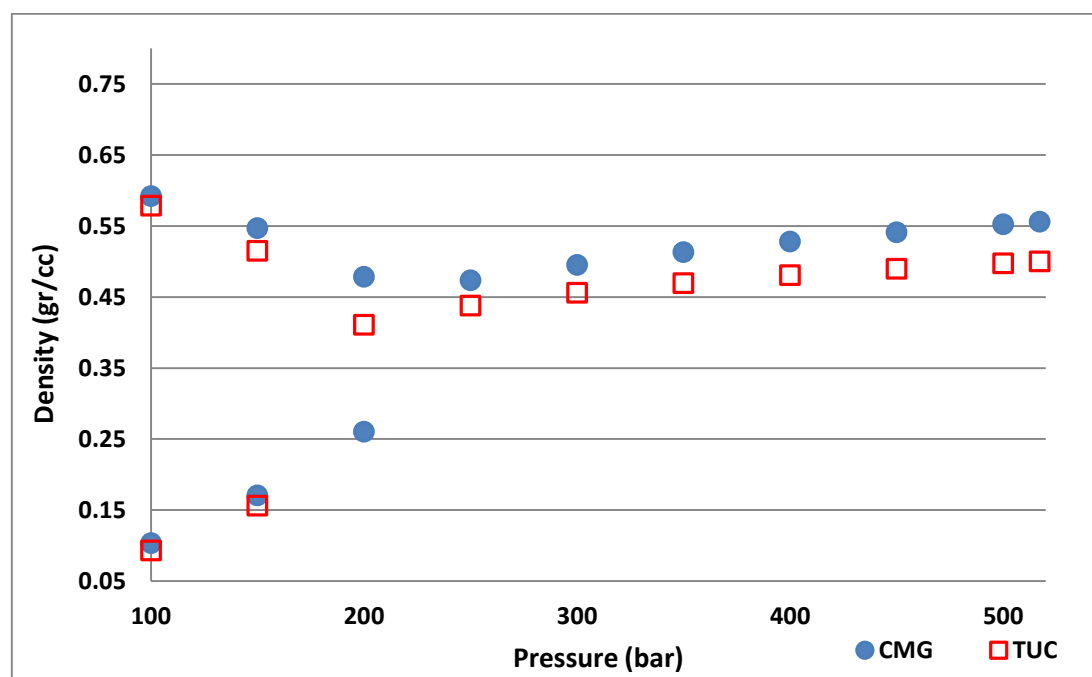


ΣΧΗΜΑ 4.9: Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 53.62% – κανονικού επτανίου 23.34% + CO₂ 23,04% . Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

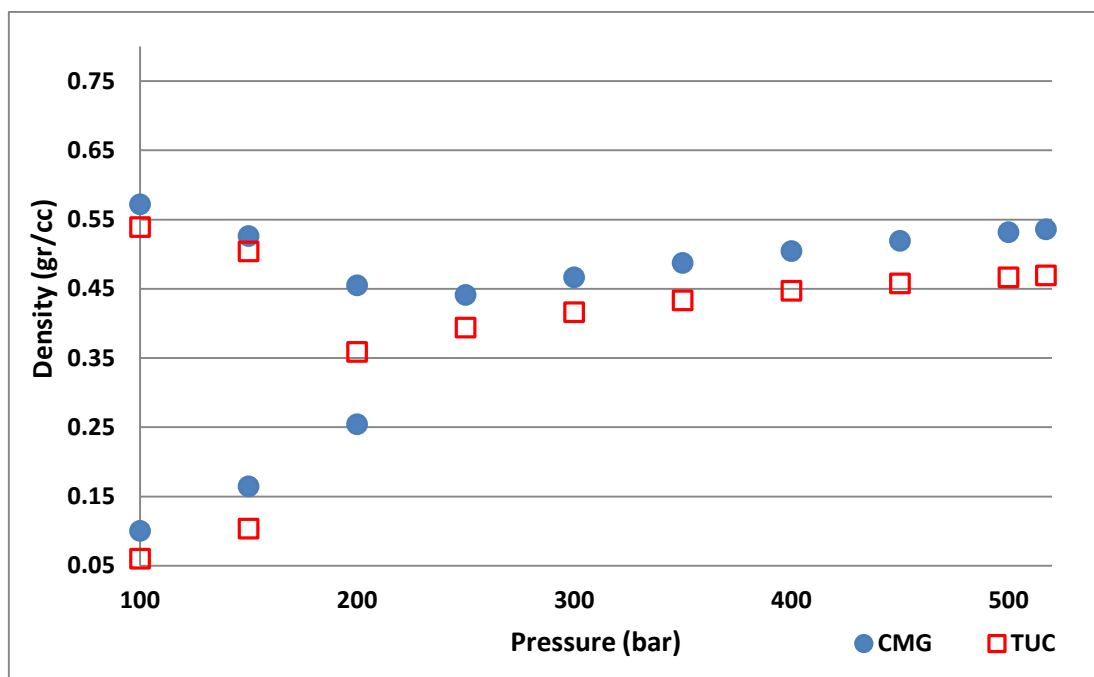
Στα διαγράμματα 4.34, 4.35, 4.36 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για τις τρεις θερμοκρασίες συγκρινόμενες με αυτές του μοντέλου Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.33 : Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 53.62% - κανονικού επτανίου 23.34% + CO₂ 23,04% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.34: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 53.62% - κανονικού επτανίου 23.34% + CO₂ 23,04% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.35 : Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 53.62% - κανονικού επτανίου 23.34% + CO₂ 23,04% στους 90° C.

Όπως παρατηρούμε από το σχήμα 4.9 η περιοχή που μελετήθηκε βρίσκεται αρκετά αριστερά του κρίσιμου σημείου , επομένως βρίσκεται στην περιοχή των σημείων φυσαλίδας.

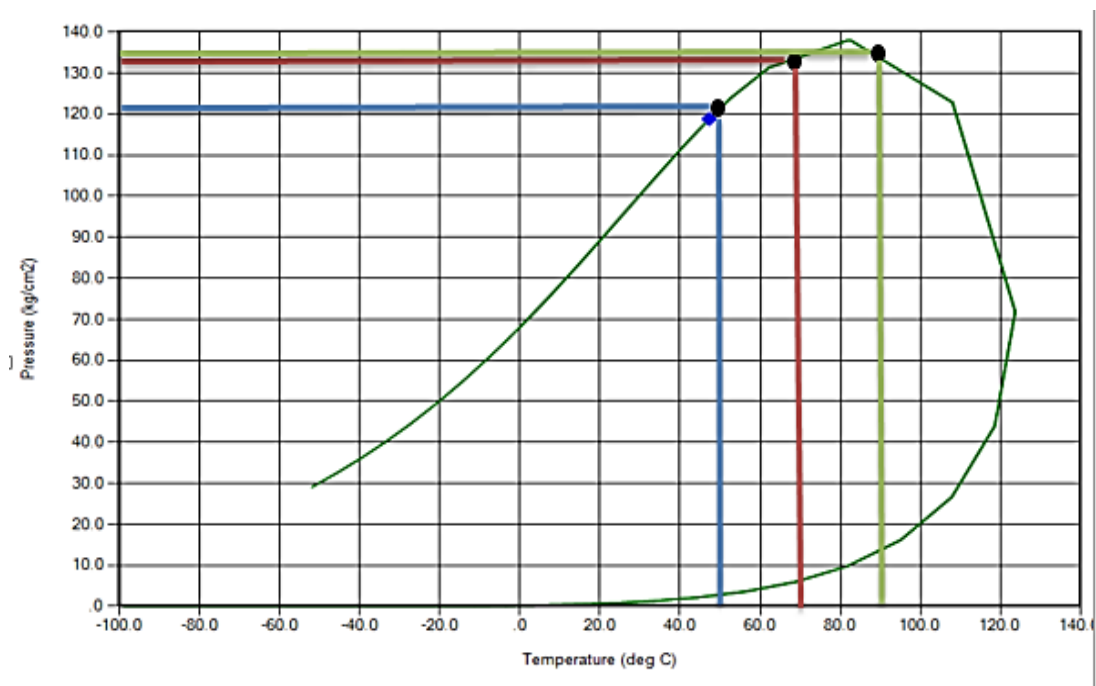
Στα διαγράμματα 4.34, 4.35, 4.36 παρατηρούμε πτώση της πυκνότητας κατά την άνοδο της θερμοκρασίας από 50° C σε 90° C κατά περίπου 0,063 gr/cc με μέγιστη απόκλιση από τις τιμές του μοντέλου Winprop 0,065 gr/cc στη διφασική περιοχή και συγκεκριμένα στην αέρια φάση.

4.6.2. Μείγμα μεθανίου- κανονικού επτανίου (C_7H_{16}) με CO_2 (περιεκτικότητα 74,93%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

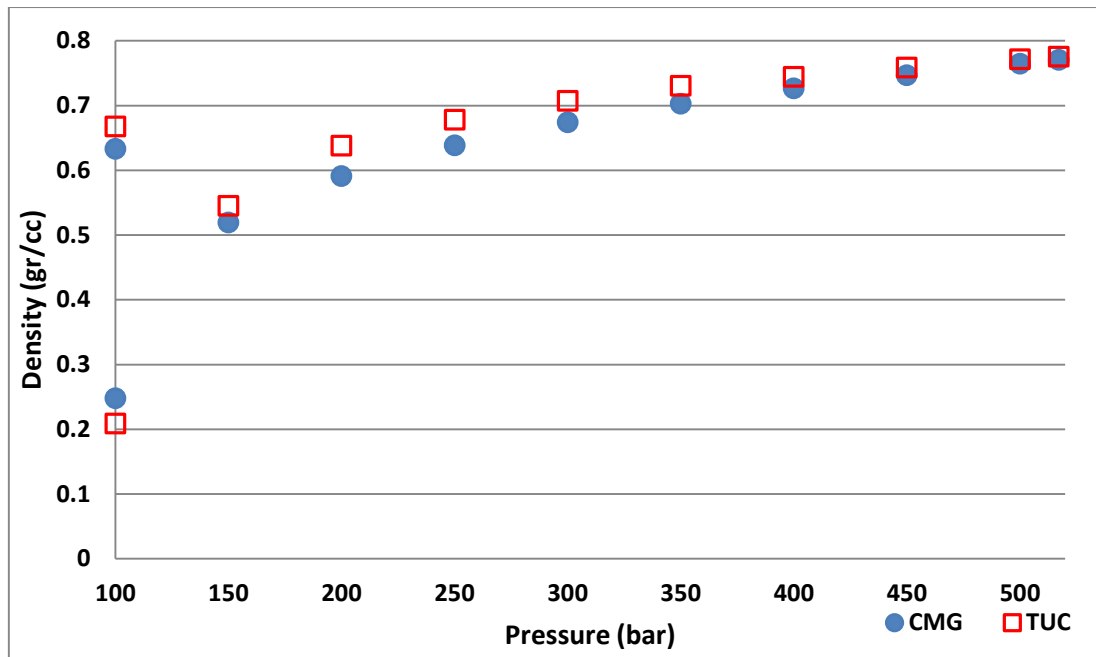
Composition (mole %)	
CO_2	74,93
CH_4	17,7
C_7H_{16}	7,37

Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού (φυσαλίδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

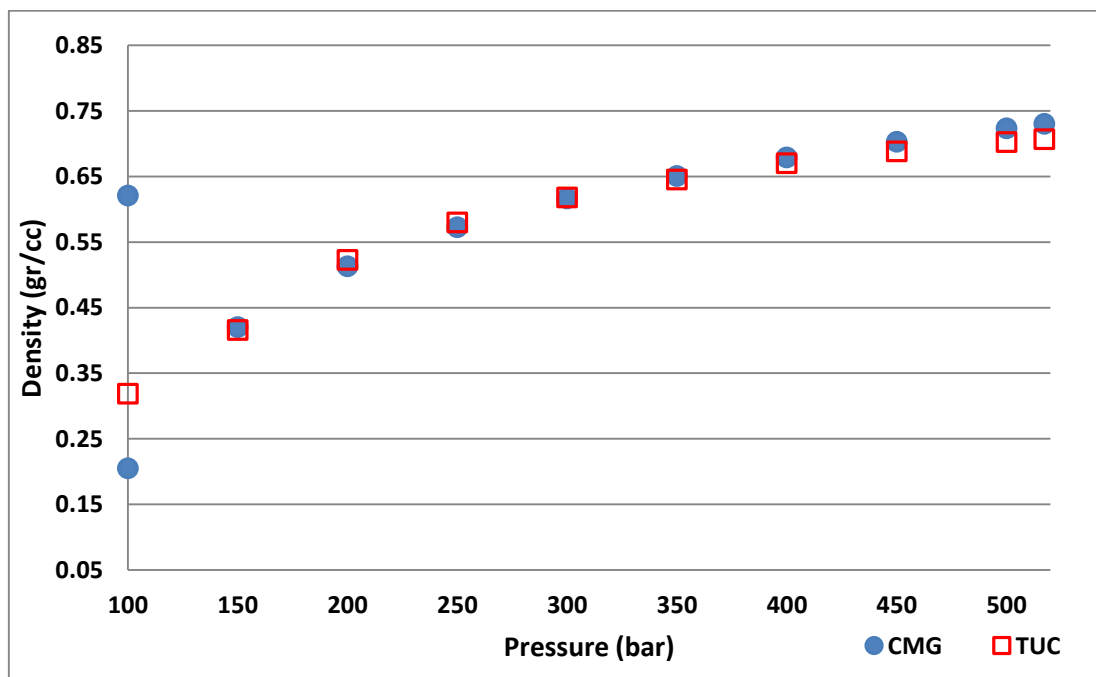


ΣΧΗΜΑ 4.10 : Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 17.7% – κανονικού επτανίου 7.37% + CO_2 74,93%. Με τις μαύρες κουκίδες είναι οι πιέσεις κορεσμού σε κάθε θερμοκρασία μελέτης και με το μπλε το κρίσιμο σημείο.

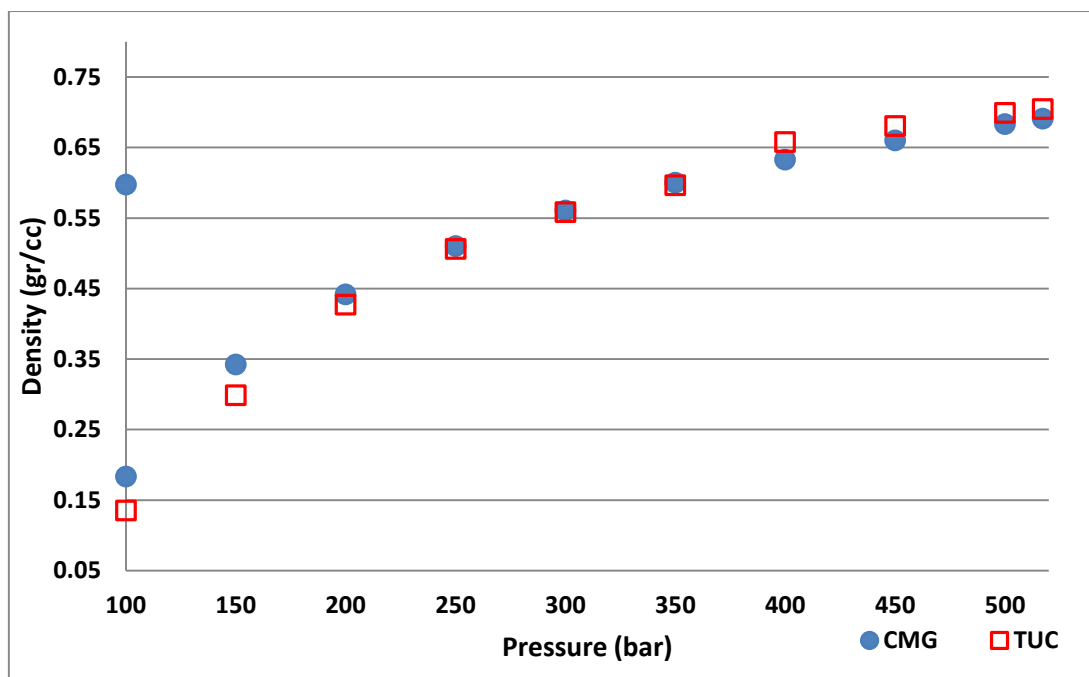
Στα διαγράμματα 4.37 , 4.38 , 4.39 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για τις τρεις θερμοκρασίες συγκρινόμενες με αυτές του μοντέλου Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.36 :Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 17.7% - κανονικού επτανίου 7.37% + CO₂ 74,93% στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.37: Πυκνότητες με πίεση του μείγματος μεθανίου 17.7% - κανονικού επτανίου 7.37% + CO₂ 74,93% στους 70° C.



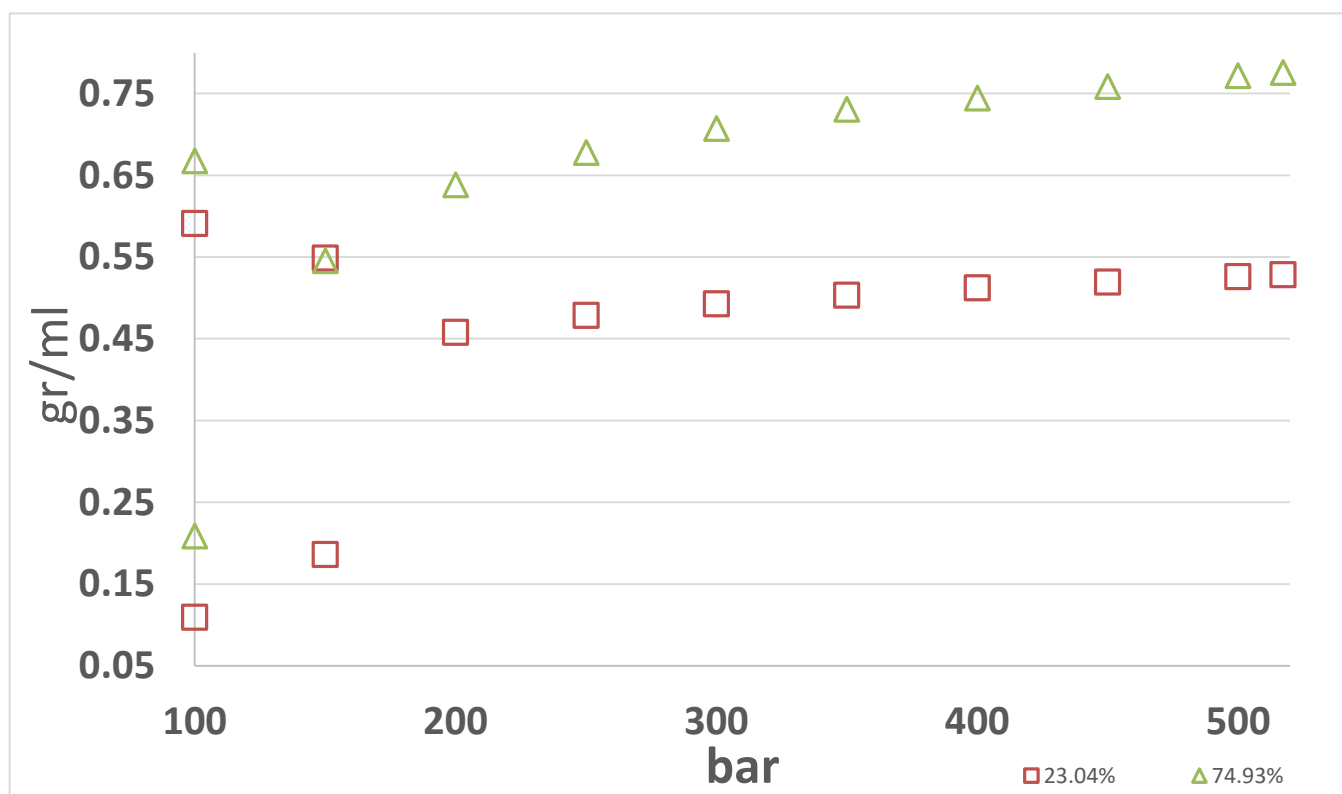
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.38 : Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 17.7% - κανονικού επτανίου 7.37% + CO₂ 74,93% στους 90° C.

Βάσει του σχήματος 4.10 παρατηρούμε πως η περιοχή μελέτης του μείγματος και στις 3 θερμοκρασίες βρίσκεται δεξιά του κρίσιμου σημείου. Αυτό σημαίνει πως οι μετρήσεις έγιναν στην περιοχή ανάδρομης συμπύκνωσης (dew points) . Λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας επτανίου στο μείγμα , δεν ήταν δυνατή η μέτρηση της υγρής φάσης κατά τη διφασική ισορροπία στις θερμοκρασίες 70° και 90° C διότι για την πραγματοποίηση της μέτρησης είναι αναγκαία μια ποσότητα συστατικού τουλάχιστον 20ml (στην περίπτωση του υγρού).

Στα διαγράμματα 4.37 , 4.38 , 4.39 παρατηρείται πτώση της πυκνότητας κατά την αύξηση της θερμοκρασίας από 50° C σε 90° C περίπου 0,075 gr/cc . Η μέγιστη απόκλιση των μετρούμενων τιμών με το μοντέλο Winprop είναι περίπου 0,040 gr/cc.

4.6.2.1. Μετρήσεις πυκνοτήτων με την πίεση σε διαφορετικές θερμοκρασίες μειγμάτων μεθανίου-κανονικού επτανίου με διαφορετική συγκέντρωση CO₂.

Στα διαγράμματα 4.40 , 4.41 , 4.42 παρουσιάζονται οι μεταβολές της πυκνότητας με την αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ για τις θερμοκρασίες 50 , 70 , 90° C .

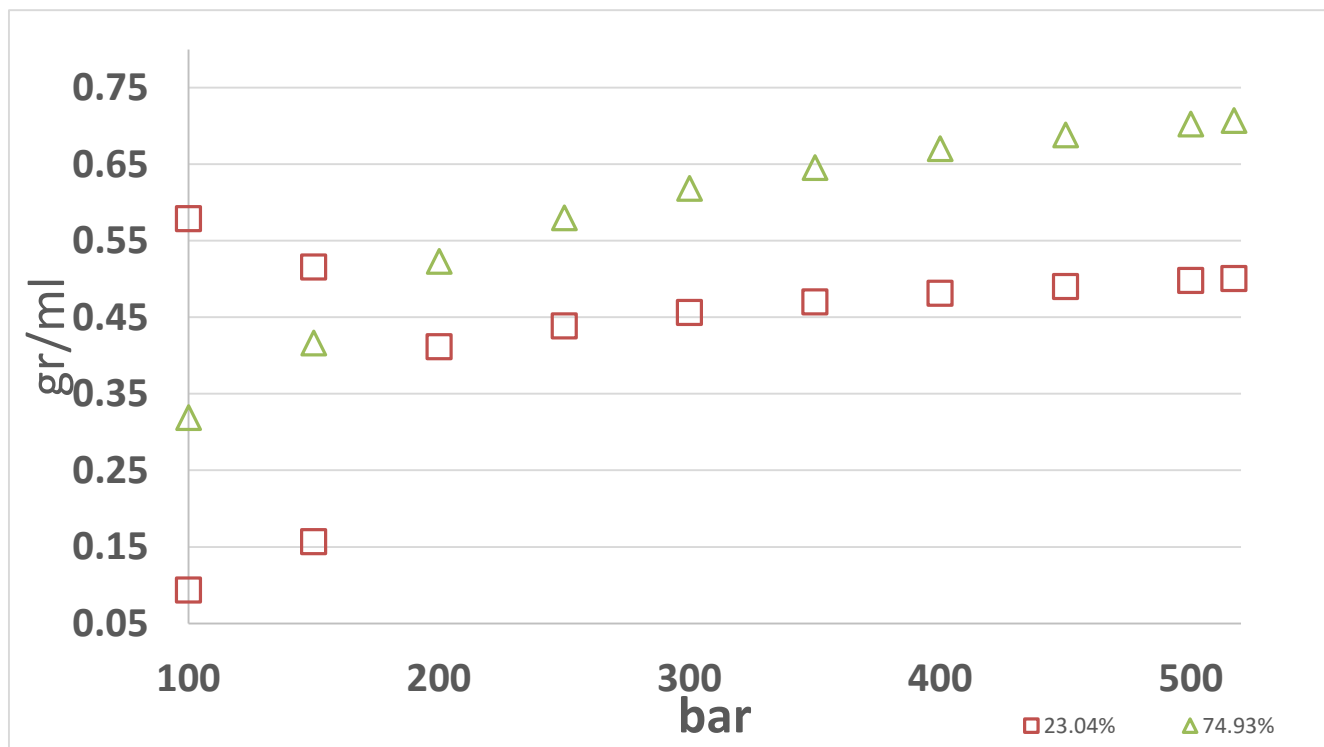


ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.39 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κανονικού επτανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 50° C.

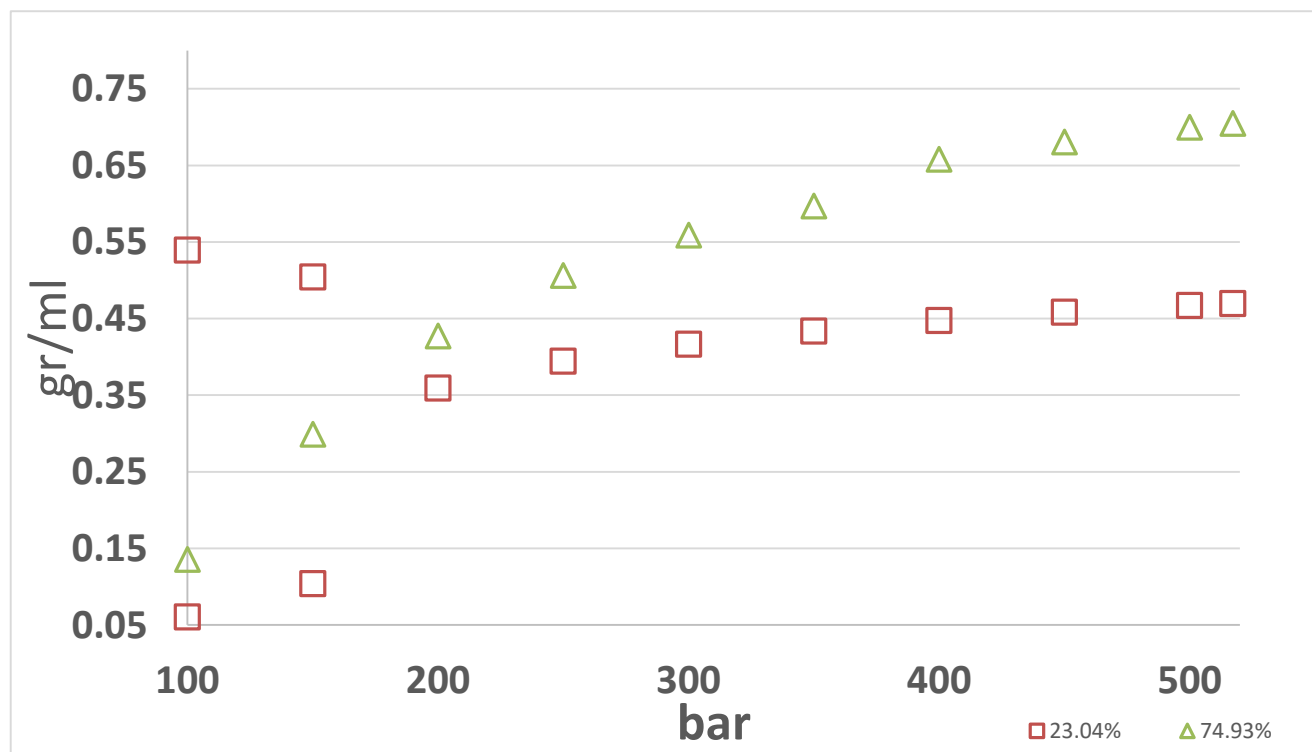
Παρατηρώντας τα διαγράμματα 4.40, 4.41, 4.42 βλέπουμε ότι με την προσθήκη CO₂ η πυκνότητα του μείγματος αυξάνει σημαντικά (περίπου 0,25gr/cc) σε όλη το εύρος των πιέσεων μελέτης.

Παρατηρείται επίσης πως η πίεση φυσαλίδας μειώνεται κατά 50 bar από την περιεκτικότητα 23.04% στην υψηλότερη περιεκτικότητα CO₂ (74.93%) .

Οι προβλεπόμενες πυκνότητες του μοντέλου Winprop επιβεβαιώνουν την εμφανή αυτή μεταβολή της πυκνότητας από 23,04% σε 74,93%. Τα διαγράμματα βρίσκονται στο Παράρτημα 2 της εργασίας.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.40: Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 70° C.



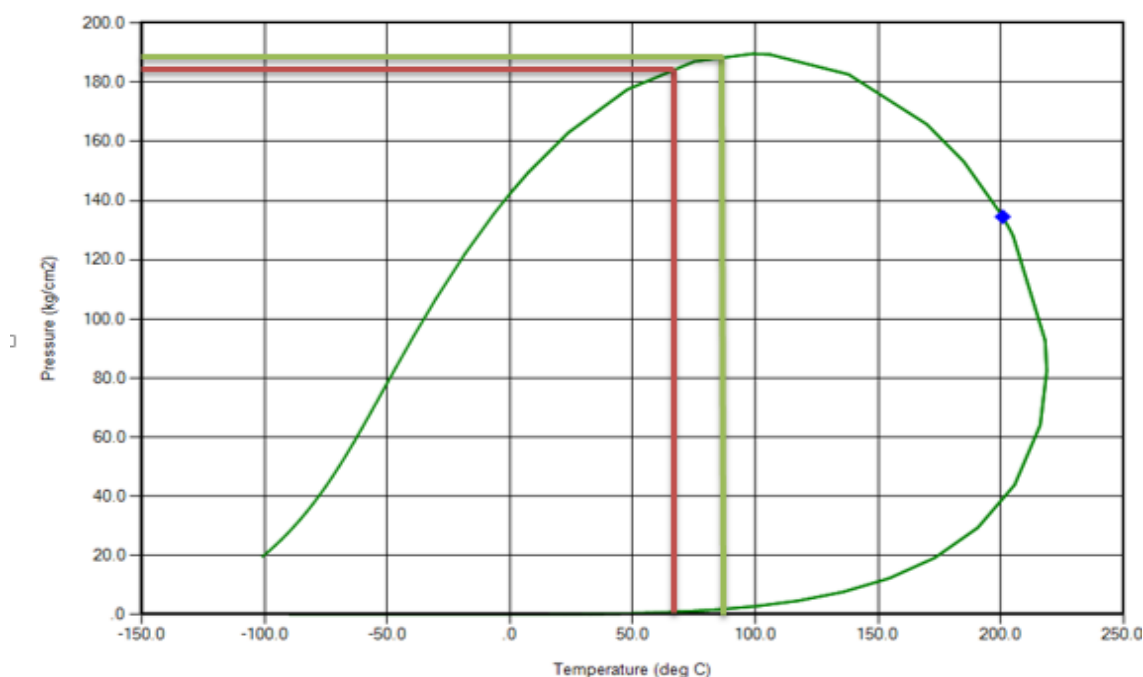
ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.41 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου-κυκλοεξανίου με διαφορετικές συγκεντρώσεις CO₂ στους 90° C.

4.6.3. Μείγμα μεθανίου- κανονικού επτανίου (C_7H_{16}) με CO_2 (περιεκτικότητα 6.99%).

Η σύσταση του μείγματος είναι :

Composition (mole %)	
CO_2	6.99
CH_4	53.78
C_7H_{16}	39.23

Στο σχήμα 4.11 παρουσιάζεται ο φάκελος φάσεων όπως προέκυψε από το μοντέλο Winprop με τις αντίστοιχες πιέσεις κορεσμού (φυσάλιδας και δρόσου) σε κάθε θερμοκρασία στην οποία μελετήθηκε το μείγμα:

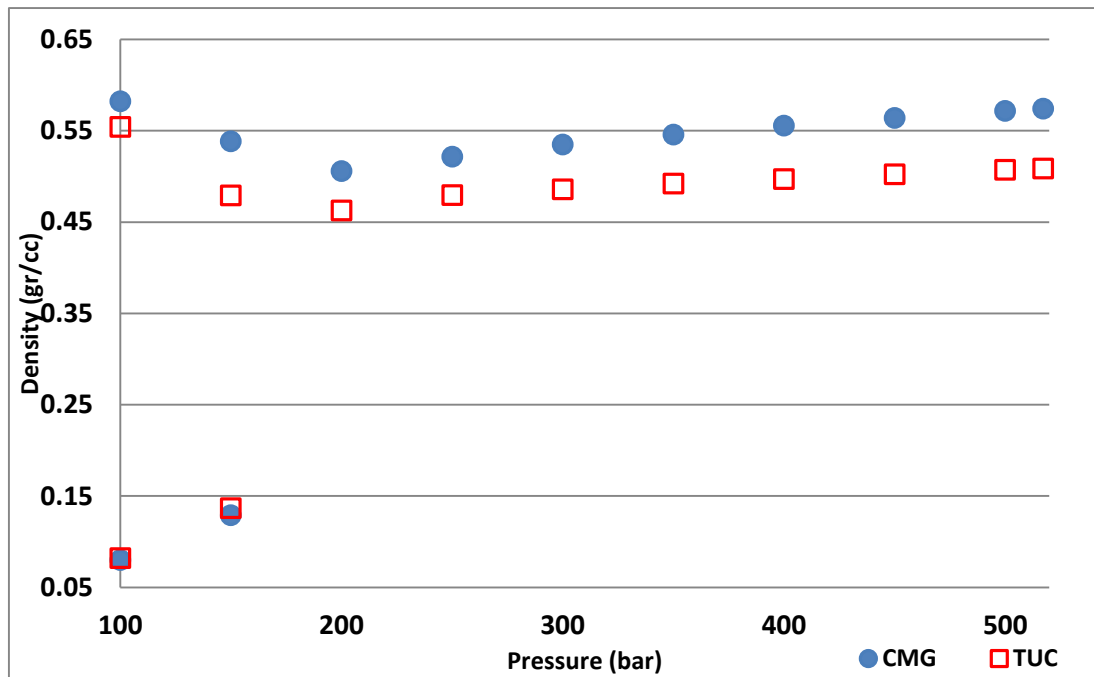


ΣΧΗΜΑ 4.11: Προσομοίωση φακέλου φάσεων για το μείγμα μεθανίου 53.78% – κανονικού επτανίου 39.23% + CO_2 6.99%. Με μπλε χρώμα είναι το κρίσιμο σημείο.

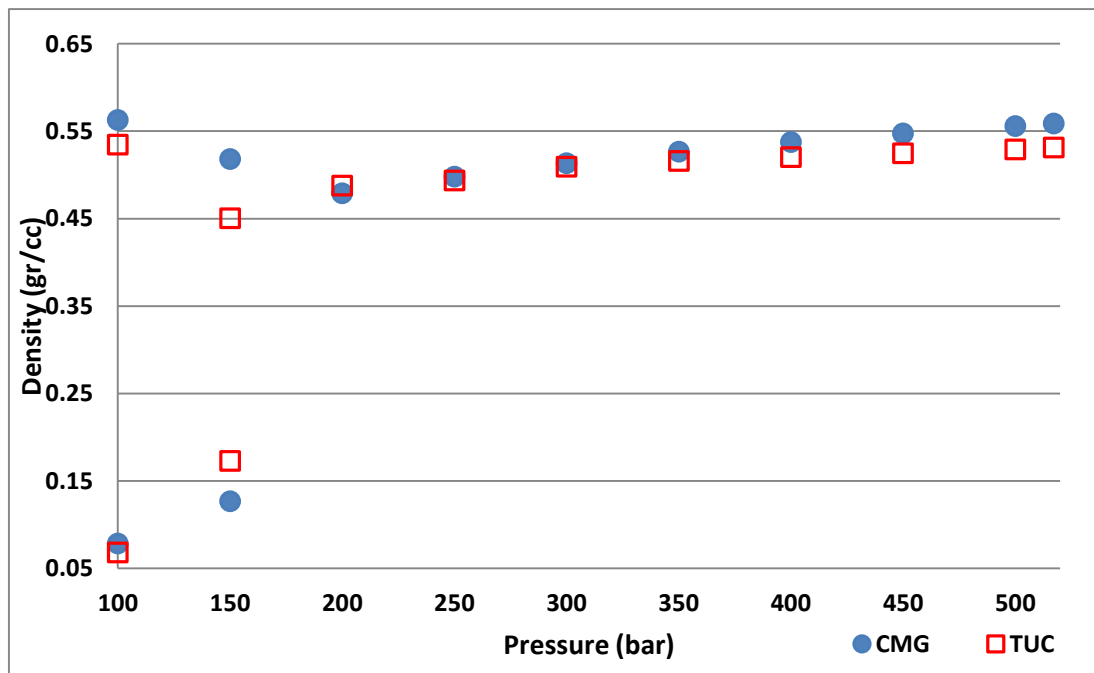
Όπως παρατηρούμε από το σχήμα 4.11 η περιοχή που μελετήθηκε βρίσκεται αρκετά αριστερά του κρίσιμου σημείου, επομένως βρίσκεται στην περιοχή των σημείων φυσάλιδας.

Λόγω διαρροής κατά την διάρκεια των μετρήσεων δεν ήταν δυνατή η μέτρηση στην θερμοκρασία των 50° C.

Στα διαγράμματα 4.43 , 4.44 παρουσιάζονται οι πειραματικές μετρήσεις πυκνότητας για τις τρεις θερμοκρασίες συγκρινόμενες με αυτές του μοντέλου Winprop:



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.42: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 53.78% - κανονικού επτανίου 39.23% + CO₂ 6.99% στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.43: Πυκνότητες με την πίεση του μείγματος μεθανίου 53.78% - κανονικού επτανίου 39.23% + CO₂ 6.99% στους 90° C.

4.7. Ρύθμιση παραμέτρων μοντέλου Winprop της CMG

Όπως προαναφέρθηκε, οι μετρήσεις των πυκνοτήτων συγκρίθηκαν με την προσομοίωση του μοντέλου Winprop της CMG. Για την βέλτιστη προσέγγιση των τιμών πυκνότητας ρυθμίστηκαν οι παράμετροι της μετατροπής όγκου (**volume shift**) και του **Kij** όπου:

- Volume shift ο διορθωμένος όγκος υγρών τον οποίο δεν υπολογίζουν με ακρίβεια οι καταστατικές εξισώσεις (EoS).
- Kij, η αλληλεπίδραση των μορίων σε ζεύγη συστατικών.

Παρουσιάζονται σε πίνακες οι προβλέψεις των πυκνοτήτων κατά τον αρχικό υπολογισμό, μετά τη ρύθμιση του Kij και μετά τη ρύθμιση Kij και volume swift για τα συστατικά μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Επίσης παρουσιάζονται σε διαγράμματα οι ρυθμίσεις αυτές με τα πειραματικά δεδομένα.

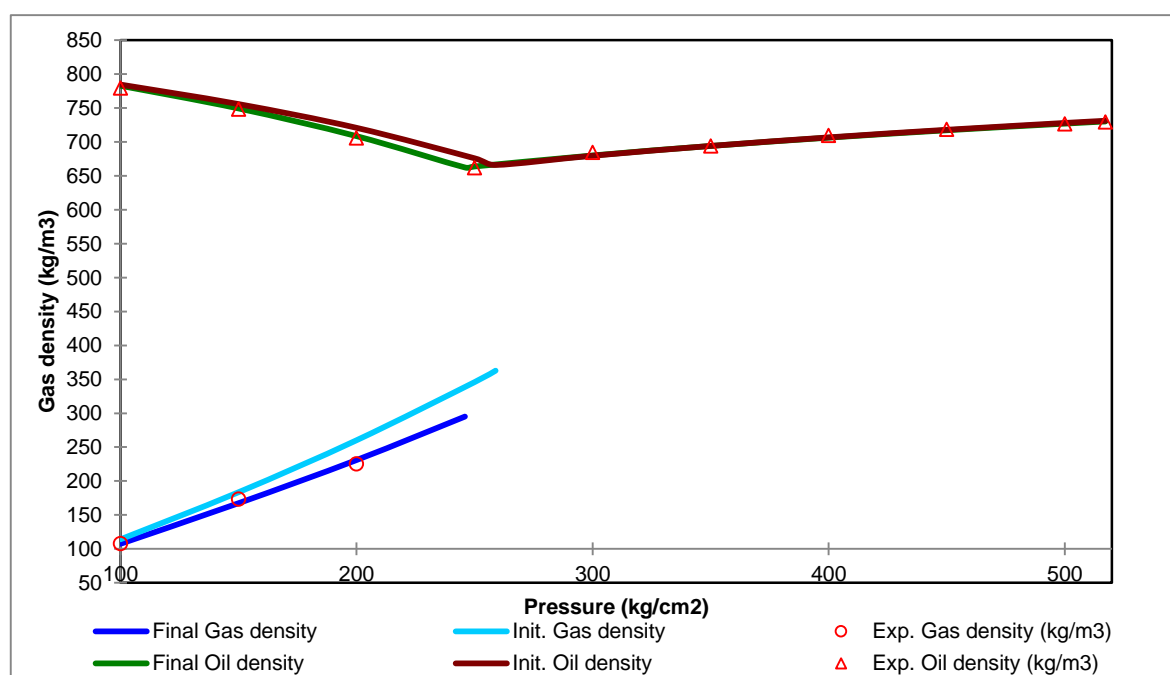
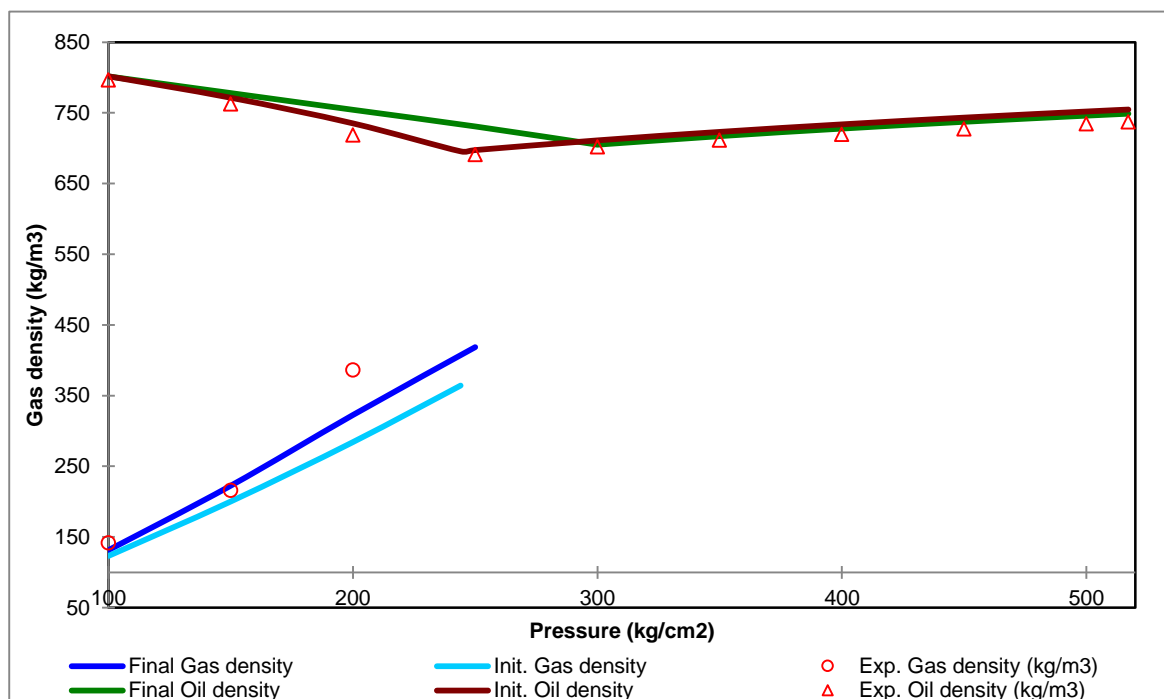
4.7.1. Ρύθμιση παραμέτρων για το μείγμα μεθάνιο 39.58% - τολουένιο 32.97% + CO₂ 27.45%.

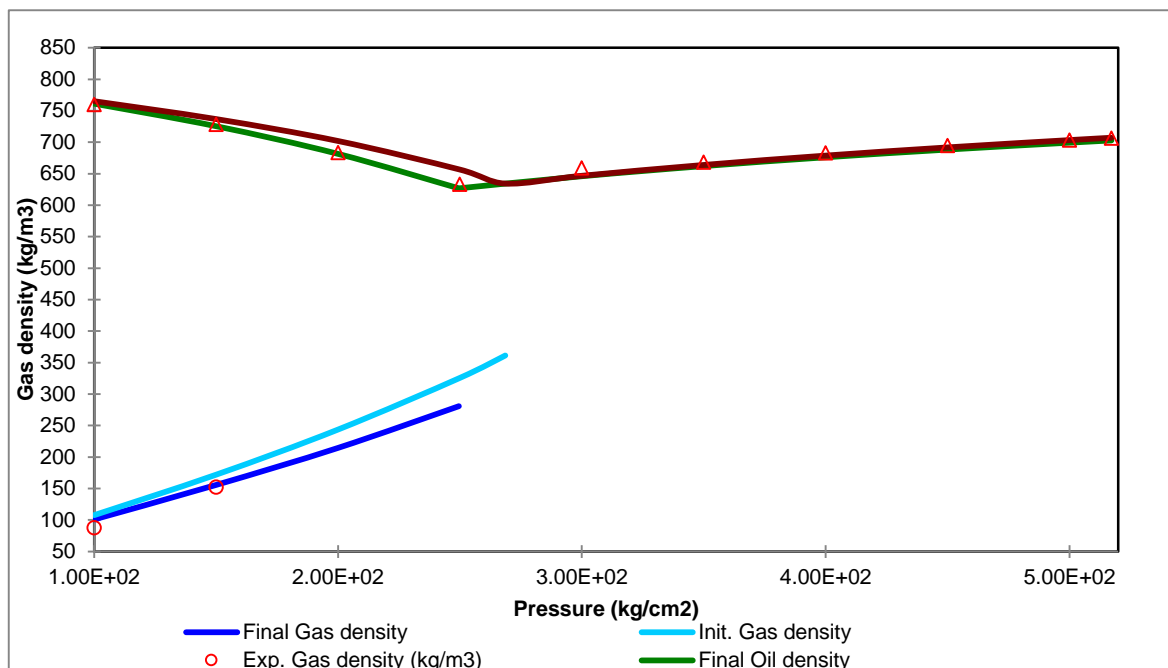
Στον πίνακα 4.5 παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες πυκνότητες του Winprop με και χωρίς τις ρυθμίσεις των παραμέτρων Kij και volume swift (VS). Με το μπλε χρώμα είναι οι πυκνότητες του υγρού στη τη διφασική περιοχή, ενώ με το πορτοκαλί του αερίου. Η κατάσταση χωρίς ρυθμίσεις περιλαμβάνει την αρχική κατάσταση απλά με τη συσχέτιση του Rackett για τη διόρθωση του όγκου, ενώ η τελική κατάσταση τη ρύθμιση επιπλέον διόρθωσης όγκου καθώς και αλληλεπίδρασης μορίων(Kij) για όλα τα ζεύγη των περιεχόμενων συστατικών.

	50° C				70° C				90° C			
Πίεση (Kg/cc)	Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS		Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS		Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS	
517.2	754.6		748.8		731.2		730.2		707.1		702.8	
500	751.8		746		728		727		703.4		699.3	
450	743.2		737.3		718		717.2		691.8		688.3	
400	733.7		727.7		706.7		706.3		678.8		676	
350	723.0		717		694.1		694.1		663.9		662.1	
300	711.0		704.9		679.7		680.1		646.7		646	
250	697.3		730.7	418.5	675.8	345.9	663.8		656.5	325.7	626.9	
200	735.1	284.2	754.3	322.6	720.8	260.2	708.5	231	702	243.6	681.5	280.7
150	771.4	200.2	778	222.5	755.8	183.5	749.3	167.3	736.8	172	725.4	214.4
100	801.7	123.2	801.6	131.4	784.5	114.1	782.8	107.5	765	107.7	761.2	100.8

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.4 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου 39,58% - τολουενίου 32,97% + CO₂ 27.45%.

Στα διαγράμματα 4.45, 4.46, 4.47 συγκρίνονται οι πειραματικές πυκνότητες με την προσομοίωση του μοντέλου Winprop πριν την εφαρμογή των ρυθμίσεων και μετά. Παρατηρείται ελαφρώς καλύτερη σύγκλιση κατά τη μονοφασική περιοχή σε όλες τις θερμοκρασίες. Εμφανέστερη σύγκλιση παρουσίασαν οι προβλεπόμενες τιμές στη διφασική περιοχή εκτός από την υγρή φάση στους 50° C όπου παρατηρήθηκε απόκλιση.





ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.46 : Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 39,58% - τολουενίου 32,97% με προσθήκη 27,45% CO₂ στους 90° C.

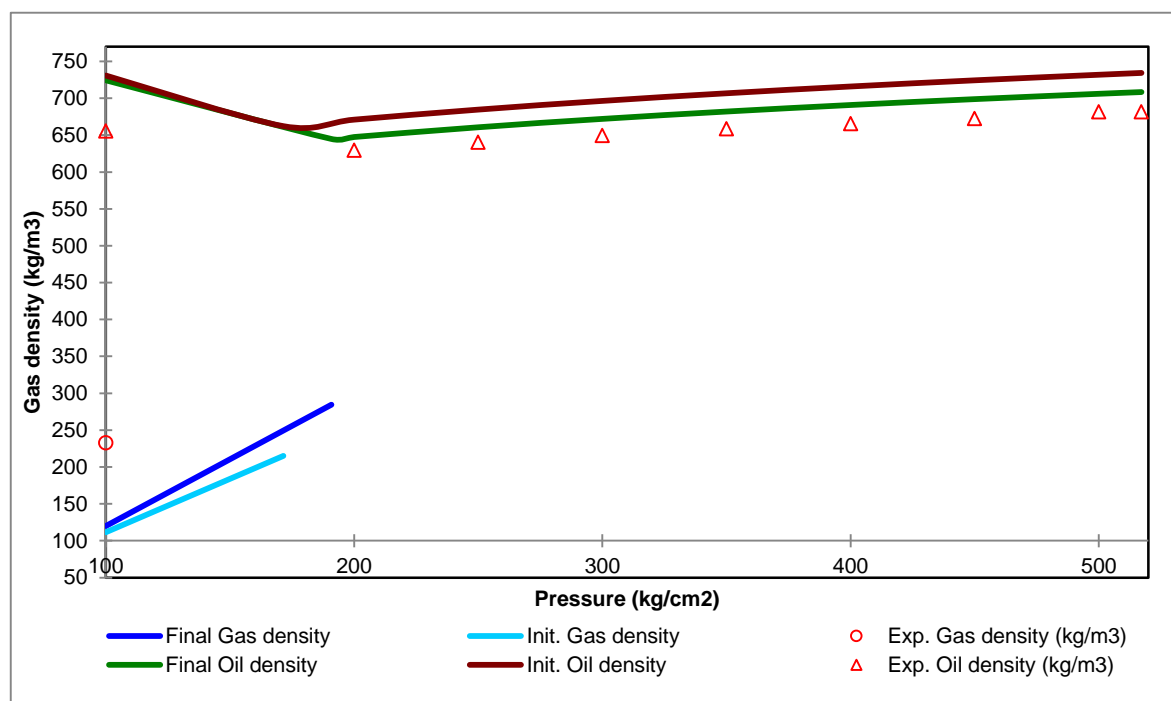
4.7.2. Ρύθμιση παραμέτρων για το μείγμα μεθάνιο 37,79% - κυκλοεξάνιο 43,19% + CO₂ 19,02%.

Στον πίνακα 4.6 παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες πυκνότητες του μοντέλου Winprop με και χωρίς τις ρυθμίσεις των παραμέτρων Kij και volume swift (VS). Με το μπλε χρώμα είναι το υγρό κατά τη διφασική περιοχή, ενώ με το πορτοκαλί το αέριο. Η αρχική κατάσταση χωρίς ρυθμίσεις και μετά τις ρυθμίσεις των παραμέτρων είναι η ίδια με αυτή του τολουλίου.

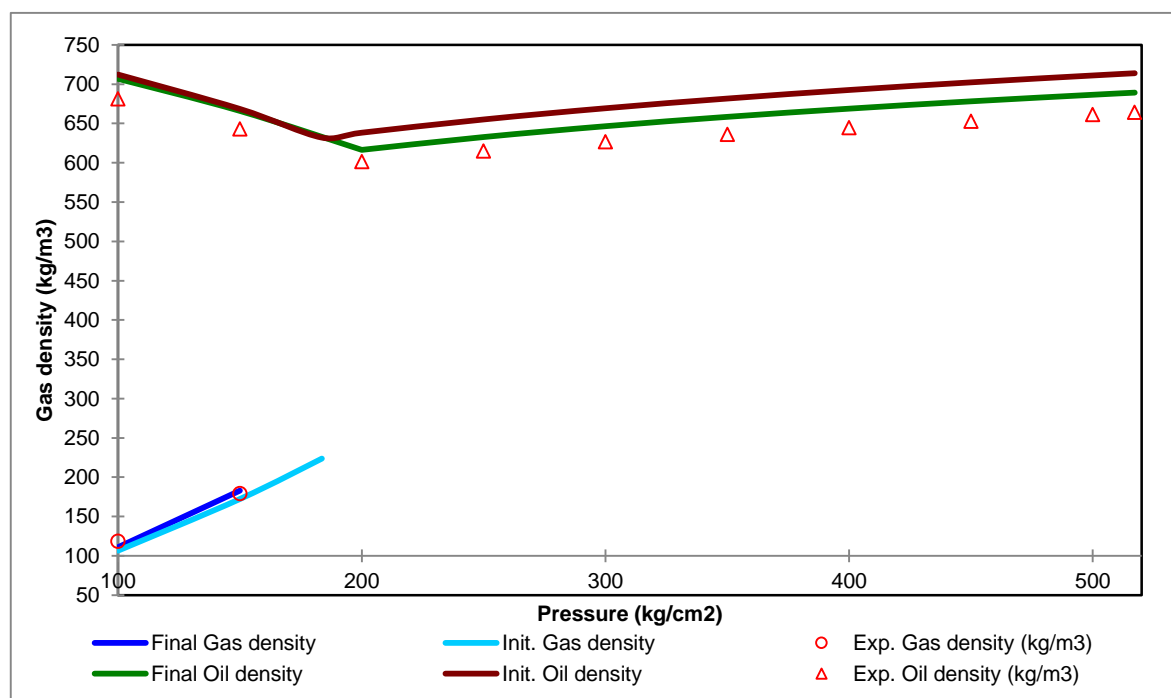
	50° C				70° C				90° C			
Πίεση (Kg/cc)	Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS		Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS		Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS	
517.2	709.9		712.1		713.9		689.2		692.9		670.1	
500	707.6		709.9		711.1		686.5		689.7		667.1	
450	700.5		703		702.3		678.1		679.6		657.5	
400	692.8		695.4		692.6		668.8		668.4		646.8	
350	684.1		687		681.7		658.4		655.7		634.6	
300	674.4		677.5		669.4		646.5		641.1		620.6	
250	663.3		666.8		655.1		632.7		623.9		604.1	
200	650.6		645.5		638.3		616.383		603.1		584.1	
150	666.6	176.5	665.4	154.3	668.5	172.3	665.9	182.9	646.8	167.3	640.2	168.4
100	715.7	109.7	714.6	98.8	712.2	106.6	706.8	111	690.3	103.9	683.9	104.4

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.5 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου 37,79% - κυκλοεξανίου 43,19% + CO₂ 19,02%.

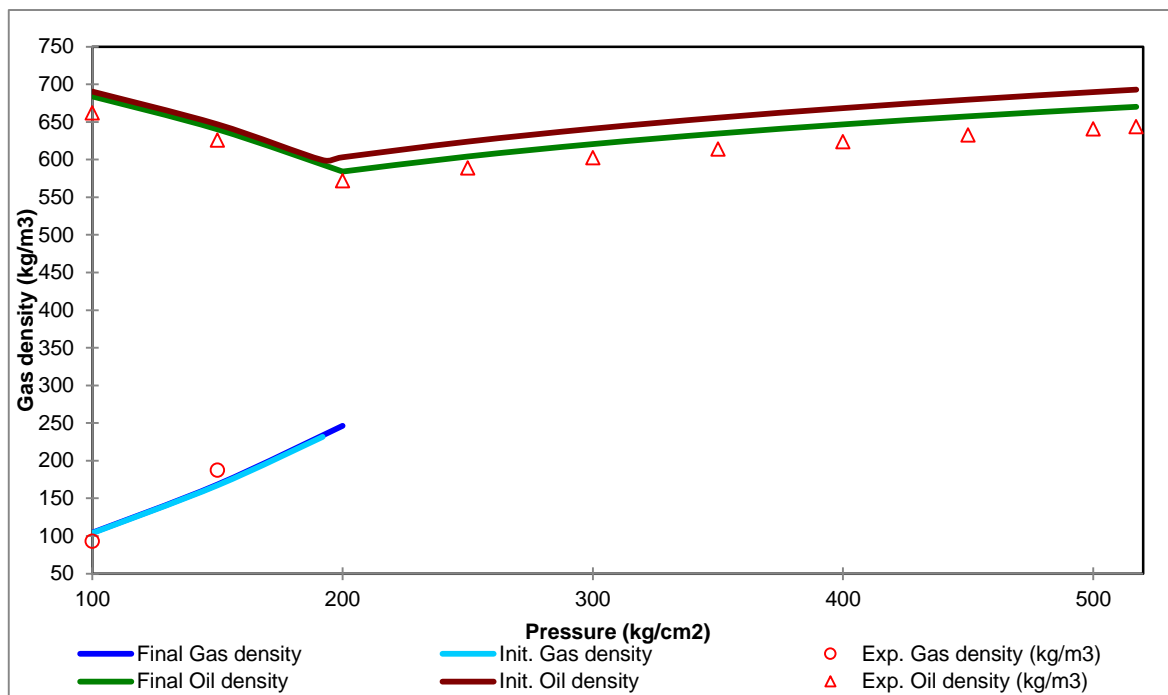
Στα διαγράμματα 4.48, 4.49, 4.50 συγκρίνονται οι πειραματικές πυκνότητες με την προσομοίωση μοντέλου Winprop πριν την εφαρμογή των ρυθμίσεων και μετά. Στο μείγμα αυτό είναι εμφανέστερη η σύγκλιση και στις τρεις θερμοκρασίες καθόλη την περιοχή μελέτης του μείγματος.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.47 : Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 37,79% - κυκλοεξανίου 43,19% με προσθήκη 19,02% CO₂ στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.48 : Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 37,79% - κυκλοεξανίου 43,19% με προσθήκη 19,02% CO₂ στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.49 : Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 37,79% - κυκλοεξανίου 43,19% με προσθήκη 19,02% CO₂ στους 90° C.

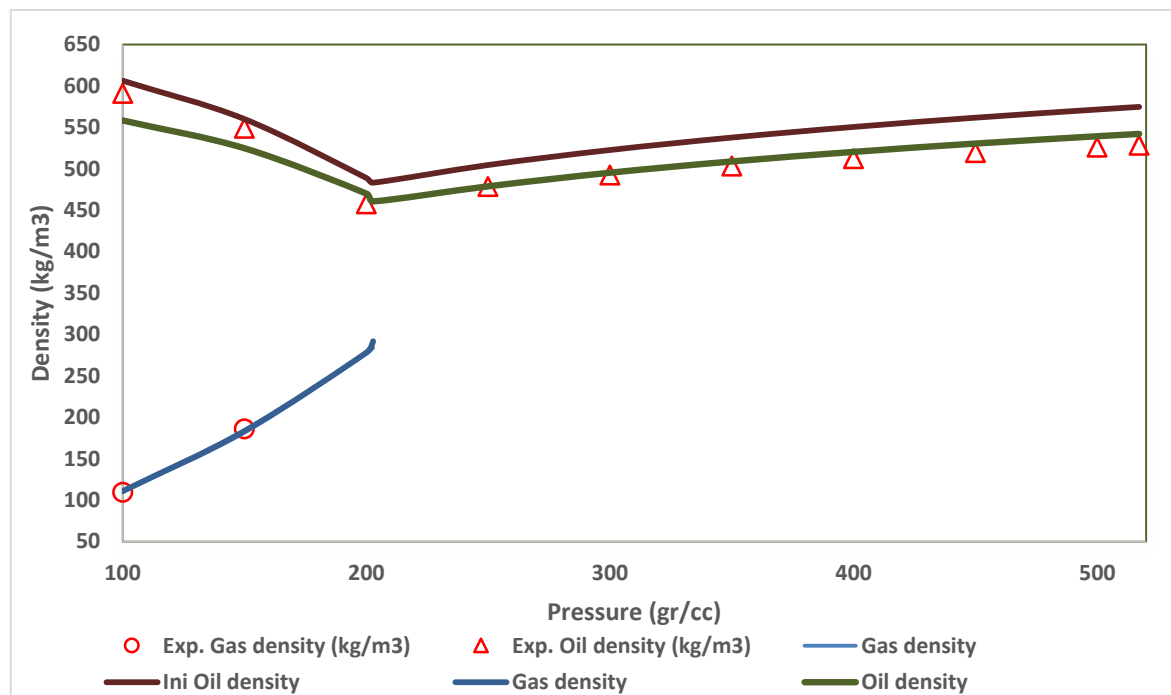
4.7.3. Ρύθμιση παραμέτρων για το μείγμα μεθάνιο 53,62% - κανονικό επτάνιο 23,34% + CO₂ 23,04%.

Στον πίνακα 4.7 παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες πυκνότητες του μοντέλου Winprop με και χωρίς τις ρυθμίσεις των παραμέτρων Kij και volume swift (VS). Με το μπλε χρώμα είναι το υγρό κατά τη διφασική περιοχή, ενώ με το πορτοκαλί το αέριο. Η αρχική κατάσταση χωρίς ρυθμίσεις και μετά τις ρυθμίσεις των παραμέτρων είναι η ίδια με αυτή του τολουλίου.

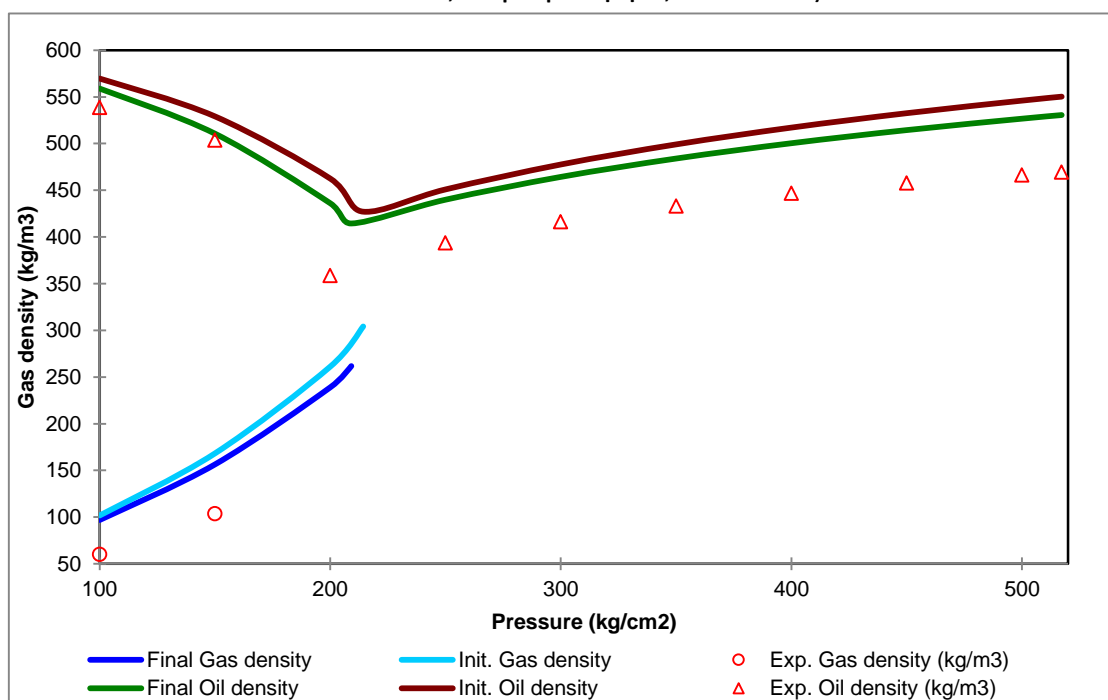
	50° C				70° C				90° C			
Πίεση (Kg/cc)	Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS		Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS		Χωρίς ρυθμίσεις		Ρύθμιση Kij + VS	
517.2	574.6		542		571,7		549,7		550.3		552.5	
500	571.4		539.2		567,9		546,3		546		548.3	
450	561.6		530.3		555,9		535,3		532.5		535.1	
400	550.4		520.3		542,3		523		517.1		519.9	
350	537.6		508.8		526,5		508,5		499.1		502.2	
300	522.574		495.2		507,8		491,4		477.6		481.1	
250	504.5		478.7		484,9		470,5		450.9		454.9	
200	488.8	276.6	469.9	278	487,7	268,5	464,9	238,5	462.5	261.1	449.4	246.5
150	559.9	181.5	524.6	183.4	551,2	174,8	533,6	159,6	529.1	168.2	160.1	522.3
100	606.2	109.8	558.2	110.7	590,7	105,4	580,2	99,3	569.6	101.8	98.34	567.4

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.6 : Πυκνότητες μείγματος μεθανίου 53,62% - κανονικού επτανίου 23,34% + CO₂ 23,04%.

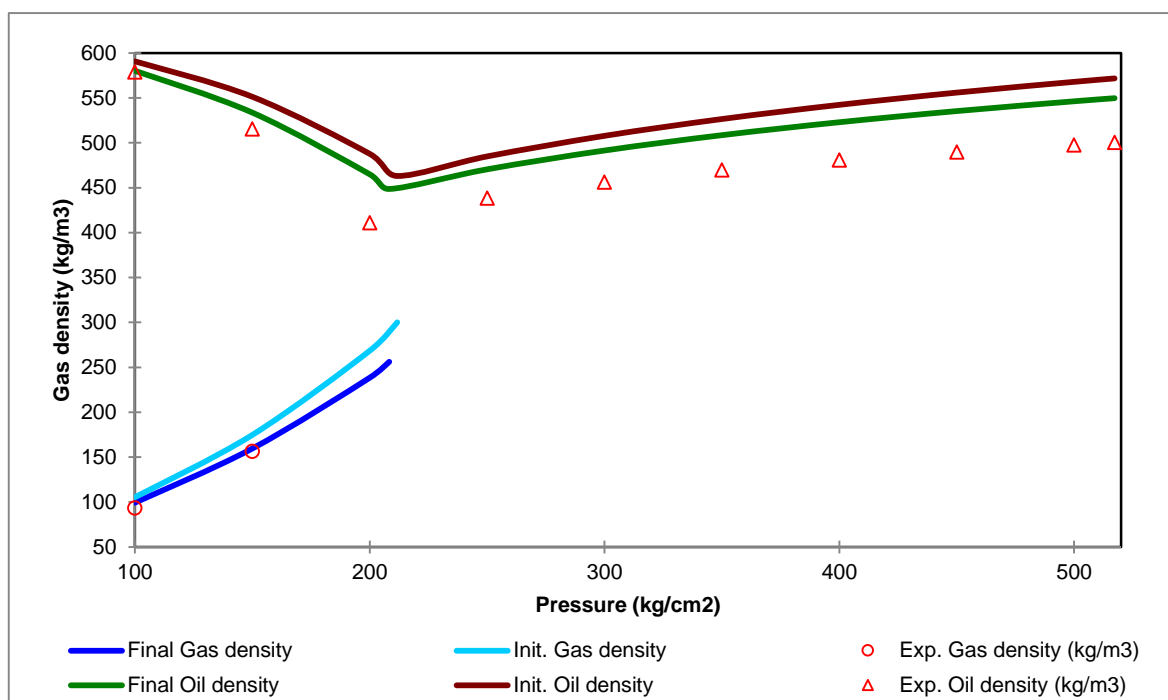
Στα διαγράμματα 4.51, 4.52, 4.53 συγκρίνονται οι πειραματικές πυκνότητες με την προσομοίωση του μοντέλου Winprop πριν την εφαρμογή των ρυθμίσεων και μετά. Στις θερμοκρασίες 70 και 90° είναι εμφανής η σύγκλιση μετά τη ρύθμιση των παραμέτρων. Στους 50° C παρατηρήθηκε πολύ καλύτερη σύγκλιση στη μονοφασική αλλά απόκλιση στη φάση του υγρού κατά τη διαφασική, ενώ η φάση του αερίου δεν επηρεάστηκε κατά πολύ.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.50 : Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 53,62% - κανονικού επτανίου 23,34% με προσθήκη 23,04% CO₂ στους 50° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.51 : Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και Kij για το μείγμα μεθανίου 53,62% - κανονικού επτανίου 23,34% με προσθήκη 23,04% CO₂ στους 70° C.



ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ 4.52 : Σύγκριση με ρύθμιση παραμέτρων volume shift και K_{ij} για το μείγμα μεθανίου 53,62% - κανονικού επτανίου 23,34% με προσθήκη 23,04% CO₂ στους 90° C.

4.8. Προσδιορισμός συντελεστή διόγκωσης των μειγμάτων

Σε κάθε πετρελαϊκό μείγμα κατά την άνοδό του από τον ταμιευτήρα στην επιφάνεια παρατηρούνται αλλαγές στις εντατικές ιδιότητές του όπως η πυκνότητα. Σύμφωνα με τη σχέση 2.31, η πυκνότητα εξαρτάται από τη μάζα και τον όγκο ενός υλικού. Μεταβάλλοντας τον όγκο του συστατικού, αλλάζει και η πυκνότητά του. Η αύξηση του όγκου που γίνεται κατά την επαφή ενός διαλύτη με ένα ρευστό λέγεται **διόγκωση πετρελαίου**. Η διόγκωση αυτή γίνεται εξ αιτίας της πλήρους ή μερικής διάλυσης των μορίων του διαλύτη μέσα στο ρευστό. Το ποσοστό της διόγκωσης εξαρτάται από την πίεση, την θερμοκρασία, τη σύσταση και τις φυσικές ιδιότητες του διαλύτη και του ρευστού.

Από τις μετρηθείσες πυκνότητες στα μείγματα μεθανίου-κυκλοεξανίου και μεθανίου-τολουενίου που μελετήθηκαν, υπολογίστηκε η μεταβολή του όγκου των μειγμάτων στη μονοφασική περιοχή από την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα έως την υψηλότερη. Στους πίνακες 4.7, 4.8 και 4.9 παρουσιάζονται οι % συντελεστές διόγκωσης (swelling factor) χωρίς παρουσία CO₂ (0%) στις επιμέρους προσθήκες σε κάθε πίεση και θερμοκρασία μελέτης.

Για τον υπολογισμό του συντελεστή διόγκωσης ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Θεωρούμε ότι έχουμε αρχικά 50ml μείγματος μεθανίου 49,96% και κυκλοεξανίου 50,04% σε θερμοκρασία 50° C και πίεση 400bar.
- Υπολογισμός αρχικής μάζας m_o

$$\rho_{αρχ} = \frac{m_o}{V_o} \rightarrow m_o = \rho_{αρχ} * V_o$$

Όπου $\rho_{\text{αρχ}}$ η αρχική πυκνότητα του μείγματος η οποία υπολογίστηκε 0,63911 gr/cc και V_o ο αρχικός όγκος (50 ml).

- Υπολογισμός αρχικών moles n_o

$$n_o = \frac{m_o}{MW_{C1} \cdot x_1 + MW_{C2} \cdot x_2}$$

Όπου x_1 και x_2 οι συστάσεις του κάθε συστατικού που συμμετέχει στο μείγμα.

- Προσθέτω 47,33% CO_2 . Άρα τα moles του διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με τα αρχικά θα είναι:

$$n_{CO2} = \frac{47.33}{100-47.33} \cdot n_o \rightarrow n_{CO2} = 0.8986 \cdot n_o$$

- Υπολογισμός μάζας CO_2 :

$$m_{CO2} = n_{CO2} \cdot MW_{CO2}$$

- Άρα η τελική μάζα θα είναι:

$$m_{\text{τελ}} = m_o + m_{CO2}$$

- Υπολογισμός τελικού όγκου:

$$V_{\text{τελ}} = \frac{m_{\text{τελ}}}{\rho_{\text{τελ}}}$$

Όπου το $\rho_{\text{τελ}}$ η πυκνότητα του νέου μείγματος κατά την προσθήκη 47,33% CO_2 η οποία υπολογίστηκε 0,71553 gr/cc.

- Υπολογισμός συντελεστή διόγκωσης (%) (SF):

$$SF (\%) = \frac{V_{\text{τελ}} - V_{\text{αρχ}}}{V_{\text{αρχ}}} \cdot 100$$

Μείγμα μεθάνιο – τολουένιο – διοξείδιο του άνθρακα:

Πίεση (kg/cm ²)	50° C			70° C			90° C		
	0% σε 13,87%	0% σε 27,45%	0% σε 71,86%	0% σε 13,87%	0% σε 27,45%	0% σε 71,86%	0% σε 13,87%	0% σε 27,45%	0% σε 71,86%
	Συντελεστής διόγκωσης % (swelling factor)								
517.2	10,08	26,49	152,44	12,67	26,47	169,86	8,23	24,85	162,37
500	9,96	26,44	152,70	12,72	26,60	171,01	8,29	25,02	163,27
450	9,67	26,37	153,82	12,85	26,92	175,21	8,30	25,24	166,29
400	9,81	26,69	156,28	13,39	27,25	180,50	8,48	25,96	170,22
350	9,49	26,35	157,96	13,90	28,80	187,39	9,13	27,19	177,57
300	10,95	27,30	162,66	15,24	28,59	195,87	9,15	27,50	187,16
250	11,06	28,49	168,92	13,63	31,03	209,82	10,47	32,25	203,66

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7 : Υπολογισμός συντελεστή διόγκωσης για το μείγμα μεθανίου 43.8%– τολουενίου 56.2% με προσθήκη 13.87%, 27.45% και 71.86% διοξειδίου του άνθρακα.

Παρατηρούμε πως για αύξηση της περιεκτικότητας σε 13,87% υπήρξε αύξηση του όγκου από 8,23% έως 11,06% , για αύξηση 27,45% από 24,85% έως 32,25% αύξηση του όγκου ενώ για αύξηση 71,86% από 152,44% έως 203,66% με την πίεση.

Μείγμα μεθάνιο – κυκλοεξάνιο – διοξείδιο του άνθρακα:

Πίεση (kg/cm ²)	50° C			70° C			90° C		
	0% σε 19,02%	0% σε 47,33%	0% σε 68,2%	0% σε 19,02%	0% σε 47,33%	0% σε 68,2%	0% σε 19,02%	0% σε 47,33%	0% σε 68,2%
	Συντελεστής διόγκωσης % (swelling factor)								
517.2	15,68	58,61	136,69	14,40	58,58	137,88	11,89	61,06	144,34
500	15,22	58,67	136,93	14,49	58,64	138,26	11,96	61,19	144,80
450	15,74	59,27	138,39	14,68	59,26	139,86	12,02	61,93	146,82
400	15,81	59,91	140,30	14,85	60,08	142,18	11,99	62,96	149,82
350	15,86	60,97	142,88	14,98	61,05	145,17	11,97	64,39	154,27
300	16,22	62,22	146,14	15,11	62,43	149,04	11,88	66,37	160,14
250	16,21	63,46	149,93	15,50	64,45	154,84	11,87	69,28	169,03

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.8 : Υπολογισμός συντελεστή διόγκωσης για το μείγμα μεθανίου 49.96% – κυκλοεξανίου 50.04% με προσθήκη 19.02%, 47.33% και 68.2% διοξειδίου του άνθρακα.

Παρατηρούμε πως για αύξηση της περιεκτικότητας σε 19,02% υπήρξε αύξηση του όγκου από 11,87% έως 16,22% , για αύξηση 47,33% από 58,58% έως 69,28% αύξηση του όγκου ενώ για αύξηση 68,2% από 136,69% έως 169,03% με την πίεση.

Μείγμα μεθάνιο – κανονικό επτάνιο – διοξείδιο του άνθρακα:

Πίεση (kg/cm ²)	50° C	70° C	90° C
	23,04% σε 74,93%	23,04% σε 74,93%	23,04% σε 74,93%
	Συντελεστής διόγκωσης % (swelling factor)		
517.2	44,92	50,59	41,84
500	45,04	50,78	42,03
450	45,72	51,45	43,22
400	46,36	52,68	44,63
350	46,63	54,88	54,64
300	48,23	57,05	58,67
250	50,22	60,83	65,61

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.9 : Υπολογισμός συντελεστή διόγκωσης για το μείγμα μεθανίου 53,62% – κανονικού επτανίου 23,34% με προσθήκη 51,89% διοξειδίου του άνθρακα.

Παρατηρούμε πως για αύξηση της περιεκτικότητας από 23,04% σε 74,93% υπήρξε αύξηση του όγκου από 41,84% έως 65,61%.

5. Συμπεράσμα και προτάσεις για περαιτέρω μελέτη

Τα συμπεράσματα της μελέτης που εκπονήθηκε μπορούν να συνοψιστούν ως ακολούθως:

- Το μείγμα που μελετήθηκε με το συστατικό από την ομάδα των **αλκανίων**, δηλαδή το **κανονικό επτάνιο**, παρουσίασε τη μεγαλύτερη αύξηση της πυκνότητας καθώς αυξανόταν η περιεκτικότητα σε CO₂. Συγκεκριμένα, η αύξηση της συγκέντρωσης του CO₂ από 23.04% σε 74,93% αύξησε την πυκνότητα του επτανίου περίπου κατά 40% επί της αρχικής τιμής επίσης, παρατηρήθηκε ότι κατά την αυξημένη περιεκτικότητα σε CO₂(74.93%) μετρήθηκαν οι τιμές των περιόδων ταλάντωσης δύο φάσεων μόνο στα 100bar σε αντίθεση με τη χαμηλότερη περιεκτικότητα(23.04%) όπου μετρήθηκαν στα 150 και 100bar. Τέλος, η αύξηση της θερμοκρασίας από 50 σε 90° C είχε σαν αποτέλεσμα την μείωση της πυκνότητας περίπου κατά 0,01 gr/cc για συγκέντρωση 74.93% CO₂.
- Το μείγμα που μελετήθηκε με το συστατικό από την ομάδα των **κυκλοαλκανίων**, δηλαδή το **κυκλοεξάνιο**, παρουσίασε την μεγαλύτερη αύξηση της πυκνότητας των μειγμάτων μετά το επτάνιο καθώς αυξανόταν η περιεκτικότητα σε CO₂. Συγκεκριμένα, η αύξηση της συμμετοχής του CO₂ από 0% σε 68.20% αύξησε την πυκνότητα του μείγματος που περιείχε κυκλοεξάνιο κατά περίπου 16% επί της αρχικής τιμής επίσης, παρατηρήθηκε πως στις θερμοκρασίες 50° C και 70° C στην υψηλότερη περιεκτικότητας σε CO₂(68.2%) μετρήθηκαν οι περίοδοι ταλάντωσης δύο φάσεων στα 100 bar σε αντίθεση με όλες τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις όπου μετρήθηκαν στα 150 και 100bar. Η επίδραση του διοξειδίου του άνθρακα στην πυκνότητα είναι εμφανέστερη κατά την διφασική ισορροπία στην αέρια φάση, παρά στην υγρή φάση. Η αύξηση της θερμοκρασίας από 50° σε 90° C οδήγησε σε μείωση των τιμών πυκνότητας περίπου κατά 0,04 gr/cc για συγκέντρωση CO₂ 68.2%.
- Το μείγμα που μελετήθηκε με το συστατικό από την ομάδα των **αρωματικών υδρογονανθράκων**, δηλαδή το **τολουένιο**, παρουσίασε την μικρότερη αύξηση της πυκνότητας καθώς αυξανόταν η περιεκτικότητα σε CO₂. Συγκεκριμένα, με την αύξηση του CO₂ από 0% σε 71,86% αυξήθηκε η πυκνότητα του μείγματος που περιείχε τολουενίο κατά περίπου 7% επί της αρχικής τιμής. Παρόλη τη μικρή μεταβολή της πυκνότητας, στην αυξημένη περιεκτικότητα σε CO₂(71.86%) μετρήθηκαν οι περίοδοι ταλάντωσης δύο φάσεων στα 100 bar σε αντίθεση με όλες τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις όπου μετρήθηκαν στα 200, 150 και 100bar. Επίσης, κατά τη διφασική ισορροπία παρατηρήθηκε πως εντονότερη ήταν η αύξηση των πυκνοτήτων της αέριας φάσης σε σύγκριση με την υγρή όπου στην τελευταία η διαφορά των πυκνοτήτων κυμάνθηκε όσο και στη μονοφασική περιοχή (περίπου 7%). Συγκρίνοντας τη μεταβολή της πυκνότητας από 50° σε 70° και από 70° σε 90° για 71,86% CO₂ παρατηρούμε πως ελαττώνεται περίπου κατά 7,5% στην πρώτη περίπτωση ενώ μόλις κατά 1,7% στη δεύτερη.
- Στα προαναφερθέντα μείγματα μελετήθηκε τουλάχιστον για μία θερμοκρασία η συμπεριφορά τους στην περιοχή ανάδρομης συμπύκνωσης. Η μελέτη αυτή έγινε στο μείγμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε διοξείδιο του άνθρακα. Παρατηρήθηκε πως όσο προσεγγίζεται το κρίσιμο σημείο, τόσο δυσκολότερη ήταν

η μέτρηση της περιόδου ταλάντωσης για τις 2 φάσεις καθώς πλησιάζοντας στο κρίσιμο σημείο οι διαφορές στην πυκνότητα μεταξύ αέριας και υγρής φάσης μειώνονται. Αριστερά του κρίσιμου σημείου στα σημεία φυσαλίδας δεν υπήρχε κάποια δυσκολία στις μετρήσεις καθώς υπήρχε μετρήσιμη ποσότητα υγρού και αερίου. Αντίθετα, στην περιοχή δεξιά του κρίσιμου σημείου, όπου βρίσκεται η περιοχή των σημείων δρόσου, υπήρχαν περιορισμοί και δυσκολίες στις μετρήσεις της πυκνότητας καθώς δεν ήταν επαρκής η ποσότητα υγρού προς μέτρηση.

- Οι μετρήσεις πυκνότητας με τη μέθοδο εκτόνωσης ρευστού σε συνθήκες επιφανείας για τιμές πυκνότητας αρκετά μικρότερες των 0,6gr/cc παρουσίασαν τη βέλτιστη προσέγγιση ως προς την εξίσωση TUC_G και ως προς την εξίσωση TUC_L για τιμές πυκνότητων αρκετά μεγαλύτερες των 0,6gr/cc. Συγκεκριμένα, το μέσο σφάλμα 2 μειγμάτων σε σύγκριση με την εξίσωση TUC_G είναι 0,76% ενώ το αντίστοιχα σφάλμα τριών μειγμάτων σε σύγκριση με την εξίσωση TUC_L είναι 1,66%. Στα υπόλοιπα 4 μείγματα των οποίων οι τιμές των πυκνότητων τους βρίσκονται μεταξύ 0,6 – 0,68 gr/cc παρατηρήθηκε καλύτερη σύγκλιση με την εξίσωση TUC_G παρά με την TUC_L .
- Σχετικά με τη σύγκριση των προσομοιώσεων του μοντέλου Winprop της CMG με τα πειραματικά δεδομένα, υπήρξε πολύ καλή συμφωνία όσον αφορά τα μείγματα του κυκλοεξανίου και του τολουενίου, ενώ στο μείγμα του κανονικού επτανίου παρατηρήθηκε μεγαλύτερη απόκλιση.

Προτάσεις για περαιτέρω μελέτη :

- Επιπλέον μελέτη για τα ίδια μείγματα σε διαφορετικές αναλογίες των αρχικών συστατικών πριν την προσθήκη διοξειδίου του άνθρακα καθώς και σε διαφορετικά ποσοστά συμμετοχής του με στόχο την πληρέστερη μελέτη συμπεριφοράς μειγμάτων που περιέχουν συστατικά από τις ομάδες των αλκανίων,κυκλοαλκανίων και αρωματικών υδρογονανθράκων. Ακόμα, να γίνει μελέτη στα ίδια μείγματα με τις ίδιες αναλογίες σε διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας (κοντά στο κρίσιμο σημείο), έτσι ώστε να γίνει μια ακόμα καλύτερη προσέγγιση της μεταβολής της πυκνότητας πλησιάζοντας το κρίσιμο σημείο.
- Εκτενέστερη μελέτη για τις εξισώσεις TUC_G και TUC_L . Οι μεγαλύτερες διαφορές μεταξύ των μετρούμενων τιμών πυκνότητας με αυτών που προέκυψαν από τη μέτρηση με τη μέθοδο εκτόνωσης ρευστού σε συνθήκες επιφανείας, ήταν για ρευστό με υπολογιζόμενη πυκνότητα μεταξύ 0.6 και 0.7gr/cc. Αυτό σημαίνει πως πρέπει να γίνουν περαιτέρω μελέτες πυκνότητας με χρήση καθαρών συστατικών με πυκνότητες μεταξύ των τιμών 0.6 και 0.7 gr/cc.

REFERENCES

1. High pressure fluid-phase equilibria Experimental methods and systems investigated. (1988-1993).
2. High pressure fluid-phase equilibria Experimental methods and systems investigated. (1994-1999).
3. High pressure fluid-phase equilibria Experimental methods and systems investigated. (2000-2004).
4. High pressure fluid-phase equilibria Experimental methods and systems investigated. (2005 - 2008).
5. A.Fenghour, Trusler, J., & Wakeham, W. (2001). Densities and bubble points of binary mixtures of carbon dioxide and n-heptane and ternary mixtures of n-butane , n-heptane , and n-hexadecane. *Fluid phase equilibria*, 349-358.
6. Calicia-Luna, L., Richon, D., & Renon, H. (1994). New Loading Technique for a Vibrating Tube densimeter and Measurements of liquid densities up to 39.5 MPa for binary and ternary mixtures of the Carbon Dioxide-Methanol-Propane System. *Journal Of Chemical Engineering Data*, 424-431.
7. Chang, C. J., & Chen, C.-Y. (1995). Solubilities of carbon dioxide and nitrous oxide in cyclohexanone, toluene and N,N-dimethylformamide at elevated pressures. *Journal Of Chemical Enginerring data*, 850-855.
8. Fenghour, A., Trusler, J., & Wakeham, W. (1999). Phase behavior and density of model reservoir fluids at high temperatures and pressure . *Fluid phase equilibria*, 783-794.
9. Ghafri, S. Z., Maitland, G. C., & Trusler, J. (2013). Experimental and modeling study of the phase behavior of synthetic crude oil + CO₂. *Fluid Phase Equilibria*.
10. Ihmels, E. 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. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 40, 4470-4477.
11. Ihmels, E., Aufderhaar, C., Rarey, J., & Gmehling , J. (2000). Computer-Controlled Vibrating tube densimeter for liquid density measurement in a wide temperature and pressure range. *Communications & CET*, 877-881.
12. Isabel M.S. Lampreia, C. A. (2010). A new and reliable calibration method for vibrating tube densimeters over wide ranges of temperatures and pressures. *The journal of chemical thermodynamics*.
13. Kleinrahm, R., & Wagner, W. (1986). Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve og methane. *Journal Of Chemical Thermodynamics*, 739-760.

14. N.Nagarajan, & Robinson, R. (1987). Equilibrium phase compositions, phase densities, and interfacial tensions for CO₂ + Hydrocarbon systems. *Journal Of Chemical Engineering Data*, 369-371.
15. Reamer, H., Sage, B., & Lacey, W. (1956). Volumetric and phase behavior of the Methane-n-Heptane system. *Chemical and engineering data series*.
16. 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 from (233.15 to 473.15)K at pressures up to 30MPa for use as density reference liquids. *The Journal of chemical thermodynamics*, 1095-1105.
17. Sommer, D., Kleinrahm, R., Span, R., & Wagner, W. (2011). Measurement and correlation of the (p,ρ,T) relation of liquid cyclohexane, toluene, and ethanol in the temperatures range from 233.15K to 473.15K at pressures up to 30MPa for use as density reference liquids. *The Journal Of chemical Thermodynamics*, 117-132.
18. Tacacs, G. (1976). Comparisons made for computer Z-Factor Calculations. *The oil and gas journal*, 64-66.
19. Yang, Z., Li, M., Peng, B., Lin, M., & Dong, Z. (2013). Volume expansion of CO₂ + oil at near critical and supercritical conditions of CO₂. *Fuel*, 283-288.
20. Μιχαηλίδη, Μ. (2015). Πειραματικός προσδιορισμός πυκνοτήτων και συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπίεστότητας φάσεων μειγμάτων υδρογονανθράκων με διοξείδιο του άνθρακα, σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες.

BOOKS

- I. Abbas, F. (1999). *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. New York: McGraw-Hill.
- II. Ahmed, T. (1989). *Hydrocarbon Phase Behavior*. Houston: Gulf Publishing Company.
- III. Dake, L. (1978). *Fundamentals of reservoir engineering*. Elsevier Science B.V.
- IV. Pedersen, K. S., & Christensen, P. L. (2007). *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Taylor & Francis Group.
- V. Βαρότσης, Ν. (2013). *Μηχανική Ταμειωτήρων*. Χανιά.
- VI. Πασαδάκης, Ν. (2004). *Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενεργειακών πρώτων υλών*. Χανιά.



ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

- A. www.wikipedia.com
- B. www.petrowiki.org
- C. www.sciencedirect.com
- D. www.investopedia.com
- E. www.glossary.oilfield.slb.com
- F. www.infomine.com
- G. www.engineersedge.com
- H. www.chemwiki.ucdavis.edu

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Γενικά χαρακτηριστικά τολουενίου , κυκλοεξανίου και κανονικού επτανίου :

Τολουένιο

Χημικά αναγνωριστικά	
Χημικός τύπος	C ₇ H ₈
Μοριακή μάζα	92,14 amu
Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο τήξης	-93°C
Σημείο βρασμού	110,6°C
Πυκνότητα	866,9 kg/m ³
Διαλυτότητα στο νερό	0,47 kg/m ³ (20-25°C)
Ιξώδες	0,590 cP (20°C)
Διπολική ροπή	0,36 D
Κρίσιμη πίεση	4,109 MPa
Κρίσιμη θερμοκρασία	318,64 °C
Εμφάνιση	Αχρωμο υγρό
Χημικές ιδιότητες	
Σημείο ανάφλεξης	4°C
Σημείο αυτανάφλεξης	536 °C
Επικινδυνότητα	
Σταθερότητα	Σταθερό. Ιδιαίτερα εύφλεκτο. Υγροσκοπικό.
Προσωπική προστασία	Γυαλιά ασφάλειας. Αποτελεσματικός εξαερισμός.
	Πολύ Εύφλεκτο (F), Τοξικό (T)
	

Κυκλοεξάνιο

Χημικά αναγνωριστικά	
Χημικός τύπος	C ₆ H ₁₂
Μοριακή μάζα	84,16 amu
Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο τήξης	6,5 °C
Σημείο βρασμού	80,74 °C
Πυκνότητα	0,779 g/ml
Διαλυτότητα στο νερό	ανεπίδεκτο σύμμιξης
Ιξώδες	1,02 cP (17 °C)
Κρίσιμη πίεση	4070 hPa
Κρίσιμη θερμοκρασία	281 °C
Εμφάνιση	Αχρωμο υγρό
Χημικές ιδιότητες	
Σημείο ανάφλεξης	-20 °C
Σημείο αυτανάφλεξης	260 °C
Επικινδυνότητα	
Σταθερότητα	Σταθερό. Ιδιαίτερα εύφλεκτο. Εύκολα διαμορφώνει τα εκρηκτικά μίγματα με τον αέρα.
Προσωπική προστασία	Γυαλιά ασφάλειας. Αποτελεσματικός εξαερισμός.
	Εύφλεκτος (F),Επιβλαβής (Xn), Επικίνδυνος για το περιβάλλον (N) Το αυστηρό ερεθιστικό ματιών, μπορεί να προκαλέσει την κερατοειδούς κάλυψη
	

Κανονικό επτάνιο

Χημικά αναγνωριστικά	
Χημικός τύπος	C ₇ H ₁₆
Μοριακή μάζα	100,21 amu
Φυσικές ιδιότητες	
Σημείο τήξης	-90,61°C
Σημείο βρασμού	98,42°C
Πυκνότητα	684 kg/m ³
Ιξώδες	0.386 cP (20°C)
Κρίσιμη πίεση	27.0 atm
Κρίσιμη θερμοκρασία	267 °C
Εμφάνιση	Αχρωμο υγρό
Χημικές ιδιότητες	
Σημείο αυτανάφλεξης	285 °C
Επικινδυνότητα	
Σταθερότητα	Σταθερό. Ιδιαίτερα εύφλεκτο. Υγροσκοπικό.
Προσωπική προστασία	Γυαλιά ασφάλειας. Αποτελεσματικός εξαερισμός.
	Εξαιρετικά Εύφλεκτο (F+), Επιβλαβές (Xn)
	Τοξικό για υδρόβιους οργανισμούς (N)

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ

Μείγμα μεθάνιο , κανονικό επτάνιο + 6,99% CO₂

70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517.2	71.07	2628.665	517.2	89.49	2637.107
500	71.09	2628.48	500	89.53	2636.898
450	71.12	2627.912	450	89.57	2636.368
400	71.13	2627.308	400	89.6	2635.827
350	71.16	2626.691	350	89.66	2635.274
300	71.18	2625.981	300	89.68	2634.541
250	69.66	2624.703	250	89.65	2633.146
200	69.81	2623.259	200	89.25	2632.286
150	70.89	2624.592	150	90.03	2629.759
150	70.95	2597.734	150	90	2608.657
100	71.11	2629.625	100	90.24	2634.994
100	71.07	2592.786	100	90.25	2598.887

Μείγμα μεθάνιο , κανονικό επτάνιο + 23.04% CO₂

50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517.2	50.12	2622.242	517.2	69.5	2627.441	517.2	89.5	2632.854
500	50.14	2621.994	500	69.55	2627.191	500	89.53	2632.594
450	50.16	2621.284	450	69.64	2626.419	450	89.62	2631.786
400	50.19	2620.503	400	69.7	2625.55	400	89.67	2630.797
350	50.21	2619.612	350	69.78	2624.511	350	89.73	2629.613
300	50.23	2618.562	300	69.85	2623.29	300	89.77	2628.156
250	50.26	2617.274	250	69.91	2621.739	250	89.82	2626.304
200	50.3	2615.471	200	69.97	2619.493	200	89.88	2623.524
150	50.53	2622.208	150	70.35	2626.963	150	90.07	2633.314
150	50.56	2594.013	150	70.31	2599.171	150	90.09	2602.428
100	50.22	2624.927	100	70.43	2631.072	100	90.15	2635.224
100	50.13	2587.352						

Μείγμα μεθάνιο , κανονικό επτάνιο + 74.93% CO₂

50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517.2	49.94	2642.664	517.2	70.1	2642.664	517.2	89.67	2646.495
500	49.96	2642.243	500	70.1	2642.243	500	89.7	2646.092
450	50.01	2640.951	450	70.12	2640.951	450	89.73	2644.589
400	50.05	2639.385	400	70.15	2639.385	400	89.77	2642.772
350	50.08	2637.637	350	71.1	2637.637	350	89.79	2640.579
300	50.12	2635.373	300	71	2635.373	300	89.82	2637.804
250	50.16	2632.369	250	70.98	2632.369	250	89.85	2634.054
200	50.18	2627.997	200	70.87	2627.997	200	89.89	2628.394
150	50.2	2619.961	150	70.84	2619.961	150	89.93	2618.825
100	50.48	2612.365	100	70.77	2612.365	100	90.05	2605.126
100	50.53	2601.342	80	70.76	2601.342			
			70	70.57	2594.325			

Μείγμα μεθάνιο , τολουένιο χωρίς CO₂

50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517.2	50.84	2634.414	517.2	70.59	2640.782	517.2	90.4	2645.356
500	50.82	2634.19	500	70.59	2640.6	500	90.4	2645.195
450	50.8	2633.556	450	70.59	2640.107	450	90.4	2644.603
400	50.21	2632.906	400	70.6	2639.566	400	90.4	2643.97
350	50.22	2632.13	350	70.6	2638.974	350	90.4	2643.306
300	50.24	2631.778	300	70.6	2638.118	300	90.4	2642.687
250	50.32	2631.441	250	70.6	2637.305	250	90.4	2642.483
200	50.44	2634.122	200	70.56	2639.537	200	90.34	2644.803
200	50.42	2593.143	200	70.57	2598.617	200	90.36	2605.913
150	50.56	2636.577	150	70.54	2642.091	150	90.28	2646.647
150	50.56	2589.704	150	70.55	2596.02	150	90.29	2601.973
100	50.56	2638.764	100	70.52	2644.073	100	90.23	2649.731
100	50.56	2587.149	100	70.52	2592.168	100	90.24	2599.232

Μείγμα μεθάνιο , τολουένιο + 13,87% CO₂

50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517.2	50.74	2635.411	517.2	70.68	2640.512	517.2	90.42	2647.303
500	50.71	2635.241	500	70.68	2640.305	500	90.41	2647.102
450	50.68	2634.743	450	70.68	2639.748	450	90.4	2646.485
400	50.66	2634.212	400	70.68	2638.943	400	90.4	2645.737
350	50.64	2633.577	350	70.54	2638.063	350	90.39	2644.727
300	50.63	2632.467	300	70.62	2636.625	300	90.39	2644.081
250	50.61	2632.038	250	70.67	2636.59	250	90.36	2643.224
200	50.52	2634.303	200	70.65	2639.682	200	90.35	2645.353
200	50.52	2598.445	200	70.62	2602.632	200	90.35	2609.665
150	50.54	2636.923	150	70.61	2641.978	150	90.32	2648.125
150	50.56	2593.19	150	70.59	2598.223	150	90.33	2604.746
100	50.58	2639.181	100	70.58	2644.922	100	90.29	2650.559
100	50.6	2588.466	100	70.57	2594.729	100	90.31	2600.656

Μείγμα μεθάνιο , τολουένιο + 27,45% CO₂

50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517.2	51.02	2635.322	517.2	70.18	2641.481	517.2	90.53	2646.938
500	51.02	2635.122	500	70.19	2641.24	500	90.54	2646.702
450	51.02	2634.52	450	70.21	2640.608	450	90.55	2646.002
400	51.01	2633.921	400	70.24	2639.922	400	90.56	2645.044
350	51	2633.281	350	70.25	2638.661	350	90.58	2643.855
300	51	2632.501	300	70.27	2637.901	300	90.59	2643.105
250	50.99	2631.619	250	70.35	2636.118	250	90.62	2641.02
200	50.93	2633.756	200	70.43	2639.608	200	90.55	2644.988
200	50.93	2610.251	200	70.44	2605.144	150	90.43	2648.461
150	50.87	2637.13	150	70.48	2642.925	150	90.43	2606.994
150	50.89	2596.573	150	70.52	2600.676	100	90.44	2650.887
100	50.85	2639.708	100	70.55	2645.319	100	90.44	2600.842
100	50.84	2590.343	100	70.52	2594.843			

Μείγμα μεθάνιο , τολουένιο + 71.86% CO₂

50° C			60° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517.2	49.88	2642.792	517.2	60.73	2644.665	517.2	70.49	2645.247	517.2	90.88	2651.546
500	49.87	2642.475	500	60.73	2644.313	500	70.5	2644.8	500	90.87	2651.161
450	49.86	2641.478	450	60.73	2643.193	450	70.5	2643.36	450	90.87	2649.84
400	49.86	2640.37	400	60.73	2641.918	400	70.51	2641.687	400	90.86	2648.308
350	49.88	2639.102	350	60.73	2640.45	350	70.52	2639.709	350	90.84	2646.092
300	49.92	2637.624	300	60.72	2638.703	300	70.52	2637.263	300	90.83	2643.61
250	49.97	2635.851	250	60.72	2636.535	250	70.52	2634.068	250	90.82	2640.513
200	50.03	2633.561	200	60.71	2633.59	200	70.52	2629.351	200	90.78	2635.949
150	50.42	2630.121	150	60.67	2629.723	150	70.8	2620.624	150	90.64	2647.963
100	50.42	2640.247	100	60.57	2643.51	100	70.7	2646.238	150	90.61	2617.706
100	50.5	2596.142	100	60.56	2597.885	100	70.55	2600.776	100	90.54	2651.789
									100	90.52	2606.632

Μείγμα μεθάνιο , κυκλοεξάνιο χωρίς CO₂

50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517,2	50,46	2628,5	517,2	70,74	2633,772	517,2	90,68	2639,774
500	50,46	2628,297	500	70,74	2633,564	500	90,68	2639,565
450	50,47	2627,82	450	70,73	2633,021	450	90,68	2638,97
400	50,47	2627,329	400	70,73	2632,463	400	90,67	2638,329
350	50,47	2626,82	350	70,72	2631,833	350	90,67	2637,643
300	50,48	2626,266	300	70,72	2631,144	300	90,67	2636,87
250	50,48	2625,533	250	70,7	2630,384	250	90,66	2635,965
200	50,48	2624,752	200	70,7	2629,459	200	90,65	2634,92
150	50,53	2627,64	150	70,64	2633,593	150	90,44	2639,12
150	50,56	2592,102	150	70,65	2598,037	150	90,36	2603,09
100	50,59	2630,641	100	70,6	2636,672	100	90,32	2642,102
100	50,6	2588,937	100	70,6	2592,905	100	90,32	2599,773

Μείγμα μεθάνιο , κυκλοεξάνιο + 19,02 CO₂

50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517,2	51,04	2630,943	517,2	70,55	2636,464	517,2	90,71	2642,011
500	51,03	2630,943	500	70,55	2636,208	500	90,72	2641,791
450	51,02	2630,196	450	70,56	2635,556	450	90,74	2641,125
400	51,01	2629,647	400	70,56	2634,895	400	90,75	2640,397
350	50,68	2628,981	350	70,56	2634,182	350	90,76	2639,591
300	50,68	2628,241	300	70,56	2633,403	300	90,77	2638,637
250	50,67	2627,483	250	70,57	2632,457	250	90,77	2637,531
200	50,67	2626,608	200	70,58	2631,338	200	90,77	2636,094
150	50,64	2628,628	150	70,59	2634,672	150	90,72	2640,442
150	50,64	2597,835	150	70,59	2601,235	150	90,62	2610,157
100	50,67	2631,955	100	70,58	2637,663	100	90,55	2643,226
100	50,68	2593,833	100	70,58	2595,848	100	90,51	2601,401

Μείγμα μεθάνιο , κυκλοεξάνιο + 47,33 CO₂

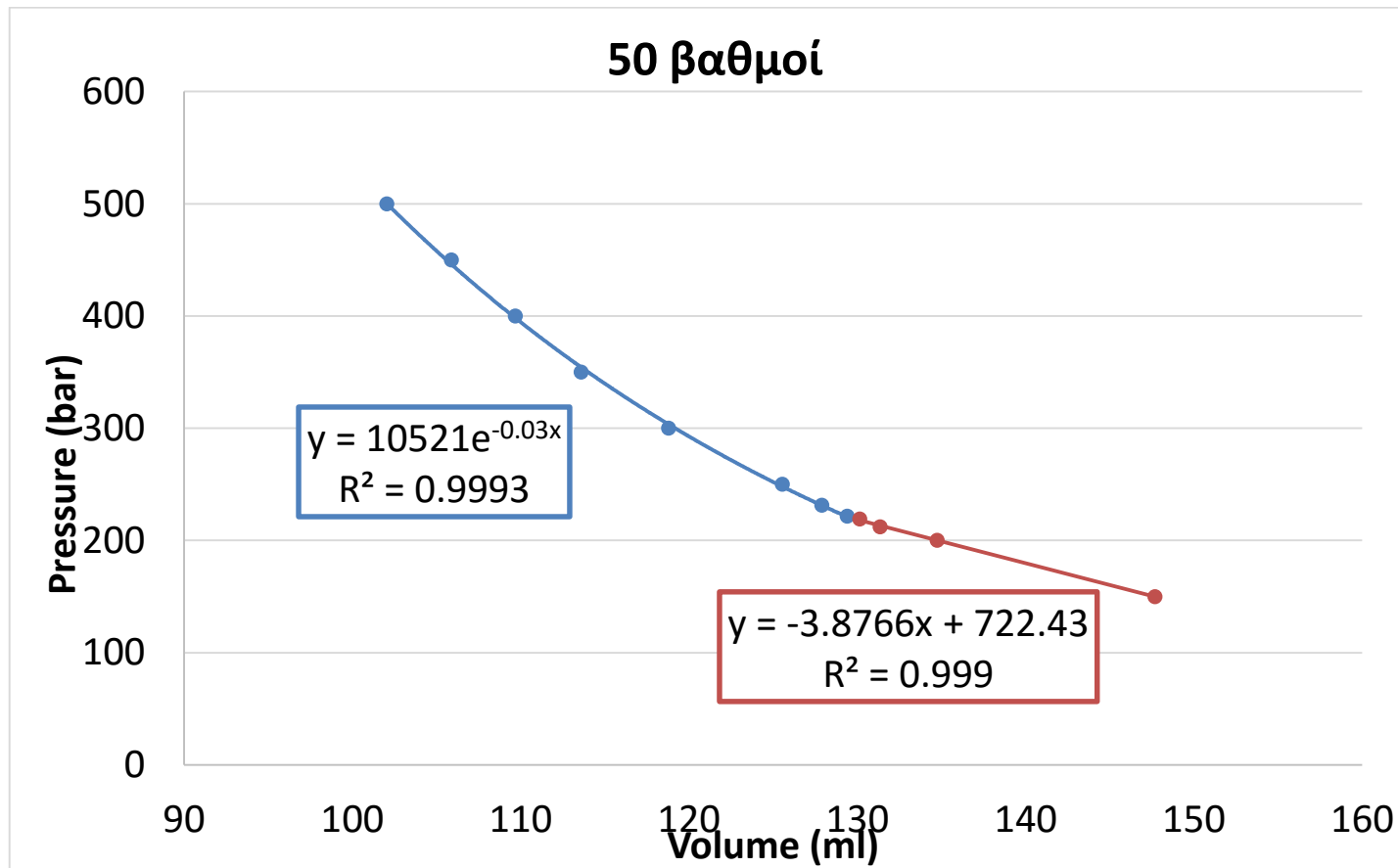
50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517,2	50,56	2635,205	517,2	70,78	2640,279	517,2	90,48	2645,242
500	50,56	2634,956	500	70,72	2640,004	500	90,47	2644,962
450	50,56	2634,2	450	70,7	2639,175	450	90,47	2644,063
400	50,55	2633,422	400	70,69	2638,268	400	90,47	2643,028
350	50,55	2632,491	350	70,69	2637,252	350	90,46	2641,824
300	50,54	2631,451	300	70,69	2636,044	300	90,46	2640,383
250	50,54	2630,241	250	70,69	2634,587	250	90,46	2638,569
200	50,53	2628,767	200	70,68	2632,639	200	90,45	2635,988
150	50,54	2627,093	150	70,65	2633,97	150	90,42	2640,642
100	50,58	2633,535	150	70,64	2609,38	150	90,39	2610,347
100	50,58	2591,415	100	70,59	2638,954	100	90,35	2644,522
517,2	50,56	2635,205	100	70,56	2600,593	100	90,33	2601,084

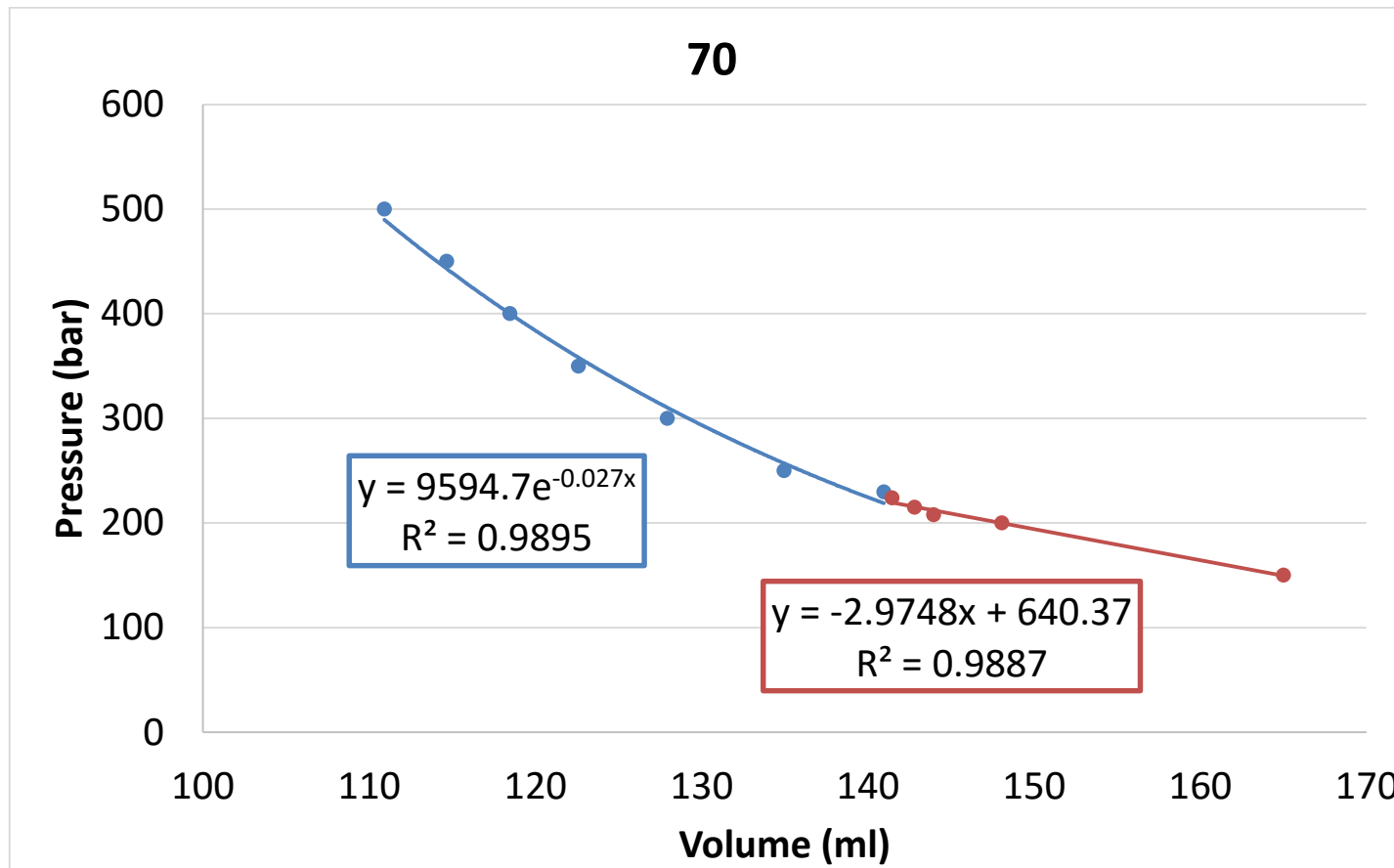
Μείγμα μεθάνιο , κυκλοεξάνιο + 68,2 CO₂

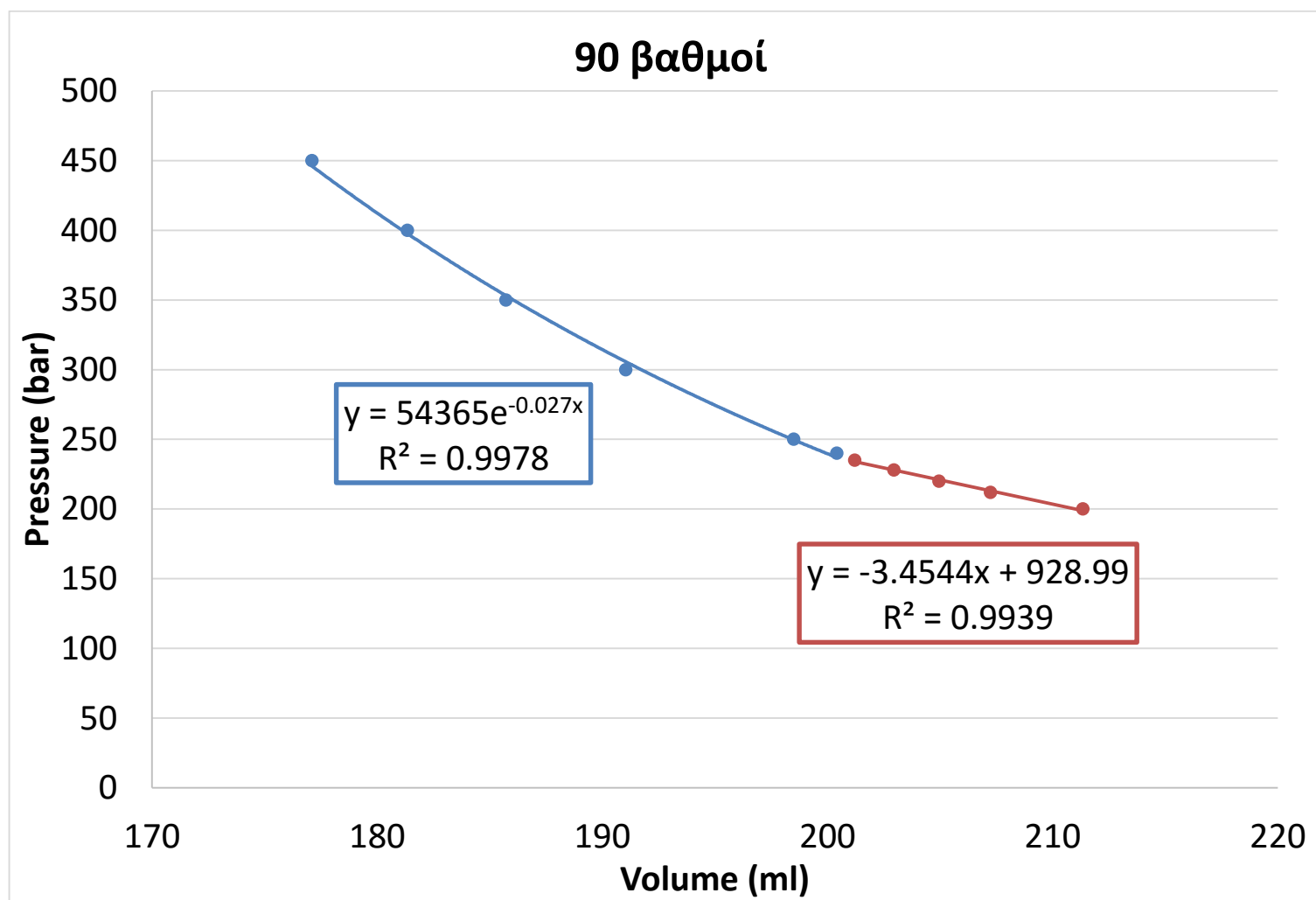
50° C			70° C			90° C		
Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)	Πίεση (bar)	Θερμοκρασία(°C)	Περίοδος ταλάντωσης (μsec)
517,2	50,93	2639,962	517,2	70,05	2644,203	517,2	90,47	2648,652
500	50,91	2639,648	500	70,11	2643,88	500	90,46	2648,298
450	50,9	2638,69	450	70,16	2642,859	450	90,46	2647,141
400	50,88	2637,618	400	70,19	2641,653	400	90,45	2645,734
350	50,87	2636,382	350	70,22	2640,235	350	90,44	2643,996
300	50,87	2634,96	300	70,24	2638,58	300	90,44	2641,938
250	50,86	2633,252	250	70,28	2636,503	250	90,43	2639,26
200	50,85	2631,048	200	70,3	2633,692	200	90,42	2635,385
150	50,83	2627,815	150	70,32	2628,898	150	90,34	2640,241
100	50,74	2634,175	100	70,39	2640,152	150	90,38	2620,161
100	50,73	2594,358	100	70,38	2601,128	100	90,27	2645,517
						100	90,3	2602,741

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΕΥΡΕΣΗΣ ΠΙΕΣΕΩΝ ΦΥΣΑΛΙΔΑΣ (BUBBLE POINTS)

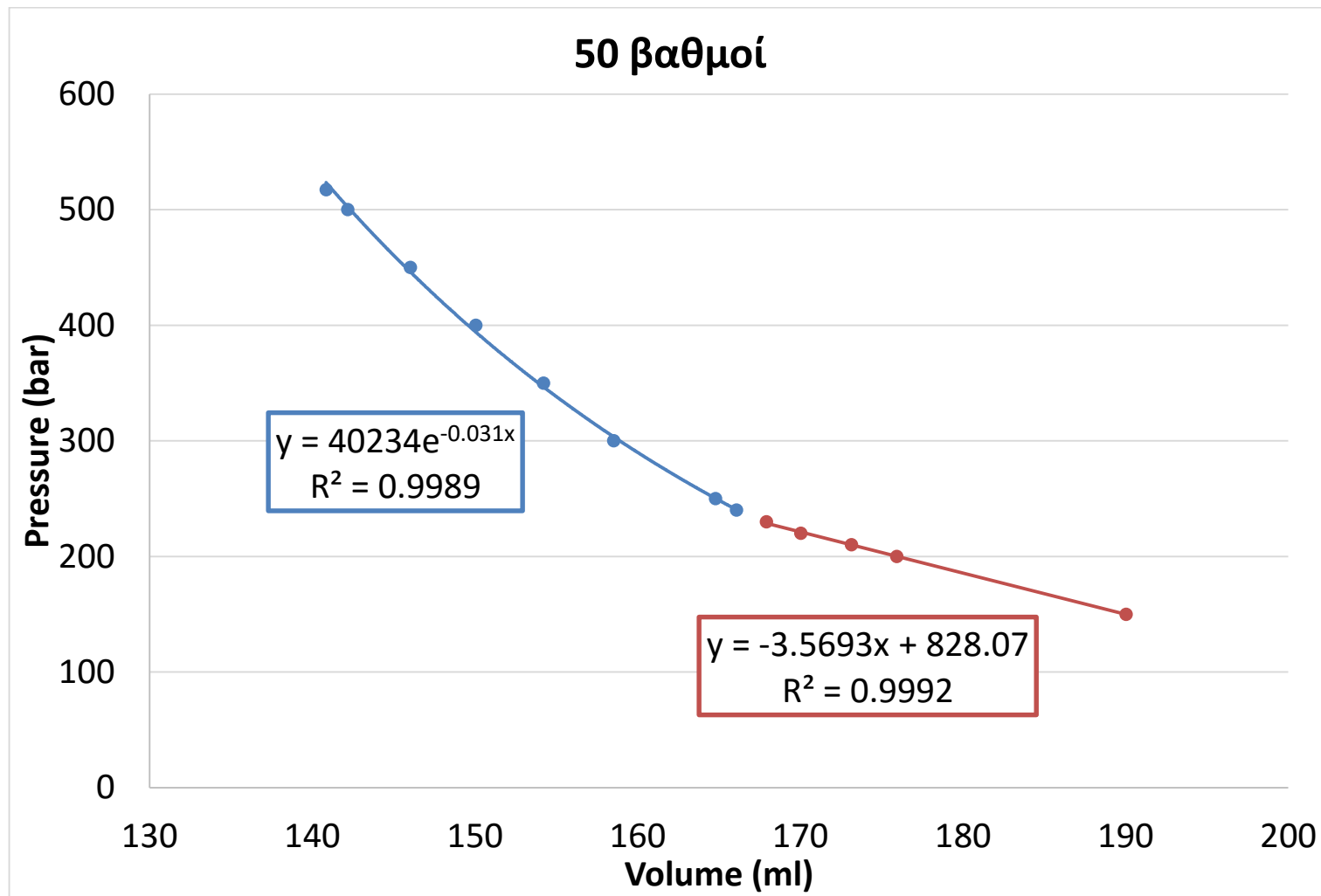
Μείγμα μεθάνιο , τολουένιο (χωρίς CO₂)

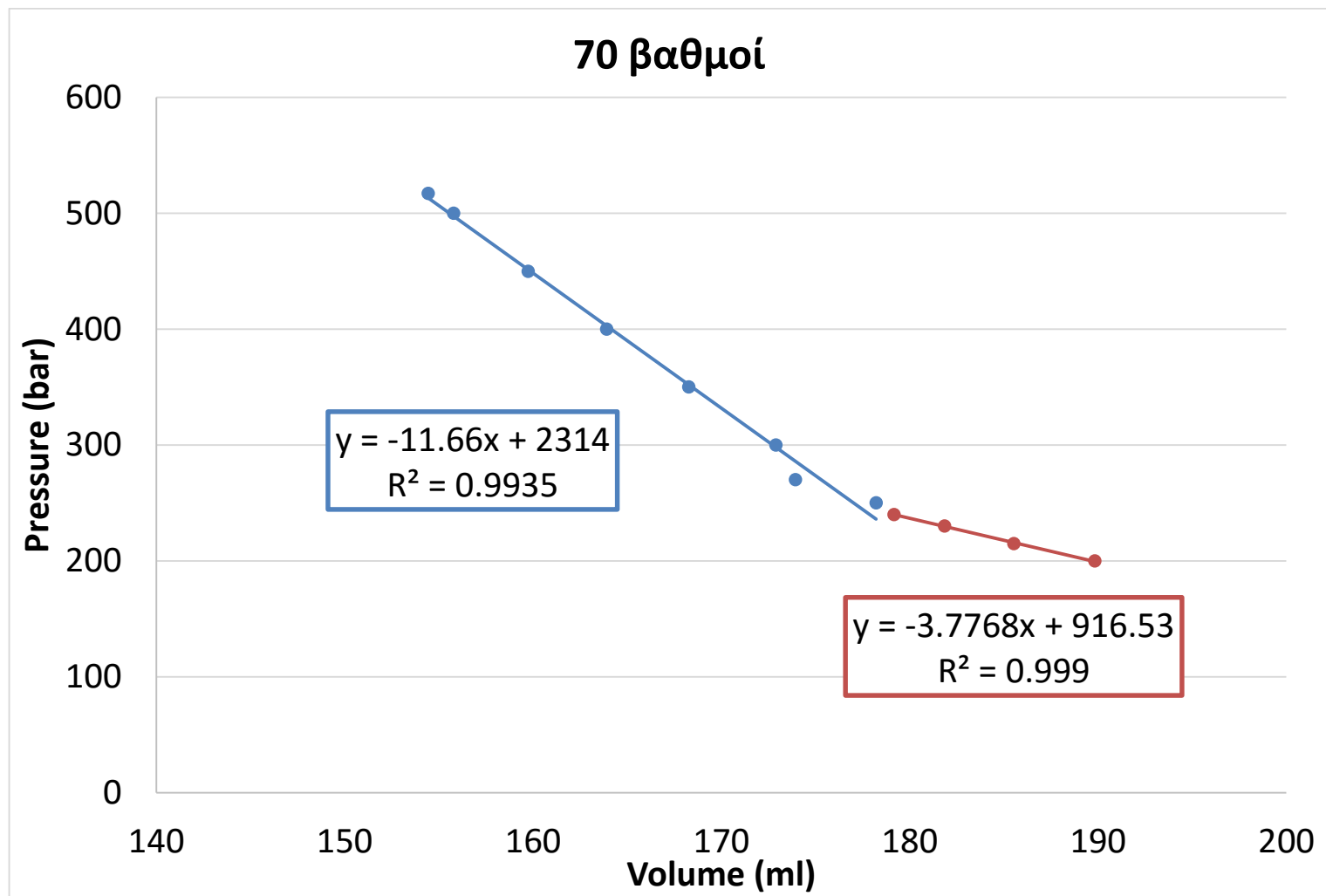


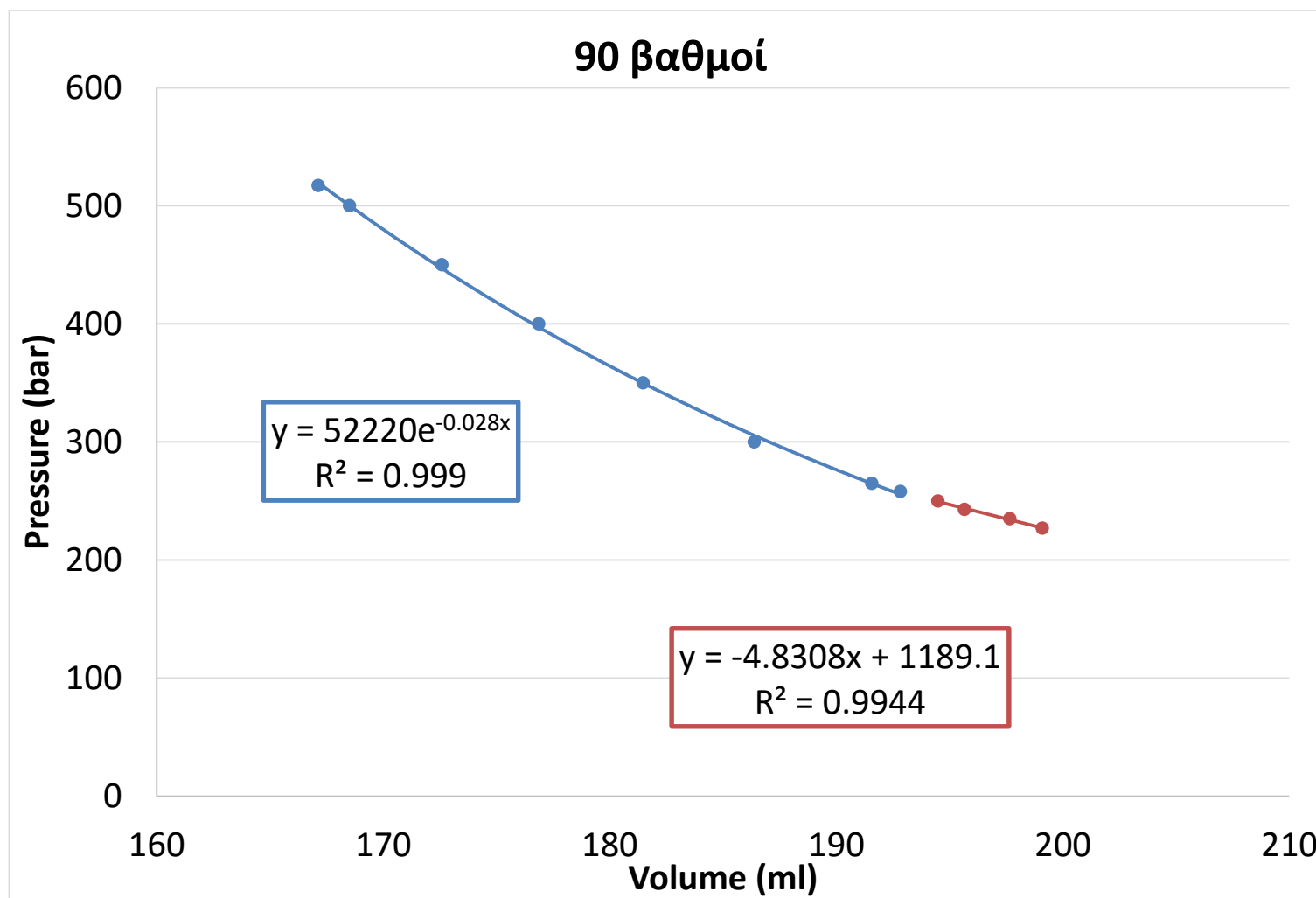




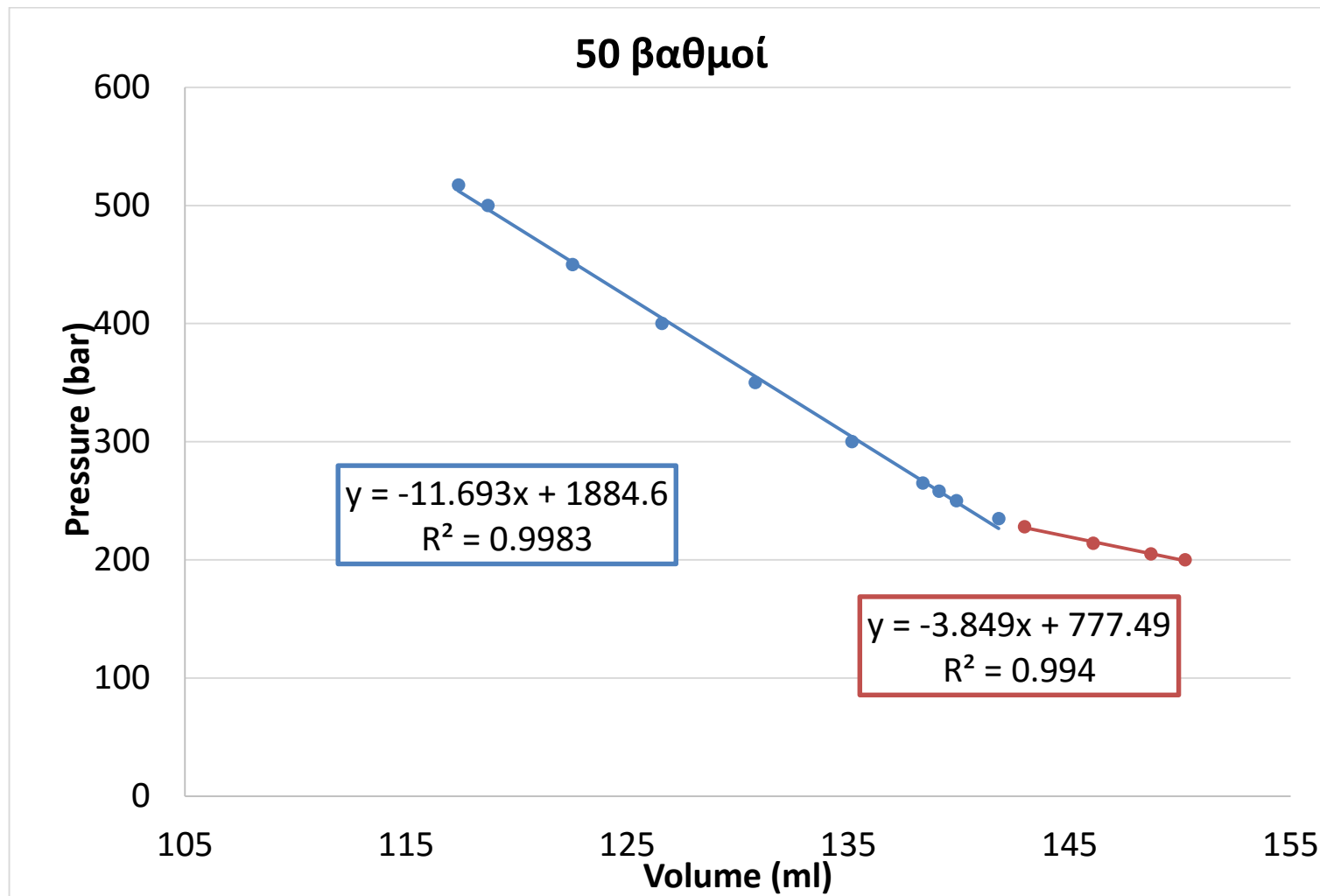
Μείγμα μεθάνιο , τολουένιο + 13,87% CO₂

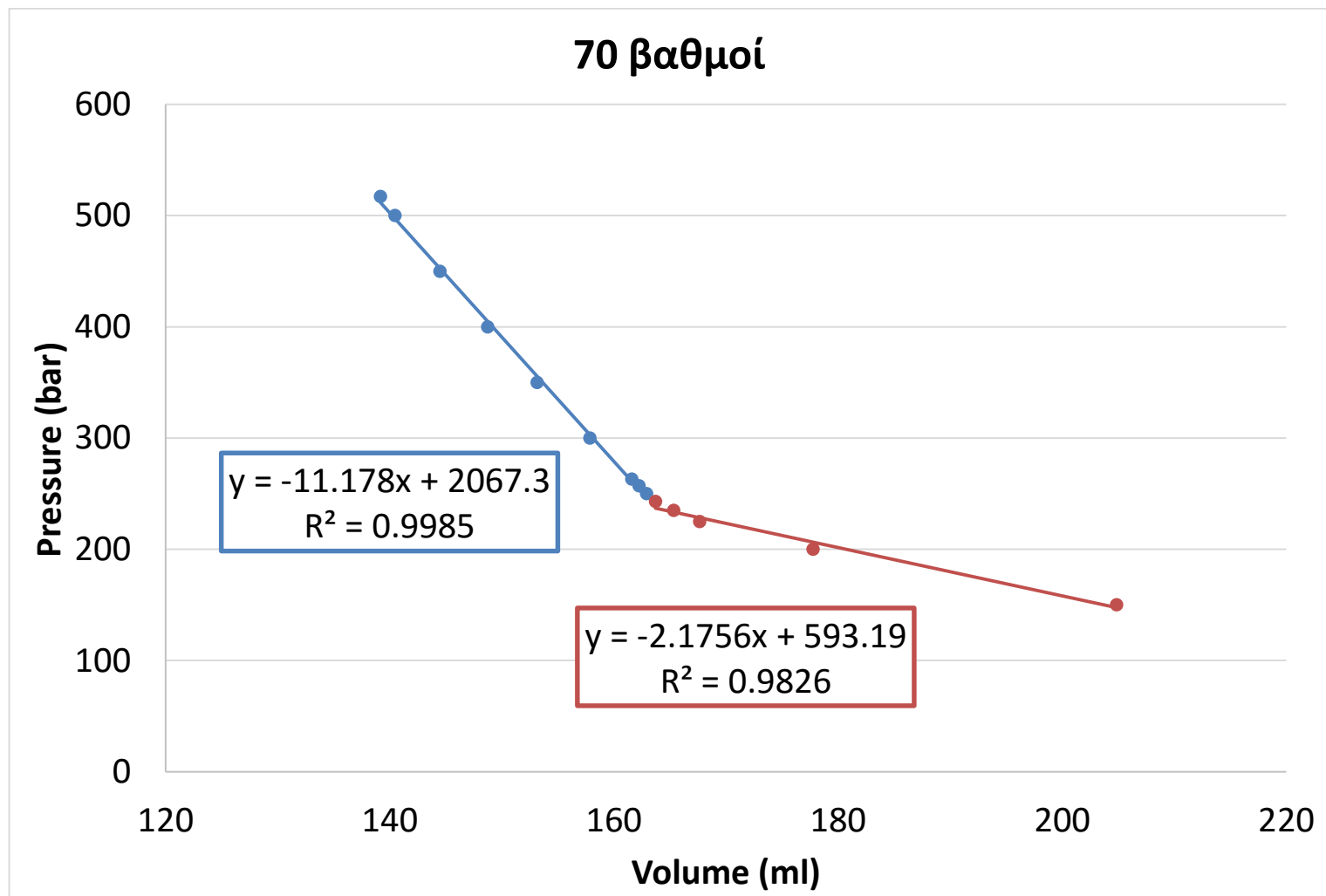


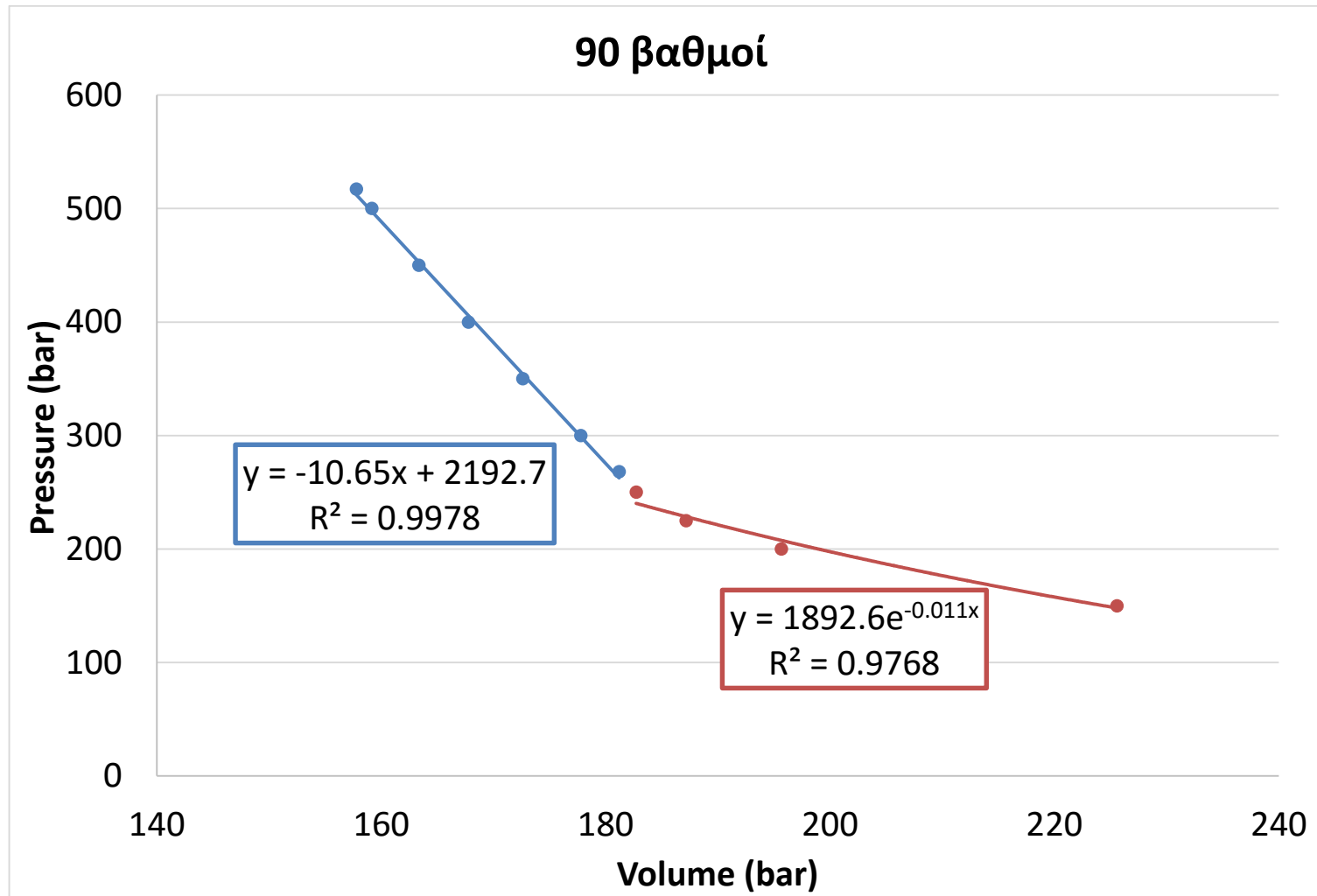




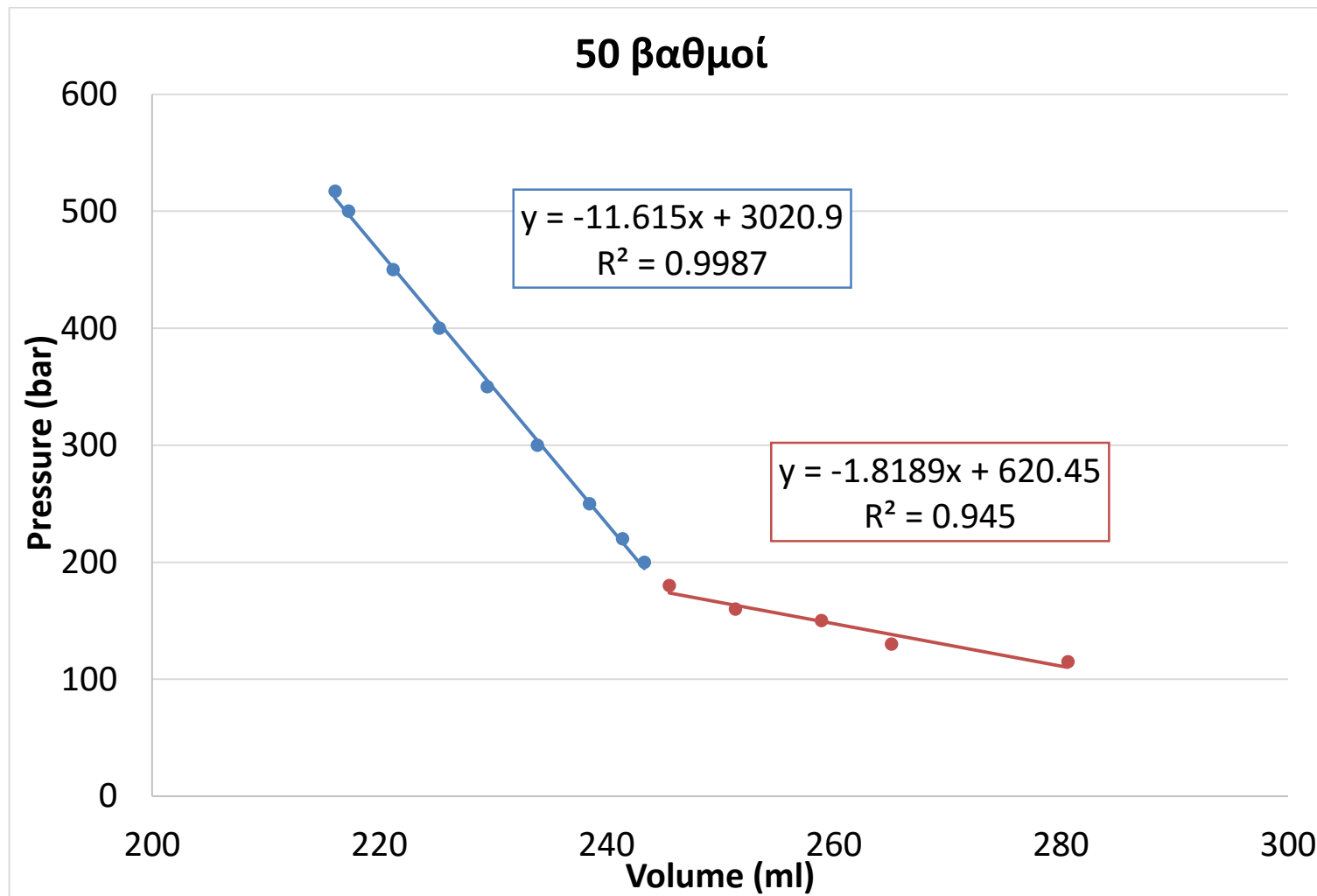
Μείγμα μεθάνιο , τολουένιο + 27,45% CO₂

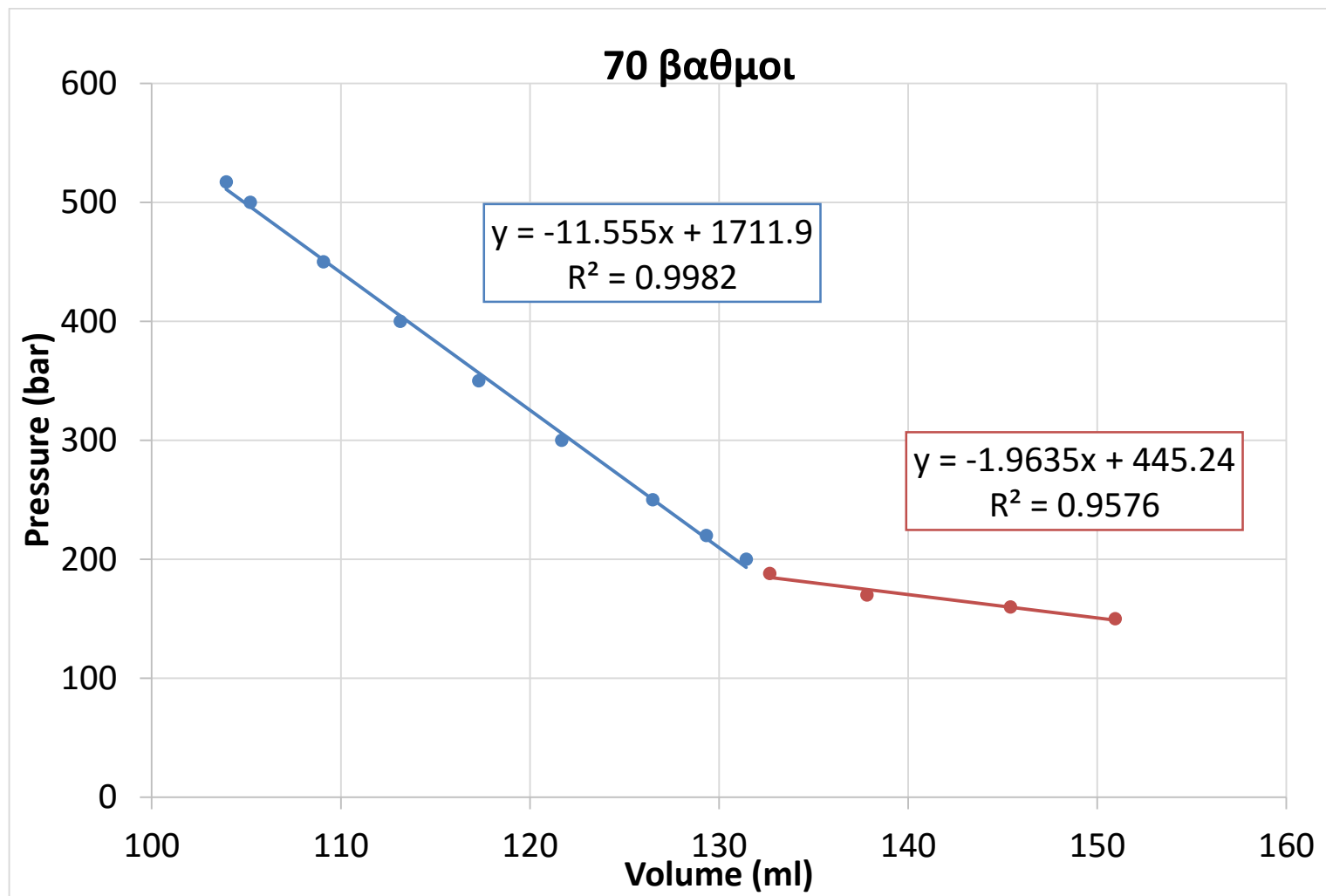


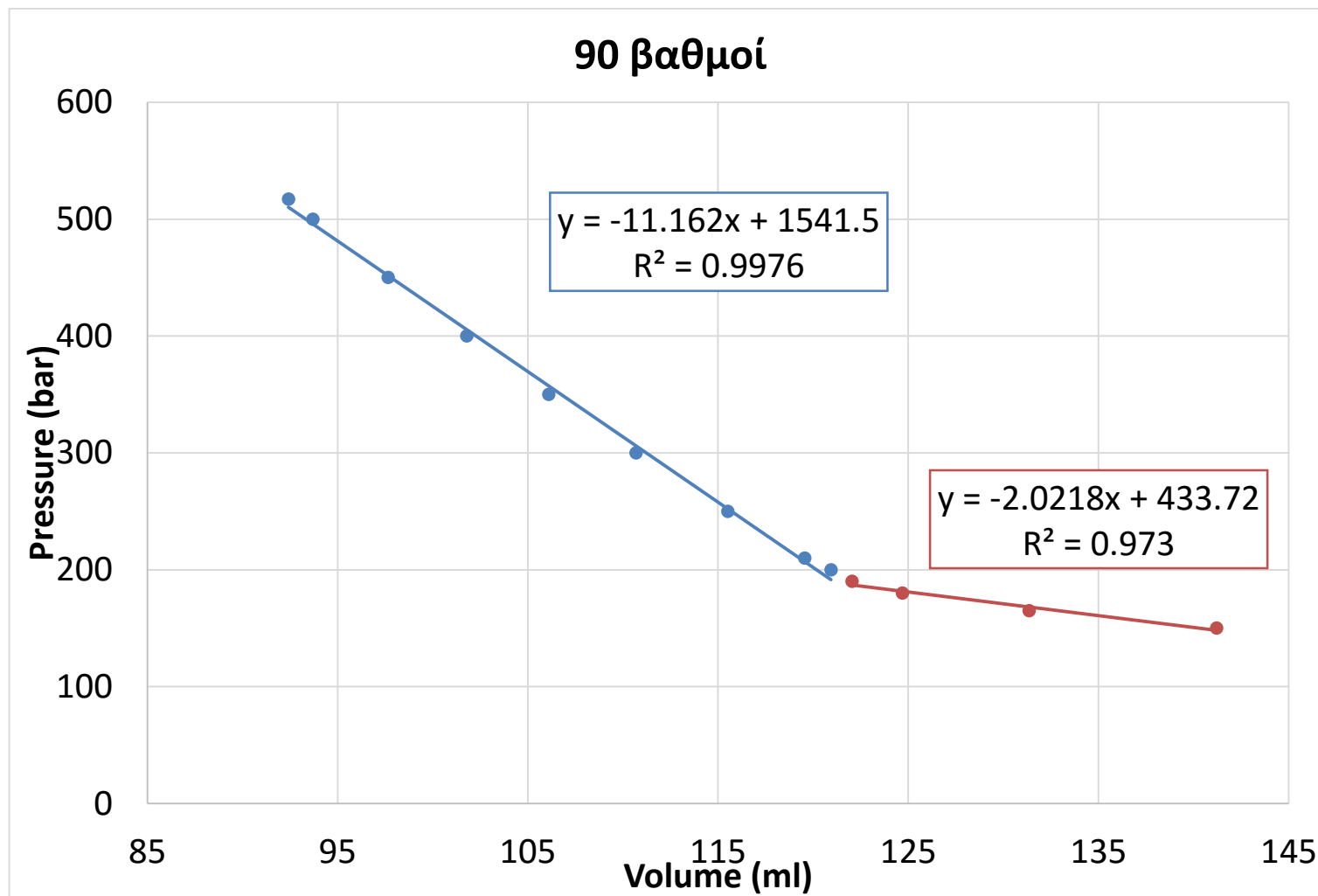




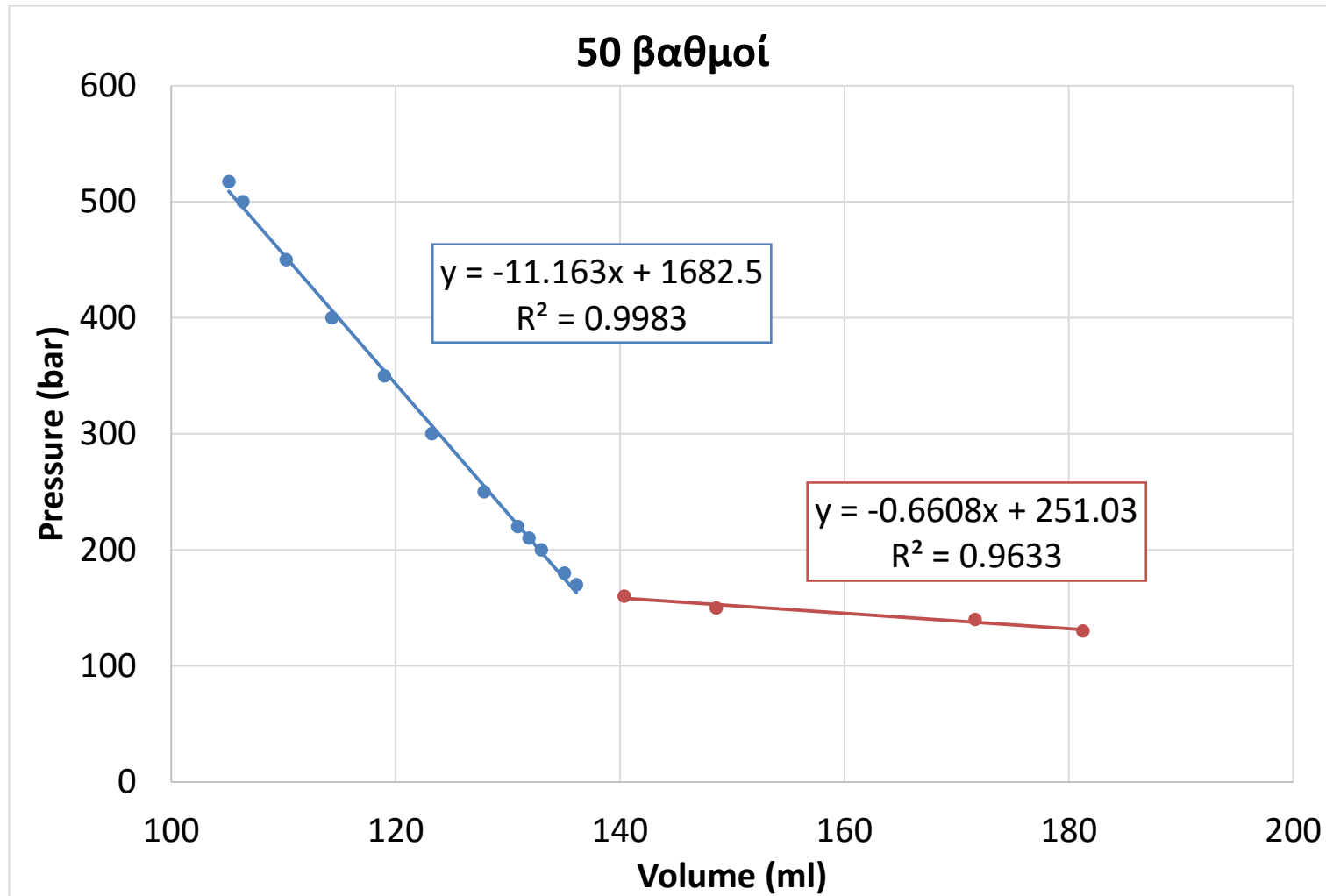
Μείγμα μεθάνιο , κυκλοεξάνιο χωρίς CO₂

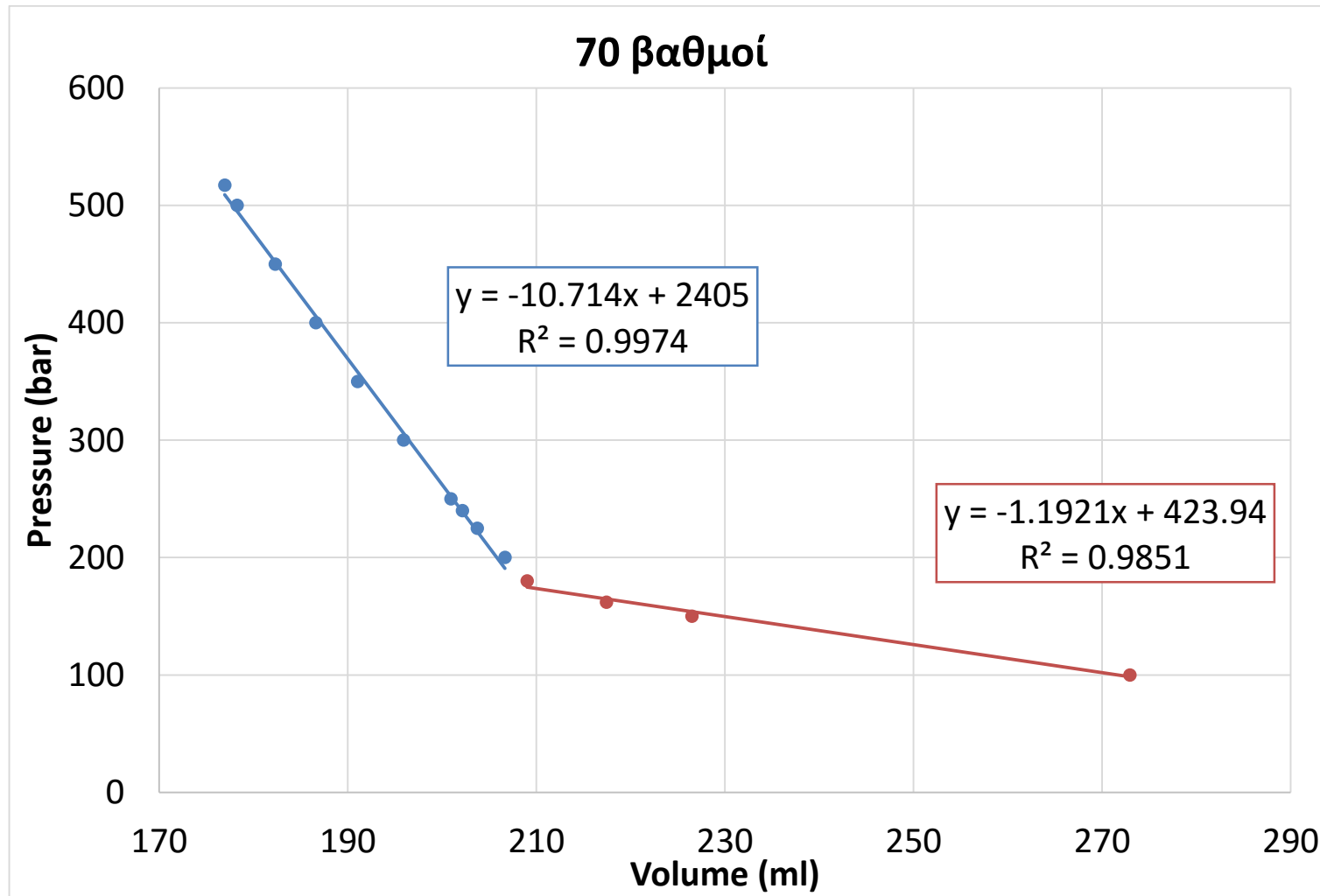


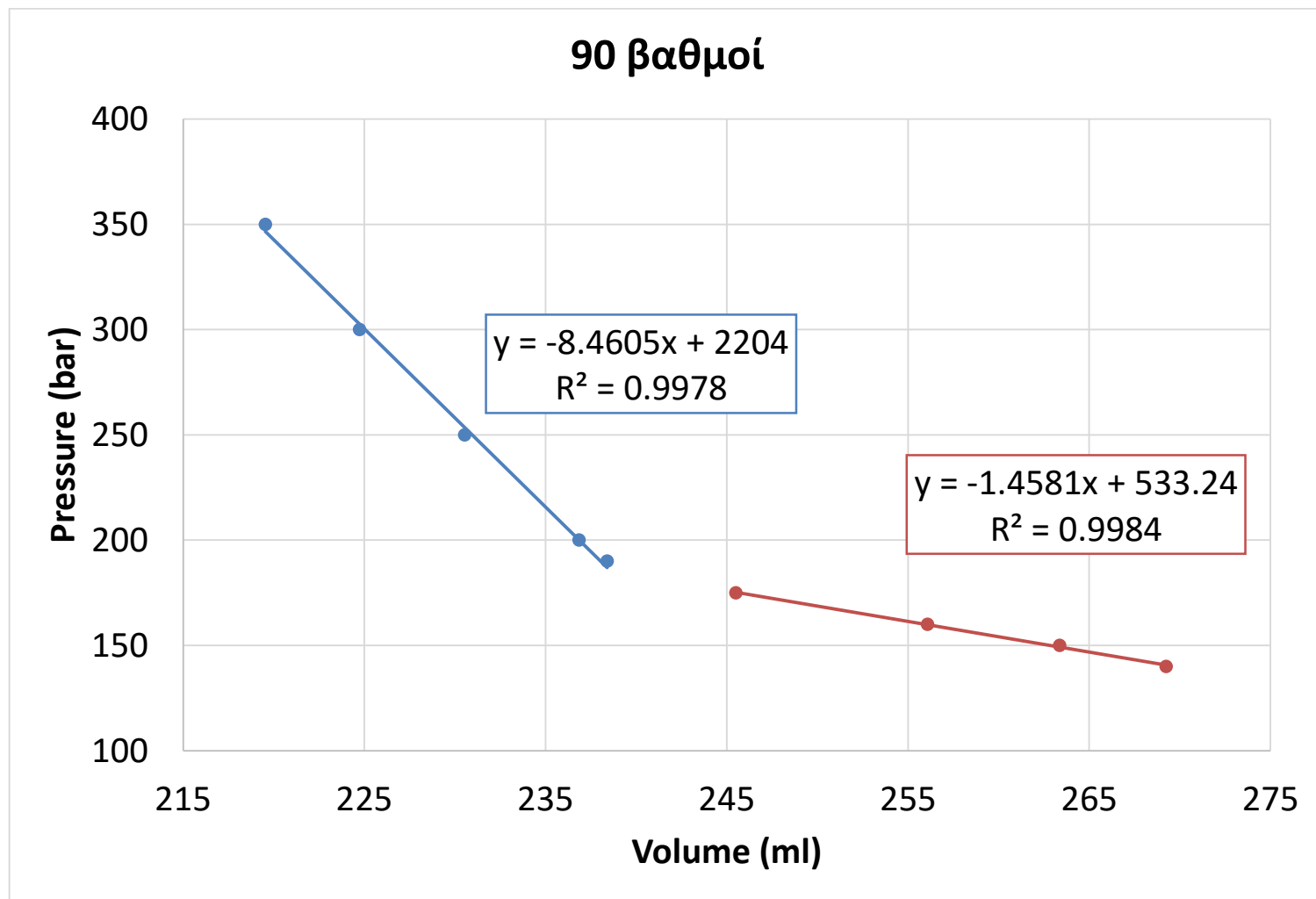




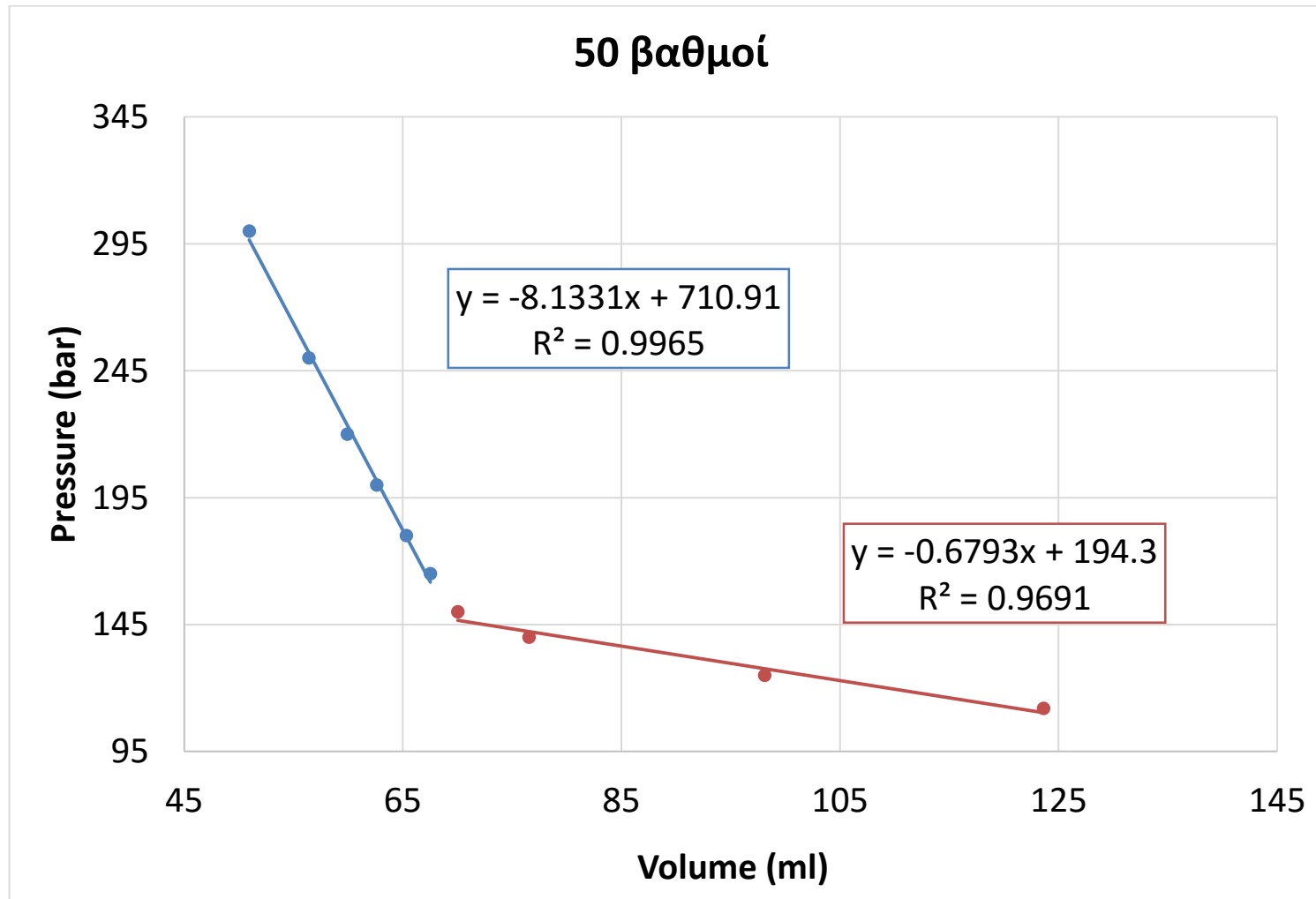
Μείγμα μεθάνιο , κυκλοεξάνιο + 19,02 CO₂



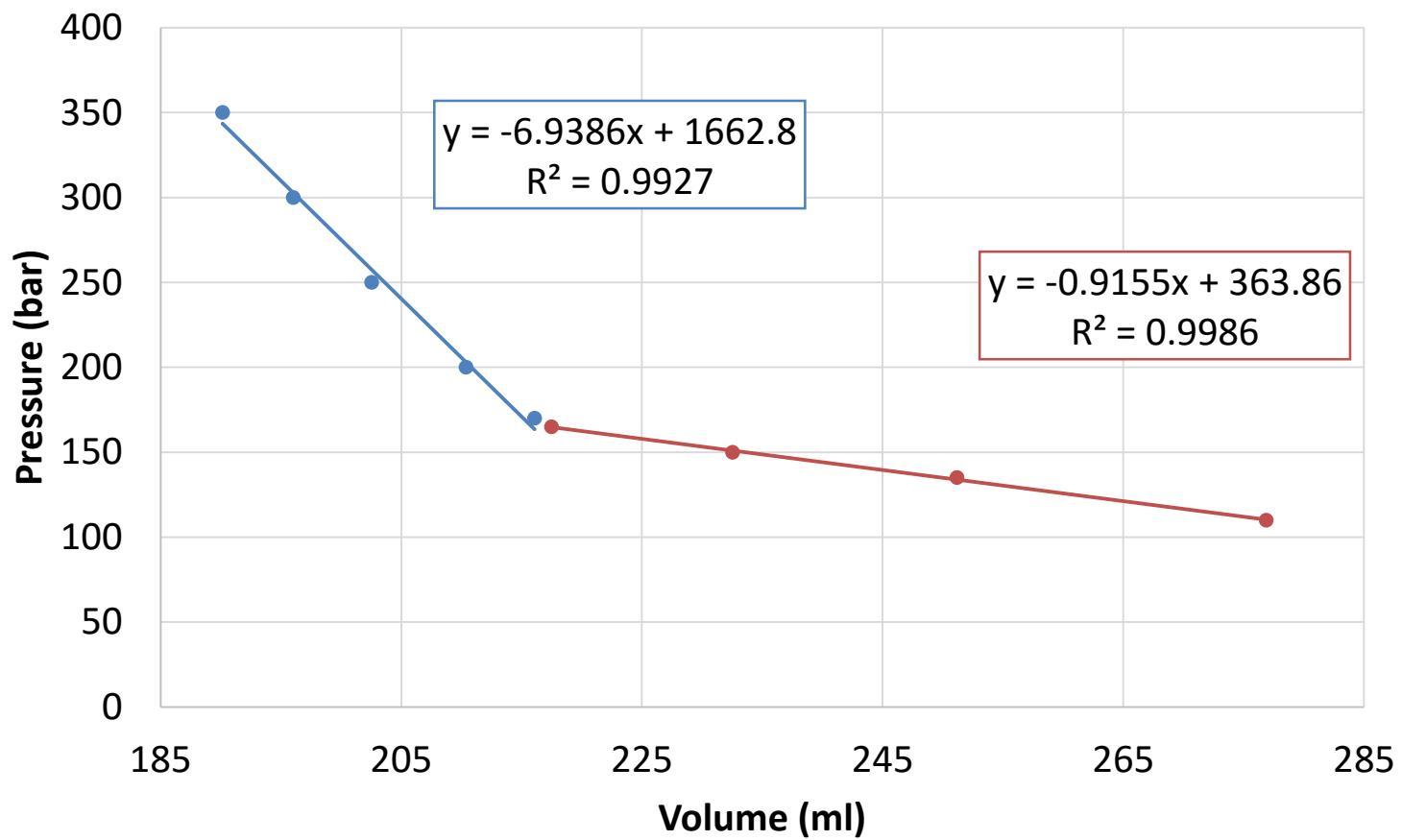


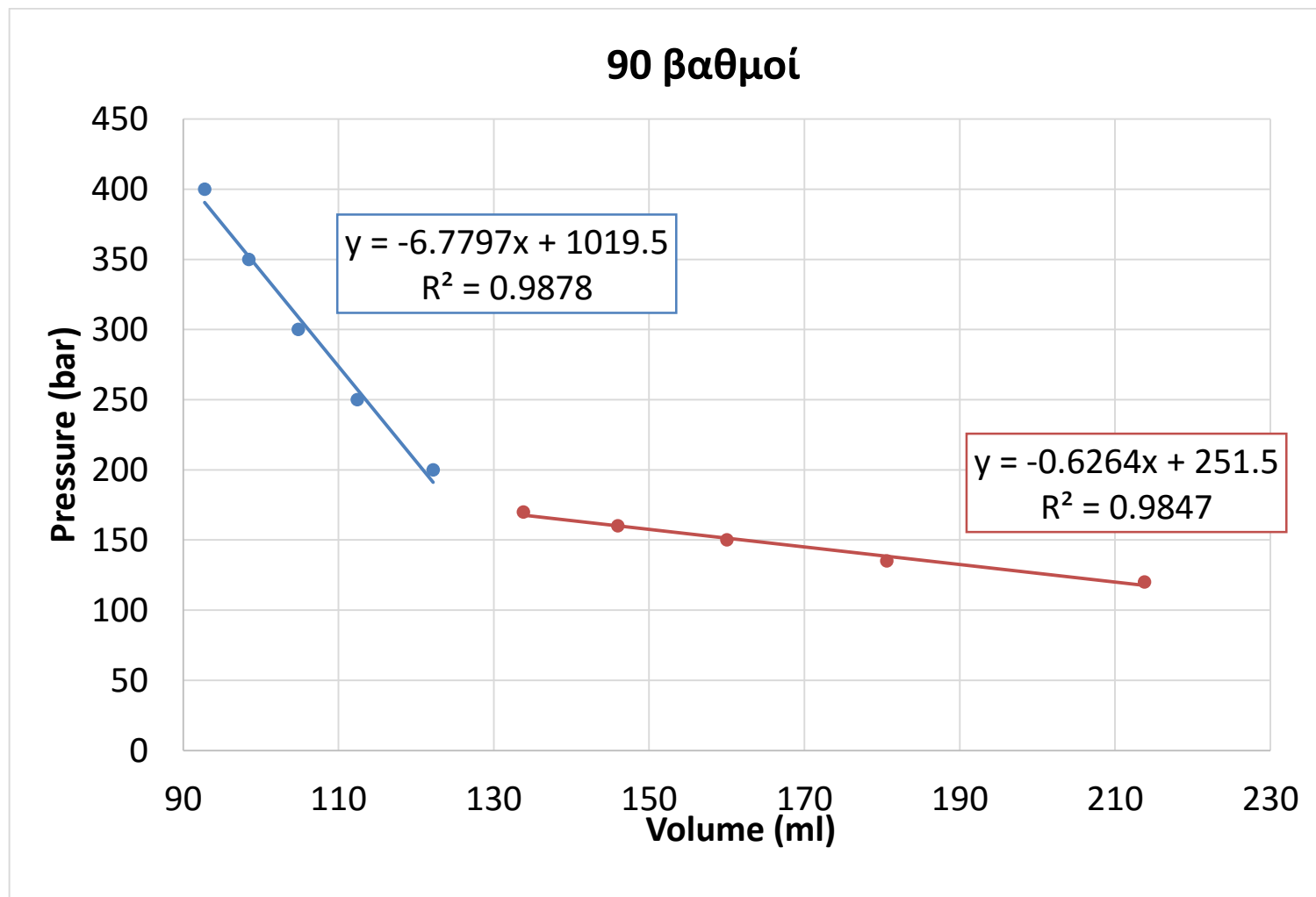


Μείγμα μεθάνιο , κυκλοεξάνιο + 47,33 CO₂



70 βαθμοί

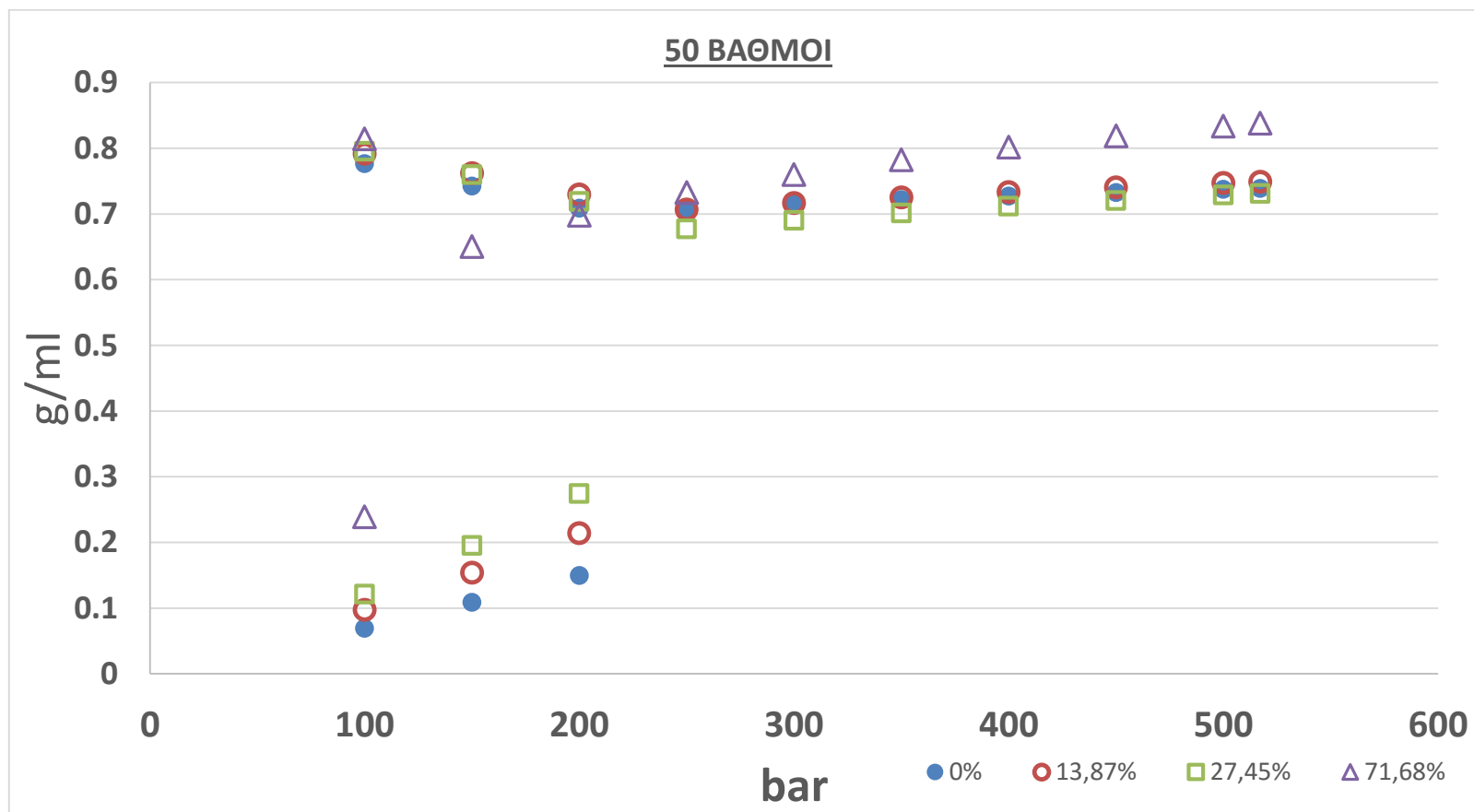


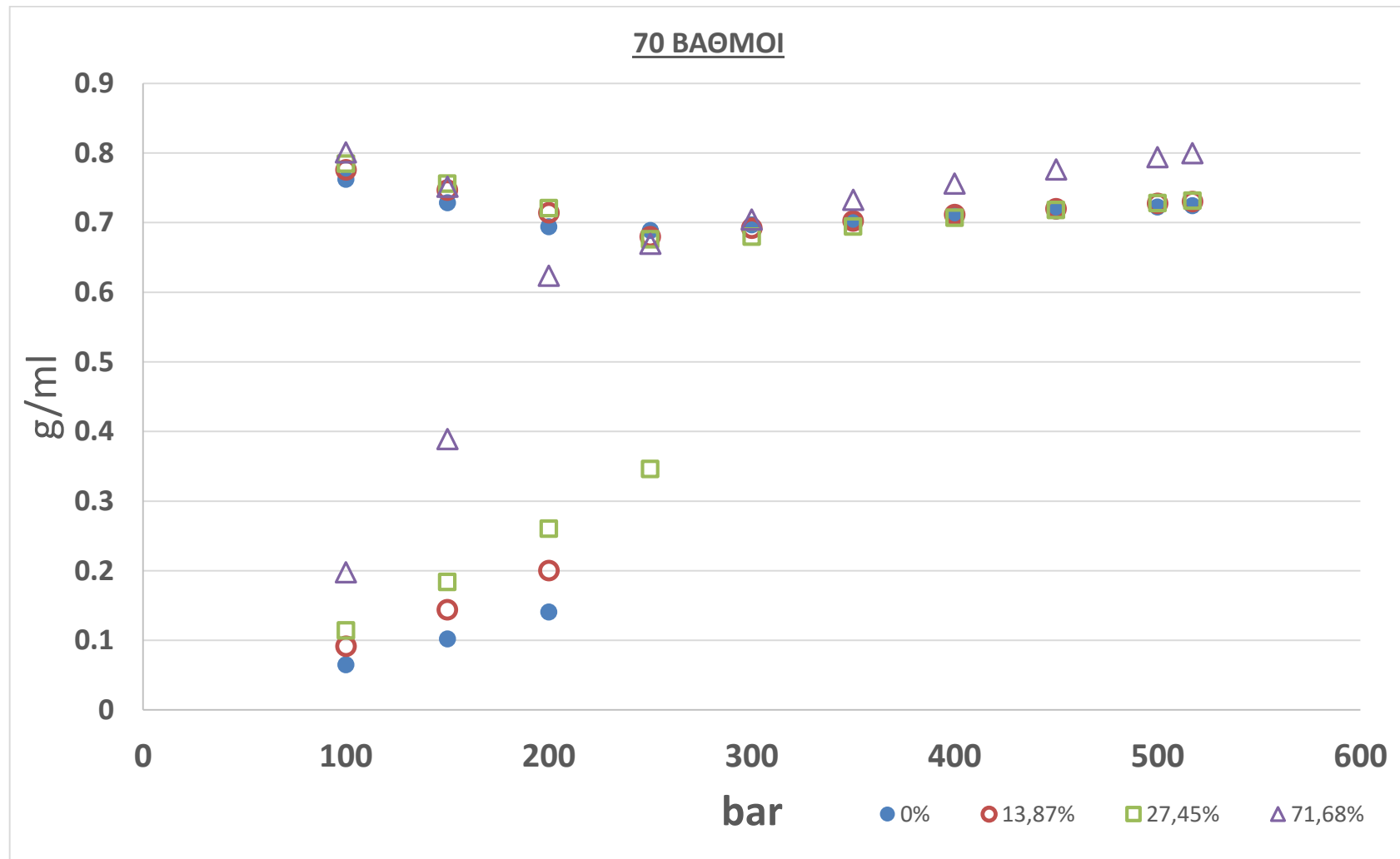


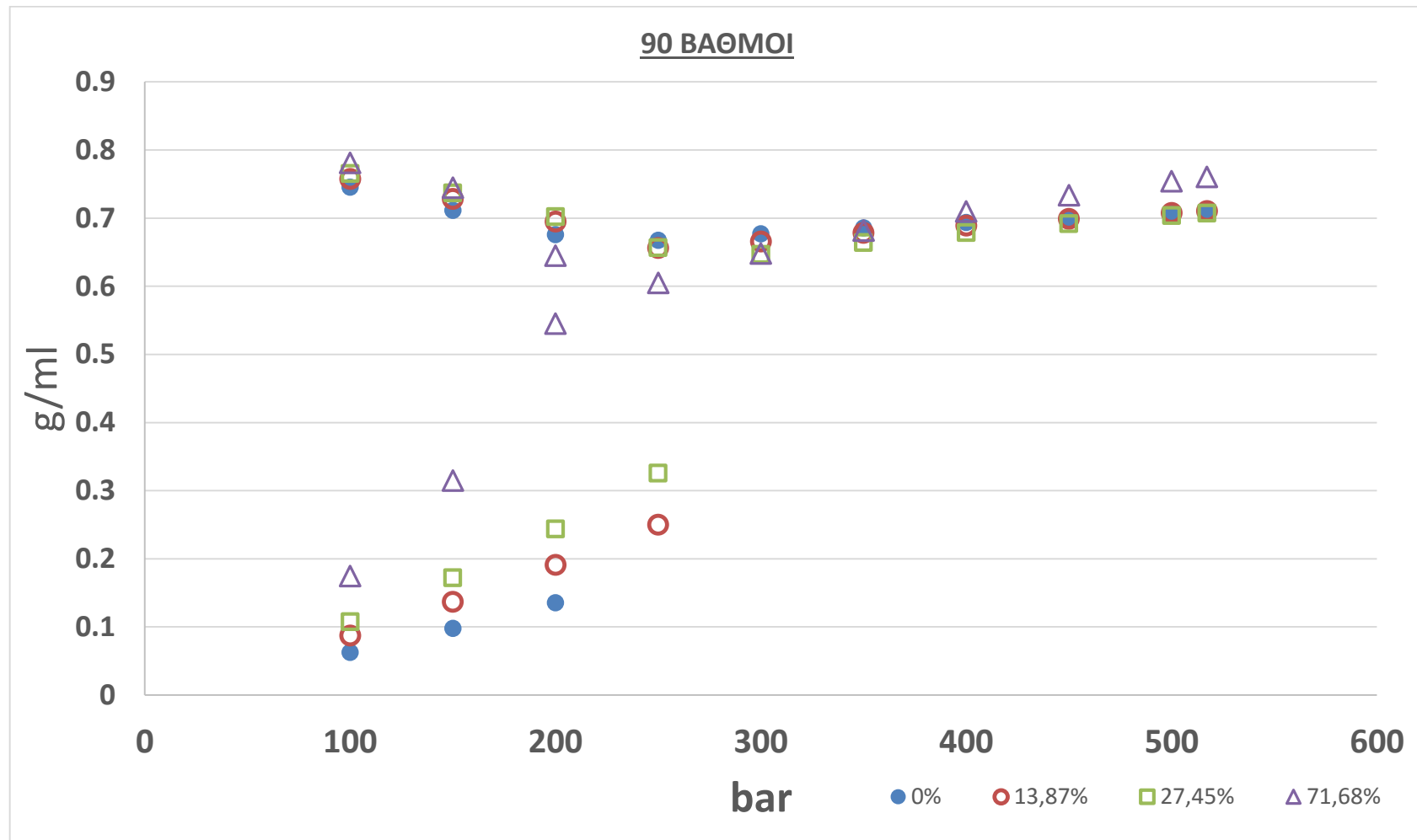
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ-ΠΙΕΣΗΣ ΤΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ WINPROP ΤΗΣ CMG ΣΕ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ 50, 70, 90° C

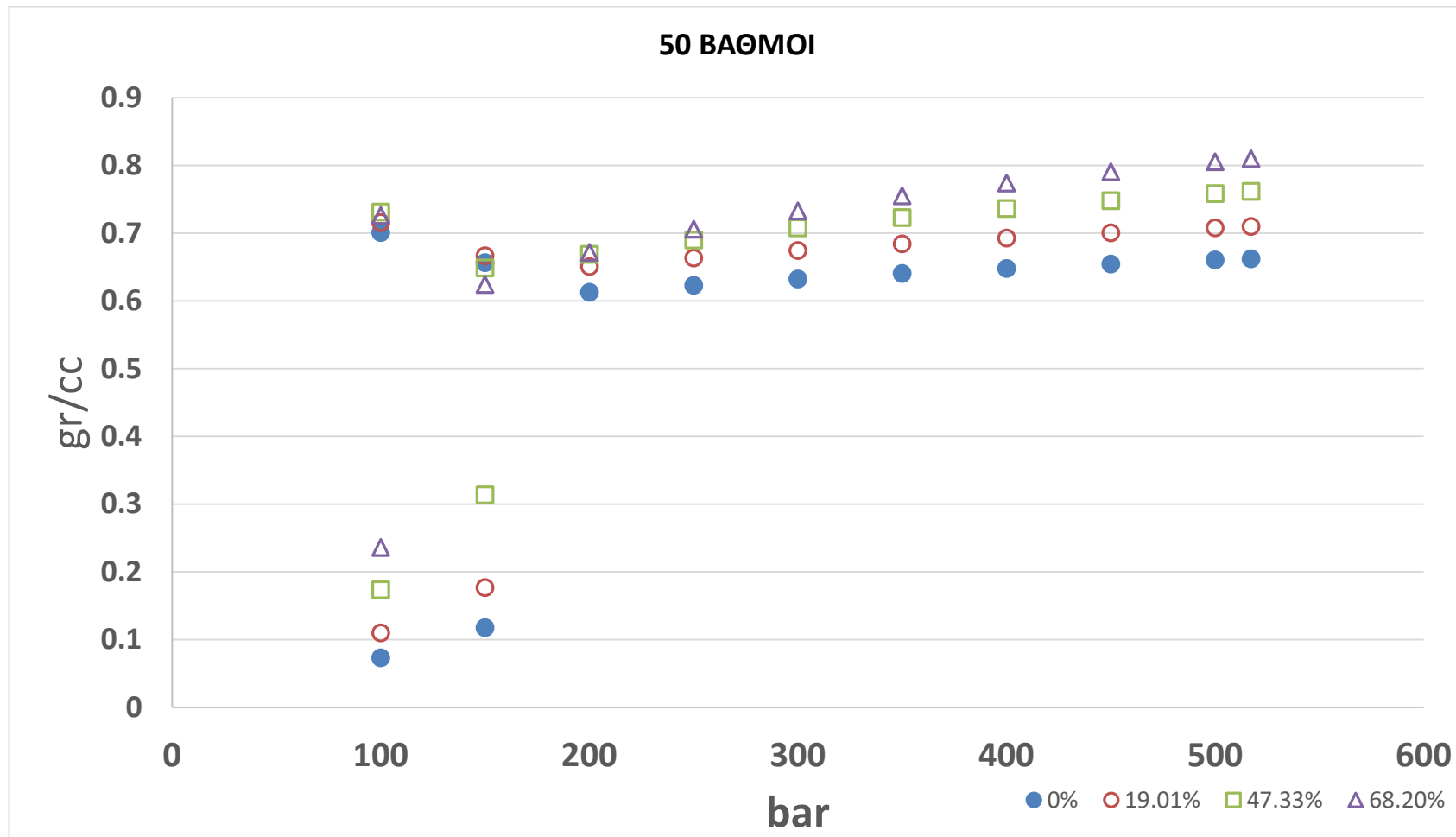
Μείγμα μεθάνιο 43,8% , τολουένιο 56,2% με προσθήκη 13,87%, 27,45%, και 71,68% διοξείδιο του άνθρακα:

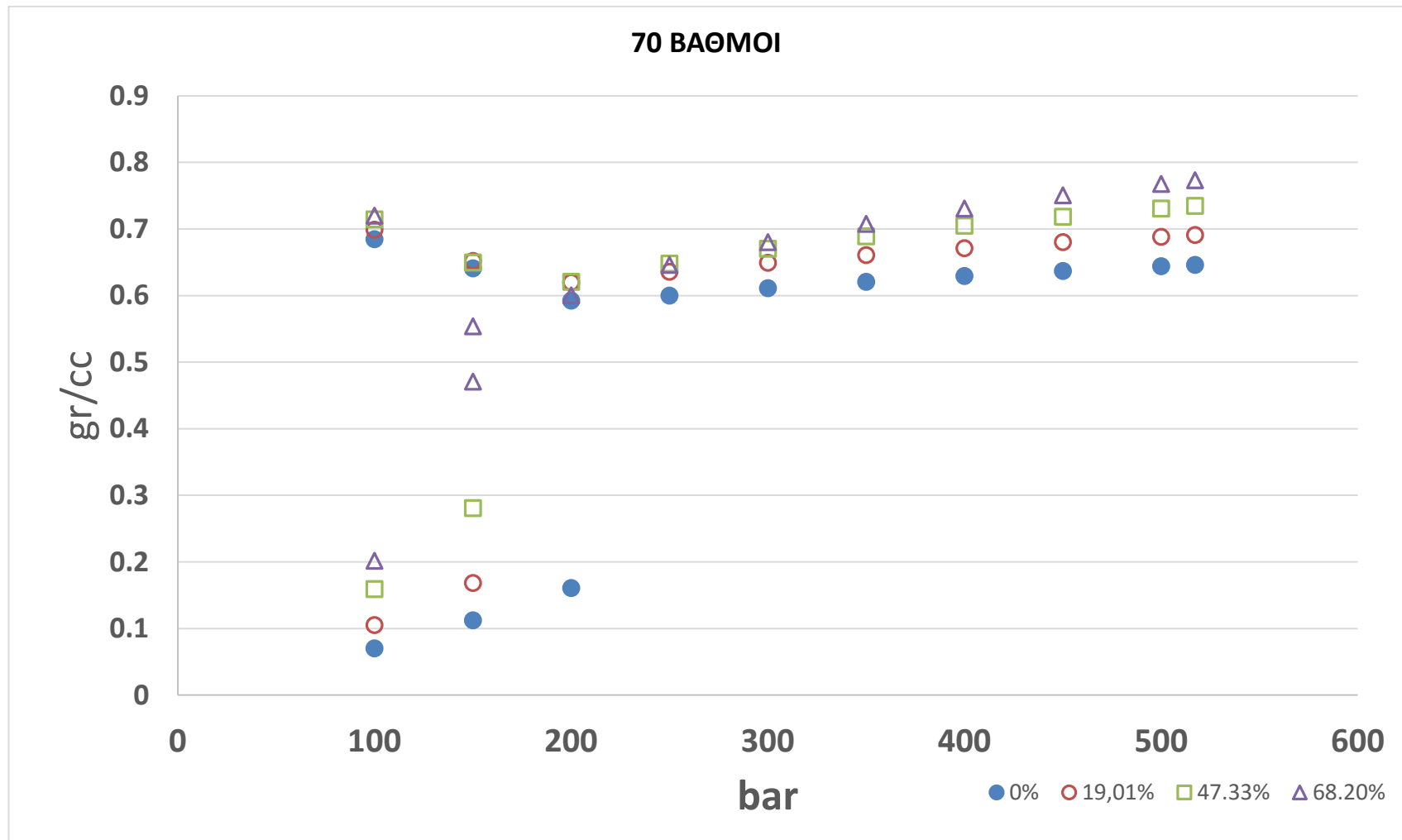


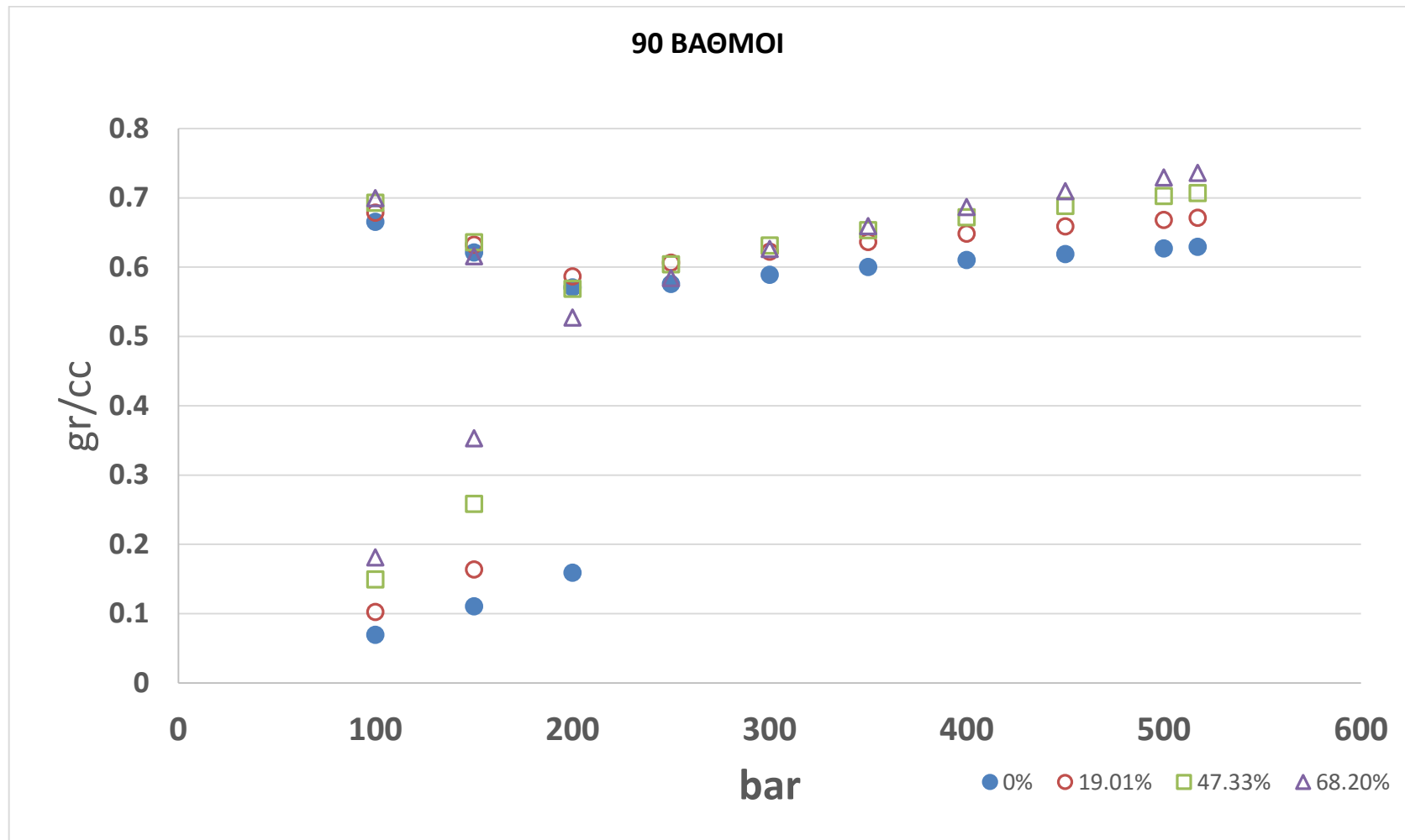




Μείγμα μεθάνιο 49,96% , κυκλοεξάνιο 50,04% με προσθήκη 19,01%, 47,33%, και 68,2% διοξείδιο του άνθρακα:







Μείγμα μεθάνιο , κυκλοεξάνιο με προσθήκη 23,04%, και 74,93% διοξείδιο του άνθρακα:



