



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΡΕΥΣΤΩΝ ΚΑΙ ΠΥΡΗΝΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΩΝ**



**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΩΝ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ ΣΕ ΥΨΗΛΕΣ ΠΙΕΣΕΙΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΕΛΕΓΧΟΣ, ΔΙ' ΑΥΤΩΝ, ΤΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΔΙΟΡΘΩΣΗΣ ΟΓΚΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΓΝΩΣΗ ΤΟΥΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΚΥΒΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΩΝ ΕΞΙΣΩΣΕΩΝ**

Διπλωματική Εργασία  
Ατσάρος Φώτης

**Εξεταστική επιτροπή**

- Καθ. Α. Γιώτης (επιβλέπων)
- Καθ. Ν. Πασαδάκης
- Δρ. Δ. Μαρινάκης

Χανιά, Οκτώβριος 2021

## Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Ανδρέα Γιώτη για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, για την πολύτιμη καθοδήγησή του και τη συνεισφορά του στην υλοποίηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

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

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

Ακόμη, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στους καθηγητές μου κ. Μπακούρο Βασίλη και κ. Ζήλα Ηλία για την πιστή που έδειξαν στις ικανότητες μου και με την καθοδήγησή τους, τις συμβουλές τους, την διδασκαλία τους αλλά και το απαράμιλλο ήθος τους, έθεσαν τις βάσεις πάνω στις οποίες στηρίχθηκε η φοίτησή μου στο Πολυτεχνείο.

Τέλος, ευγνωμοσύνη οφείλω στην οικογένειά μου για όλα όσα μου προσέφεραν και συνεχίζουν να μου προσφέρουν.

Ατσάρος Φώτης

## Περίληψη

Η εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού είναι συνυφασμένη με τον τρόπο με τον οποίο ικανοποιεί τις ενεργειακές του ανάγκες. Οι ανάγκες αυτές, ως επί το πλείστον, καλύπτονται μέσω της κατανάλωσης πετρελαίου ως καύσιμο αλλά και ως πρώτη ύλη για την παραγωγή λιπαντικών, χημικών υλών και άλλων βιομηχανικών προϊόντων που σκοπό έχουν την βελτίωση της ποιότητας ζωής. Συνεπώς είναι κατανοητό πως η ζήτηση του πετρελαίου διαρκώς αυξάνεται με τον ίδιο ρυθμό που αυξάνονται οι ανθρώπινες ανάγκες και δραστηριότητες. Η ζήτηση αυτή, καθιστά απαραίτητη τη μελέτη των ιδιοτήτων του πετρελαίου προκειμένου να γίνει πρόβλεψη των ποσοτήτων που θα παραχθούν από έναν ταμειευτήρα υδρογονανθράκων. Η πυκνότητα σε συνθήκες σχηματισμού αποτελεί μια θεμελιώδη ιδιότητα των πετρελαϊκών ρευστών με πλήθος εφαρμογών στην βιομηχανία του πετρελαίου. Συνδέοντας τη μάζα με τον όγκο η πυκνότητα έχει άμεσο ρόλο στον υπολογισμό των αποθεμάτων και στην επιλογή του κατάλληλου σχεδίου δράσης για την παραγωγή.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν και αξιολογήθηκαν υπολογιστικές μέθοδοι εκτίμησης της πυκνότητας μειγμάτων υδρογονανθράκων με διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε κατά πόσο ένα λογισμικό προσομοίωσης μπορεί να προσεγγίσει με ακρίβεια την πυκνότητα μείγματος πεντανίου – διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με την πραγματική του πυκνότητα όπως αυτή μετριέται στο εργαστήριο. Διεξάχθηκαν μετρήσεις για τρεις διαφορετικές αναλογίες μείγματος πεντανίου – διοξειδίου του άνθρακα (72-28%, 51-49% και 39,7-60,3%) σε θερμοκρασίες 22°C, 70°C και 90°C και πιέσεις από 80 bar έως 500 bar.

Για τη μέτρηση της πυκνότητας στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκε πυκνόμετρο δονούμενου σωλήνα σχήματος U του οποίου η περίοδος ταλάντωσης μεταβάλλεται ανάλογα με το δείγμα του ρευστού. Με τη χρήση μαθηματικών εξισώσεων είναι δυνατός ο ακριβής συσχετισμός της περιόδου ταλάντωσης του σωλήνα και της πυκνότητας του ρευστού. Ιδιαίτερη βάση στην παρούσα διπλωματική δόθηκε στην βαθμονόμηση των μετρητικών οργάνων καθώς και στην αξιολόγηση της αξιοπιστίας των μετρήσεων ώστε να εξασφαλιστεί η επιθυμητή ακρίβεια εκτίμησης της πυκνότητας. Για την προσομοίωση του μείγματος και την αριθμητική εκτίμηση των πυκνοτήτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό WinProp v.2015 της εταιρίας Computer Modelling Group το οποίο υλοποιεί το μοντέλο κυβικής καταστατικής εξίσωσης των Peng – Robinson (PR 78) ενώ για την βέλτιστη προσέγγιση της πυκνότητας ρυθμίστηκαν οι παράμετροι της μετατροπής όγκου και της αλληλεπίδρασης των μορίων σε ζεύγη συστατικών.

## Περιεχόμενα

1	Εισαγωγή .....	1
1.1	Γενικά.....	1
1.2	Προέλευση πετρελαίου .....	3
1.3	Δημιουργία ταμιευτήρων.....	3
1.4	Εντοπισμός ταμιευτήρων .....	4
1.5	Παραγωγή πετρελαίου .....	5
2	Υπολογισμοί Ισορροπίας και Ιδιοτήτων Φάσεων με το Λογισμικό WinProp .....	8
2.1	Ρύθμιση εκτέλεσης παλινδρόμησης .....	8
2.2	Δυνατότητα ενημέρωσης ιδιοτήτων στοιχείων .....	8
2.3	Υπολογισμός φακέλου φάσης και γραμμών ποιότητας .....	10
2.4	Υπολογισμοί Εκτόνωσης.....	11
2.5	Εφαρμογή παλινδρόμησης .....	13
2.6	Εισαγωγή δεδομένων και ρυθμίσεων.....	14
2.7	Θερμοδυναμικό μοντέλο .....	16
3	Περιγραφή πειραματικής διάταξης και διαδικασίας.....	23
3.1	Εργαστηριακός εξοπλισμός.....	23
3.1.1	Θερμοθάλαμος .....	23
3.1.2	Αντλίες εισπίεσης νερού .....	24
3.1.3	Μανόμετρο ακριβείας.....	26
3.1.4	Αυτόκλειστα εμβολοφόρα κελιά.....	26
3.1.5	Πυκνόμετρο .....	27
3.1.6	Σύνδεσμοι – σωληνώσεις.....	30
3.1.7	Βαλβίδες .....	31
3.1.8	Δοχείο φόρτωσης υγρού .....	31
3.1.9	Φιάλες διοξειδίου του άνθρακα .....	32
3.2	Συνδεσμολογία πειραματικής διάταξης .....	33
3.3	Προετοιμασία, λειτουργία και καθαρισμός πειραματικής διάταξης .....	35
3.3.1	Πλήρωση αντλιών με νερό .....	35
3.3.2	Πλήρωση θαλάμων αυτοκλείστων με νερό .....	35
3.3.3	Πλήρωση αυτοκλείστων 1,2 άνωθεν και κάτωθεν με νερό.....	35
3.3.4	Δοκιμή πίεσης (pressure test) .....	36
3.3.5	Αποστράγγιση νερού.....	36
3.3.6	Φόρτωση ρευστού βαθμονόμησης.....	36
3.3.7	Φόρτωση αερίου (CO <sub>2</sub> ).....	37
3.4	Πιθανές αστοχίες κατά τη διάρκεια του πειράματος .....	37
3.5	Μέτρα ασφαλείας κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.....	38

3.5.1	Προστασία έναντι ηλεκτροπληξίας .....	38
3.5.2	Προστασία έναντι υψηλών πιέσεων .....	38
3.5.3	Προστασία έναντι υψηλών θερμοκρασιών .....	38
4	Βαθμονόμηση Οργάνων και Διαδικασία μετρήσεων .....	39
4.1	Βαθμονόμηση μανομέτρων αντλιών .....	39
4.2	Έλεγχος αξιοπιστίας πυκνομέτρου .....	43
4.3	Υπολογισμός αβεβαιότητας μετρήσεων .....	48
4.4	Επαναληψιμότητα μετρήσεων .....	54
5	Παρουσίαση Αποτελεσμάτων .....	56
5.1	Παραγωγή μείγματος .....	56
5.2	Υπολογισμός αναλογίας μείγματος .....	56
5.3	Μέτρηση πυκνότητας .....	57
5.4	Υπολογισμός πυκνότητας .....	58
5.4.1	Πυκνότητες 1 <sup>ου</sup> μείγματος .....	58
5.4.2	Πυκνότητες 2 <sup>ου</sup> μείγματος .....	61
5.4.3	Πυκνότητες 3 <sup>ου</sup> μείγματος .....	64
6	Συμπεράσματα .....	68
Παράρτημα Α - Πίνακες υπολογισμένων πυκνοτήτων πριν & μετά ρύθμιση παραμέτρων ..		69
Βιβλιογραφία .....		73

## Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1-1. Συνολική παραγωγή πετρελαίου ανά χώρα για το έτος 2018.....	1
Σχήμα 1-2. Συνολική κατανάλωση πετρελαίου ανά χώρα για το έτος 2016. ....	2
Σχήμα 1-3. Παγκόσμια ισοζύγιο προσφοράς και ζήτησης υγρών καυσίμων. ....	2
Σχήμα 1-4. Τυπικές μορφές παγίδων πετρελαίου: α) αντίκλινο, b) ρήγμα/μετάπτωση, c) δόμος άλατος, d) στρωματογραφική παγίδα. ....	4
Σχήμα 1-5. Χερσαία (α) και θαλάσσια (β) μελέτη υπεδάφους με την σεισμική μέθοδο. ....	5
Σχήμα 1-6. Τυπική δομή μιας γεώτρησης πετρελαίου σε ξηρά και στη θάλασσα. ....	6
Σχήμα 1-7. Φυσικοί μηχανισμοί που ωθούν υδρογονάνθρακες από φρέαρ σε επιφάνεια. ...	6
Σχήμα 1-8. Εισπίεση νερού κατά τη δευτερογενή ανάκτηση. ....	7
Σχήμα 1-9. Επαυξημένη μέθοδος παραγωγής με έγχυση CO <sub>2</sub> κατά τη τριτογενή ανάκτηση. .	7
Σχήμα 2-1. Τυπικός φάκελος φάσεων p-T αερίου συμπυκνώματος (Gas Condensate).....	11
Σχήμα 2-2. Διάγραμμα ροής για την επιλογή των ενεργών παραμέτρων παλινδρόμησης. ..	22
Σχήμα 3-1. Τομή εμβολοφόρου κυλίνδρου. ....	27
Σχήμα 3-2. Πυκνόμετρο τοποθετημένο στις βάσεις απορρόφησης κραδασμών.....	29
Σχήμα 3-3. Σχεδιάγραμμα πειραματικής διάταξης. ....	34
Σχήμα 4-1. Βαθμονόμηση μανομέτρου αντλίας 1. ....	41
Σχήμα 4-2. Βαθμονόμηση μανομέτρου αντλίας 2. ....	42
Σχήμα 4-3. Παρεμβολή ονομαστικών τιμών πυκνότητας νερού από βιβλιογραφία, για μέγιστη θερμοκρασία 100°C (άνω) και για μέγιστη πίεση 600 bar (κάτω).....	45
Σχήμα 4-4. Παρεμβολή ονομαστικών τιμών πυκνότητας εξανίου από βιβλιογραφία, για μέγιστη θερμοκρασία 100°C (άνω) και για μέγιστη πίεση 600 bar (κάτω). ....	46
Σχήμα 4-5. Παρεμβολή ονομαστικών τιμών πυκνότητας πεντανίου από βιβλιογραφία, για μέγιστη θερμοκρασία 100°C (άνω) και για μέγιστη πίεση 600 bar (κάτω). ....	47
Σχήμα 4-6. Αποκλίσεις πυκνότητας % νερού βιβλιογραφικών δεδομένων και πυκνότητας υπολογισμένης από εξίσωση για 3 επαναλήψεις σε θερμοκρασία 22 °C, 70 °C, 90 °C.....	51
Σχήμα 4-7. Αποκλίσεις πυκνότητας % εξανίου βιβλιογραφικών δεδομένων και πυκνότητας υπολογισμένης από εξίσωση για 3 επαναλήψεις σε θερμοκρασία 22 °C, 70 °C, 90 °C. ....	52
Σχήμα 4-8. Αποκλίσεις πυκνότητας % πεντανίου βιβλιογραφικών δεδομένων και πυκνότητας υπολογισμένης από εξίσωση για 3 επαναλήψεις σε θερμοκρασία 22 °C, 70 °C, 90 °C. ....	53
Σχήμα 4-9. Επαναληψιμότητα μετρήσεων για το νερό (άνω), εξάνιο (μέση), πεντάνιο (κάτω) στους 22 °C, 70 °C και 90 °C με P <sub>max</sub> =500 bar. ....	55
Σχήμα 5-1. Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων του 1 <sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C με εισαγωγή 30%, 60% και 100% αντίστοιχα, των πειραματικών δεδομένων στον προσομοιωτή.....	60
Σχήμα 5-2. Φάκελος φάσεων του 1 <sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων. ....	61
Σχήμα 5-3. Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων του 2 <sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C με εισαγωγή 30%, 60% και 100% αντίστοιχα, των πειραματικών δεδομένων στον προσομοιωτή.....	63
Σχήμα 5-4. Φάκελος φάσεων του 2 <sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων. ....	64
Σχήμα 5-5. Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων του 3 <sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C με εισαγωγή 30%, 60% και 100% αντίστοιχα, των πειραματικών δεδομένων στον προσομοιωτή.....	66
Σχήμα 5-6. Φάκελος φάσεων του 3 <sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων.....	67

## Λίστα Φωτογραφιών

Φωτογραφία 2-1. Καρτέλα λογισμικού για ορισμό συντελεστών αλληλεπίδρασης για ζεύγη συστατικών.....	10
Φωτογραφία 2-2. Καρτέλα λογισμικού για υπολογισμό εκτόνωσης δύο φάσεων.....	13
Φωτογραφία 2-3. Καρτέλα λογισμικού για ορισμό ιδιοτήτων συστατικών στους κόμβους παλινδρόμησης. ....	14
Φωτογραφία 2-4. Καρτέλα λογισμικού για ορισμό συντελεστών αλληλεπίδρασης. ....	15
Φωτογραφία 3-1. Εργαστηριακός θερμοθάλαμος. ....	24
Φωτογραφία 3-2. Θερμόμετρο ακριβείας: οθόνη απεικόνισης (αρ.), αισθητήρας (δεξ.). ....	24
Φωτογραφία 3-3. Οι δύο αντλίες εισπίεσης νερού: Teledyne Isco 500D (αρ.) και Teledyne Isco 260D (δεξ.)......	25
Φωτογραφία 3-4. Τα αυτόκλειστα εντός του θερμοθαλάμου. ....	27
Φωτογραφία 3-5. Πυκνόμετρο Anton paar. ....	28
Φωτογραφία 3-6. Εσωτερική μονάδα πυκνόμετρου τοποθετημένη μέσα στο θερμοθάλαμο (αρ.) και Εξωτερική μονάδα συλλογής μετρήσεων (δεξ.)......	29
Φωτογραφία 3-7. Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων Autoclave , Nova , Swagelok. ....	30
Φωτογραφία 3-8. Βαλβίδες Autoclave Engineers (αρ.) και Nova Swiss (δεξ.). ....	31
Φωτογραφία 3-9. Δοχείο φόρτωσης υγρού. ....	32
Φωτογραφία 3-10. Φιάλη μεθανίου με το ενσωματωμένο μανοεκτονωτή (αρ.) και φιάλη διοξειδίου του άνθρακα (δεξ. – κόκκινο χρ.). ....	32
Φωτογραφία 3-11. Ετικέτα νερού βαθμονόμησης.....	36
Φωτογραφία 3-12. O-ring με τα αντίστοιχα καπάκια.....	37

## Λίστα Πινάκων

Πίνακας 3-1. Χαρακτηριστικά υδραυλικών αντλιών πειραματικής διάταξης. ....	26
Πίνακας 3-2. Χαρακτηριστικά αυτόκλειστων κελιών.....	26
Πίνακας 3-3. Προδιαγραφές πυκνόμετρου.....	30
Πίνακας 3-4. Προδιαγραφές συνδέσμων.....	31
Πίνακας 3-5. Προδιαγραφές βαλβίδων. ....	31
Πίνακας 4-1. Συντελεστές εξίσωσης $TUC_L$ (Μιχαηλίδη, 2015).....	44
Πίνακας 4-2. Πολυωνυμικές εξισώσεις παρεμβολής τιμών πυκνότητας νερού από βιβλιογραφία ( $kg/m^3$ ).....	45
Πίνακας 4-3. Πολυωνυμικές εξισώσεις παρεμβολής τιμών πυκνότητας εξανίου από βιβλιογραφία ( $kg/m^3$ ).....	46
Πίνακας 4-4. Πολυωνυμικές εξισώσεις παρεμβολής τιμών πυκνότητας πεντανίου από βιβλιογραφία ( $kg/m^3$ ).....	47
Πίνακας 5-1. Δεδομένα γραμμομοριακών λόγων για ισορροπία υγρής - αέριας φάσης διοξειδίου του άνθρακα (1) και πεντανίου (2), Ολική πίεση P, Υγρή φάση $x_1$ και Αέρια φάση $y_1$ (Katsumi, et al., 1998).....	57
Πίνακας 5-2. Μετρηθείσες πυκνότητες έναντι τελικά προσομοιωμένων 1 <sup>ου</sup> μείγματος για $T=22^\circ C, 77^\circ C, 90^\circ C$ .....	59
Πίνακας 5-3. Μετρηθείσες πυκνότητες έναντι τελικά προσομοιωμένων 2 <sup>ου</sup> μείγματος για $T=22^\circ C, 77^\circ C, 90^\circ C$ .....	62
Πίνακας 5-4. Μετρηθείσες πυκνότητες έναντι τελικά προσομοιωμένων 3 <sup>ου</sup> μείγματος για $T=22^\circ C, 77^\circ C$ . ....	65

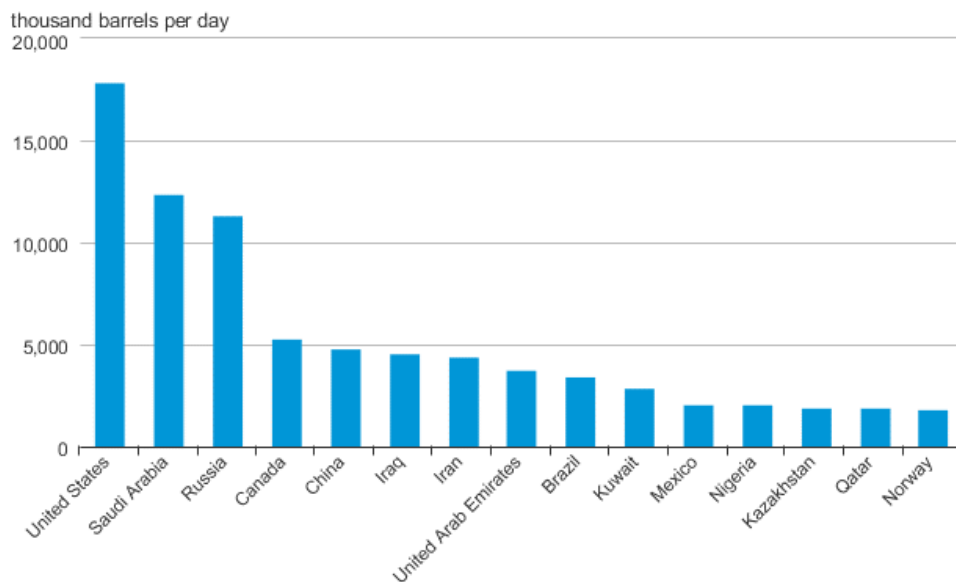
# 1 Εισαγωγή

## 1.1 Γενικά

Το πετρέλαιο (από τα ελληνικά πέτρα και έλαιο / λατινικά *petroleum*) είναι το υγρό που αποτελεί τη σπουδαιότερη σήμερα φυσική πηγή ενέργειας. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή καυσίμων (βενζίνη, ντίζελ) για μηχανές εσωτερικής καύσης και τη δημιουργία λιπαντικών. Είναι η πρώτη ύλη για χημικά προϊόντα, συμπεριλαμβανομένων διαλυτών, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων καθώς και συνθετικών προϊόντων όπως πλαστικών και απορρυπαντικών ακόμη και ορισμένων εκρηκτικών υλών.

Η παραγωγή πετρελαίου με το πέρασ των χρόνων αυξήθηκε ραγδαία. Το 1859 οι ΗΠΑ παρήγαγαν 2000 βαρέλια πετρελαίου (National Geographic Society, 2021) ενώ μέχρι το 1906 ο αριθμός αυτός ήταν 126 εκατομμύρια βαρέλια ετησίως. Το 2020 η παγκόσμια παραγωγή πετρελαίου ανήλθε σε 88,4 εκατομμύρια βαρέλια ημερησίως ενώ το 2019 είχε αγγίξει το ιστορικό υψηλό των 95 εκατομμυρίων βαρελίων περίπου. Οι ΗΠΑ αποτελούν σήμερα τον μεγαλύτερο παραγωγό πετρελαίου με μερίδιο περίπου 18,6% της παγκόσμιας παραγωγής. (Sönnichsen, 2021).

Στο Σχήμα 1-1 φαίνεται πως κυρίαρχη θέση στην παραγωγή πετρελαίου παγκοσμίως κατέχουν οι Η.Π.Α και στη συνέχεια ακολουθούν η Σαουδική Αραβία, η Ρωσία, ο Καναδάς και η Κίνα. Οι τρεις πρώτοι παραγωγοί στην πρόσφατη ιστορία είναι η Ρωσία, η Σαουδική Αραβία και οι Ηνωμένες Πολιτείες. Κάθε μία από αυτές τις χώρες γνώρισε σημαντικές μειώσεις της παραγωγής σε διαφορετικές χρονικές περιόδους στο παρελθόν.

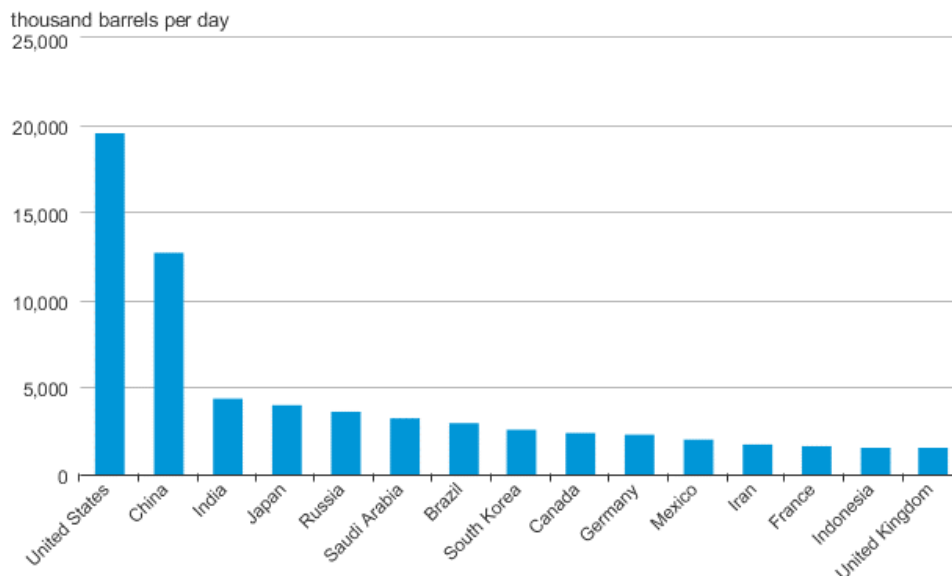


Σχήμα 1-1. Συνολική παραγωγή πετρελαίου ανά χώρα για το έτος 2018.  
(Πηγή: [www.eia.gov/beta/international/?topL=con](http://www.eia.gov/beta/international/?topL=con))

Το πετρέλαιο είναι ένας μη ανανεώσιμος πόρος και τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου δεν θα είναι πάντα αρκετά για να καλύψουν τη ζήτηση πετρελαίου παγκοσμίως. Οι ΗΠΑ καταναλώνουν περισσότερο πετρέλαιο από οποιαδήποτε άλλη χώρα. Το 2019 η παγκόσμια κατανάλωση ανήλθε σε περίπου 101 εκατομμύρια βαρέλια καθημερινά (U.S. Energy

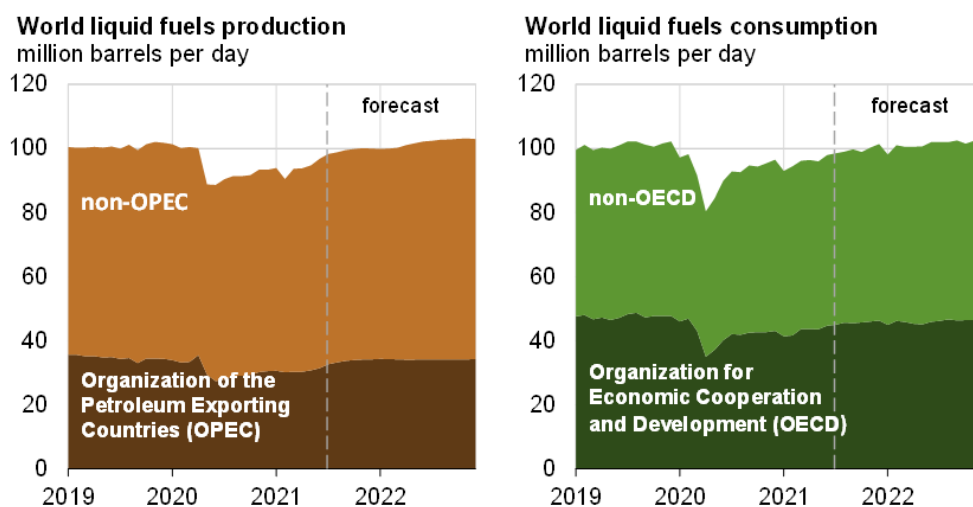


Information Administration, 2021). Αυτό ισοδυναμεί με σχεδόν 70140 βαρέλια ανά λεπτό κατανάλωση που δικαιολογείται από το γεγονός ότι οι χρήσεις του πετρελαίου έχουν πλέον επεκταθεί σχεδόν σε κάθε τομέα της καθημερινότητας. Τα παραπάνω αποτελούν δείγμα της αναγκαιότητας του πετρελαίου στο σύγχρονο πολιτισμό. Σύμφωνα με στοιχεία του 2016, οι 15 μεγαλύτερες σε κατανάλωση χώρες δίνονται στο Σχήμα 1-2.



Σχήμα 1-2. Συνολική κατανάλωση πετρελαίου ανά χώρα για το έτος 2016.  
(Πηγή: [www.eia.gov/international/overview/world](http://www.eia.gov/international/overview/world))

Στο Σχήμα 1-3 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ της προσφοράς και της ζήτησης υγρών καυσίμων, όπου παρατηρείται συχνά η ζήτηση να ξεπερνά την προσφορά δημιουργώντας συνθήκες έλλειψης στην παγκόσμια αγορά με επακόλουθο την αύξηση της τιμής αγοράς τους. Γίνεται επομένως αντιληπτό ότι το πετρέλαιο αποτελεί ένα μέσο παγκόσμιας οικονομικής ισχύος για τα κράτη τα οποία διαθέτουν κι εκμεταλλεύονται μεγάλα κοιτάσματα.



Σχήμα 1-3. Παγκόσμια ισοζύγιο προσφοράς και ζήτησης υγρών καυσίμων.  
(Πηγή: U.S. Energy Information Administration, Short-Term Energy Outlook, Ιούλιος 2021)

## 1.2 Προέλευση πετρελαίου

Το πετρέλαιο είναι προϊόν μετασχηματισμού μέσω φυσικοχημικών διεργασιών ζωικών και φυτικών οργανισμών που εγκλείστηκαν μέσα σε πετρώματα σε μεγάλο βάθος στη Γη. Οι εν λόγω οργανισμοί ήταν κυρίως θαλάσσιοι, ανάλογοι με εκείνους που αποτελούν το πλαγκτόν, τα φύκια και τα φυτά. Τα λείψανα των οργανισμών αυτών παρασύρθηκαν από θαλάσσια ρεύματα, ανέμους και συγκεντρώθηκαν κατά μεγάλες ποσότητες στους πυθμένες θαλασσίων λεκανών και λιμνών. Με την πάροδο του χρόνου, οι λεκάνες αυτές καλύφθηκαν από φερτά ανόργανα υλικά παγιδεύοντας τα οργανικά υλικά σε ιζηματογενείς λεκάνες. Οι αρχαίες θάλασσες αποξηράθηκαν και ξηρές ιζηματογενείς λεκάνες σχηματίστηκαν.

Βαθιά κάτω από τον πυθμένα της λεκάνης, το οργανικό υλικό συμπίεστηκε μεταξύ του μανδύα της Γης, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, και εκατομμύρια τόνους ιζήματος από πάνω. Το οξυγόνο απουσίαζε σχεδόν εντελώς σε αυτές τις συνθήκες και η οργανική ύλη άρχισε να μετασχηματίζεται σε ένα στερεό αδιάλυτο προϊόν τροποποιημένων φυτικών και ζωικών αποβλήτων πλούσιο σε άνθρακα και υδρογόνο (Κηρογόνο), το οποίο αποτελεί την πηγή των περισσότερων υδρογονανθράκων που παράγονται στα μεταγενέστερα στάδια. Η διεργασία αυτή του μετασχηματισμού οργανικών υλικών με διάλυση και ανασυνδυασμό των συστατικών τους ονομάζεται Διαγένεση, και αποτελείται από μια σειρά διαδικασιών που περιλαμβάνουν βιολογικές, χημικές και φυσικές αλλαγές.

Σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και σε γεωλογικούς χρόνους, το κηρογόνο υπέστη καταγένεση και διασπάστηκε σε υγρούς και αέριους υδρογονάνθρακες. Οι υδρογονάνθρακες είναι χημικές ενώσεις που αποτελούνται κυρίως από υδρογόνο και άνθρακα. Διαφορετικοί συνδυασμοί θερμοκρασίας και πίεσης μπορούν να δημιουργήσουν μείγματα υδρογονανθράκων με εντελώς διαφορετική σύσταση.

Η ύπαρξη ενώσεων όπως η χλωροφύλλη και η αιμίνη αποδεικνύει αφενός τη φυτική και ζωική προέλευση, αφετέρου ότι η δημιουργία αυτή έγινε κάτω από ήπια βιολογική δράση, δεδομένου ότι οι ενώσεις αυτές αποσυντίθενται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 250 βαθμών Κελσίου (National Geographic Society, 2021). Τα πετρέλαια εντοπίζονται σε τυπικά ιζηματογενή πετρώματα, ενώ στη βάση των πετρελαϊκών κοιτασμάτων ανευρίσκεται, σχεδόν πάντα, αλμυρό νερό. Οι ιζηματογενείς λεκάνες αποτελούν βασικές πηγές πετρελαίου.

## 1.3 Δημιουργία ταμειυτήρων

Χαρακτηριστικό των υδρογονανθράκων είναι η χαμηλή πυκνότητά τους σε σχέση με το νερό και τον αέρα, του πετρελαίου και του φυσικού αερίου αντίστοιχα. Συνεπώς, οι υδρογονάνθρακες, μόλις σχηματιστούν, θα διαφύγουν από το μητρικό πέτρωμα.

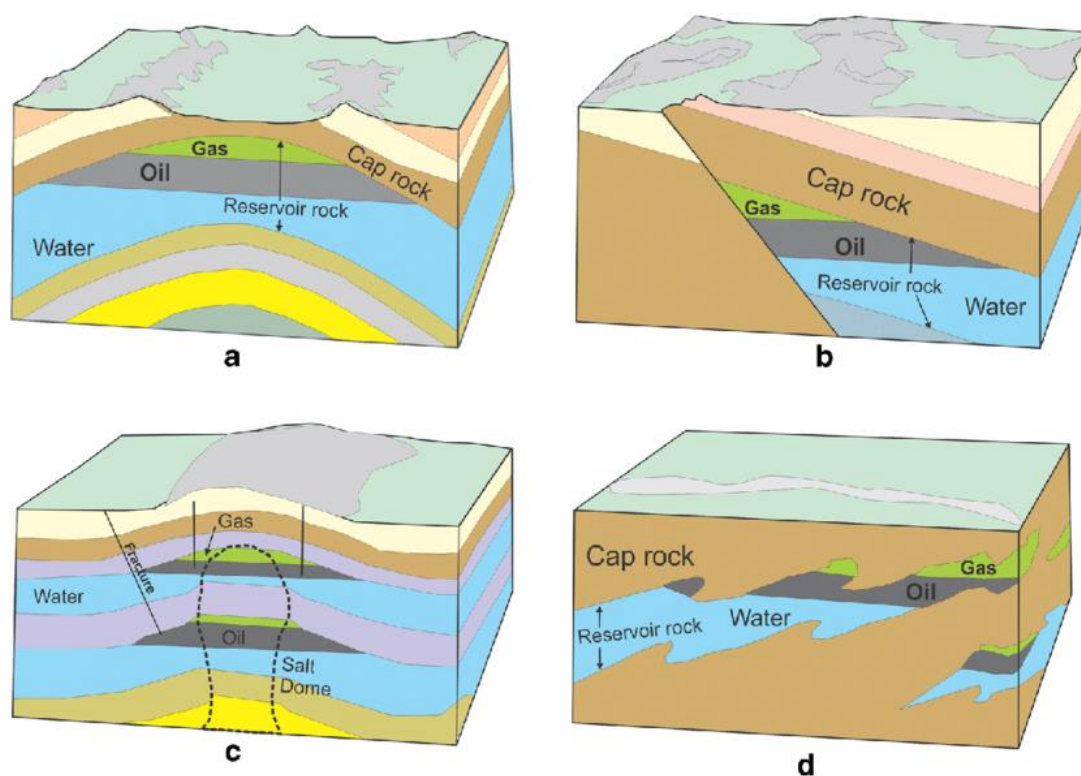
Καθώς δημιουργούνται τα μόρια υδρογονανθράκων εντός των ιζηματογενών πετρωμάτων, αυξάνεται η πίεση στον σχηματισμό. Όταν αυτή υπερβεί την αντοχή του πετρώματος, σχηματίζονται ρωγμές διαμέσου των οποίων οι υδρογονάνθρακες διαφεύγουν προς τα περιβάλλοντα πετρώματα. Η διαδικασία αυτή αποκαλείται «μετανάστευση» και ο κύκλος αυτής (αύξηση πίεσης-ρωγμάτωση-διαφυγή υδρογονανθράκων) δύναται να επαναληφθεί πολλές φορές κατά την διάρκεια της θερμικής ωρίμανσης του μητρικού ιζηματογενούς πετρώματος.

Το πρώτο στάδιο της μετανάστευσης είναι εξαιρετικά βραδύ λόγω του χαμηλού πορώδους και διαπερατότητας που χαρακτηρίζει αυτό το στάδιο. Στην συνέχεια, και αφού οι υδρογονάνθρακες έχουν συναντήσει πλέον διαπερατά πετρώματα, η ταχύτητά τους αυξάνεται καθώς βρίσκονται σε ευνοϊκότερες συνθήκες ροής. Η κύρια δύναμη της ροής των

υδρογονανθράκων εντός των διαπερατών στρωμάτων κατά την δευτερογενή μετανάστευση, είναι η άνωση, λόγω της μικρότερης πυκνότητας τους σε σχέση με το νερό που συναντούν στους πόρους. (Βαρότσης, 2010)

Η προς τα άνω κίνηση των υδρογονανθράκων συνεχίζεται μέχρις ότου συναντήσουν αδιαπέρατο στρώμα όπου οι τριχοειδείς πιέσεις εισόδου στους πόρους δεν είναι δυνατόν να υπερνικηθούν από την άνωση. Τότε, γίνεται λόγος για παγίδευση υδρογονανθράκων, όπου δημιουργείται κοίτασμα, και όταν αυτοί συγκεντρωθούν σε επαρκής ποσότητες ώστε να είναι οικονομικά εκμεταλλεύσιμοι, τότε θεωρείται ταμειυτήρας.

Το αδιαπέρατο στρώμα που θα εμποδίσει την περαιτέρω ως άνω κίνηση των πετρελαϊκών ρευστών καλείται παγίδα. Τέτοιες παγίδες δύναται να είναι είτε δομικές (αντίκλινα, μεταπτώσεις/ρήγματα, δόμοι άλατος κ.α.) είτε στρωματογραφικές (λ.χ. ψαμμιτική ταμειυτήρας με σχιστολιθική παγίδα). (Βαρότσης, 2010). Στο Σχήμα 1-4 απεικονίζονται τυπικά παραδείγματα παγίδων.



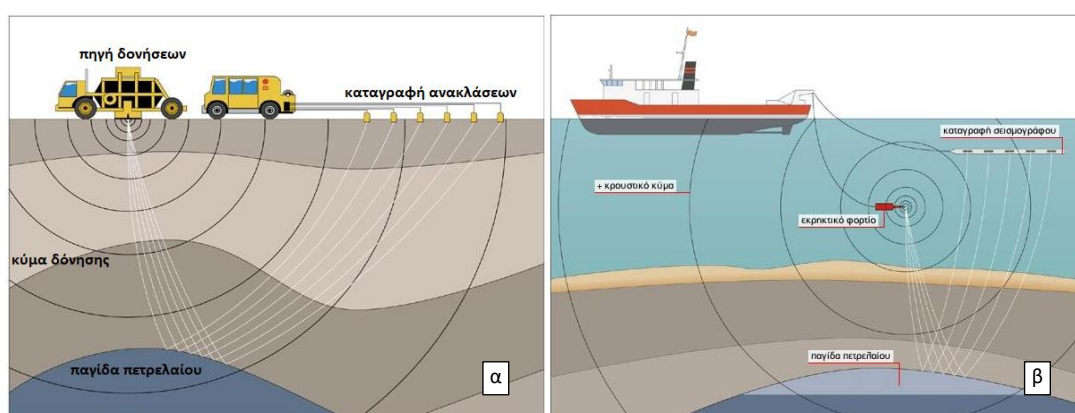
Σχήμα 1-4. Τυπικές μορφές παγίδων πετρελαίου: α) αντίκλινο, β) ρήγμα/μετάπτωση, γ) δόμος άλατος, δ) στρωματογραφική παγίδα.  
(Πηγή: (Bhupati, et al., 2020))

#### 1.4 Εντοπισμός ταμειυτήρων

Γεωλόγοι, γεωφυσικοί, χημικοί και μηχανικοί χρησιμοποιούν τεχνικές εξερεύνησης προκειμένου να εντοπίσουν γεωλογικές δομές που συνήθως παγιδεύουν πετρέλαιο. Τα γεωλογικά δεδομένα που συλλέγονται αξιολογούνται για την πιθανότητα παρουσίας πετρελαίου και φυσικού αερίου. Οι γεωλόγοι ερευνητές ακολουθούν γεωφυσικές μεθόδους ικανές προς εξαγωγή σαφών συμπερασμάτων, όπως τη σεισμική, την ηλεκτρική, τη σταθμική, τη ραδιενεργή μέθοδο, καθώς και συνδυασμό τους. Οι πληροφορίες που συλλέγονται βοηθούν να ληφθεί απόφαση σχετικά με το εάν υπάρχει ή όχι αποθεματικό

υδρογονανθράκων και πού πρέπει να διεξαχθούν πιο εντατικές δραστηριότητες εξερεύνησης. Οι έρευνες αυτές συμβάλλουν στον προσδιορισμό της θέσης των κοιτασμάτων πετρελαίου και αερίου.

Με την σεισμική μέθοδο να αποτελεί διεθνώς το πλέον διαδεδομένο πρώτο στάδιο για αναζήτηση πιθανών ταμιευτήρων, κατά τα έτη 1985-1995 εκτελέστηκαν στην Ελλάδα 73000 km σεισμικών 2D και 2500 km<sup>2</sup> σεισμικών 3D, καθώς και 73 ερευνητικές γεωτρήσεις βασισμένες στις σεισμικές έρευνες (Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας, Ελληνική Δημοκρατία, 2021). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, εκπέμπονται ηχητικοί παλμοί προς τους πιθανούς γεωλογικούς στόχους. Τα ηχητικά κύματα ταξιδεύουν υπόγεια, ανακλώνται στα διαφορετικά πετρώματα και επιστρέφουν στην επιφάνεια σε διαφορετικούς χρόνους και συχνότητες. Οι αισθητήρες στο έδαφος ερμηνεύουν τα επαναλαμβανόμενα ηχητικά κύματα για τον προσδιορισμό της υπόγειας γεωλογικής διάταξης και της πιθανότητας ενός κοιτάσματος πετρελαίου (Σχήμα 1-5). Κύριος στόχος των εργασιών εξερεύνησης είναι να αποκτηθεί εικόνα της πιθανής θέσης και έκτασης του ταμιευτήρα πριν από τη διάτρησή.

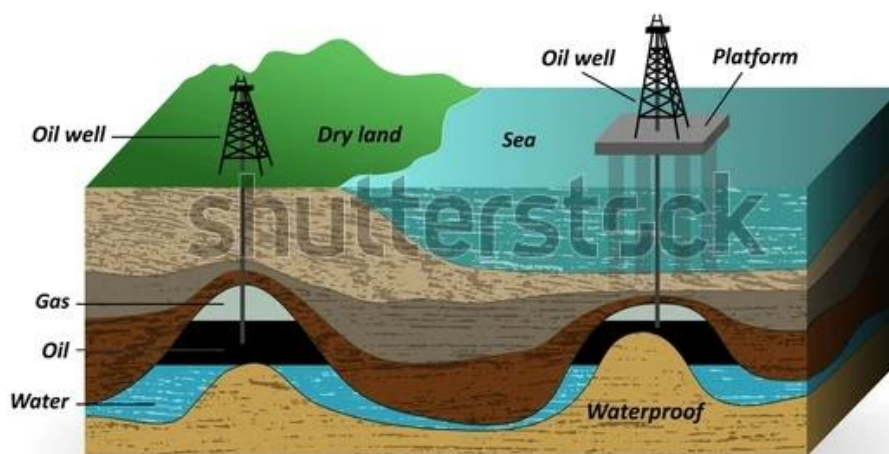


Σχήμα 1-5. Χερσαία (α) και θαλάσσια (β) μελέτη υπεδάφους με την σεισμική μέθοδο.

(Πηγή: [www.users.sch.gr/raul2/autosch/joomla15/index.php/nea-anakoinoseis/oi-anakoinoseis-mas/382-petrelaio-apo-to-yperdafos-sto-spiti-mas](http://www.users.sch.gr/raul2/autosch/joomla15/index.php/nea-anakoinoseis/oi-anakoinoseis-mas/382-petrelaio-apo-to-yperdafos-sto-spiti-mas))

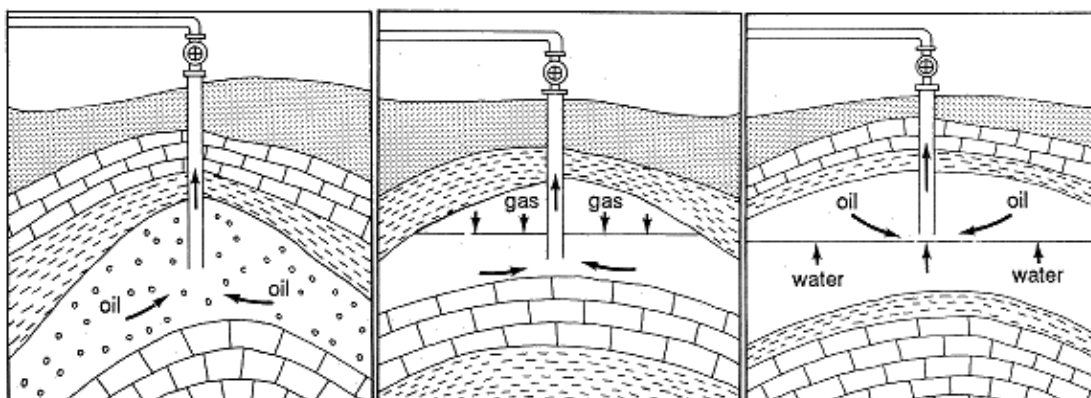
## 1.5 Παραγωγή πετρελαίου

Αφού εντοπιστούν οι κατάλληλες γεωλογικές δομές, στη συνέχεια γίνεται η γεώτρηση και η δημιουργία ενός φρέατος (well) μέσω μιας μακράς γεωτρητικής στήλης που ξεκινάει από μία πλατφόρμα πετρελαίου. Στην αρχική γεώτρηση που διανοίγεται, τοποθετείται ένας ατσάλινος σωλήνας (casing) ο οποίος παρέχει σταθερότητα στα τοιχώματα του φρέατος. Έπειτα δημιουργούνται διατρήσεις (οπές) στη βάση του αρχικού φρέατος που επιτρέπουν την ροή του πετρελαίου μέσα από τη γεώτρηση (Σχήμα 1-6). Ο έλεγχος της παροχής και 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.



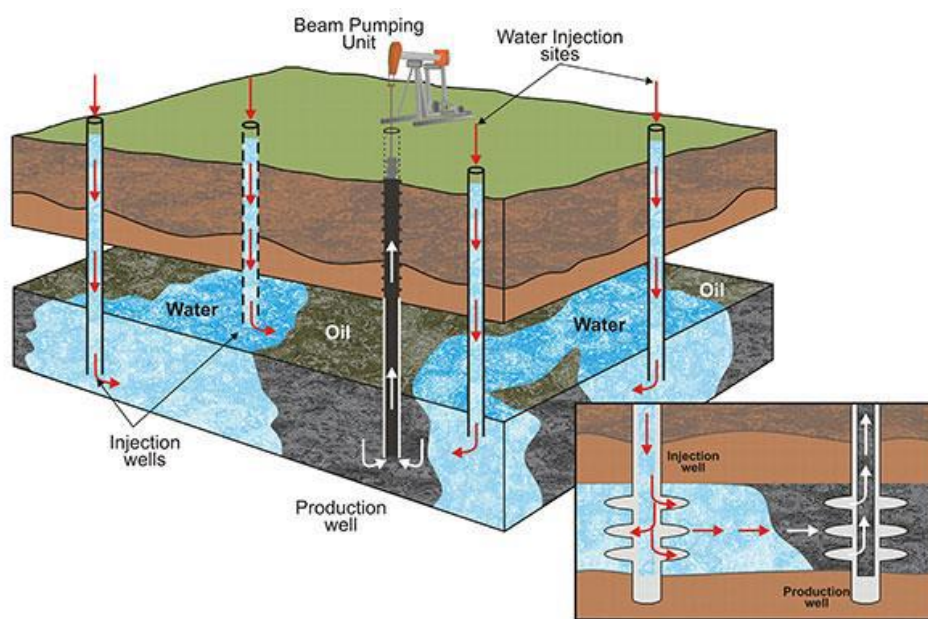
Σχήμα 1-6. Τυπική δομή μιας γεώτρησης πετρελαίου σε ξηρά και στη θάλασσα.  
(Πηγή: [www.shutterstock.com](http://www.shutterstock.com))

Οι μέθοδοι παραγωγής πετρελαίου χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες. Η μέθοδος "φυσικής ανύψωσης" ή **πρωτογενούς παραγωγής**, βασίζεται στη φυσική πίεση του ταμιευτήρα η οποία ωθεί το πετρέλαιο στην επιφάνεια (Σχήμα 1-7). Σε ορισμένους ταμιευτήρες, όπως στη Μέση Ανατολή, η φυσική ενέργεια είναι επαρκής για μεγάλο χρονικό διάστημα της παραγωγικής ζωής του ταμιευτήρα. Η φυσική ενέργεια στους περισσότερους ταμιευτήρες, ωστόσο μειώνεται συνεπεία της διαδικασίας παραγωγής και δεν επαρκεί πλέον. Σε αυτή την περίπτωση, η συνέχιση της παραγωγής γίνεται με τη βοήθεια τεχνητών μεθόδων παραγωγής. Μια κοινή **δευτερογενής μέθοδος** είναι η έγχυση νερού μέσα στον ταμιευτήρα από περιμετρικές γεωτρήσεις για την αύξηση της πίεσης του και την ώθηση του πετρελαίου στο φρέατο παραγωγής (Σχήμα 1-8). Επίσης μέθοδοι **τριτογενούς ή ενισχυμένης ανάκτησης** πετρελαίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της κινητικότητας του πετρελαίου με την έγχυση ατμού, διοξειδίου του άνθρακα και άλλων αερίων ή χημικών ουσιών στον ταμιευτήρα (Σχήμα 1-9). Στις Ηνωμένες Πολιτείες, οι μέθοδοι πρωτογενούς παραγωγής αντιπροσωπεύουν λιγότερο από το 40% του πετρελαίου που παράγεται σε καθημερινή βάση, οι δευτερογενείς μέθοδοι αντιπροσωπεύουν περίπου το ήμισυ και η τριτογενής ανάκτηση το υπόλοιπο 10%.

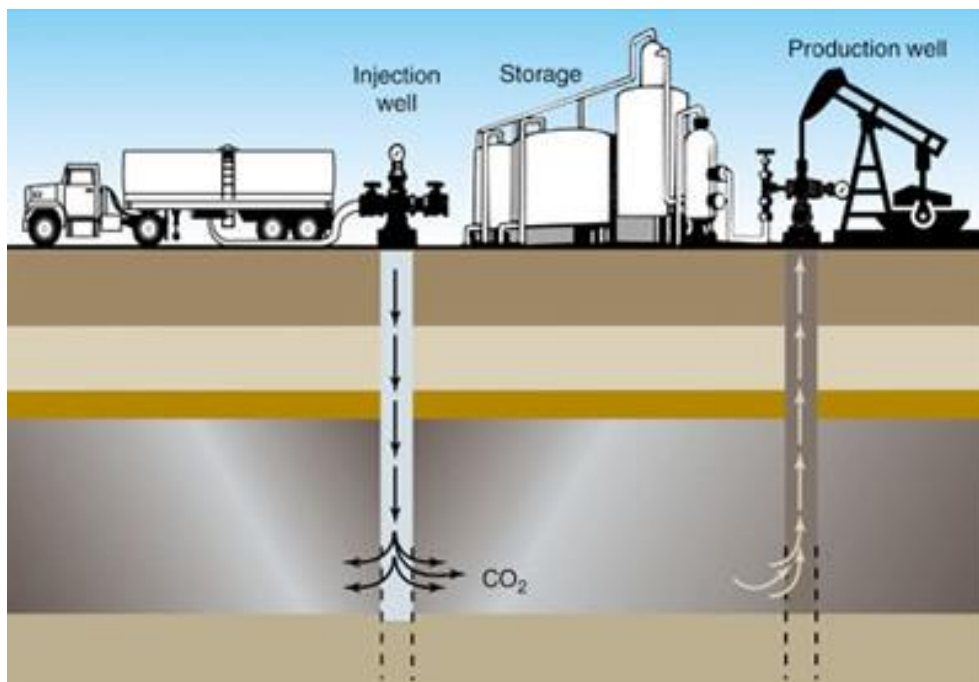


Σχήμα 1-7. Φυσικοί μηχανισμοί που ωθούν υδρογονάνθρακες από φρέαρ σε επιφάνεια.  
(Πηγή: [www.kgs.ku.edu/Publications/Oil/primer13.html](http://www.kgs.ku.edu/Publications/Oil/primer13.html))





Σχήμα 1-8. Εισπίεση νερού κατά τη δευτερογενή ανάκτηση.  
(Πηγή: [www.plant-engineering.tistory.com/267](http://www.plant-engineering.tistory.com/267))



Σχήμα 1-9. Επαυξημένη μέθοδος παραγωγής με έγχυση CO<sub>2</sub> κατά τη τριτογενή ανάκτηση.  
(Πηγή: Lawrence Livermore National Laboratory)

## 2 Υπολογισμοί Ισορροπίας και Ιδιοτήτων Φάσεων με το Λογισμικό WinProp

Το λογισμικό WinProp v.2015 της CMG προσδιορίζει μέσω καταστατικών εξισώσεων την πολυφασική ισορροπία και τις ιδιότητες μειγμάτων υδρογονανθράκων συναρτήσει της σύστασης και των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας. Το WinProp διαθέτει τεχνικές για τον χαρακτηρισμό του βαρέως κλάσματος πετρελαίου, αθροίζει συστατικά, ταιριάζει εργαστηριακά δεδομένα PVT μελέτης μέσω παλινδρόμησης, παράγει διαγράμματα φάσης, και προσομοιώνει διαδικασίες ροής. Τα εργαστηριακά πειράματα που λαμβάνονται υπόψιν από το WinProp περιλαμβάνουν τον συνδυασμό του διαχωριστήρα πετρελαίου και φυσικού αερίου, μετρήσεις συμπίεστότητας, σταθερής σύστασης επέκταση, διαφορική απελευθέρωση, δοκιμή διαχωριστήρα, μείωση σταθερού όγκου και δοκιμή διόγκωσης.

Το λογισμικό αυτό απευθύνεται σε μηχανικούς ταμιευτήρων που θέλουν να το χρησιμοποιήσουν για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς φάσεων των ρευστών σε έναν ταμιευτήρα καθώς και για τον χαρακτηρισμό αυτών των ρευστών για την προσομοίωση του ταμιευτήρα. Απαιτεί κάποια γνώση της συμπεριφοράς φάσης, καθώς σχετίζεται με τους διαφορετικούς τύπους υγρών που βρίσκονται στους ταμιευτήρες.

### 2.1 Ρύθμιση εκτέλεσης παλινδρόμησης

Ορισμένες επιλογές υπολογισμού συμπεριλαμβανομένης της προσομοίωσης εργαστηριακών πειραμάτων PVT, επιτρέπουν στον χρήστη να εισάγει πειραματικά δεδομένα τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσαρμογή (tuning) του μοντέλου των κυβικών καταστατικών εξισώσεων. Εισάγεται έτσι ένα βήμα παραμέτρων παλινδρόμησης στην ιεραρχημένη προβολή (tree view) το οποίο περιέχει τις επιλογές υπολογισμού για τα δεδομένα που εισάγονται. Πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι επιλογές που εμφανίζονται στον κόμβο των παραμέτρων παλινδρόμησης πρέπει να έχουν τουλάχιστον ένα σημείο πειραματικών δεδομένων.

Η φόρμα Regression Parameters χρησιμοποιείται για την επιλογή καταστατικών εξισώσεων και ιδιοτήτων συστατικών για προσαρμογή (tuning). Για βήματα υπολογισμού που έχουν εισαχθεί πριν από τον κόμβο των παραμέτρων παλινδρόμησης, το WinProp χρησιμοποιεί τις αρχικές ιδιότητες των συστατικών. Για βήματα που έχουν εισαχθεί μετά τον κόμβο των παραμέτρων παλινδρόμησης, χρησιμοποιούνται ιδιότητες συστατικών που τροποποιούνται κατά τη διάρκεια της παλινδρόμησης.

### 2.2 Δυνατότητα ενημέρωσης ιδιοτήτων στοιχείων

Πολύ συχνά ο χρήστης διαθέτει περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με τη σύνθεση του ρευστού του ταμιευτήρα. Αυτό συνήθως σημαίνει μια γνωστή ανάλυση των κλασμάτων C1 έως C5 ενώ για τα βαρύτερα κλάσματα C6+ είναι διαθέσιμες μόνο οι πληροφορίες για το μοριακό και το ειδικό του βάρος. Προκειμένου να επιτευχθούν ακριβή αποτελέσματα με καταστατικές εξισώσεις, το βαρύ κλάσμα πρέπει να περιγράφεται από περισσότερα από ένα ψευδό-συστατικά. Αυτό το βήμα είναι γνωστό ως χαρακτηρισμός ή διαχωρισμός. Δεδομένου ότι αυτή η διαδικασία απαιτεί προσέγγιση της συνεχούς κατανομής με έναν αριθμό διακριτών συστατικών με περιορισμένα πειραματικά δεδομένα για το βαρύ κλάσμα, οι ιδιότητες ψευδό-συστατικών θεωρούνται ότι είναι προσεγγιστικές και επομένως κατάλληλοι υποψήφιοι για προσαρμογή (tuning) για να υπάρξει σύγκλιση με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα PVT.

Η ακολουθία διαχωρισμού - παλινδρόμησης πρέπει να γίνει σε δύο στάδια αφού πριν από τον υπολογισμό του διαχωρισμού τα ψευδό-συστατικά δεν υπάρχουν για να επιτρέψουν την επιλογή διαφόρων ιδιοτήτων όπως  $P$  ή  $T$ , για να επιλεγθούν για παλινδρόμηση. Η εκτέλεση αυτής της διαδικασίας δύο βημάτων μπορεί να γίνει αποτελεσματικά χρησιμοποιώντας τη δυνατότητα ενημέρωσης ιδιοτήτων στοιχείων. Η διαδικασία περιλαμβάνει γενικά την ακόλουθη ακολουθία:

**Βήμα 1** - Επιλογή της καταστατικής εξίσωσης για τις φάσεις πετρελαίου και φυσικού αερίου. Η προεπιλογή (που διατηρήθηκε στην παρούσα διπλωματική) είναι η Peng-Robinson καταστατική εξίσωση του 1978.

**Βήμα 2** - Επιλογή της τροφοδοσίας είτε σε (α) moles, κλάσματα moles ή ποσοστό moles ή σε (β) μάζα, κλάσματα μάζας ή ποσοστό μάζας.

Οι παράμετροι δυαδικής αλληλεπίδρασης μεταξύ συστατικών HC μπορούν να υπολογισθούν είτε μέσω συσχέτισης (Συντελεστές αλληλεπίδρασης) είτε να οριστούν ξεχωριστά μεταξύ ενός στοιχείου και όλων των άλλων. Η τεχνική μετατόπισης όγκου (Volume Shift) των (Peneloux, et al., 1982) είναι διαθέσιμη για τη βελτίωση της πρόβλεψης της πυκνότητας της φάσης με την καταστατική εξίσωση. Υπάρχουν τρεις διαθέσιμες μέθοδοι για τη μοντελοποίηση της διόρθωσης όγκου:

- Μεταβολή σταθερού όγκου
- Συσχέτιση μεταβολής όγκου εξαρτώμενη από θερμοκρασία
- Μετατόπιση όγκου γραμμικά εξαρτώμενη από θερμοκρασία

Οι κρίσιμοι όγκοι χρησιμοποιούνται μόνο για τον υπολογισμό των παραμέτρων δυαδικής αλληλεπίδρασης υδρογονανθράκων-υδρογονανθράκων. Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης ( $\delta_{ij}$ ) εισάγονται για να εξηγήσουν τη μοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ ανόμοιων μορίων. Οι τιμές τους λαμβάνονται γενικά με την προσαρμογή των προβλεπόμενων πιέσεων κορεσμού σε πειραματικά δεδομένα. Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης για ζεύγη συστατικών ορίζονται σε σχετική καρτέλα του λογισμικού. Ένα παράδειγμα φαίνεται στην Φωτογραφία 2-1.



Component	Int. Coef.	Viscosity	Aqueous Phase	Model Option				
HC Int. Coef. Exp.		HcIntCoefExp - 1(1.2)						
Component	H2S	CO2	N2	CH4(HC)	C2H6(HC)	C3H8(HC)	IC4(HC)	NC4(HC)
H2S	zero	0.135	0.13	0.07	0.085	0.08	0.075	0.075
CO2	0.135	zero	0	0.105	0.13	0.125	0.12	0.115
N2	0.13	0	zero	0.025	0.01	0.09	0.095	0.095
CH4(HC)	0.07	0.105	0.025	zero				
C2H6(HC)	0.085	0.13	0.01		zero			
C3H8(HC)	0.08	0.125	0.09			zero		
IC4(HC)	0.075	0.12	0.095				zero	
NC4(HC)	0.075	0.115	0.095					zero
IC5(HC)	0.07	0.115	0.1					
NC5(HC)	0.07	0.115	0.11					
FC6(HC)	0.05	0.115	0.11					
FC7(HC)	0.05	0.115	0.11					
FC8(HC)	0.0495	0.115	0.11					
FC9(HC)	0.049	0.115	0.11					
FC10(HC)	0.0485	0.115	0.11					

HC-HC Groups / Apply value to multiple non HC-HC pairs...

Show HC Int. Coef. Show HC-HC Group(s) on grid.

Apply Change Discard Change

Φωτογραφία 2-1. Καρτέλα λογισμικού για ορισμό συντελεστών αλληλεπίδρασης για ζεύγη συστατικών.

### 2.3 Υπολογισμός φακέλου φάσης και γραμμών ποιότητας

Όταν η περιεκτικότητα του πετρελαίου σε πεντάνια αλλά και σε βαρύτερα συστατικά είναι αυξημένη, τότε στο διάγραμμα φάσεων το cricondentherm<sup>1</sup> καθίσταται ψηλότερο της θερμοκρασίας  $T_R$  του ταμειυτήρα. Στο μεγαλύτερο ποσοστό των ανακαλυπτομένων κοιτασμάτων αερίου συμπυκνώματος, η αρχική πίεση  $P$  είναι μεγαλύτερη του σημείου cricondenbar<sup>2</sup>. (Σχήμα 2-1)

Ο διφασικός υπολογισμός του φακέλου δημιουργεί τα όρια μεταξύ των μονοφασικών και των διφασικών περιοχών. Ο φάκελος σημείου φυσαλίδας αντιστοιχεί στο όριο μεταξύ μιας μονοφασικής υγρής περιοχής και μιας διφασικής περιοχής αερίου-υγρού. Ο φάκελος σημείου δρόσου αντιστοιχεί στο όριο μεταξύ της μονοφασικής περιοχής αερίων και της διφασικής περιοχής. Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες διαγραμμάτων που μπορούν να δημιουργηθούν:

- διαγράμματα φάσης X-Y
- διαγράμματα ψευδό-τριμερούς φάσης

Τα διαγράμματα ψευδό-τριμερούς φάσης απεικονίζουν τα όρια μεταξύ μονοφασικών και διφασικών περιοχών στο χώρο σύνθεσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και πίεση. Τα

<sup>1</sup> Η υψηλότερη θερμοκρασία κάτω από την οποία υγρή και αέρια φάση συγκεκριμένου μίγματος μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία.

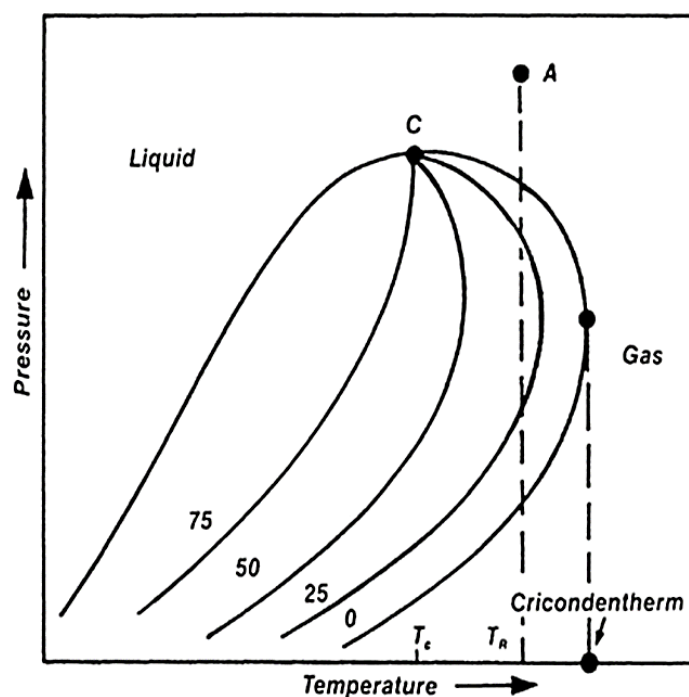
<sup>2</sup> Η υψηλότερη πίεση κάτω από την οποία υγρή και αέρια φάση συγκεκριμένου μίγματος μπορούν να συνυπάρξουν σε ισορροπία.

αποτελέσματα εμφανίζονται σε ένα τριγωνικό διάγραμμα, όπου κάθε κορυφή του τριγώνου αντιστοιχεί στο 100% ενός ψευδό-συστατικού. Κάθε στοιχείο του συστήματος αντιστοιχίζεται σε ένα από τα τρία ψευδό-συστατικά.

Τα διαγράμματα φάσης X-Y εμφανίζονται σε κανονικές καρτεσιανές συντεταγμένες. Οι τύποι φακέλων ή διαγραμμάτων που μπορούν να δημιουργηθούν είναι:

- Διάγραμμα πίεσης-θερμοκρασίας (PT)
- Διάγραμμα σύνθεσης πίεσης (PX)
- Διάγραμμα σύνθεσης θερμοκρασίας (TX)

Κατά τη διαδικασία κατασκευής του φακέλου, το λογισμικό υπολογίζει επίσης τη θέση των κρίσιμων σημείων μέσω παρεμβολής. Αυτή είναι μια πολύ αποτελεσματική μέθοδος για τον υπολογισμό κρίσιμων σημείων εάν υπάρχουν στο τμήμα του φακέλου φάσης που κατασκευάζεται.



Σχήμα 2-1. Τυπικός φάκελος φάσεων  $p$ - $T$  αερίου συμπυκνώματος (Gas Condensate)

## 2.4 Υπολογισμοί Εκτόνωσης

Οι υπολογισμοί εκτόνωσης καθορίζουν τη διάσπαση ενός συστήματος σε μια δεδομένη πίεση, θερμοκρασία και σύσταση τροφοδοσίας. Υπολογίζεται ο αριθμός των φάσεων και οι ιδιότητες για κάθε φάση. Το λογισμικό μπορεί να εκτελέσει πολλούς τύπους υπολογισμών εκτόνωσης:

1. Διφασικό υγρό-ατμός
2. Τριφασικός ατμός-υγρό\_1-υγρό\_2
3. Τριφασικό υγρό-υδρατμών
4. Υπολογισμός εκτόνωσης φάσης (μόνο ρευστές φάσεις)
5. Πολυφασικοί υπολογισμοί εκτόνωσης με σταθερή φάση
6. Υπολογισμός ισενθαλπικής εκτόνωσης

Στους παραπάνω υπολογισμούς οι ρευστές φάσεις μοντελοποιούνται με τις καταστατικές εξισώσεις, εκτός από τον υπολογισμό #3 όπου η διαλυτότητα των συστατικών στην υδατική φάση διαμορφώνεται από τον νόμο του Henry, ο οποίος ορίζει ότι η ποσότητα του διαλυμένου αερίου σε ένα υγρό είναι ανάλογη της μερικής του πίεσης πάνω από αυτό. Ο υπολογισμός #5 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μοντελοποίηση ασφατενίου και καθίζησης κεριού. Οι υπολογισμοί εκτόνωσης που εκτελούνται στην μονοφασική περιοχή θα παράγουν ένα μονοφασικό σύστημα. Μια επιλογή για μονοφασικό υπολογισμό είναι επίσης διαθέσιμη στο λογισμικό.

Οι υπολογισμοί εκτόνωσης πραγματοποιούνται στην πίεση και τη θερμοκρασία που καθορίζονται στην καρτέλα «Υπολογισμοί», στα πεδία με την ένδειξη «Πίεση» και «Θερμοκρασία» (Φωτογραφία 2-2). Το βήμα 1 αντιστοιχεί σε έναν υπολογισμό στην καθορισμένη πίεση και θερμοκρασία ή κλάσμα γραμμομορίων. Ο καθορισμός βημάτων για το πρωτεύον κλάσμα γραμμομορίων επιτρέπει υπολογισμούς για έναν αριθμό μειγμάτων πρωτογενούς και δευτερογενούς ρευστού.

Όταν έχει καθοριστεί μια σειρά υπολογισμών σημείο ανάφλεξης με τον καθορισμό βημάτων θερμοκρασίας, πίεσης ή κλάσματος γραμμομορίων, μπορούν να δημιουργηθούν γραφικά των ιδιοτήτων φάσης. Όταν ενεργοποιείται η γραφική παράσταση, τα βήματα μπορούν να καθοριστούν σε μία ή δύο από τις μεταβλητές: πίεση, θερμοκρασία και κλάσμα γραμμομορίων.

Ο τύπος εκτόνωσης μπορεί να οριστεί σε ένα από τα QNSS / Newton, Negative ή Negative / Newton. Η επιλογή QNSS / Newton καθορίζει ότι οι δύο φάσεις εξισώσεων εκτόνωσης θα συγκλίνουν αρχικά χρησιμοποιώντας έναν αλγόριθμο διαδοχικής αντικατάστασης Quasi-Newton, ακολουθούμενος από τη μέθοδο του Newton για να βελτιώσει τις λύσεις.

Εάν το σύστημα βρίσκεται σε μονοφασική περιοχή, θα αναφερθούν ιδιότητες για αυτήν τη φάση και δεν θα υπολογιστούν οι τιμές  $k$ . Όταν επιλέγεται η αρνητική εκτόνωση, ο αλγόριθμος QNSS χρησιμοποιείται χωρίς περαιτέρω βελτίωση των λύσεων. Εάν το σύστημα βρίσκεται σε μονοφασική περιοχή, θα αναφερθούν ιδιότητες για δύο φάσεις, με μία φάση να υπάρχει σε αρνητική (μη φυσική) ποσότητα. Αυτή η επιλογή επιτρέπει τη δημιουργία εκτιμήσεων  $k$ -value εκτός της διφασικής περιοχής. Η μέθοδος Negative / Newton θα χρησιμοποιήσει την ίδια μέθοδο με το QNSS / Newton αλλά θα συνεχίσει να συγκλίνει η εκτόνωση έξω από την μονοφασική περιοχή για να δημιουργήσει τιμές  $K$  όπως και για τη μέθοδο αρνητικής εκτόνωσης.

Calculations		Experimental	Experimental K-values	Plot Control
Comments: Multiple Backward contact-0				
Pressure Data		Temperature Data		
Pressure (psia)	1980	Temperature (deg F)	85	
Pressure step (psia)	0	Temperature step (deg F)	0	
No. of pressure steps:	1	No. of temperature steps:	1	
Feed specification		K-Values		
Feed	Primary mole fraction	K-values	Phase Number	
Mixed	1	Internal	1	
Mole fraction step:	0	Output level/Stability test level		
No. of mole fraction steps:	1	Output level	Stability test level	
		1	1	
Flash Type: QNSSI Newton				

Φωτογραφία 2-2. Καρτέλα λογισμικού για υπολογισμό εκτόνωσης δύο φάσεων.

## 2.5 Εφαρμογή παλινδρόμησης

Η δυνατότητα παλινδρόμησης του λογισμικού WinProp μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να συντονίσει (tune) την καταστατική εξίσωση ώστε να ταιριάζει με τις πειραματικές μετρήσεις. Οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται στην παλινδρόμηση είναι ιδιότητες συστατικών και συντελεστές αλληλεπίδρασης. Οι περισσότερες από τις επιλογές υπολογισμού του λογισμικού επιτρέπουν την εισαγωγή πειραματικών δεδομένων για σκοπούς παλινδρόμησης.

Το λογισμικό χρησιμοποιεί τη διαδικασία παλινδρόμησης των (Agarwal, et al., 1990). Από την καθορισμένη λίστα παραμέτρων, η διαδικασία ταξινομεί τις παραμέτρους έτσι ώστε οι πιο ευαίσθητες παράμετροι να χρησιμοποιούνται πρώτα. Η παλινδρόμηση πραγματοποιείται σε μικρό αριθμό παραμέτρων κάθε φορά. Η προεπιλογή είναι να χρησιμοποιηθεί ένα υποσύνολο 5 παραμέτρων, αν και αυτός ο αριθμός μπορεί να τροποποιηθεί. Μόλις μια παράμετρος φτάσει τη μέγιστη ή την ελάχιστη επιτρεπόμενη τιμή ή δεν συνεισφέρει πλέον στη βελτίωση της τιμής, αντικαθίσταται από την επόμενη παράμετρο που δεν έχει χρησιμοποιηθεί από τη λίστα παραμέτρων. Έτσι, μπορεί να καθοριστεί ένα μεγάλο σύνολο παραμέτρων και το λογισμικό θα υποχωρήσει σε μικρό αριθμό παραμέτρων κάθε φορά, λειτουργώντας από τις πιο ευαίσθητες παραμέτρους έως τις λιγότερο ευαίσθητες παραμέτρους.

## 2.6 Εισαγωγή δεδομένων και ρυθμίσεων

Στην ιεραρχημένη προβολή, ο κόμβος παραμέτρων παλινδρόμησης περιέχει τις επιλογές υπολογισμού οι οποίες με τη σειρά τους περιέχουν τα πειραματικά δεδομένα που θα χρησιμοποιηθούν για την παλινδρόμηση. Η παλινδρόμηση πραγματοποιείται ελαχιστοποιώντας την αντικειμενική συνάρτηση:

$$F = \sum_i \left[ \frac{W_i (X_{i,calc} - X_{i,meas})}{X_{i,meas}} \right]^2 \quad (\text{Εξ. 2.1})$$

όπου:

- $X_{i,calc}$  και  $X_{i,meas}$  : η υπολογιζόμενη τιμή και η μετρούμενη τιμή αντίστοιχα
- $W_i$ : συντ. βαρύτητας για κάθε στοιχείο δεδομένων ή ομάδα δεδομένων (αρχ. τιμή=1)

Όλοι οι υπολογισμοί πριν από τον κόμβο των παραμέτρων παλινδρόμησης χρησιμοποιούν τις τιμές παραμέτρων πριν από την παλινδρόμηση. Όλοι οι υπολογισμοί μετά τον κόμβο των παραμέτρων παλινδρόμησης χρησιμοποιούν τις τιμές παραμέτρων μετά την παλινδρόμηση. Για τις επιλογές υπολογισμού που περιλαμβάνονται στην παλινδρόμηση, η έξοδος και τα γραφήματα περιέχουν και τα δύο αποτελέσματα πριν και μετά την παλινδρόμηση. Οι ιδιότητες συστατικών στοιχείων για παλινδρόμηση επιλέγονται σε σχετική καρτέλα που φαίνεται στην Φωτογραφία 2-3.

Component	Pc (atm)	Vc (l/mol)	Tc (K)	Ace. factor	Mol. W	Vol. shift	V Shift Coef1 (1/deg F)	Omega A
C02								
N2								
C1	X							
C2								
C3								
IC4								
NC4								
IC5								
NC5								
FC6								
C07-C11						X		
C12-C15	X		X		X	X		
C16-C20	X		X		X	X		
C21-C25	X		X		X	X		
C26+	X		X		X	X		

☐ Mole fraction of secondary stream

Component Set: First Set      Selection/Group: Single Selection      No. of regression parameters (Max. 50): 19

Φωτογραφία 2-3. Καρτέλα λογισμικού για ορισμό ιδιοτήτων συστατικών στους κόμβους παλινδρόμησης.

Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης επιλέγονται ως παράμετροι παλινδρόμησης όπως φαίνεται στην Φωτογραφία 2-4.

Component Properties | **Interaction Coefficients** | Viscosity Parameters | Regression Controls | Variable Bounds

Hydrocarbon Groups

☒ Select from list ☐ Dont use in regression

HcIntCoefExp -1(1,2)

Component	CO2	N2	C1	C2	C3	IC4	NC4	IC5	NC5
CO2	zero								
N2		zero							
C1			zero	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
C2			n/a	zero	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
C3			n/a	n/a	zero	n/a	n/a	n/a	n/a
IC4			n/a	n/a	n/a	zero	n/a	n/a	n/a
NC4			n/a	n/a	n/a	n/a	zero	n/a	n/a
IC5			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	zero	n/a
NC5			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	zero
FC6			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
C07-C11			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
C12-C15			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
C16-C20			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
C21-C25			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
C26+			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a

Component Set: First Set | Selection/Group: Single Selection | No. of regression parameters (Max. 50): 19

Φωτογραφία 2-4. Καρτέλα λογισμικού για ορισμό συντελεστών αλληλεπίδρασης.

## 2.7 Θερμοδυναμικό μοντέλο

Το λογισμικό WinProp εφαρμόζει καταστατικές εξισώσεις (*Equation Of State – EOS*) οι οποίες περιγράφουν πλήρως την συμπεριφορά (κατάσταση) ενός αερίου. Η θερμοδυναμική αυτή εξίσωση συνδέει μεταβλητές που περιγράφουν την κατάσταση του αερίου μέσω ενός δεδομένου συνόλου φυσικών συνθηκών, όπως η πίεση, ο όγκος, η θερμοκρασία (PVT) ή η εσωτερική ενέργεια. Οι εξισώσεις κατάστασης μπορούν να γραφούν σε διάφορες μορφές. Το λογισμικό WinProp χρησιμοποιεί την κυβική μορφή Peng-Robinson η οποία εκφράζει την πίεση ως συνάρτηση της τρίτης δύναμης του γραμμομοριακού όγκου, με την ακόλουθη γενική μορφή:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2} \quad (\text{Εξ. 2.2})$$

όπου:

- $p$ : απόλυτη πίεση [Pa]
- $T$ : απόλυτη θερμοκρασία [K]
- $v$ : γραμμομοριακός όγκος [ $\text{m}^3/\text{mol}$ ]
- $R$ : παγκόσμια σταθερά αερίων  $\approx 8.3144621$  [J/mol·K]

Για μείγματα δύο συστατικών, οι παράμετροι  $a$  και  $b$  ορίζονται χρησιμοποιώντας τον ακόλουθο κανόνα ανάμιξης:

$$a = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 x_i x_j (1 - d_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (\text{Εξ. 2.3})$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{Εξ. 2.4})$$

όπου:

- $x_i$ : γραμμομοριακή αναλογία συστατικού  $i$  [mol/mol]
- $d_{ij}$ : εμπειρικά καθορισμένος δυαδικός συντελεστής αλληλεπίδρασης υδρογονανθράκων
- $a_i$ : παράμετρος έλξης συστατικού  $i$
- $b_i$ : παράμετρος απώθησης συστατικού  $i$

Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ των υδρογονανθράκων ( $d_{ij}$ ) υπολογίζονται από την ακόλουθη εξίσωση (Li, et al., 1985):

$$d_{ij} = 1 - \left[ \frac{2v_{ci}^{\frac{1}{6}}v_{cj}^{\frac{1}{6}}}{v_{ci}^{\frac{1}{3}} + v_{cj}^{\frac{1}{3}}} \right]^6 \quad (\text{Εξ. 2.5})$$

Θεωρητικά, οι συντελεστές αυτοί εισάγονται για να εξηγήσουν τη μοριακή αλληλεπίδραση μεταξύ ανόμοιων μορίων. Οι τιμές τους λαμβάνονται συνήθως προσαρμόζοντας τις προβλεπόμενες καμπύλες πίεσης κορεσμού σε πειραματικά δεδομένα. Το Ινστιτούτο Θερμοδυναμικής (Τεχνικό Πανεπιστήμιο του Βερολίνου) έχει δημιουργήσει μια ολοκληρωμένη συλλογή δεδομένων σχετικά με την ισορροπία ατμού-υγρού με περίπου 55.000 πειραματικά δεδομένα για περισσότερα από 120 δυαδικά συστήματα (Gmehling, et al., 1991-2014). Αυτά έχουν αξιολογηθεί από ερευνητές για να προσδιοριστούν οι συντελεστές αλληλεπίδρασης (τόσο για συστήματα υδρογονανθράκων όσο και για μη υδρογονάνθρακες) για τις κοινώς χρησιμοποιούμενες καταστατικές εξισώσεις συμπεριλαμβανομένης της Peng-Robinson.

Για πραγματικά αέρια, ο συντελεστής συμπιεστότητας  $Z$  περιγράφει το κατά πόσο το αέριο αποκλίνει από την συμπεριφορά ιδανικού αερίου και ορίζεται ως:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (\text{Εξ. 2.6})$$

Με βάση την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson και θέτοντας  $A = \frac{ap}{(RT)^2}$ ,  $B = \frac{bp}{RT}$ , ο συντελεστής συμπιεστότητας  $Z$  εκφράζεται ως:

$$Z^3 - Z^2(1 - B) + Z(A - 2B - 3B^2) - (AB - B^3 - B^2) = 0 \quad (\text{Εξ. 2.7})$$

Η τάση διαφυγής  $f$  (*fugacity*) σχετίζεται άμεσα με την τάση μιας ουσίας να προτιμά μια φάση (υγρή, στερεή, αέρια) έναντι μιας άλλης, με την φάση με την χαμηλότερη τάση διαφυγής να είναι η πλέον πιθανή. Ο συντελεστής τάσης διαφυγής  $\phi$  (*fugacity coefficient*) ορίζεται ως ο λόγος τάσης διαφυγής προς πίεση,  $\phi = f/p$ . Για αέρια σε χαμηλές πιέσεις (όπου ο νόμος των ιδανικών αερίων αποτελεί καλή προσέγγιση), η τάση διαφυγής είναι περίπου ίση με την πίεση. Έτσι, αφού για ένα ιδανικό αέριο ο συντελεστής τάσης διαφυγής  $\phi$  θα ισούται με 1, ο συντελεστής  $\phi$  μπορεί να θεωρηθεί ως μέτρο του κατά πόσο ένα πραγματικό αέριο συμπεριφέρεται ως ιδανικό αέριο, και δίνεται από την εξίσωση (Michelsen & Heidemann, 1981):

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{1}{\delta_2 - \delta_1} \frac{A}{B} \left( \frac{2S_i}{a} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( \frac{Z + \delta_2 B}{Z + \delta_1 B} \right) \quad (\text{Εξ. 2.8})$$

όπου για την καταστατική Peng-Robinson ισχύει  $\delta_1 = -0.4142$  και  $\delta_2 = 2.4142$ .



Προκειμένου να προσδιοριστεί η φάση του μείγματος χρησιμοποιείται η κυβική εξίσωση του συντελεστή συμπιεστότητας  $Z$  (Εξ. 2.7). Η εξίσωση αυτή μπορεί να αποδώσει δύο πραγματικές ρίζες όπου θα πρέπει να επιλεχθεί αυτή που οδηγεί στην χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια κατά Gibbs ( $G$ ) με βάση την εξ. 2.9, δηλαδή την πιο ενεργειακά σταθερή:

$$G = \sum_i x_i \ln f_i \quad (\text{Εξ. 2.9})$$

Συγκεκριμένα, αν ορίσουμε ως  $Z_A$  και  $Z_B$  τις δύο πραγματικές ρίζες της εξ. 2.7 υπολογίζεται αντίστοιχα η διαφορά των ελεύθερων ενέργειων τους  $G_A$  και  $G_B$  ως:

$$G_A - G_B = \ln \left( \frac{Z_B - B}{Z_A - B} \right) + \frac{1}{\delta_2 - \delta_1} \frac{A}{B} \ln \left( \frac{Z_B + \delta_2 B}{Z_A + \delta_2 B} \cdot \frac{Z_A + \delta_1 B}{Z_B + \delta_1 B} \right) - (Z_B - Z_A) \quad (\text{Εξ. 2.10})$$

Εάν  $G_A - G_B > 0$  θα επιλεγεί η λύση  $Z_B$  και αντίστροφα. Για μονοφασικά υγρά, εάν το παραπάνω σχήμα επιλέξει τη μεγαλύτερη ρίζα  $Z$ , το ρευστό είναι ατμός. Ομοίως, εάν επιλεγεί η μικρότερη θετική ρίζα  $Z$  τότε το ρευστό είναι υγρό. Σε περιπτώσεις όπου η εξίσωση του παράγοντα  $Z$  αποδίδει μόνο μία πραγματική ρίζα, η ονομασία της φάσης ως ατμού ή υγρού είναι άσχετη. Για πολυφασικά υγρά, οι φάσεις αναγνωρίζονται σύμφωνα με την πυκνότητα μάζας τους. Η φάση χαμηλότερης πυκνότητας χαρακτηρίζεται αυθαίρετα ως ατμός. Ο υπολογισμός εκτόνωσης δύο φάσεων (αέρια / υγρή φάση) απαιτεί τη λύση των ακόλουθων εξισώσεων ισοζυγίου ενέργειας και μάζας αντίστοιχα:

$$G_i \equiv \ln K_i - \ln \varphi_i(x^L) + \ln \varphi_i(x^V) = 0, \quad i = 1, \dots, N_c \quad (\text{Εξ. 2.11})$$

$$G_{n_c+1} \equiv \sum_k \frac{z_k(K_k - 1)}{1 + F_v(K_k - 1)} = 0 \quad (\text{Εξ. 2.12})$$

όπου:

- $z$  : συνολική σύσταση τροφοδοσίας
- $F_v$  : γραμμομοριακό κλάσμα φάσης ατμού
- $K_i$  : λόγος γραμμομοριακής αναλογίας φάσης ατμού προς υγρή φάση συστατικού  $i \Rightarrow$

$$K_i = \frac{x_i^V}{x_i^L} \quad (\text{Εξ. 2.13})$$

- $x_i^L$  : γραμμομοριακή αναλογία φάσης ατμού συστατικού  $i$  [mol/mol]  $\Rightarrow$

$$x_i^L = \frac{z_i}{[1 + F_v(K_i - 1)]} \quad (\text{Εξ. 2.14})$$

Όταν  $0 < F_v < 1$  η τροφοδοσία χωρίζεται σε δύο συστήματα ισορροπίας. Όταν  $F_v < 0$ , η τροφοδοσία είναι σταθερή στην καθορισμένη πίεση και θερμοκρασία αλλά η προσθήκη μιας φάσης με αναλογία  $x^V$  στην τροφοδοσία  $z$  θα έχει ως αποτέλεσμα μια φάση με αναλογία  $x^L$

σε ισορροπία με την  $x^V$ . Η εξίσωση ισορροπίας επιλύεται χρησιμοποιώντας τη μέθοδο Quasi-Newton Successive Substitution (QNSS), οι κύριες μεταβλητές είναι  $\ln K_i$  με αρχικές εκτιμήσεις από την εξίσωση του Wilson:

$$\ln K_i = 5.37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T}\right) + \ln \left(\frac{p_{ci}}{p}\right) \quad (\text{Εξ. 2.15})$$

όπου:

- $\omega_i$  : ακεντρικός παράγοντας συστατικού  $i$
- $T$  : θερμοκρασία συστήματος [K]
- $T_{ci}$  : κρίσιμη θερμοκρασία συστατικού  $i$  [K]
- $p$  : πίεση συστήματος [Pa]
- $p_{ci}$  : κρίσιμη πίεση συστατικού  $i$  [Pa]

Κατά την επίλυση της εξίσωσης ισορροπίας μάζας χρησιμοποιείται η μέθοδος του (Nghiem, et al., 1983) για γρήγορη ανίχνευση μονοφασικής κατάστασης, σύμφωνα με τους συντελεστές ανίχνευσης  $f_0$  και  $f_1$ :

$$f_0 = \sum_k z_k K_k \quad (\text{Εξ. 2.16})$$

$$f_1 = \sum_k \frac{z_k}{K_k} \quad (\text{Εξ. 2.17})$$

όπου το σύστημα είναι μονοφασικό υγρό όταν  $f_0 < 1$  και μονοφασικό αέριο όταν  $f_1 < 1$ .

Είναι γνωστό ότι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις γενικά δεν μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια τα εργαστηριακά δεδομένα των μειγμάτων πετρελαίου/φυσικού αερίου χωρίς προσαρμογή (*tuning*) των παραμέτρων τους (Coats & Smart, 1986). Η κοινή πρακτική είναι να προσαρμόζουμε τις ιδιότητες των συστατικών (συνήθως τα βαριά κλάσματα) όπως την κρίσιμη πίεση  $p_c$ , κρίσιμη θερμοκρασία  $T_c$ , ακεντρικό παράγοντα  $\omega$ , ώστε να ταιριάζουν στα πειραματικά δεδομένα. Η αντικειμενική συνάρτηση της παλινδρόμησης περιλαμβάνει τη λύση σύνθετων μη-γραμμικών εξισώσεων όπως υπολογισμοί εκτόνωσης και κορεσμού-πίεσης. Απαιτείται επομένως μια μέθοδος ελαχιστοποίησης της αντικειμενικής συνάρτησης με ταχεία σύγκλιση.

Το κύριο πρόβλημα που σχετίζεται με την αντιστοίχιση φάσης-συμπεριφοράς με μια κυβική καταστατική εξίσωση όπως η εξ. 2.2, είναι η επιλογή παραμέτρων παλινδρόμησης. Υπάρχουν πολλές παράμετροι που μπορούν να επιλεγούν ως το καλύτερο σύνολο παραμέτρων και επομένως είναι επιθυμητό ένα δυναμικό σχήμα παραμέτρων-λύσης για την αποφυγή χρονοβόρων δοκιμών παλινδρόμησης και σφάλματος. Το WinProp χρησιμοποιεί μια τεχνική παλινδρόμησης όπου οι πιο σημαντικές παράμετροι επιλέγονται δυναμικά από ένα μεγάλο σύνολο παραμέτρων κατά τη διαδικασία παλινδρόμησης. Αυτό μειώνει σημαντικά την προσπάθεια παλινδρόμησης και χαλαρώνει το πρόβλημα που σχετίζεται με την εκ των προτέρων επιλογή παραμέτρων παλινδρόμησης (Agarwal, et al., 1987). Η εφαρμογή της στρατηγικής επιλογής δυναμικής-παραμέτρου για την επίλυση των κυβικών καταστατικών εξισώσεων απαιτεί την επίλυση ενός μη-γραμμικού προβλήματος βελτιστοποίησης.

Πρέπει να τονιστεί ότι η διαδικασία παλινδρόμησης δεν διορθώνει τις ανεπάρκειες των κυβικών καταστατικών εξισώσεων που χρησιμοποιούνται και η προγνωστική τους ικανότητα εξαρτάται εξολοκλήρου από τον τύπο και την ακρίβεια των δεδομένων που χρησιμοποιούνται στην παλινδρόμηση. Είναι αυτονόητο φυσικά ότι πρέπει να διασφαλιστεί ότι οι προσαρμοσμένες (*tuned*) παράμετροι θα βρίσκονται εντός εύλογων φυσικών ορίων. Έτσι, το πρόβλημα βελτιστοποίησης μπορεί να οριστεί ως:

$$\text{minimize } f(\mathbf{x}) = \mathbf{R}(\mathbf{x})^T \mathbf{R}(\mathbf{x}) = \sum_{i=1}^{n_m} r_i(\mathbf{x})^2 \quad (\text{Εξ. 2.18})$$

όπου:

- $\mathbf{x} = [x_1, x_2, \dots, x_{n_r}]^T$  το διάνυσμα παραμέτρων παλινδρόμησης
- $n_r$  : πλήθος παραμέτρων παλινδρόμησης
- $n_m$  : πλήθος μετρήσεων που θα προσαρμοστούν (συνήθως  $n_m > n_r$ )
- $r_i = \frac{e_i(\mathbf{x}) - y_i}{y_i}$  τα στοιχεία του  $\mathbf{R}(\mathbf{x})$ , μη γραμμικά στο  $\mathbf{x}$
- $\mathbf{y} = [y_1, y_2, \dots, y_{n_m}]^T$  το διάνυσμα πειραματικών μετρήσεων

Όταν η καταστατική εξίσωση προσαρμόζεται ώστε να ταιριάζει σε ένα σύνολο πειραματικών δεδομένων το διάνυσμα  $\mathbf{E}(\mathbf{x})$  με τις προκύπτουσες τιμές της για κάθε πειραματική μέτρηση θα είναι:

$$\mathbf{E}(\mathbf{x}) = [e_1(\mathbf{x}), e_2(\mathbf{x}), \dots, e_{n_m}(\mathbf{x})]^T \quad (\text{Εξ. 2.19})$$

Ειδικότερα, για την επίλυση του μη-γραμμικής προσαρμογής ελαχίστων τετραγώνων, το λογισμικό χρησιμοποιεί μια τροποποίηση του προσαρμοστικού αλγορίθμου ελάχιστων τετραγώνων των (Dennis Jr., et al., 1981). Η τροποποίηση περιλαμβάνει τη χρήση ορισμένων άλλων μη-γραμμικών εννοιών βελτιστοποίησης στην επιλογή κατεύθυνσης και μεγέθους βήματος λόγω των (Chen & Stadtherr, 1981).

Όσον αφορά στην επιλογή των παραμέτρων παλινδρόμησης, αυτές παρέχονται από το χρήστη και μπορεί να περιλαμβάνει οποιεσδήποτε από τις ακόλουθες παραμέτρους:

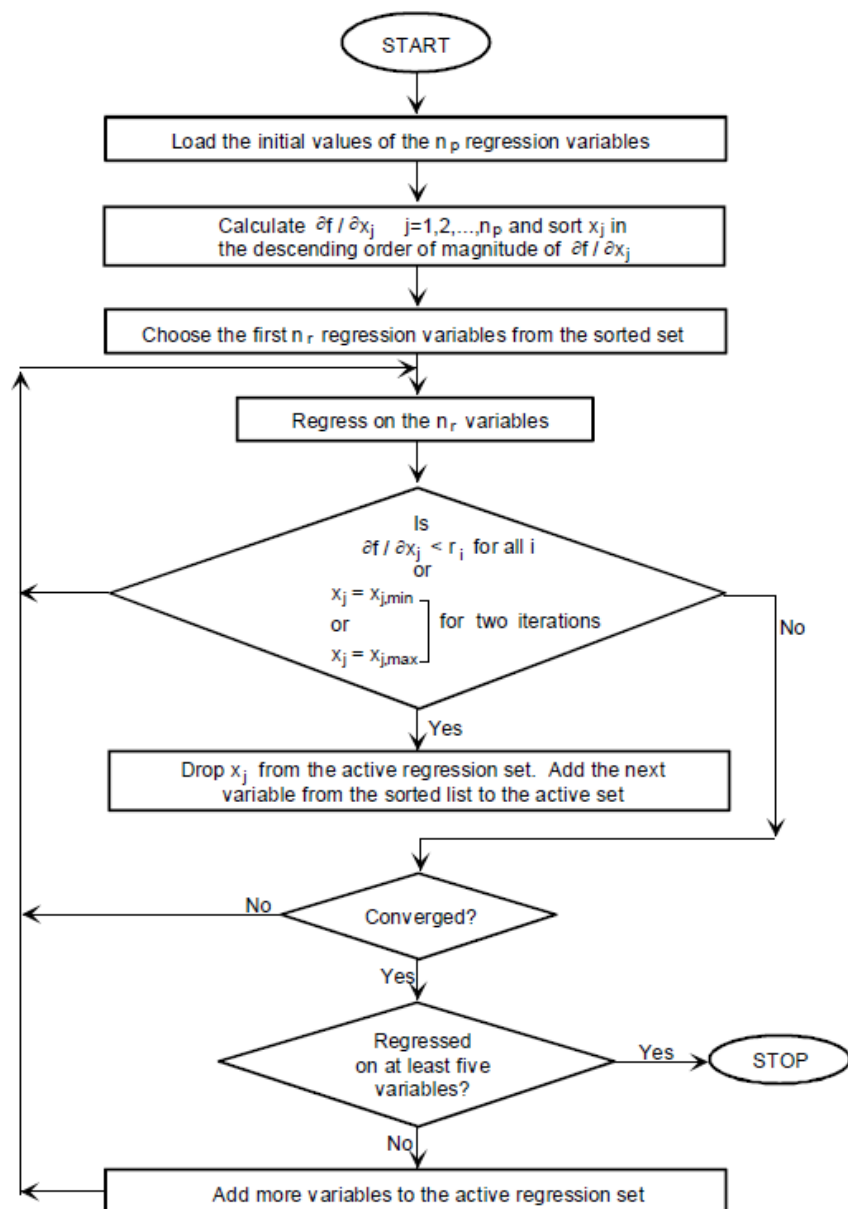
- κρίσιμη πίεση συστατικού  $i$  ( $p_{ci}$ )
- κρίσιμη θερμοκρασία συστατικού  $i$  ( $T_{ci}$ )
- κρίσιμος όγκος συστατικού  $i$  ( $V_{ci}$ )
- ακεντρικός παράγοντας συστατικού  $i$  ( $\omega_i$ )
- μετατόπιση όγκου συστατικού  $i$  ( $V_i^l$ )
- μοριακό βάρος του συστατικού  $i$  ( $MW_i$ )
- συντελεστής αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών  $i$  και  $j$  ( $d_{ij}$ )
- εκθέτες για υπολογισμό συντελεστών αλληλεπίδρασης υδρογονανθράκων ( $\theta$ )

Για τη διόρθωση του γραμμομοριακού όγκου χρησιμοποιείται η τεχνική μετατόπισης όγκου των (Peneloux, et al., 1982). Οι παράμετροι παλινδρόμησης  $x_j$  κλιμακώνονται χρησιμοποιώντας το ανώτατο όριο  $x_{j,max}$  και το κατώτατο όριο  $x_{j,min}$  της αντίστοιχης παραμέτρου έτσι ώστε να βρίσκονται πάντα μεταξύ 0 και 1.

$$x_j = \frac{x_j - x_{j,min}}{x_{j,max} - x_{j,min}} \quad (\text{Εξ. 2.20})$$

Το σχήμα παλινδρόμησης αφού ταξινομήσει τις πλήθους  $n_p$  παραμέτρους σε φθίνουσα σειρά  $|\partial f / \partial x_j|$  επιλέγει μετά για παλινδρόμηση τις πρώτες  $n_r$ , με δεδομένο ότι το πλήθος  $n_r$  παρέχεται από το χρήστη. Η παλινδρόμηση προχωρά με τις  $n_r$  παραμέτρους και εάν οποιαδήποτε στιγμή κατά τη διάρκεια της παλινδρόμησης η ποσότητα  $|\partial f / \partial x_j|$  γίνει μικρότερη από το  $r_i$  ( $i = 1, \dots, n_m$ ) η μεταβλητή  $x_j$  εκπίπτει από το σετ παλινδρόμησης και προστίθεται στην αρχική ταξινομημένη λίστα η επόμενη μεταβλητή. Πράγματι, καθώς όλα τα  $x_j$  είναι κλιμακούμενα μεταξύ 0 και 1, εάν το  $|\partial f / \partial x_j|$  είναι μικρότερο από όλα τα  $|r_i|$  είναι πιθανό ότι το  $x_j$  θα πρέπει να υπερβεί τα όριά του για την περαιτέρω μείωση του  $r_i$ . Επομένως, είναι λογικό ότι το  $x_j$  θα πρέπει να εκπέσει από το ενεργό σύνολο παραμέτρων. Μια άλλη περίπτωση όπου το  $x_j$  εκπίπτει είναι όταν προσπαθεί να βγει εκτός ορίων για περισσότερες από δύο επαναλήψεις.

Κατά τη σύγκλιση, εάν ο συνολικός αριθμός μεταβλητών παλινδρόμησης (συμπεριλαμβανομένων όσων είχαν εκπέσει) είναι μικρότερος από 5, τότε προστίθενται νέες μεταβλητές στο ενεργό σετ παλινδρόμησης και οι αρχικές ενεργές μεταβλητές με το μικρότερο  $|\partial f / \partial x_j|$  αφαιρούνται από το ενεργό σετ έτσι ώστε να διατηρείται το πλήθος  $n_r$ . Το διάγραμμα ροής της διαδικασίας επιλογής παραμέτρων που ακολουθεί το λογισμικό WinProp δίνεται στο Σχήμα 2-2.



Σχήμα 2-2. Διάγραμμα ροής για την επιλογή των ενεργών παραμέτρων παλινδρόμησης.  
(Πηγή: (Computer Modelling Group Ltd., 2015))

### 3 Περιγραφή πειραματικής διάταξης και διαδικασίας

Στόχος της πειραματικής μελέτης είναι η μέτρηση της πυκνότητας μειγμάτων υδρογονανθράκων με διοξείδιο του άνθρακα σε εύρος πιέσεων 5-500 bar και θερμοκρασίες 22, 70 και 90°C. Τα μείγματα αυτά κατασκευάστηκαν στο εργαστήριο.

Η εργαστηριακή διάταξη αποτελείται κυρίως από τα εξής στοιχεία: θερμοθάλαμο, αντλίες νερού (δύο), δοχείο πλήρωσης με απιονισμένο νερό, δυο αυτόκλειστα κελιά, ένα μανόμετρο (μετρά την πίεση), πυκνόμετρο (τύπου VTD), σωληνώσεις, και βαλβίδες. Τα παραπάνω στοιχεία τοποθετήθηκαν στις κατάλληλες θέσεις και σε σωστή σύνδεση μεταξύ τους ώστε να εξασφαλιστεί η άρτια λειτουργία του συστήματος, όπως περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω. Ο θερμοθάλαμος βοηθά στην επίτευξη των παραπάνω θερμοκρασιών. Οι αντλίες είναι συνδεδεμένες με κατάλληλους κλάδους σωληνώσεων με το δοχείο πλήρωσης προκειμένου να γεμίσουν με νερό, και με τον αντίστοιχο τομέα των εμβολοφόρων κυλίνδρων στους οποίους μεταδίδουν την υδραυλική πίεση που αναπτύσσεται εν γένει στην διάταξη. Το μανόμετρο βρίσκεται εκτός του θερμοθαλάμου και καταγράφει την πίεση ενώ το πυκνόμετρο καταγράφει περίοδο ταλάντωσης και είναι εντός αυτού. Επικοινωνούν με τη διάταξη μέσω σωληνώσεων και βαλβίδων. Οι βαλβίδες επιτρέπουν ή όχι την ροή των ρευστών.

#### 3.1 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι ο ακόλουθος :

- Εργαστηριακός θερμοθάλαμος
- Δύο αντλίες εισπίεσης νερού (ISCO)
- Μανόμετρο ακριβείας (WIKI)
- Δοχείο πλήρωσης νερού
- Θερμόμετρο χώρου
- Δύο αυτόκλειστα εμβολοφόρα κελιά
- Πυκνόμετρο
- Σύνδεσμοι
- Σωληνώσεις
- Βαλβίδες
- Δοχείο φόρτωσης υγρού
- Φιάλες φόρτωσης αερίου

##### 3.1.1 Θερμοθάλαμος

Ο θερμοθάλαμος (Φωτογραφία 3-1) είναι τύπου λουτρού αέρος (*air bath*) μοντέλο LAC 2-18-4, της TEMCO Inc με θερμοστάτη ακρίβειας  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  και ακρίβεια μέτρησης θερμοκρασίας  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Η μέγιστη θερμοκρασία που μπορεί να φτάσει είναι  $260^{\circ}\text{C}$ . Χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθούν οι θερμοκρασίες μελέτης. Επίσης προστέθηκε θερμόμετρο χώρου εντός του φούρνου και σε συγκεκριμένη θέση (Φωτογραφία 3-2).



Φωτογραφία 3-1. Εργαστηριακός θερμοθάλαμος.



Φωτογραφία 3-2. Θερμόμετρο ακριβείας: οθόνη απεικόνισης (αρ.), αισθητήρας (δεξ.).

### 3.1.2 Αντλίες εισπίεσης νερού

Οι αντλίες που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμβολοφόρες ογκομετρικές αντλίες θετικής εκτόπισης και κατασκευάζονται από την εταιρεία Teledyne Iso. Στο εργαστήριο διατίθενται

δύο μοντέλα αντλιών, το 260D και το 500D (Φωτογραφία 3-3) με διαφορετικά μεταξύ τους χαρακτηριστικά, κυρίως ως προς την μέγιστη πίεση που μπορούν να επιτύχουν (Πίνακας 3-1). Με τις αντλίες αυτές επιτευχθήκαν οι πιέσεις του εύρους μελέτης. Προκειμένου να λαμβάνεται η τιμή της πίεσης και του όγκου εντός των κυλίνδρων κάθε χρονική στιγμή, οι αντλίες είναι εξοπλισμένες με τα αντίστοιχα όργανα ακριβείας. Οι αντλίες βρίσκονται σε υδραυλική επικοινωνία με τα εμβολοφόρα κελιά εντός του φούρνου. Το ρευστό που χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση των αντλιών και τη μετάδοση της πίεσης στην πειραματική διάταξη ήταν το απιονισμένο νερό. Το νερό επιλέχθηκε καθώς παρουσιάζει μικρή έως και μηδενική συμπίεστικότητα στο συγκεκριμένο εύρος πιέσεων, είναι φθηνό και εύκολα διαθέσιμο και τέλος είναι μη τοξικό.



Φωτογραφία 3-3. Οι δύο αντλίες εισπίεσης νερού: Teledyne Isco 500D (αρ.) και Teledyne Isco 260D (δεξ.)



Πίνακας 3-1. Χαρακτηριστικά υδραυλικών αντλιών πειραματικής διάταξης.

	Teledyne Isco 260D	Teledyne Isco 500D
<b>Χωρητικότητα</b>	266 ml	507 ml
<b>Παροχή (ml/min)</b>	0.001 - 107	0.001 – 204
<b>Ακρίβεια της παροχής</b>	0.5% ρύθμισης	0.5% ρύθμισης
<b>Ανάλυση εκτόπισης</b>	16.6 nl	31.71 nl
<b>Σταθερότητα μοτέρ</b>	± 0.001% / έτος	± 0.001% / έτος
<b>Μέγιστη πίεση (psi)</b>	7500 (517 bar)	3750 (258 bar)
<b>Πρότυπη ακρίβεια πίεσης</b>	0.5% FS	0.5% FS
<b>Προαιρετική ακρίβεια πίεσης</b>	0.1% FS	0.1% FS
<b>Διαβρεχτά υλικά (στάνταρ)</b>	Nitronic 50, PTFE, Hastelloy C-276	Nitronic 50, PTFE, Hastelloy C-276
<b>Υδραυλικές θύρες</b>	1/8" Valco	1/8" Valco
<b>Θερμοκρασία λειτουργίας</b>	5 - 40° C	5 - 40° C
<b>Απαιτούμενη ισχύς</b>	234 Vac, 50/60 Hz	234 Vac, 50/60 Hz
<b>Διαστάσεις (ΥxΠxΒ, cm)</b>	103 x 27 x 45	103 x 27 x 45
<b>Βάρος</b>	Αντλία - 33 kg Ελεγκτής - 3 kg	Αντλία - 33 kg Ελεγκτής - 3 kg

### 3.1.3 Μανόμετρο ακριβείας

Το μανόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρείας Wika με εύρος πιέσεων έως και 600 barg. Διαθέτει κατάλληλο λογισμικό για σύνδεση με υπολογιστή στον οποίο καταγράφονται οι πιέσεις.

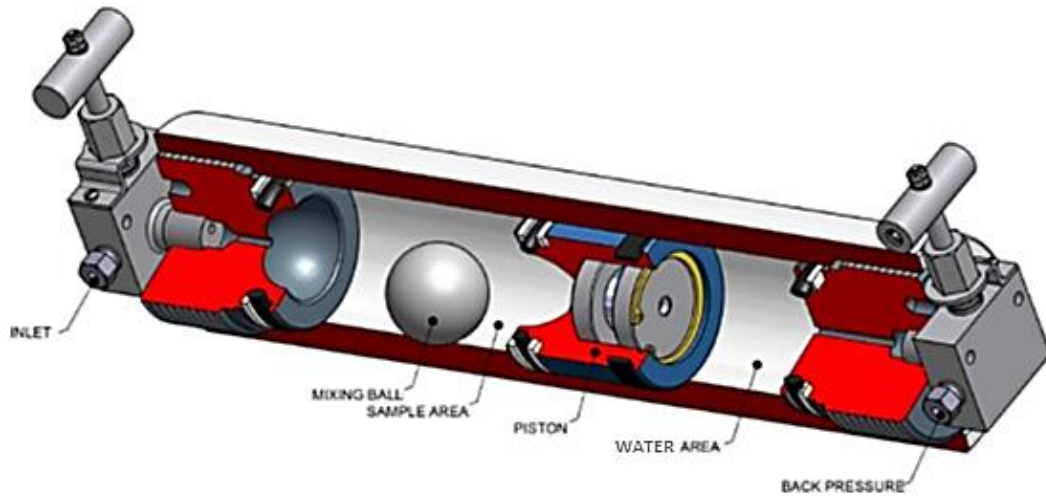
### 3.1.4 Αυτόκλειστα εμβολοφόρα κελιά

Για τις ανάγκες του πειράματος χρειάστηκαν δυο αυτόκλειστοι εμβολοφόροι κύλινδροι από τιτάνιο, μοντέλα proligh Ti-690-64-MB της εταιρείας Proserv. Ο Πίνακας 3-2 αναφέρει τις προδιαγραφές αντοχής των κυλίνδρων.

Πίνακας 3-2. Χαρακτηριστικά αυτόκλειστων κελιών.

Proserv proligh Ti-690-64-MB	
<b>Μέγιστη πίεση</b>	600 bar
<b>Μέγιστη θερμοκρασία</b>	149 °C
<b>Χωρητικότητα</b>	616 cc

Οι κύλινδροι αυτοί είναι μεταλλικά δοχεία φτιαγμένα από υλικό με προδιαγραφές αντοχής σε πολύ υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Στο εσωτερικό τους έχουν ένα έμβολο που χωρίζει το δοχείο σε δυο θαλάμους. Στον έναν από τους δυο βρίσκεται απιονισμένο νερό και στον άλλο το μείγμα προς μελέτη καθώς και μια μεταλλική σφαίρα, η οποία βοηθά στην καλύτερη ανάμειξη του ρευστού (Σχήμα 3-1). Στην Φωτογραφία 3-4 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη των αυτόκλειστων κελιών όπως τοποθετήθηκαν εντός του θερμοθαλάμου.



Σχήμα 3-1. Τομή εμβολοφόρου κυλίνδρου.



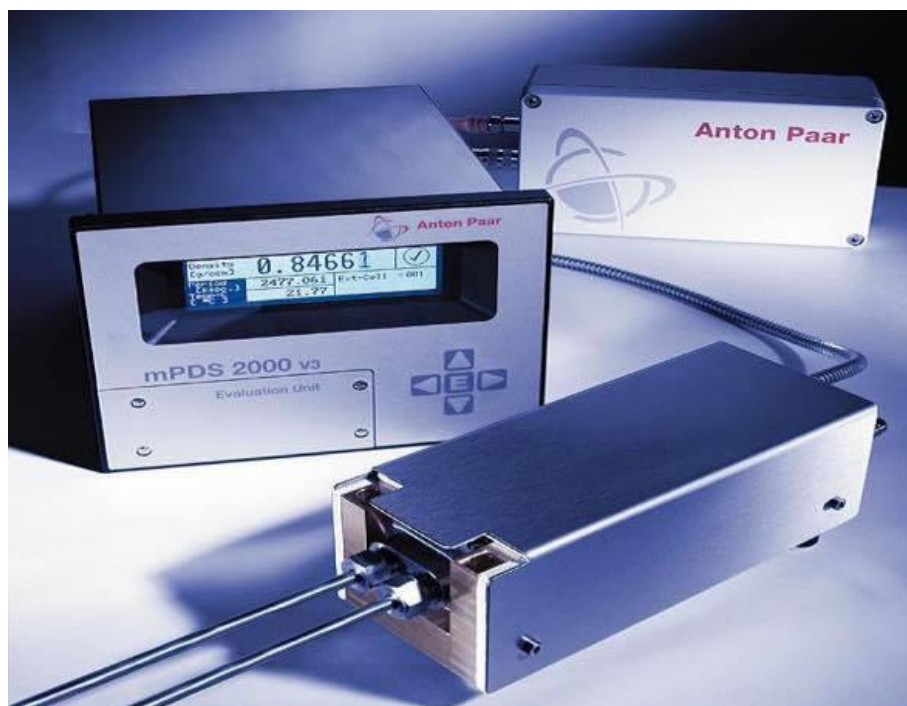
Φωτογραφία 3-4. Τα αυτόκλειστα εντός του θερμοθαλάμου.

### 3.1.5 Πυκνόμετρο

Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Anton Paar (Φωτογραφία 3-5) και αποτελείται από τρία βασικά τμήματα:

- Την εσωτερική μονάδα DMA HPM που είναι τοποθετημένη εντός του θερμοθαλάμου (Φωτογραφία 3-6).
- Την εξωτερική μονάδα συλλογής μετρήσεων mPDS 2000V3 (Φωτογραφία 3-6).
- 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 μετράει την πυκνότητα υγρών και αερίων, στις συνθήκες που επικρατούν στον ταμιευτήρα. Πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθοδολογίας είναι το γεγονός ότι απαιτείται πολύ μικρή ποσότητα δείγματος (περίπου 2ml) για τη μέτρηση της πυκνότητας. 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 και ψηφιοποιείται στην εξωτερική μονάδα όπου και απεικονίζεται σε ένδειξη διάρκειας περιόδου σε ms. 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 πιέσεις 1-1400 bar και θερμοκρασίες από -10 έως 200°C. (Πίνακας 3-3)

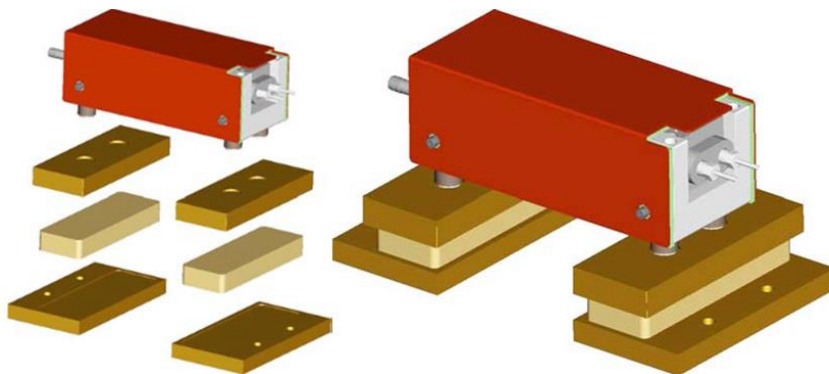


Φωτογραφία 3-5. Πυκνόμετρο Anton paar.



Φωτογραφία 3-6. Εσωτερική μονάδα πυκνόμετρου τοποθετημένη μέσα στο θερμοθάλαμο (αρ.) και Εξωτερική μονάδα συλλογής μετρήσεων (δεξ.).

Για την ελαχιστοποίηση της επιρροής εξωτερικών κραδασμών που μπορεί να επηρεάσουν τις μετρήσεις της περιόδου ταλάντωσης του σωλήνα, χρησιμοποιήθηκαν βάσεις απορρόφησης των κραδασμών (Σχήμα 3-2). Η κάθε βάση αποτελείται από τρία κομμάτια: δύο μεταλλικές πλάκες μεγάλου βάρους και ένα ελαστομερές (τοποθετημένο μεταξύ των πλακών) το οποίο απορροφά τους κραδασμούς.



Σχήμα 3-2. Πυκνόμετρο τοποθετημένο στις βάσεις απορρόφησης κραδασμών.

Πίνακας 3-3. Προδιαγραφές πυκνόμετρου.

Anton Paar	
Εύρος πυκνότητας	0 g/cm <sup>3</sup> - 3 g/cm <sup>3</sup>
Ανάλυση πυκνότητας εξαρτάται από ανάλυση μονάδας αξιολόγησης	έως 0.00001 g/cm <sup>3</sup>
Επαναληψιμότητα πυκνότητας εξαρτάται από συνθήκες μέτρησης*	0.0001 g/cm <sup>3</sup> - 0.00001 g/cm <sup>3</sup>
Σφάλμα πυκνότητας: εξαρτάται από συνθήκες μέτρησης*	0.001 g/cm <sup>3</sup> - 0.0001 g/cm <sup>3</sup>
Υλικό κελίου	Hastelloy C-276
Εύρος θερμοκρασίας	από -10 °C έως +200 °C
Εύρος πίεσης	0 bar - 1400 bar
Ποσότητα δείγματος στο κελί μέτρησης	2 mL περ.
Διαστάσεις (Π x Υ x Β)	
DMA HPM	210 mm x 78 mm x 86 mm
Ψηφιακή μονάδα	220 x 120 x 80 mm
Βάρος	
DMA HPM	8.3 kg
Ψηφιακή μονάδα	1.5 kg

### 3.1.6 Σύνδεσμοι – σωληνώσεις

Οι σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διάταξη είναι των εταιριών Autoclave (Parker), Nova και Swagelok (Φωτογραφία 3-7) με τις προδιαγραφές πίεσης και θερμοκρασίας να αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3-4). Οι σωλήνες είναι ανοξείδωτος χάλυβας SS 316 (stainless steel), διαμέτρου 1/8 ιντσών, με υψηλή αντοχή σε πίεση και θερμοκρασία.



Φωτογραφία 3-7. Σύνδεσμοι υψηλών πιέσεων Autoclave , Nova , Swagelok.



Πίνακας 3-4. Προδιαγραφές συνδέσμων.

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

### 3.1.7 Βαλβίδες

Οι βαλβίδες είναι απαραίτητα στοιχεία της πειραματικής διάταξης καθώς ρυθμίζουν τη ροή των ρευστών στις επιθυμητές κατευθύνσεις. Έτσι επιτυγχάνεται απομόνωση ή επικοινωνία μεταξύ των τμημάτων της διάταξης ανάλογα με τις επιθυμητές διεργασίες. Στην παρούσα διπλωματική χρησιμοποιήθηκαν οι βαλβίδες των εταιρειών Auto-clave engineers - Parker και Nova Swiss (Φωτογραφία 3-8), με τα χαρακτηριστικά τους να δίνονται στον παρακάτω πίνακα. (Πίνακας 3-5)



Φωτογραφία 3-8. Βαλβίδες Autoclave Engineers (αρ.) και Nova Swiss (δεξ.).

Πίνακας 3-5. Προδιαγραφές βαλβίδων.

	Autoclave engineers				Nova Swiss	
<b>Μοντέλο</b>	<b>10V2075</b>		<b>BTV 2F2P4</b>		<b>SN 989</b>	<b>SN 4793</b>
<b>Μέγιστη πίεση (psia)</b>	15000	14385	10000	9600	1000	1000
<b>Μέγιστη θερμοκρασία (°C)</b>	65	149	65	149	-	-
<b>Εξωτ. Διάμ. σωλήνα (in)</b>	1/8				1/8	

### 3.1.8 Δοχείο φόρτωσης υγρού

Το δοχείο φόρτωσης υγρού (Φωτογραφία 3-9) χρησιμοποιήθηκε για την πλήρωση των υγρών στα αυτόκλειστα κελιά. Το δοχείο περιέχει μία βαλβίδα εισόδου στο πλαϊνό μέρος που χρησιμοποιείται για την εισαγωγή πεπιεσμένου αέρα και άλλη μια βαλβίδα εξόδου για την μετατόπιση του υγρού προς το αυτόκλειστο. Αφού πληρωθεί το δοχείο με το υπό μελέτη υγρό, σφραγίζεται και συνδέεται με το κύκλωμα πεπιεσμένου αέρα. Στη συνέχεια ανοίγεται η βαλβίδα εξόδου, δημιουργείται διαφορά πίεσης και το ρευστό μετακινείται προς το αυτόκλειστο.



Φωτογραφία 3-9. Δοχείο φόρτωσης υγρού.

### 3.1.9 Φιάλες διοξειδίου του άνθρακα

Κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας έγινε χρήση διοξειδίου του άνθρακα για την παρασκευή των μειγμάτων (Φωτογραφία 3-10). Η φιάλη βρίσκεται υπό υψηλή πίεση και με τη βοήθεια του ενσωματωμένου μανοεκτονωτή γίνεται ο έλεγχος της πίεσης εξόδου από τη φιάλη.



Φωτογραφία 3-10. Φιάλη μεθανίου με το ενσωματωμένο μανοεκτονωτή (αρ.) και φιάλη διοξειδίου του άνθρακα (δεξ. – κόκκινο χρ.).

### 3.2 Συνδεσμολογία πειραματικής διάταξης

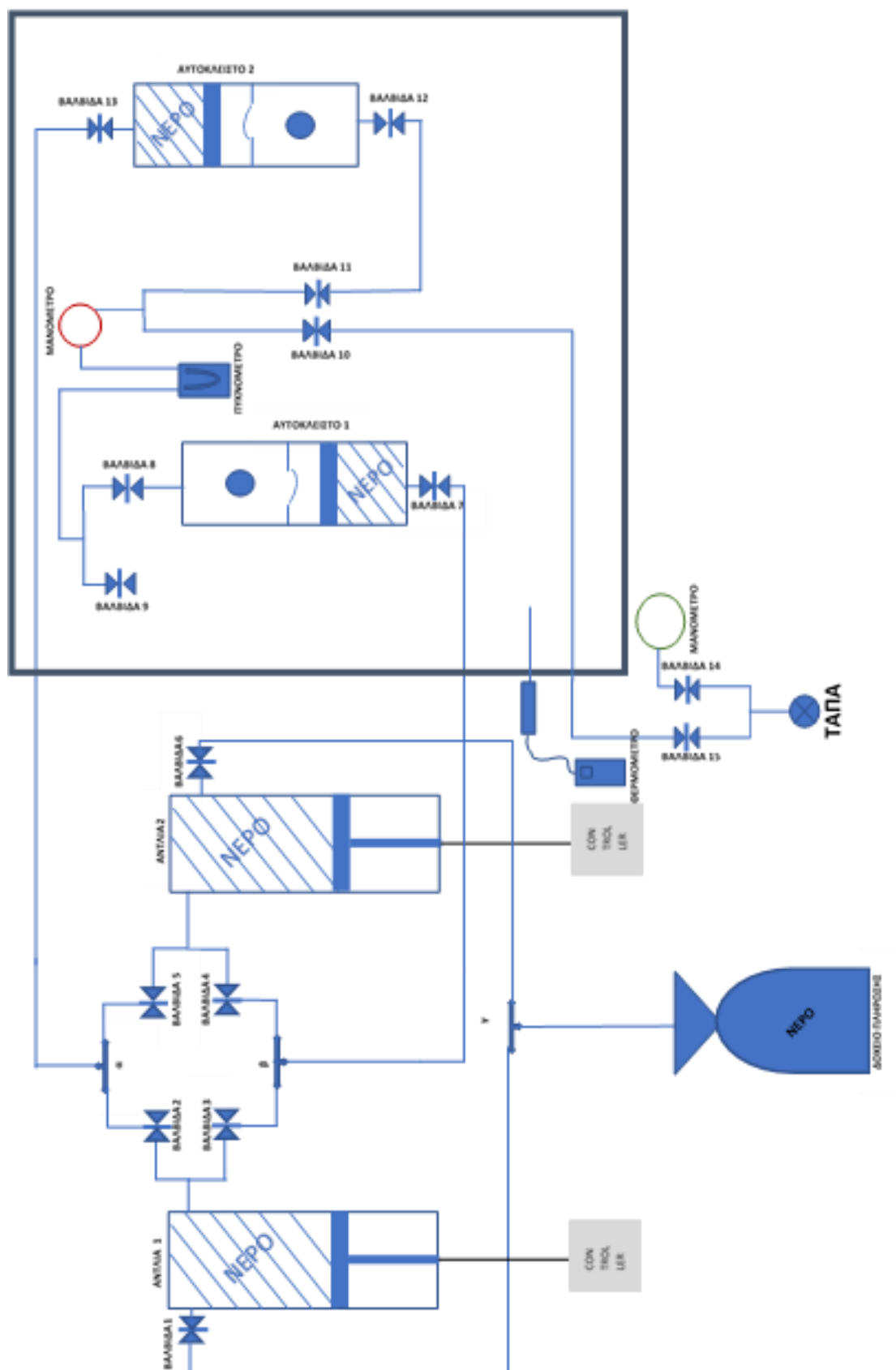
Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3-3, τα επιμέρους στοιχεία του εξοπλισμού συνδέονται μεταξύ τους με σωληνώσεις και κατάλληλους συνδέσμους, ενώ παρεμβάλλονται βαλβίδες για τον έλεγχο της ροής των ρευστών. Το δείγμα είναι στον άνω θάλαμο του αριστερού κυλίνδρου (αυτόκλειστο 1) και στον κάτω θάλαμο του δεξιού κυλίνδρου (αυτόκλειστο 2).

Οι αντλίες μέσω του κλάδου α και των βαλβίδων 2, 5 και 13 βρίσκονται σε επικοινωνία με το πάνω μέρος του αυτοκλείστου 2, ενώ μέσω του κλάδου β και των βαλβίδων 3, 4 και 7 επικοινωνούν με το κάτω μέρος του αυτοκλείστου 1. Κάθε αντλία μπορεί να επικοινωνήσει ανεξάρτητα με κάθε αυτόκλειστο. Παραδείγματος χάριν, για την σύνδεση της αντλίας 1 με το αυτόκλειστο 1 και της 2 με το αυτόκλειστο 2, ανοίγονται οι βαλβίδες 3, 7 και 5, 13 αντίστοιχα, ενώ παραμένουν κλειστές οι βαλβίδες 2, 4. Μέσω του κλάδου γ και με τη χρήση των βαλβίδων 1, 6 γίνεται η πλήρωση των αντλιών με νερό, η εκκένωση αυτών όταν είναι γεμάτες, αλλά και η εξαέρωση τους όταν υπάρχει υποψία παρουσίας αέρα στον κύλινδρο τους.

Εν συνεχεία, για την επικοινωνία των αυτόκλειστων κελιών μεταξύ τους, ανοίγονται οι βαλβίδες 8, 11, 12. Η βαλβίδα 11 επιτρέπει τον έλεγχο της πίεσης ανάμεσα στα 2 αυτόκλειστα κελιά μέσω μανομέτρου ανάμεσα τους. Το μανόμετρο είναι συνδεδεμένο με μία εξωτερική οθόνη στην οποία αναγράφονται οι ενδείξεις της πίεσης. Το πυκνόμετρο είναι επίσης τοποθετημένο ανάμεσα στα αυτόκλειστα κελιά και είναι συνδεδεμένο με εξωτερική οθόνη στην οποία αναγράφονται οι τιμές θερμοκρασίας και περιόδου ταλάντωσης.

Από την διπλή βαλβίδα (βαλβίδες 14, 15) έγινε η εφαρμογή κενού και η εισπίεση πεπιεσμένου αέρα. Η φόρτωση του διοξειδίου του άνθρακα έγινε από τη βαλβίδα 9. Οι υδρογονάνθρακες (πεντάνιο, εξάνιο) εισήχθησαν μέσω της βαλβίδας 9 με τη βοήθεια του δοχείου φόρτωσης. Για εξοικονόμηση διαθέσιμων εξαρτημάτων και χώρου χρησιμοποιήθηκαν διπλές βαλβίδες, δηλαδή διέθεταν μια είσοδο και δυο εξόδους. Όπου κρίθηκε αναγκαίο για δεδομένη στιγμή η δεύτερη έξοδος ή η είσοδος, ταπώθηκαν με πώμα. Το μπλε δοχείο ανάμεσα στις δύο αντλίες είναι το δοχείο πλήρωσης νερού των αντλιών.





Σχήμα 3-3. Σχεδιάγραμμα πειραματικής διάταξης.

### 3.3 Προετοιμασία, λειτουργία και καθαρισμός πειραματικής διάταξης

Πριν την έναρξη κάθε πειράματος, είναι απαραίτητη η κατάλληλη προετοιμασία της πειραματικής διάταξης. Αρχικά, γίνεται καθαρισμός στο εσωτερικό της με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα ρευστών από προηγούμενα πειράματα. Ακολουθεί έλεγχος για διαρροές και όπου εντοπιστούν στεγανοποιούνται. Αφού είναι βέβαιο ότι το νερό έχει περάσει από όλες τις σωληνώσεις της διάταξης, απομακρύνεται από αυτές με τη χρήση πεπιεσμένου αέρα. Έπειτα για να είναι σίγουρο πως δεν έχει μείνει κανένα απολύτως σταγονίδιο νερού στα τοιχώματα των σωληνώσεων, εφαρμόζεται κενό. Η διαδικασία γίνεται ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα.

#### 3.3.1 Πλήρωση αντλιών με νερό

Αρχικά, οι αντλίες γεμίζονται με απιονισμένο νερό από το δοχείο πλήρωσης. Οι κατάλληλες βαλβίδες κλείνονται και ανοίγουν πρώτα η βαλβίδα που επιτρέπει την πλήρωση της αντλίας 1 (500D) και έπειτα η βαλβίδα που αντιστοιχεί στην αντλία 2 (260D), από τις οποίες εισάγεται νερό στους κυλίνδρους (λειτουργία REFILL). Το νερό ρέει μέσα στη σωλήνωση που συνδέεται με τον κλάδο γ. Οι αντλίες γεμίζουν με νερό, ωστόσο είναι αναγκαίο να γίνει εξαέρωση, για τυχόν φυσαλίδες που έχουν εγκλωβιστεί. Ανοίγονται οι κατάλληλες βαλβίδες και οι αντλίες εισπνέζουν νερό προκειμένου να αποβληθεί ο αέρας από τους κυλίνδρους τους. Έτσι εξασφαλίζεται ότι υπάρχει μόνο νερό εντός των αντλιών και οι ενδείξεις της πίεσης είναι αντιπροσωπευτικές της υδραυλικής επικοινωνίας. Με το πέρας της εξαέρωσης οι βαλβίδες κλείνονται.

#### 3.3.2 Πλήρωση θαλάμων αυτοκλείστων με νερό

Επόμενο στάδιο είναι η πλήρωση των αυτοκλείστων 1 και 2 με νερό στους αντίστοιχους θαλάμους (κάτω και πάνω αντίστοιχα). Γεμίζεται ο κάτω θάλαμος του αυτοκλείστου 1 αφού οι αντλίες τεθούν σε λειτουργία εισπνέσης. Το πάνω σκέλος του αυτοκλείστου 2 γεμίζει από την αντλία 2. Πραγματοποιείται εξαέρωση και σε αυτό το στάδιο. Το αυτόκλειστο 1 αναποδογυρίζεται έτσι ώστε η βαλβίδα 7 να βρεθεί προς τα πάνω. Ο σύνδεσμος της βαλβίδας 7 με το αυτόκλειστο λύνεται αρκετά για να διαφύγει ο αέρας. Η αντλία 1 πιέζει νερό, μέχρις ότου αυτό εμφανιστεί από τη σύνδεση για να βεβαιωθούμε ότι ο αέρας έχει διαφύγει από το κάτω σκέλος του αυτοκλείστου 1.

Η εξαέρωση του αυτοκλείστου 2 συντελείται ομοίως με την παραπάνω διαδικασία, με τη διαφορά ότι το αυτόκλειστο δεν αναποδογυρίζεται αφού ήδη βρίσκεται σε κατάλληλη θέση. Ο σύνδεσμος που συνδέει την βαλβίδα 13 με το αυτόκλειστο λύνεται αρκετά για να διαφύγει ο αέρας και από την αντλία 2 πιέζεται νερό έως ότου εμφανιστεί στο σύνδεσμο διαρροή.

Οι αντλίες πιέζουν 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. Οι χωρητικότητες των αντλιών 1, 2 σε νερό είναι 507ml και 266ml αντίστοιχα. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία πλήρωσης των αντλιών με νερό και η εξαέρωση. Σε αυτό το σημείο είναι βέβαιο πως οι αντλίες είναι γεμάτες με νερό και εξαερωμένες, το ίδιο και τα αυτόκλειστα στους θαλάμους υποδοχής νερού.

#### 3.3.3 Πλήρωση αυτοκλείστων 1,2 άνωθεν και κάτωθεν με νερό

Αφού προηγηθούν τα παραπάνω, προχωράμε στην πλήρωση των εναπομεινάντων άδειων κελίων με νερό προκειμένου να λάβει χώρα η δοκιμή διαρροών (*leak test*) και πίεσης (*pressure test*). Ανοίγονται οι κατάλληλες βαλβίδες και γεμίζουν τα κελιά με νερό το οποίο περνάει μέσα από το πυκνόμετρο και το μανόμετρο. Γίνεται εξαέρωση και σε αυτό το στάδιο.

Όταν παρατηρηθεί σταθερή ροή νερού από τη διπλή βαλβίδα, κλείνεται και ταπώνεται. Το σύστημα βρίσκεται σε υδραυλική ισορροπία.

### 3.3.4 Δοκιμή πίεσης (pressure test)

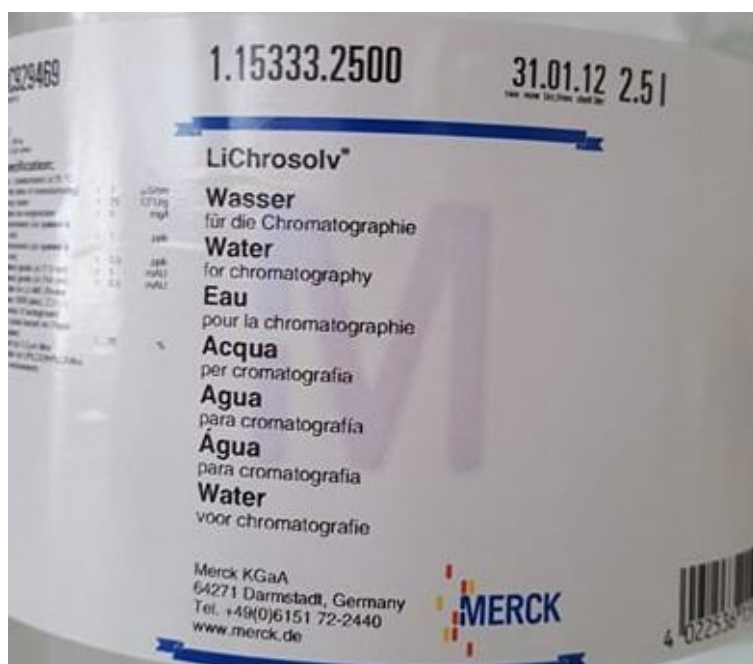
Η πίεση αυξάνεται έως τα 50 bar και από εκεί και έπειτα σταδιακά ανά 50 bar έως ότου φτάσει περί τα 520 bar. Η πίεση αυξάνεται με την εισπίεση νερού στο σύστημα από την αντλία 2. Σε κάθε πίεση έγινε οπτικός έλεγχος για τυχόν διαρροές από όλα τα σημεία της συνδεσμολογίας. Η διαρροή στο σύστημα γίνεται αντιληπτή οπτικά καθώς και μέσω της εμφάνισης μόνιμης παροχής από την αντλία. Εάν η τιμή της παροχής δεν τείνει στο μηδέν, τότε σημαίνει ότι υπάρχει διαρροή στο σύστημα.

### 3.3.5 Αποστράγγιση νερού

Μετά το pressure test, αδειάζει η διάταξη από νερό (εκτός φυσικά από τους τομείς που είναι απαραίτητο να περιέχουν νερό, δηλαδή κελιά αυτοκλείστων 1, 2 κάτωθεν και άνωθεν αντίστοιχα) με εφαρμογή κενού και ξήρανση με αύξηση της θερμοκρασίας.

### 3.3.6 Φόρτωση ρευστού βαθμονόμησης

Το επόμενο στάδιο είναι η φόρτωση των ρευστών βαθμονόμησης. Με τη βοήθεια του δοχείου φόρτωσης, γίνεται η πλήρωση του αυτοκλείστου 1 (άνωθεν). Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω της υψηλής καθαρότητας που παρουσιάζει το υγρό μας (Φωτογραφία 3-11) και για να εξασφαλιστεί η ακεραιότητα των μετρήσεων, δόθηκε ιδιαίτερη έμφαση στην καθαριότητα του δοχείου φόρτωσης. Στη βαλβίδα 9 συνδέθηκε η σωλήνωση του δοχείου, στο δοχείο πρεσαρίστηκε αέρας από το κύκλωμα του εργαστήριου και έπειτα ανοίχθηκε η κάτω βαλβίδα του δοχείου και η βαλβίδα 8, έτσι λόγω διαφοράς πίεσης το νερό υψηλής καθαρότητας κινήθηκε προς το πιστόνι. Οι διαδικασίες καθαρισμού και αποστράγγισης της διάταξης και των πιστονιών επαναλαμβάνονται κάθε φορά που πρόκειται να εισαχθεί το επόμενο υγρό βαθμονόμησης (εξάνιο, πεντάνιο).



Φωτογραφία 3-11. Ετικέτα νερού βαθμονόμησης.

Τα υγρά βαθμονόμησης τοποθετήθηκαν μόνο στο αυτόκλειστο 1 και στο τμήμα της διάταξης που περιλάμβανε το πυκνόμετρο και τα μανόμετρα. Το αυτόκλειστο 2 παρέμεινε απομονωμένο από την υπόλοιπη διάταξη, ωστόσο ήταν προετοιμασμένο και καθαρό για τα επικείμενα στάδια του πειράματος που η χρήση του ήταν απαραίτητη (φόρτωση CO<sub>2</sub>, ανάμειξη μείγματος). Απομονώθηκε διατηρώντας κλειστή τη βαλβίδα 11 και 12.

### 3.3.7 Φόρτωση αερίου (CO<sub>2</sub>)

Τελευταίο στάδιο είναι η φόρτωση του διοξειδίου του άνθρακα στο αυτόκλειστο 2. Τα αέρια συστατικά, είναι αποθηκευμένα σε ειδικές φιάλες υπό πίεση. Για να μεταφερθεί ποσότητα αερίου από τη φιάλη στα αυτόκλειστα ακολουθείται η εξής διαδικασία: Αρχικά η φιάλη αερίου συνδέεται στο σύστημα μέσω βαλβίδας. Στην έξοδο της φιάλης έχει τοποθετηθεί ρυθμιστής της πίεσης εξόδου του αερίου. Το έμβολο του αυτοκλείστου έχει μεταφερθεί στο αρχικό σημείο (δηλαδή στο σημείο που φτάνει όταν δεν υπάρχει νερό στο θάλαμο για να ασκήσει πίεση) προκειμένου να υπάρχει χώρος για να εισέλθει το αέριο. Για τη μεταφορά, ανοίγονται οι κατάλληλες βαλβίδες της διάταξης καθώς και η βαλβίδα της φιάλης. Όταν μεταφερθεί η απαραίτητη ποσότητα, οι βαλβίδες κλείνονται και στη συνέχεια γίνεται μεταφορά από το ένα αυτόκλειστο στο άλλο ώστε να γεμίσουν με αέριο και οι ενδιάμεσοι κλάδοι.

## 3.4 Πιθανές αστοχίες κατά τη διάρκεια του πειράματος

Παρότι η διάταξη σχεδιάστηκε και υλοποιήθηκε ώστε να είναι αξιόπιστη ως προς την επίτευξη υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών, ορισμένα αναλώσιμα όπως είναι οι στεγανοποιητικοί δακτύλιοι και οι αντίστοιχες πλαστικές βάσεις τους μπορεί να χρειαστούν αντικατάσταση κατά τη διάρκεια της μελέτης. Συγκεκριμένα, τα πιστόνια εντός του θερμοθαλάμου στο πάνω και κάτω μέρος τους διαθέτουν πώματα τα οποία στεγανοποιούνται με O-ring (Φωτογραφία 3-12). Τα O-ring έπειτα από πολύωρη καταπόνηση καταστρέφονται. Αποτέλεσμα αυτού είναι η διαρροή του αυτοκλείστου με συνέπεια την πτώση της πίεσης.



Φωτογραφία 3-12. O-ring με τα αντίστοιχα καπάκια.

Μια άλλη πιθανή αστοχία στεγανοποίησης είναι αυτή του εμβόλου που περιέχουν στο εσωτερικό τους τα αυτόκλειστα κελιά. Το έμβολο διαχωρίζει το πιστόνι σε δυο θαλάμους το περιεχόμενο των οποίων δεν έρχεται σε επαφή. Ωστόσο σε σπάνιες περιπτώσεις η στεγανοποίηση που περιβάλλει το έμβολο διαταράσσεται και εν τελεί τα ρευστά αναμειγνύονται εντός του πιστονιού. Αυτό επιφέρει αλλαγές στις τιμές της πυκνότητας, οπότε παύει πλέον να υπάρχει ακεραιότητα στη διαδικασία μέτρησης. Συνήθως εντοπίζεται

από τις αλματώδεις διαφορές μεταξύ των τιμών της πυκνότητας στην οθόνη του πυκνόμετρου. Σε αυτή την περίπτωση ο χειριστής είναι αναγκαίο να σταματήσει το πείραμα, να αντικαταστήσει το έμβολο και να επαναλάβει όλες τις παραπάνω διαδικασίες καθαρισμού, πλήρωσης και φόρτωσης των ρευστών του.

### 3.5 Μέτρα ασφαλείας κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων

#### 3.5.1 Προστασία έναντι ηλεκτροπληξίας

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

#### 3.5.2 Προστασία έναντι υψηλών πιέσεων

Τα πειράματα έλαβαν χώρα σε υψηλές πιέσεις έως 500 bar. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι πιθανότητες διαρροής και να εξασφαλιστεί ο καλύτερος δυνατός έλεγχος, η διάταξη σχεδιάστηκε με τέτοιο τρόπο ώστε να υπάρχουν μόνο δύο κλάδοι υψηλής πίεσης συνδεδεμένοι με τις αντλίες. Οι υπόλοιποι κλάδοι από τους οποίους διέρχεται ρευστό υπό υψηλή πίεση, βρίσκονται εντός του θερμοθαλάμου και σε απόσταση ασφαλείας από τους χειριστές της διάταξης. Επίσης, καθ' όλη τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, ελήφθησαν όλα τα προσωπικά μέτρα ασφαλείας (χρήση ειδικών γυαλιών για προστασία των οφθαλμών, διατήρηση απόστασης ασφαλείας από την διάταξη, προσεκτικός χειρισμός φιαλών υπό πίεση).

#### 3.5.3 Προστασία έναντι υψηλών θερμοκρασιών

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

## 4 Βαθμονόμηση Οργάνων και Διαδικασία μετρήσεων

Για την αξιολόγηση της ακρίβειας των μετρήσεων του πυκνόμετρου, μετρήθηκαν ρευστά γνωστής πυκνότητας και έγινε σύγκριση των τιμών του πυκνόμετρου με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας όπως περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω. Χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω ρευστά:

- Πεντάνιο, με πυκνότητα  $626 \text{ kg/m}^3$  σε πίεση  $p=1 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ . Καθαρότητα 98%
- Εξάνιο, με πυκνότητα  $654,8 \text{ kg/m}^3$  σε πίεση  $p=1 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ . Καθαρότητα 99,2%
- Απιονισμένο νερό διπλής απόσταξης, με πυκνότητα  $998 \text{ kg/m}^3$  σε πίεση  $p=1 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$ . Η καθαρότητα του είναι τουλάχιστον 99,6%.
- Διοξείδιο του άνθρακα, με πυκνότητα  $0,770 \text{ g/cc}$  (υγρό) σε πίεση  $p=56 \text{ atm}$  και θερμοκρασία  $T=20^\circ\text{C}$

Εν τέλει δημιουργήθηκαν και μετρήθηκαν τρία μείγματα υδρογονανθράκων σε αναλογίες πεντανίου-διοξειδίου του άνθρακα ίσες με 25%-75%, 50%-50% και 75%-25% αντίστοιχα. Εκτιμήθηκε έτσι το κατά πόσο μεταβάλλεται η πυκνότητα του κάθε μείγματος καθώς η αναλογία πεντανίου-διοξειδίου του άνθρακα μεταβάλλεται.

Πριν τη χρήση των οργάνων είναι απαραίτητη η βαθμονόμησή τους ώστε να εξασφαλίζεται η ορθή απεικόνιση του μετρούμενου μεγέθους. Η βαθμονόμηση έγκειται στη ρύθμιση ή/και συσχέτιση των ενδείξεων του οργάνου (εδώ το *μανόμετρο της αντλίας*) ώστε αυτές να συμφωνούν με τις τιμές των προτύπων αναφοράς για το συγκεκριμένο μέγεθος, οι οποίες έχουν προσδιοριστεί με ακρίβεια.

Επιπλέον της βαθμονόμησης, σε ένα πείραμα πρέπει να ελεγχθεί η αξιοπιστία του βασικού οργάνου μέτρησης (εδώ το *πυκνόμετρο*) η οποία γίνεται χρησιμοποιώντας δυο ή παραπάνω ρευστά αναφοράς γνωστής πυκνότητας, σε συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας εντός του εύρους μελέτης (Bouchot & Richon, 2001). Όπως αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε το νερό, το εξάνιο, και το πεντάνιο τα οποία είναι εύκολα στην διαχείριση και με αυτά το εύρος των πυκνοτήτων βαθμονόμησης ελέγχου είναι σχετικά μικρό. Τα όργανα που βαθμονομήθηκαν είναι τα μανόμετρα των αντλιών και για το πυκνόμετρο επιβεβαιώθηκε το μικρό σφάλμα ως προς τις ονομαστικές τιμές της βιβλιογραφίας. Η μέθοδος ελέγχου αξιοπιστίας του πυκνόμετρου είναι παρόμοια με αυτή και άλλων ερευνητών στα πλαίσια εφάμιλλων μελετών (Sanmamed, et al., 2009).

Ως γνωστόν, κάθε μέτρηση υπόκειται σε ένα βαθμό αβεβαιότητας που καταγράφεται ως σφάλμα της συγκεκριμένης μέτρησης. Το σφάλμα είναι δείγμα της ποιότητας της μέτρησης. Το αποτέλεσμα μιας μέτρησης είναι ολοκληρωμένο όταν συνοδεύεται από τη δήλωση του σφάλματος. Στη περίπτωση δε, που οι μετρήσεις είναι μέρος βαθμονόμησης, το σφάλμα είναι απαραίτητο να αναφερθεί.

### 4.1 Βαθμονόμηση μανομέτρων αντλιών

Τα μανόμετρα των αντλιών της παρούσας εργασίας έχουν ακρίβεια  $\pm 0,5\% \text{ FS}$  (*Full Scale*) δηλαδή  $\pm 0,5\%$  της μέγιστης τιμής πίεσης που μπορούν να φτάσουν σύμφωνα με τον κατασκευαστή. Η μέγιστη τιμή πίεσης που μπορούν να επιτύχουν οι αντλίες είναι 258 και 517 bar αντίστοιχα. Η μέγιστη πίεση της εκάστοτε αντλίας πολλαπλασιασμένη με την ακρίβεια δίνει την διαφορά σε bar από την πραγματική τιμή. Άρα πρακτικά η πραγματική τιμή της

πίεσης της αντλίας 1 μπορεί να διαφέρει κατά  $\pm 1,3\text{bar}$  σε σχέση με την ένδειξη της αντλίας 1 ( $258\text{bar} \cdot (\pm 0,005) = \pm 1,3\text{bar}$ ), ενώ της αντλίας 2 κατά  $\pm 2,6\text{bar}$  ( $517\text{bar} \cdot (\pm 0,005) = \pm 2,6\text{bar}$ ).

Για να έχουμε καλύτερη εικόνα σε ότι αφορά τη τιμή της πίεσης εντός της διάταξης, χρησιμοποιήθηκε μανόμετρο μεγαλύτερης ακρίβειας. Σύμφωνα με τον κατασκευαστή, η ακρίβεια του οργάνου είναι  $\pm 0,1\%$  FS (*Full Scale*) σε θερμοκρασιακό εύρος  $0^\circ\text{C}$  έως  $50^\circ\text{C}$ . Άρα η πραγματική τιμή της πίεσης κυμαίνεται  $\pm 0,6\text{ bar}$  από την τιμή ανάγνωσης εφόσον η μέγιστη τιμή πίεσης για την οποία είναι φτιαγμένο είναι έως και  $600\text{bar}$  άρα  $600 \cdot \pm 0,001 = \pm 0,6\text{bar}$ . Πρέπει να επισημανθεί ότι οι τιμές πίεσης που λαμβάνουμε από τα όργανα είναι σχετικές, άρα πρέπει σε αυτές να προστεθεί η ατμοσφαιρική πίεση ώστε να προκύψει η απολυτή τιμή.

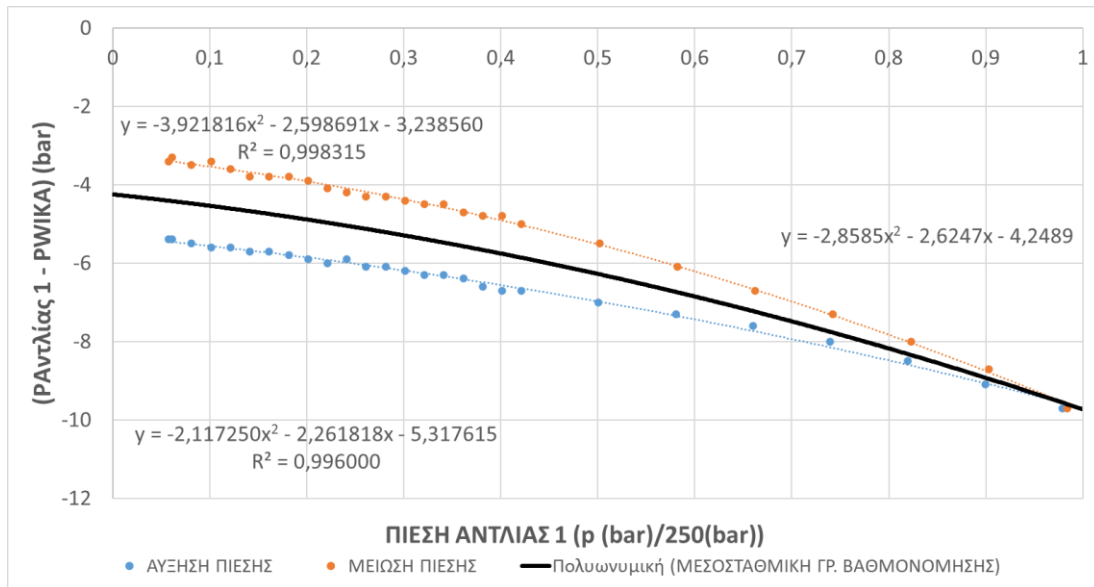
Επίσης, κατά την πραγματοποίηση των μετρήσεων, παρατηρήθηκε ότι η ένδειξη της πίεσης της αντλίας 1 διαφέρει έναντι της ένδειξης της αντλίας 2. Άρα, για να εξασφαλιστεί όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια στις πιέσεις, είναι αναγκαία η βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών βάσει του μανομέτρου ακριβείας (μανόμετρο WIKA). Το μανόμετρο αυτό βρίσκεται σε υδραυλική επικοινωνία με τις αντλίες και το αυτόκλειστο κελί που περιέχει το ρευστό βαθμονόμησης (νερό) και πραγματοποιήθηκε η διαδικασία παίρνοντας ενδείξεις ταυτόχρονα και από τα τρία μανόμετρα. Η βαθμονόμηση έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε πιέσεις από 5 έως  $500\text{ bar}$ , οι οποίες αποτελούν το εύρος των πιέσεων που διενεργήθηκε το πείραμα. Επιλέχθηκε ως ρευστό βαθμονόμησης απιονισμένο νερό λόγω της πρακτικά μηδενικής του συμπιεστότητας σε αυτή την περιοχή πιέσεων.

Από την βαθμονόμηση των μανομέτρων των αντλιών αναπτύχθηκαν δύο εξισώσεις (μια για τη συμπίεση και μια για την αποσυμπίεση σε κάθε αντλία) οι οποίες διορθώνουν την ένδειξη της πίεσης του μανομέτρου της κάθε αντλίας ως προς την ένδειξη της πίεσης του μανομέτρου ακριβείας. Οι διαφορές μεταξύ των μετρήσεων της αντλίας 1 και του μανομέτρου ακριβείας παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-1.

Οι πιέσεις του μανομέτρου ακριβείας θεωρούνται ως πραγματικές και στόχος είναι να συσχετισθούν με τις αναγραφόμενες πιέσεις των αντλιών 1 και 2. Έτσι, στο Σχήμα 4-1 τοποθετήθηκε στον κάθετο άξονα η διαφορά  $\Delta P$  των πιέσεων μεταξύ μανομέτρου ακριβείας ( $P_{\text{real}}$ ) και αντλίας ( $P_{\text{pump}}$ ) ενώ στον οριζόντιο άξονα, οι κανονικοποιημένες τιμές της πίεσης της αντλίας και εφαρμόστηκε η μέθοδος ελαχίστων τετραγώνων χρησιμοποιώντας πολυωνυμική συνάρτηση δευτέρου βαθμού. Η κανονικοποίηση έγινε διαιρώντας τις τιμές της πίεσης της αντλίας 1 με  $250\text{ bar}$  και της αντλίας 2 με  $500\text{ bar}$ , ώστε εφαρμόζοντας τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων το πεδίο ορισμού της πίεσης να είναι μεταξύ 0 και 1.

Οι ενδείξεις των δύο μανομέτρων ελήφθησαν τόσο κατά την αύξηση (από 5 έως  $250\text{ bar}$  για την αντλία 1 και 5 έως  $500\text{ bar}$  για την αντλία 2) όσο και κατά την μείωση (από  $250$  έως  $5\text{ bar}$  και από  $500$  έως  $5\text{ bar}$  αντιστοίχως) της πίεσης. Παρατηρείται ότι οι τιμές της αύξησης και της μείωσης της ένδειξης της πίεσης του μανομέτρου της αντλίας δεν βρίσκονται σε συμφωνία εξαιτίας της ύπαρξης υστέρησης η οποία παρατηρείται συχνά σε μετρητικά όργανα. Κατά συνέπεια, η ένδειξη της πίεσης κατά την άνοδο, είναι μεγαλύτερη από την πραγματική πίεση, ενώ κατά την κάθοδο είναι μικρότερη από την πραγματική πίεση.





Σχήμα 4-1. Βαθμονόμηση μανομέτρου αντλίας 1.

Προκειμένου να προκύψει η μέση τιμή της διαφοράς πίεσης ως προς το μανόμετρο ακρίβειας WIKA για φάση συμπίεσης/αποσυμπίεσης, κατασκευάστηκε στο Σχήμα 4-1 η μεσοσταθμική εξίσωση, η λύση της οποίας δίνει την μέση τιμή των  $\Delta P$ . Συνεπώς η «πραγματική» απολυτή πίεση σε σχέση με τις ενδείξεις της αντλίας 1, προκύπτει μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$P_{\text{real1}} = P_{\text{pump1}} + \Delta P_{M1} + P_{\text{atm}} \quad (\text{Εξ. 5-1})$$

όπου  $P_{\text{atm}} = 1,013 \text{ bar}$  (τυπικό) και το  $\Delta P_{M1}$  δίδεται από την επίλυση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\Delta P_{M1} = 2,8585 \cdot P_{\text{pump1}}^2 - 2,6247 \cdot P_{\text{pump1}} - 4,2489 \quad (\text{Εξ. 5-2})$$

Για παράδειγμα, στην περίπτωση που η ένδειξη της αντλίας 1 είναι 100 bar ( $P_{\text{pump1}}$ ) τότε η πραγματική τιμή της πίεσης βρίσκεται ακολούθως:

$$\Delta P_{M1} = -2,8585 \cdot (P_{\text{pump1}})^2 - 2,6247 \cdot (P_{\text{pump1}}) - 4,2489 \Leftrightarrow$$

$$\Delta P_{M1} = -2,8585 \cdot (100)^2 - 2,6247 \cdot (100) - 4,2489 \Leftrightarrow$$

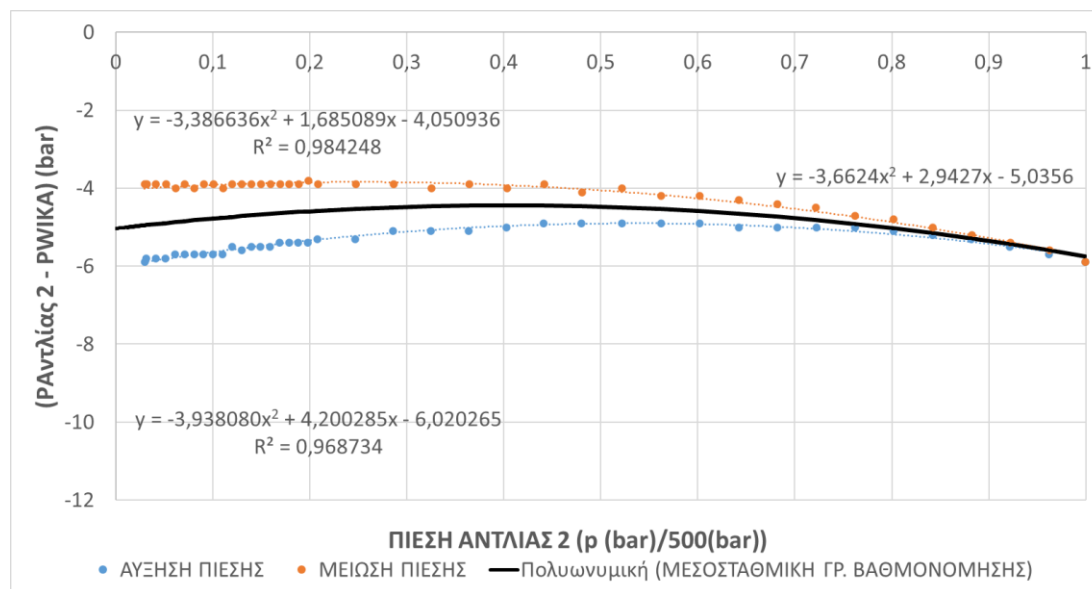
$$\Delta P_{M1} = -5,3033 \text{ barg}$$

Επομένως:

$$P_{\text{real1}} = 100 + \Delta P_{M1} + P_{\text{atm}} \Leftrightarrow P_{\text{real1}} = 100 - 5,3033 + 1,013 = 94,6966 + 1,013 = 95,7096 \text{ bar}$$



Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθήθηκε στον υπολογισμό της «πραγματικής» απόλυτης τιμής της πίεσης σε σχέση με τις ενδείξεις της αντλίας 2. Οι διαφορές μεταξύ των μετρήσεων της αντλίας 2 και του μανομέτρου ακριβείας παρουσιάζονται στο Σχήμα 4-2, μαζί με τη μεσοσταθμική εξίσωση.



Σχήμα 4-2. Βαθμονόμηση μανομέτρου αντλίας 2.

Η «πραγματική» απόλυτη πίεση σε σχέση με τις ενδείξεις της αντλίας 2, προκύπτει μέσω της ακόλουθης εξίσωσης:

$$P_{\text{real}2} = P_{\text{pump}2} + \Delta P_{M2} + P_{\text{atm}} \quad (\text{Εξ. 5-3})$$

όπου  $P_{\text{atm}} = 1,013 \text{ bar}$  (τυπικό) και το  $\Delta P_{M2}$  δίδεται από την επίλυση της παρακάτω εξίσωσης:

$$\Delta P_{M2} = -3,6624 \cdot P_{\text{pump}2}^2 + 2,9427 \cdot P_{\text{pump}2} - 5,0356 \quad (\text{Εξ. 5-4})$$

Για παράδειγμα, στην περίπτωση που η ένδειξη της αντλίας 2 είναι 300 bar ( $P_{\text{pump}2}$ ) τότε η πραγματική τιμή της πίεσης βρίσκεται ακολούθως:

$$\Delta P_{M2} = -3,6624 \cdot (P_{\text{pump}2})^2 + 2,9427 \cdot (P_{\text{pump}2}) - 5,0356 \Leftrightarrow$$

$$\Delta P_{M2} = -3,6624 \cdot (300)^2 + 2,9427 \cdot (300) - 5,0356 \Leftrightarrow$$

$$\Delta P_{M2} = - 3,2743 \text{ barg}$$

Επομένως:

$$P_{\text{real2}} = 300 + \Delta P_{M2} + P_{\text{atm}} \Leftrightarrow P_{\text{real2}} = 300 - 3,274 + 1,013 = 296,7257 + 1,013 = 297,7387 \text{ bar}$$

Παρατηρούμε ότι το εύρος των διαφορών μεταξύ ανόδου και καθόδου της πίεσης (δλδ. η διαφορά των διαφορών  $\Delta P$ ) βαίνει μειούμενο όσο αυξάνεται η ανηγμένη πίεση. Παρά το γεγονός ότι κάποιος θα ανέμενε να είναι ίσες οι τιμές της διαφοράς στον κύκλο συμπίεσης-αποσυμπίεσης, ωστόσο αυτό δεν παρατηρείται. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στον ρυθμό απορρόφησης της πίεσης του θαλάμου λόγω των ποσοτήτων αέρα που ενδέχεται να είναι διαλελυμένα μέσα στο απιονισμένο νερό.

Μακροσκοπικά τα μανόμετρα των αντλιών δεν είναι κατασκευασμένα για ακριβείς μετρήσεις και το σφάλμα τους δεν είναι σταθερό καθ' όλο το εύρος πιέσεων όπως είναι του μανομέτρου ακριβείας (WIKA). Όπως παρατηρούμε για την αντλία 1 (Σχήμα 4-1) το σφάλμα του μανομέτρου της ως προς το WIKA είναι κατά απόλυτη τιμή μικρότερο του 3,88%, το οποίο παρατηρείται στην μέγιστη πίεση (250 bar). Για την αντλία 2 (Σχήμα 4-2) το σφάλμα του μανομέτρου της ως προς το WIKA είναι κατά απόλυτη τιμή μικρότερο του 1,18% και παρατηρείται στην ελάχιστη πίεση της βαθμονόμησης (6 bar). Δεν κρίθηκε απαραίτητη η βαθμονόμηση των όγκων των αντλιών καθώς η πυκνότητα δεν υπολογίστηκε ογκομετρικά αλλά από την περίοδο ταλάντωσης του σωλήνα του πυκνόμετρου.

#### 4.2 Έλεγχος αξιοπιστίας πυκνομέτρου

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας των μετρήσεων του πυκνόμετρου, χρησιμοποιήθηκαν ρευστά γνωστής πυκνότητας και έγινε σύγκριση των τιμών του οργάνου με τις αντίστοιχες ονομαστικές τιμές της βιβλιογραφίας. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρεται ο τρόπος με τον οποίο οι βιβλιογραφικές πυκνότητες των ρευστών συσχετίστηκαν με τις μετρούμενες πυκνότητες και γίνεται παρουσίαση των αποκλίσεων μεταξύ τους. Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε μετράει την περίοδο ταλάντωσης του σωλήνα σε σχήμα U, ο οποίος περιέχει το εκάστοτε ρευστό προς μελέτη. Η περίοδος μετατρέπεται σε μονάδες πυκνότητας ( $\text{kg/m}^3$ ) κάνοντας χρήση εξίσωσης που έχει αναπτυχθεί από τον κατασκευαστή του οργάνου (DMA HPM instruction manual). Οι παράγοντες που εξετάζονται κατά τον έλεγχο του πυκνόμετρου είναι η θερμοκρασία, η πίεση και η πυκνότητα του ρευστού.

Επειδή η εργασία εστίασε κυρίως στην μελέτη υγρών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν τιμές των συντελεστών της εξίσωσης του κατασκευαστή του οργάνου που προσδιορίστηκαν από προηγούμενη μελέτη για υγρά δείγματα (Μιχαηλίδη, 2015). Έτσι για ρευστά με πυκνότητα  $\rho > 0,6 \text{ gr/cc}$  η πυκνότητα υπολογίζεται από την εξίσωση TUC<sub>L</sub>:

$$\rho = AA + AB \cdot dt + AC \cdot dd + AD \cdot dt^2 + AE \cdot dd^2 + (AF + AG \cdot dt + AH \cdot dd + AI \cdot dt^2 + AJ \cdot dd^2) \cdot dp^2 + AK \cdot dp^4 \quad (\text{gr/cc}) \quad (\text{Εξ. 5-5})$$

όπου:

- $\rho$ : πυκνότητα ( $\text{gr/cc}$ )
- $dt$ : θερμοκρασία ( $^{\circ}\text{C}$ )
- $dp$ : πίεση (bar)

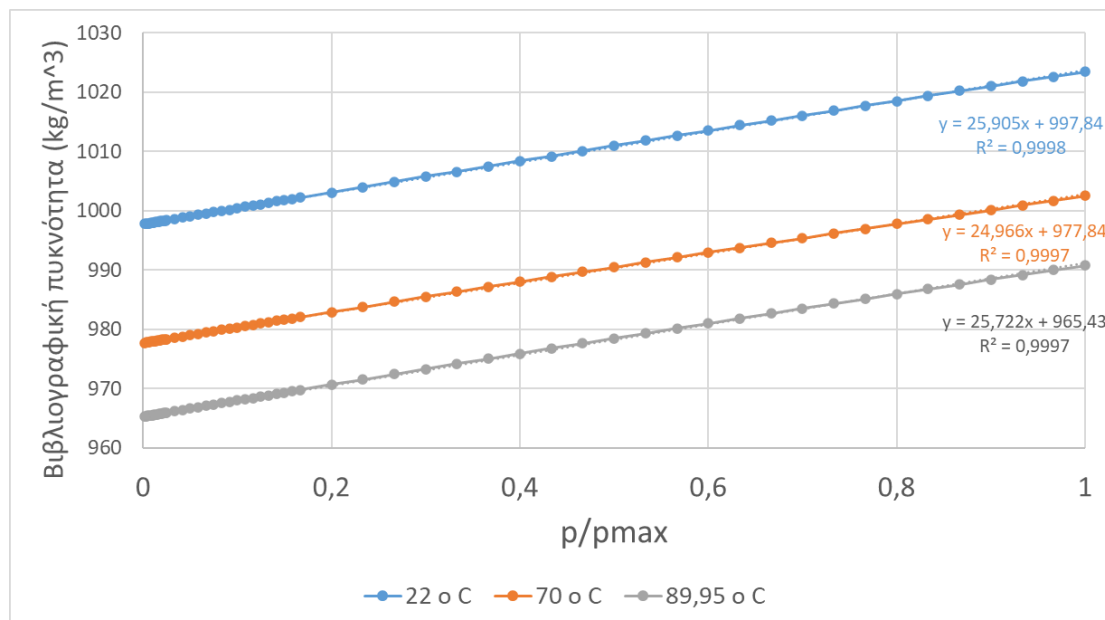
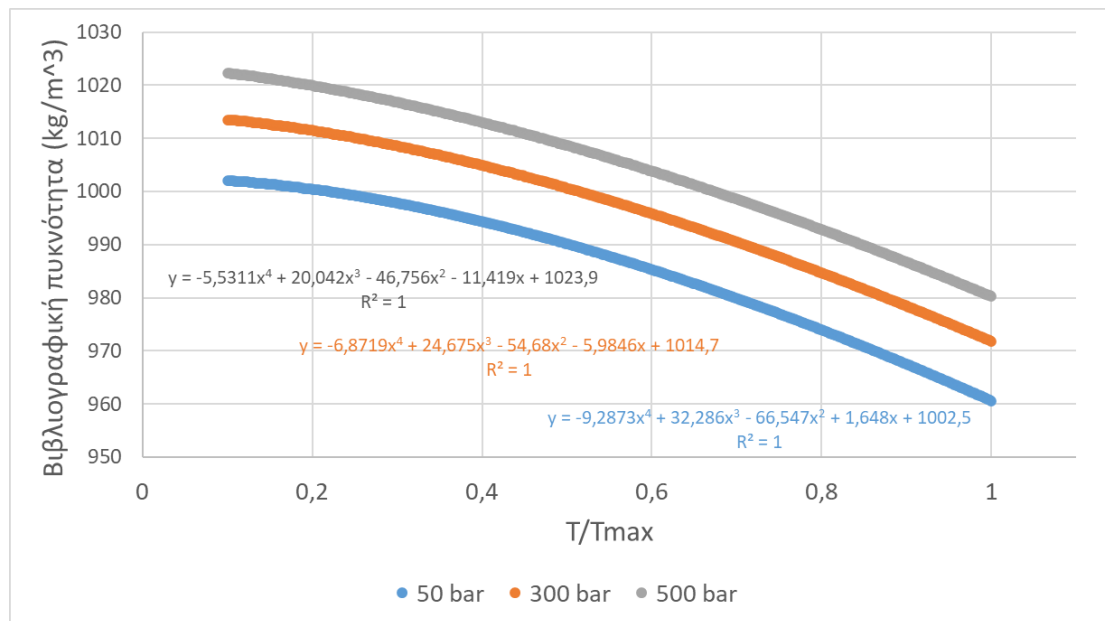
- dd: περίοδος ταλάντωσης (msec)
- AX: συντελεστές εξίσωσης (βλ. Πίνακας 4-1)

Πίνακας 4-1. Συντελεστές εξίσωσης  $TUC_L$  (Μιχαηλίδη, 2015).

Συντ.	Τιμή	Συντ.	Τιμή
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	R <sub>2</sub>	9,997E-01

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στο εργαστήριο ήταν η εξής: σχεδιάστηκε μια σειρά μετρήσεων με τρία διαφορετικά καθαρά συστατικά υγρής μορφής, τα οποία καλύπτουν το εύρος των πιθανών πυκνοτήτων που θα μετρηθούν από το όργανο στη διάρκεια του πειράματος της παρούσας διπλωματικής με το μείγμα δυο συστατικών. Η πυκνότητα του κάθε συστατικού μετρήθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (συνθήκες περιβάλλοντος περί τους 22°C, 70°C και 90°C) και σε πιέσεις από 10 έως 500 bar. Από την βιβλιογραφία βρέθηκαν τιμές πυκνότητας για το πεντάνιο, το εξάνιο και το νερό σε θερμοκρασιακό εύρος 10 έως 95°C και σε πιέσεις από 1 έως 600 bar.

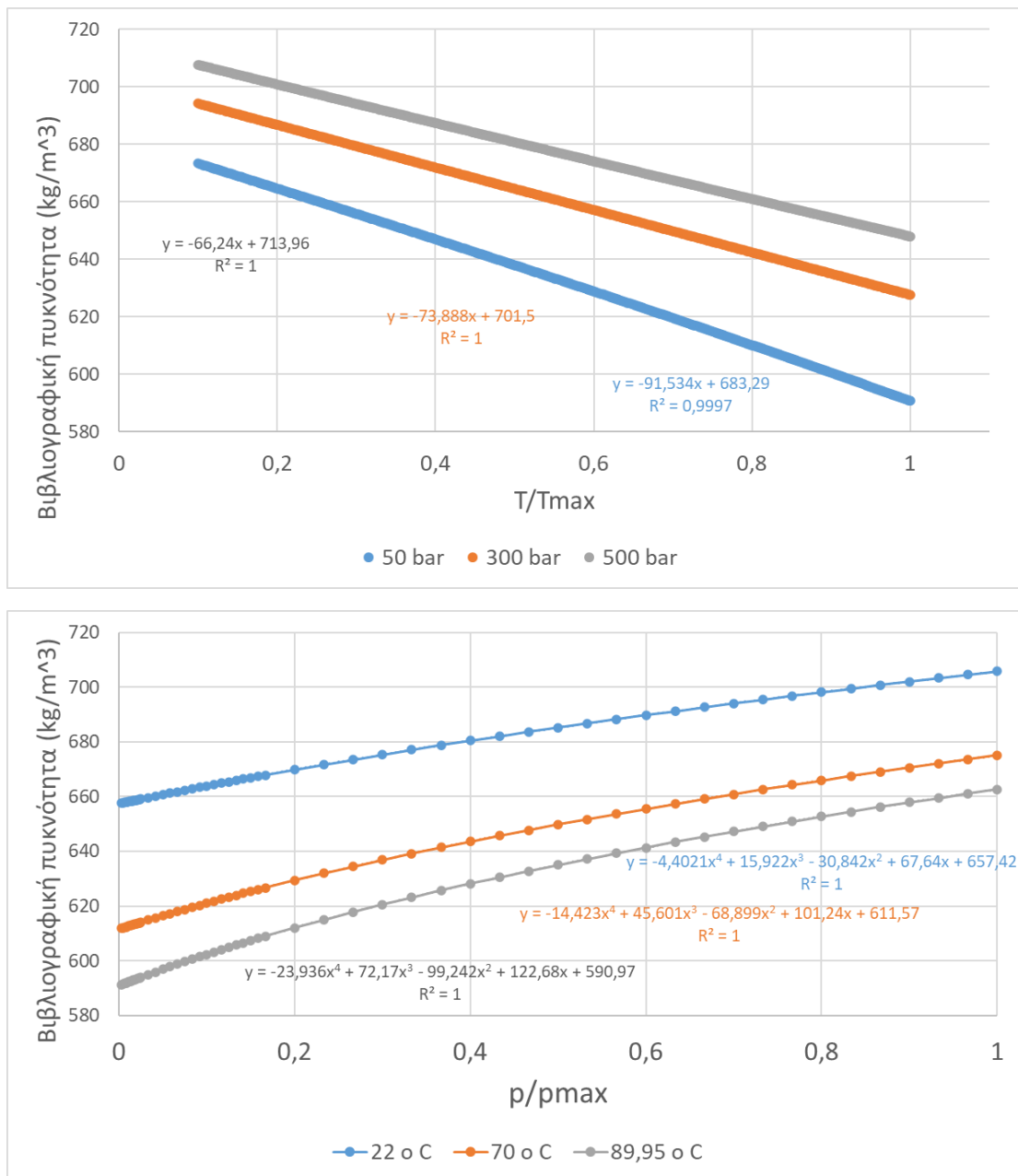
Σαφώς δεν είναι δυνατόν να υπάρχουν βιβλιογραφικές τιμές πυκνότητας στις ακριβείς συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που πραγματοποιήθηκε το πείραμα. Ωστόσο, εφόσον οι συνθήκες του πειράματος είναι εντός του εύρους που καθορίστηκε παραπάνω, μπορούμε με μαθηματικά εργαλεία να βρούμε τις αντίστοιχες πυκνότητες στις συνθήκες που μετρήσαμε στο εργαστήριο. Η μέθοδος της πολυωνυμικής παρεμβολής αποτέλεσε αρωγό σε αυτό το στάδιο. Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ενδεικτικά οι πολυωνυμικές/γραμμικές παλινδρομήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το νερό (Σχήμα 4-3, Πίνακας 4-2), το εξάνιο (Σχήμα 4-4, Πίνακας 4-3) και το πεντάνιο (Σχήμα 4-5, Πίνακας 4-4) σε τρεις πιέσεις και θερμοκρασίες.



Σχήμα 4-3. Παρεμβολή ονομαστικών τιμών πυκνότητας νερού από βιβλιογραφία, για μέγιστη θερμοκρασία 100°C (άνω) και για μέγιστη πίεση 600 bar (κάτω).

Πίνακας 4-2. Πολυωνυμικές εξισώσεις παρεμβολής τιμών πυκνότητας νερού από βιβλιογραφία (kg/m<sup>3</sup>).

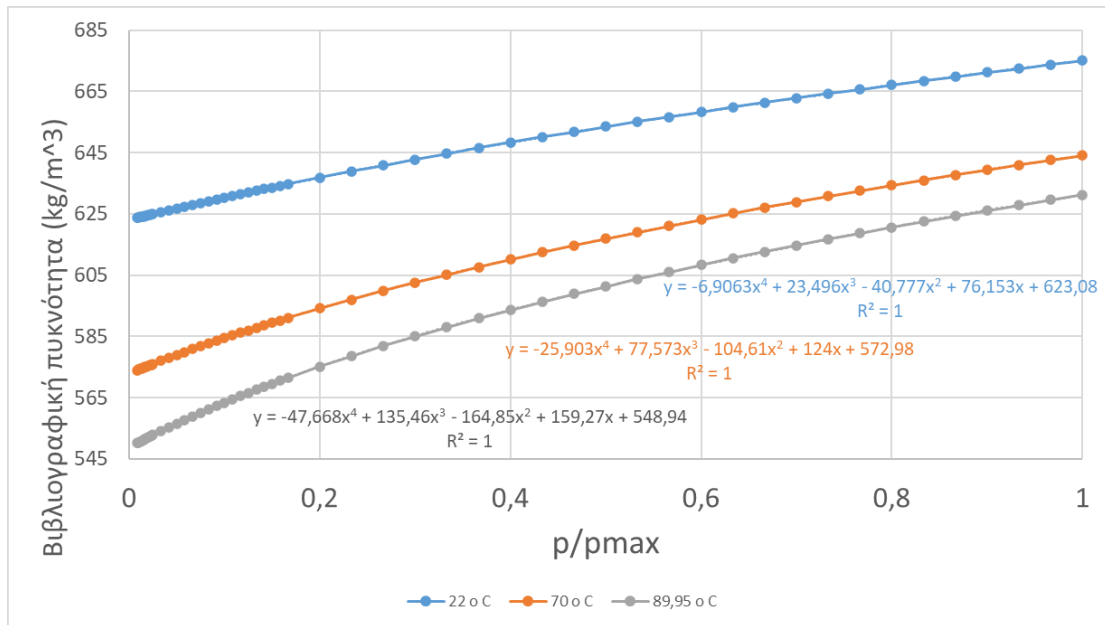
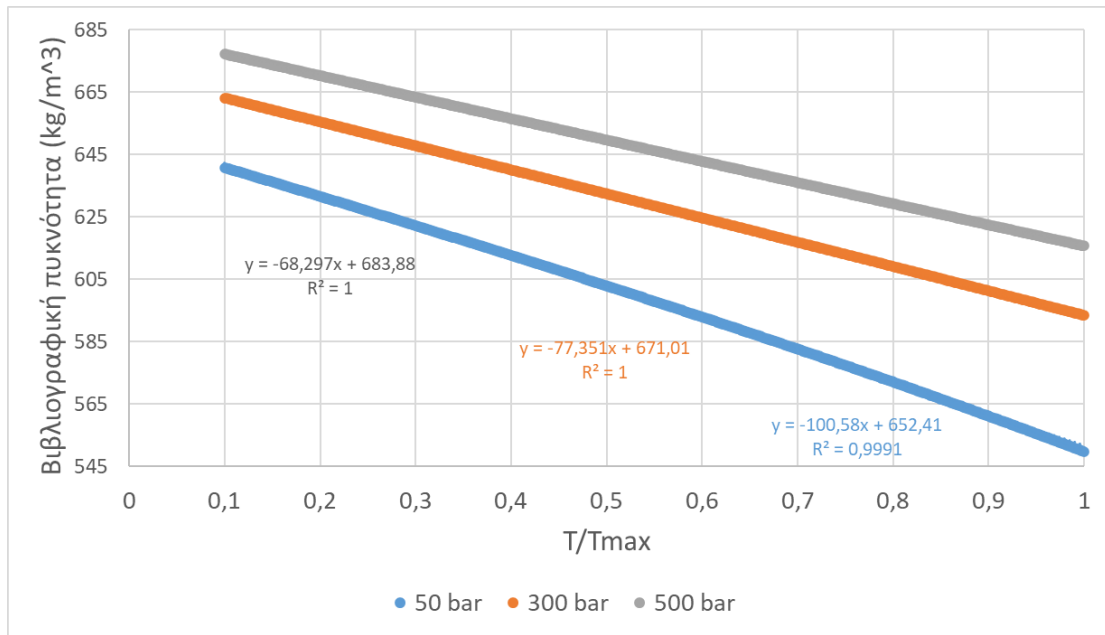
$T_{\max} = 100^{\circ}\text{C}$	<b>P=50 bar</b>	$\rho = -9,2873 (T/T_{\max})^4 + 32,286(T/T_{\max})^3 - 66,547(T/T_{\max})^2 + 1,648(T/T_{\max}) + 1002,5$
	<b>P=300 bar</b>	$\rho = -6,8719(T/T_{\max})^4 + 24,675(T/T_{\max})^3 - 54,68(T/T_{\max})^2 - 5,9846(T/T_{\max}) + 1014,7$
	<b>P=500 bar</b>	$\rho = -5,5311(T/T_{\max})^4 + 20,042(T/T_{\max})^3 - 46,756(T/T_{\max})^2 - 11,419(T/T_{\max}) + 1023,9$
$P_{\max} = 600 \text{ bar}$	<b>T=22 °C</b>	$\rho = 25,905(p/p_{\max}) + 997,84$
	<b>T=70 °C</b>	$\rho = 24,966(p/p_{\max}) + 977,84$
	<b>T=89.95 °C</b>	$\rho = 25,722(p/p_{\max}) + 965,43$



Σχήμα 4-4. Παρεμβολή ονομαστικών τιμών πυκνότητας εξανίου από βιβλιογραφία, για μέγιστη θερμοκρασία 100°C (άνω) και για μέγιστη πίεση 600 bar (κάτω).

Πίνακας 4-3. Πολυωνυμικές εξισώσεις παρεμβολής τιμών πυκνότητας εξανίου από βιβλιογραφία (kg/m³).

$T_{max} = 100^{\circ}C$	P=50 bar	$\rho = -91,534(T/T_{max}) + 683,29$
	P=300 bar	$\rho = -73,888(T/T_{max}) + 701,5$
	P=500 bar	$\rho = -66,24(T/T_{max}) + 713,96$
$P_{max} = 600 \text{ bar}$	T=22 °C	$\rho = -4,4021(p/p_{max})^4 + 15,922(p/p_{max})^3 - 30,842(p/p_{max})^2 + 67,64(p/p_{max}) + 657,42$
	T=70 °C	$\rho = -14,423(p/p_{max})^4 + 45,601(p/p_{max})^3 - 68,899(p/p_{max})^2 + 101,24(p/p_{max}) + 611,57$
	T=89.95 °C	$\rho = -23,936(p/p_{max})^4 + 72,17(p/p_{max})^3 - 99,242(p/p_{max})^2 + 122,68(p/p_{max}) + 590,97$



Σχήμα 4-5. Παρεμβολή ονομαστικών τιμών πυκνότητας πεντανίου από βιβλιογραφία, για μέγιστη θερμοκρασία 100°C (άνω) και για μέγιστη πίεση 600 bar (κάτω).

Πίνακας 4-4. Πολυωνυμικές εξισώσεις παρεμβολής τιμών πυκνότητας πεντανίου από βιβλιογραφία (kg/m<sup>3</sup>).

$T_{\max} = 100^{\circ}\text{C}$	<b>P=50 bar</b>	$\rho = -100,58(T/T_{\max}) + 652,41$
	<b>P=300 bar</b>	$\rho = -77,351(T/T_{\max}) + 671,01$
	<b>P=500 bar</b>	$\rho = -68,297(T/T_{\max}) + 683,88$
$P_{\max} = 600 \text{ bar}$	<b>T=22 °C</b>	$\rho = -6,9063(p/p_{\max})^4 + 23,496(p/p_{\max})^3 - 40,777(p/p_{\max})^2 + 76,153(p/p_{\max}) + 623,08$
	<b>T=70 °C</b>	$\rho = -25,903(p/p_{\max})^4 + 77,573(p/p_{\max})^3 - 104,61(p/p_{\max})^2 + 124(p/p_{\max}) + 572,98$
	<b>T=89.95 °C</b>	$\rho = -47,668(p/p_{\max})^4 + 135,46(p/p_{\max})^3 - 164,85(p/p_{\max})^2 + 159,27(p/p_{\max}) + 548,94$

#### 4.3 Υπολογισμός αβεβαιότητας μετρήσεων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως οι παράγοντες βάσει των οποίων γίνεται η βαθμονόμηση στο όργανο, είναι η θερμοκρασία και η πίεση. Η θερμοκρασία του δείγματος εντός του σωλήνα μετριέται από το ίδιο το όργανο και έχει αβεβαιότητα  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  ενώ το μανόμετρο ακριβείας δίνεται από τον κατασκευαστή του η αβεβαιότητα σε  $\pm 0.6\text{bar}$ . Τουτέστιν, λαμβάνοντας υπόψιν μας τα παραπάνω πρέπει να βρεθεί μια σχέση που να συνδέει τα προαναφερθέντα και να λαμβάνεται σαν αποτέλεσμα η τιμή της πυκνότητας συνυπολογίζοντας και τους δυο παράγοντες αβεβαιότητας.

Η θερμοκρασία δεν παραμένει ίδια καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Έτσι βρέθηκε η μέση τιμή των καταγεγραμμένων θερμοκρασιών και γύρω από αυτή σε εύρος  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  σημειώθηκαν δυο θερμοκρασίες, μια  $+0,5^\circ\text{C}$  της μέσης τιμής και μια  $-0,5^\circ\text{C}$ . Σε αυτές τις θερμοκρασίες σημειώθηκαν και οι τιμές της αντίστοιχης πυκνότητας. Αυτό πραγματοποιήθηκε με σταθερή την πίεση. Κατόπιν, υπολογίστηκε η διαφορά μεταξύ των δυο θερμοκρασιών και των δυο πυκνοτήτων. Προκειμένου να βρεθεί η κλίση ή ο ρυθμός μεταβολής της μιας διαφοράς  $\Delta d$  σε σχέση με την άλλη  $\Delta T$ , διαιρέθηκε από το  $\Delta d$  το  $\Delta T$  ( $\Delta d/\Delta T$ ). Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι αν η θερμοκρασία αλλάξει κατά ένα ποσοστό θα έχει το αντίστοιχο αντίκτυπο στην τιμή της πυκνότητας.

Για παράδειγμα, έστω η μέση τιμή της θερμοκρασίας διεξαγωγής του πειράματος είναι  $22^\circ\text{C}$  άρα  $T_A=22,5^\circ\text{C}$  και  $T_K=21,5^\circ\text{C}$ . Με σταθερή την πίεση 5 bar βρίσκουμε εκ της βιβλιογραφίας τις τιμές της πυκνότητας του νερού στις αντίστοιχες θερμοκρασίες,  $d_A = 997,85 \text{ kg/m}^3$  και  $d_K = 998,06 \text{ kg/m}^3$ . Επομένως  $\Delta d=0,21 \text{ kg/m}^3$  και  $\Delta T=1^\circ\text{C}$ . Η κλίση προκύπτει από  $\Delta d/\Delta T$  και ισούται με  $0,21 \text{ (kg/m}^3\text{)}/^\circ\text{C}$ . Άρα στα 5 bar για κάθε βαθμό κελσίου που μεταβάλλεται η θερμοκρασία, η πυκνότητα του νερού αλλάζει κατά  $0,21 \text{ kg/m}^3$ . Η κλίση πολλαπλασιασμένη με την αβεβαιότητα του θερμομέτρου μας δίνει την θερμοκρασιακή αβεβαιότητα. Οπότε με βάση το προηγούμενο παράδειγμα η αβεβαιότητα λόγω θερμοκρασίας είναι:  $0,5 \cdot 0,21 = 0,105 \Rightarrow \pm 0,105 \text{ kg/m}^3$  της βιβλιογραφικής τιμής σε αυτές τις συνθήκες. Η παραπάνω διαδικασία έγινε συνολικά για 10 τιμές πίεσης (5bar, 50bar, 100bar, 160bar, 200bar, 260bar, 300bar, 360bar, 400bar, 460bar).

Ταυτόχρονα με σταθερή αυτή τη φορά τη θερμοκρασία (π.χ. για  $22^\circ\text{C}$ ) σε δυο διαφορετικές τιμές πίεσης π.χ. 5 και 6bar, καταγράφηκαν οι αντίστοιχες τιμές της πυκνότητας του νερού  $d_5=997,95\text{kg/m}^3$  και  $d_6=998 \text{ kg/m}^3$  αντίστοιχα. Επομένως  $\Delta d= 0,05 \text{ kg/m}^3$  και  $\Delta p=1 \text{ bar}$ . Η κλίση προκύπτει από  $\Delta d/\Delta p$  και ισούται με  $0,05 \text{ (kg/m}^3\text{)}/\text{bar}$ . Άρα στους  $22^\circ\text{C}$  για κάθε 1 bar που μεταβάλλεται η πίεση, η πυκνότητα αλλάζει κατά  $0,05\text{kg/m}^3$ . Η ίδια διαδικασία τηρήθηκε και για τις υπόλοιπες τιμές πίεσης π.χ. 50 - 55bar, 100-120bar, 160-180bar κ.ο.κ. έως και 460-480bar. Οπότε προέκυψε ο ρυθμός μεταβολής της πυκνότητας βάσει της πίεσης. Η κλίση αυτή τη φορά πολλαπλασιάστηκε με 0,6 για να βρεθεί η αβεβαιότητα στην μέτρηση της πυκνότητας λόγω της πίεσης. Άρα σύμφωνα με το παραπάνω παράδειγμα  $0,6 \cdot 0,05 = 0,03 \Rightarrow \pm 0,03 \text{ kg/m}^3$  της βιβλιογραφικής τιμής σε αυτές τις συνθήκες. Έπειτα βρέθηκε η συνολική αβεβαιότητα και από τους 2 παράγοντες από τη σχέση:

$$\Sigma\text{υν. Αβ.} = \sqrt{(\alpha\beta.\theta\epsilon\rho\mu.^2 + \alpha\beta.\pi\iota\epsilon\sigma.^2)} \quad (\text{Εξ. 5-6})$$

Άρα, για το παράδειγμα στους  $22^\circ\text{C}$  και σε 5 bar η συνολική αβεβαιότητα ισούται με:

$$\Sigma\text{υν. Αβ.} = \sqrt{(0,105^2 + 0,03^2)} = 0,120462073 = \pm 0,120462073 \text{ kg/m}^3$$

Ομοίως, βρέθηκε η αβεβαιότητα των μετρήσεων και για τις υπόλοιπες τιμές πίεσης εντός του καθορισμένου εύρους και στις τρεις θερμοκρασίες. Η προαναφερθείσα διαδικασία πραγματοποιήθηκε για όλα τα ρευστά βαθμονόμησης. Συγκρίνοντας μεταξύ τους τις μετρούμενες πυκνότητες και τις πυκνότητες από την βιβλιογραφία βγάζουμε συμπέρασμα για τον αν η διαφορά τους είναι εντός του εύρους αβεβαιότητας που υπολογίστηκε.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται ενδεικτικά οι αποκλίσεις που προέκυψαν από τη σύγκριση των πειραματικών μετρήσεων, και των τιμών πυκνότητας εκ της βιβλιογραφίας για το νερό (Σχήμα 4-6), το εξάνιο (Σχήμα 4-7) και το πεντάνιο (Σχήμα 4-8) για κάθε θερμοκρασία σε όλο το εύρος των πιέσεων. Επιλέχθηκαν τα δεδομένα με αύξουσα την πίεση για κάθε επανάληψη από τις τρεις που πραγματοποιήθηκαν.

Παρατηρείται ότι στο νερό (Σχήμα 4-6) και στις τρεις θερμοκρασίες υπάρχει παρόμοια συμπεριφορά όσον αφορά στις αποκλίσεις. Ωστόσο, στους 22°C για την πρώτη μέτρηση υπάρχει μεγαλύτερη διακύμανση σε σχέση με τις επόμενες δυο μετρήσεις λόγω του ότι και οι τρεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος που σημαίνει ότι η θερμοκρασία δεν μπορεί να ελεγχθεί όπως όταν γίνεται με τη χρήση του θερμοθαλάμου. Συγκεκριμένα η πρώτη μέτρηση έγινε σε υψηλότερη θερμοκρασία από αυτή που έγιναν οι δυο επόμενες μετρήσεις.

Σε εύρος πιέσεων από 10 έως και 240 bar για 22 °C και 70°C υπάρχει μια σχετικά σταθερή διακύμανση αποκλίσεων, ενώ σε μεγαλύτερες πιέσεις έως και την μέγιστη πειραματικά (500 bar) τείνει να μεγαλώνει η απόκλιση σχεδόν γραμμικά. Στους 90°C φαίνεται για τις χαμηλές πιέσεις η απόκλιση να αποκτά μεγαλύτερη τιμή (0,67%) ενώ όσο η πίεση βαίνει αύξουσα μειώνεται και σταθεροποιείται σε ένα εύρος 0,60 – 0,65% για τις δυο πρώτες μετρήσεις. Το μέγιστο κατά απόλυτη τιμή σφάλμα για τους 22°C είναι 0,79%, για 70°C είναι 0,72% και για 90°C είναι 0,68%.

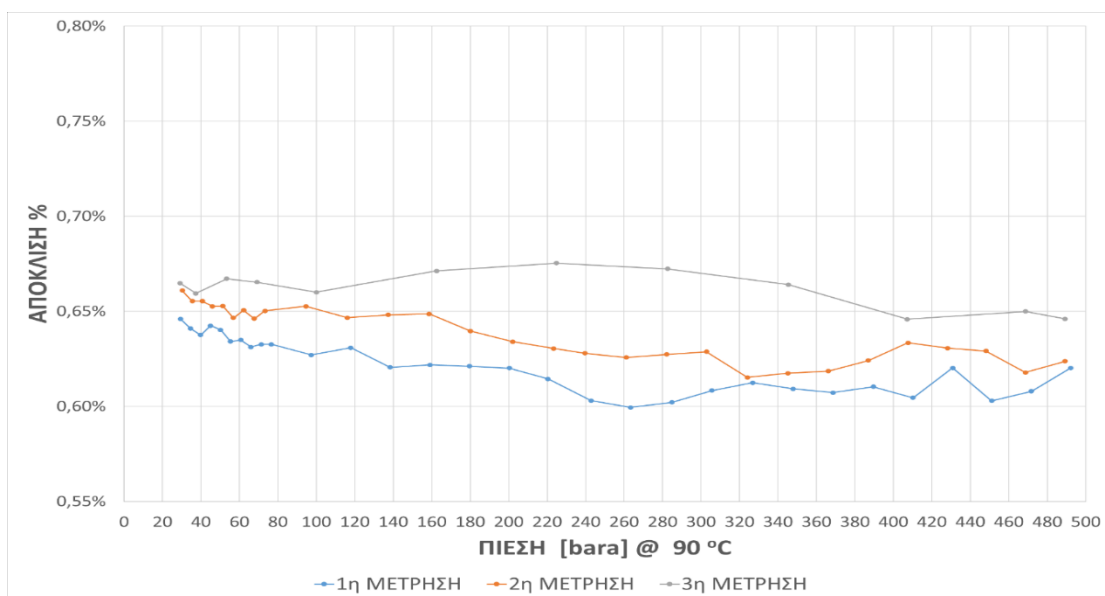
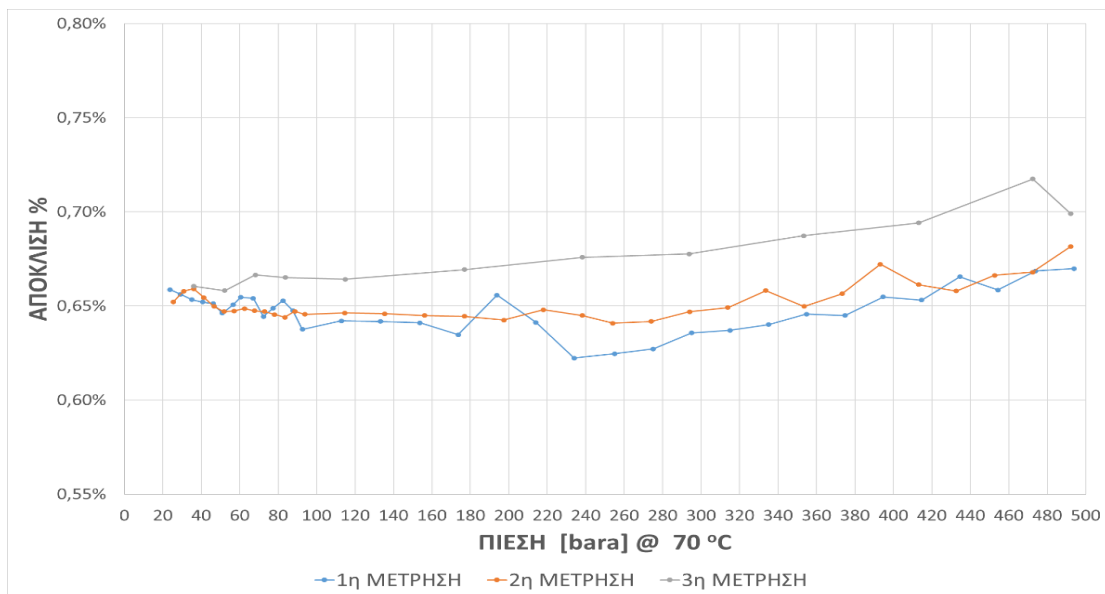
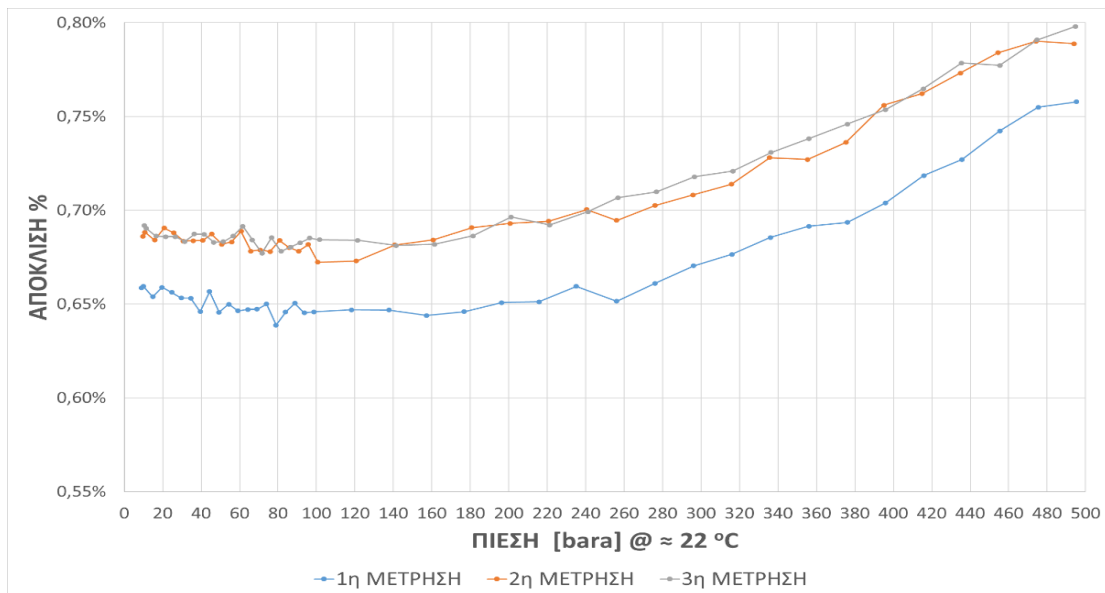
Όσον αφορά στο εξάνιο (Σχήμα 4-7) παρατηρείται και στις τρεις θερμοκρασίες μελέτης παρόμοια συμπεριφορά στις αποκλίσεις. Σε εύρος πιέσεων 10 – 70 bar και 450 – 500 bar στους 22°C υπάρχει υπερεκτίμηση της πυκνότητας ενώ στο εύρος 80 – 440 bar παρατηρείται υποεκτίμηση της πυκνότητας. Σε εύρος πιέσεων 5 – 150 bar στους 70°C υπάρχει υπερεκτίμηση της πυκνότητας ενώ στο εύρος 170 – 500 bar παρατηρείται υποεκτίμηση της πυκνότητας. Σε εύρος πιέσεων 5 – 210 bar στους 90°C υπάρχει υπερεκτίμηση της πυκνότητας ενώ στο εύρος 230 – 500 bar παρατηρείται υποεκτίμηση της πυκνότητας. Το μέγιστο κατά απόλυτη τιμή σφάλμα για τους 22°C είναι 0,11%, για 70°C είναι 0,16% και για 90°C είναι 0,26%.

Παρατηρείται και στο πεντάνιο (Σχήμα 4-8) παρόμοια συμπεριφορά στις τιμές των αποκλίσεων και στις τρεις θερμοκρασίες. Στους 70°C στη φάση της αποσυμπίεσης και για εύρος πιέσεων 140 – 350 bar υπάρχει υποεκτίμηση της πυκνότητας, ενώ εκτός αυτού του εύρους διαπιστώνεται υπερεκτίμηση. Στους 22°C και στους 90°C στις φάσεις συμπίεσης – αποσυμπίεσης παρατηρείται υπερεκτίμηση των πυκνοτήτων. Το μέγιστο κατά απόλυτη τιμή σφάλμα για τους 22°C είναι 0,43%, για 70°C είναι 0,18% και για 90°C είναι 0,24%.

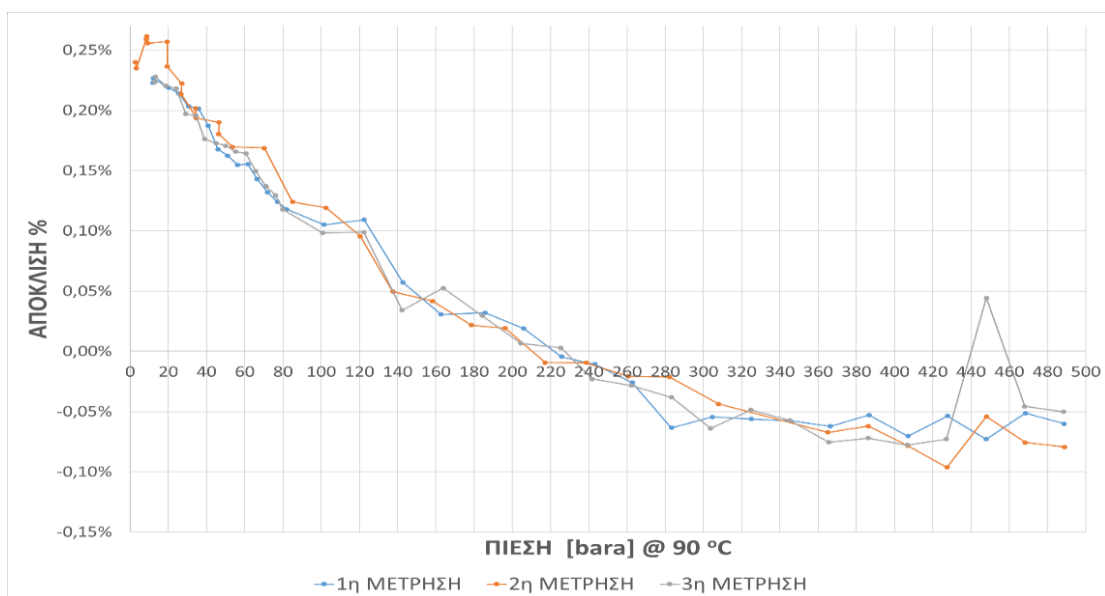
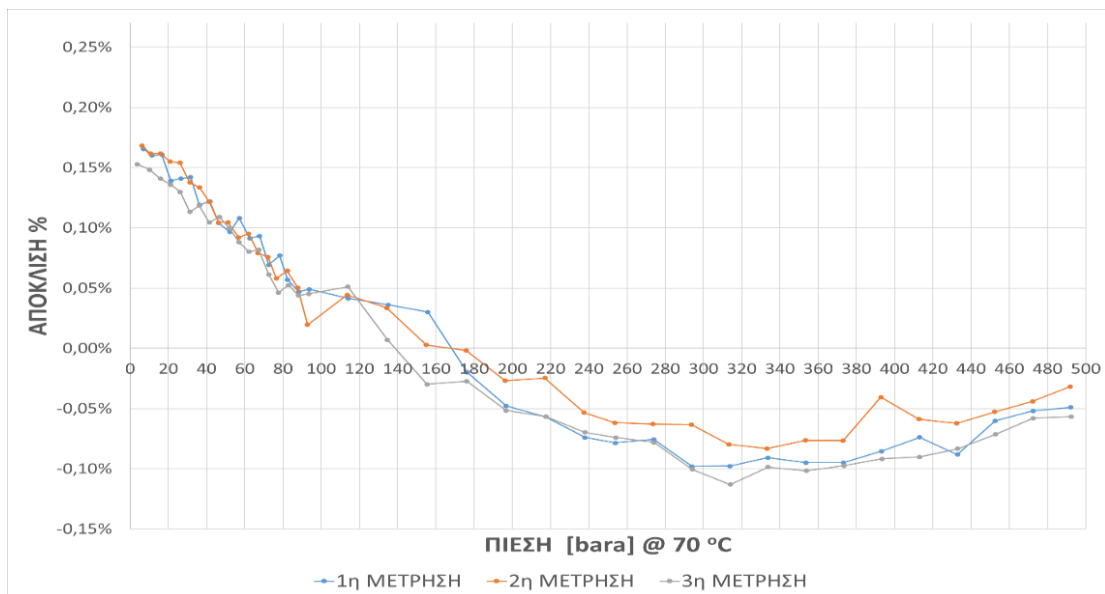
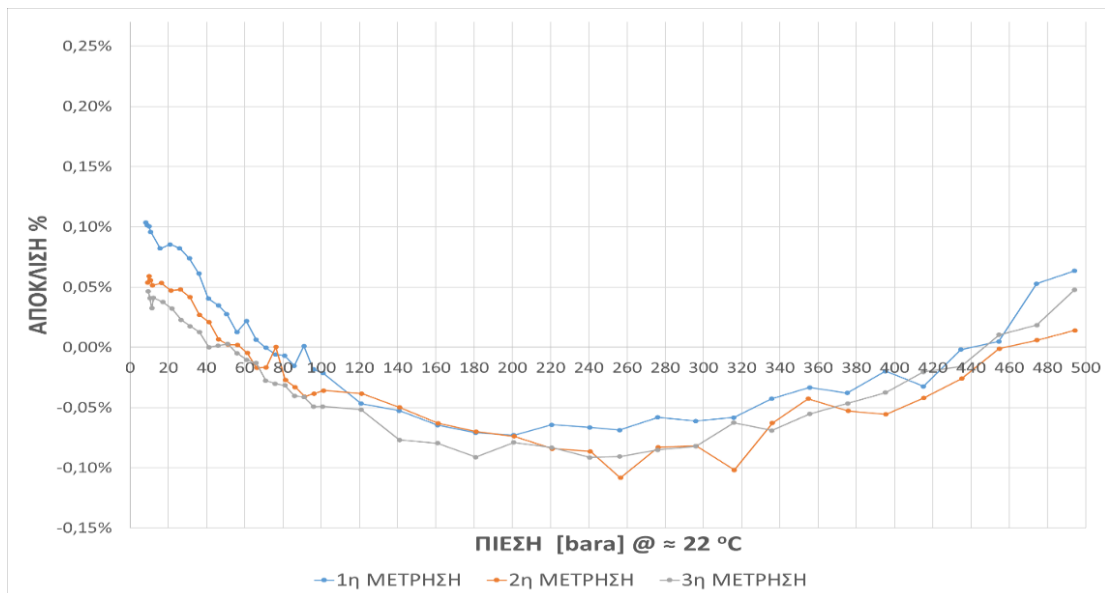
Τα παρακάτω διαγράμματα (Σχήμα 4-6, Σχήμα 4-7, Σχήμα 4-8) μας δείχνουν ουσιαστικά κατά πόσο αποκλίνουν οι μετρούμενες τιμές με τις βιβλιογραφικές για τα δυο ρευστά, στις θερμοκρασίες και πιέσεις μελέτης. Γίνεται εύκολα αντιληπτό ότι οι αποκλίσεις είναι πολύ



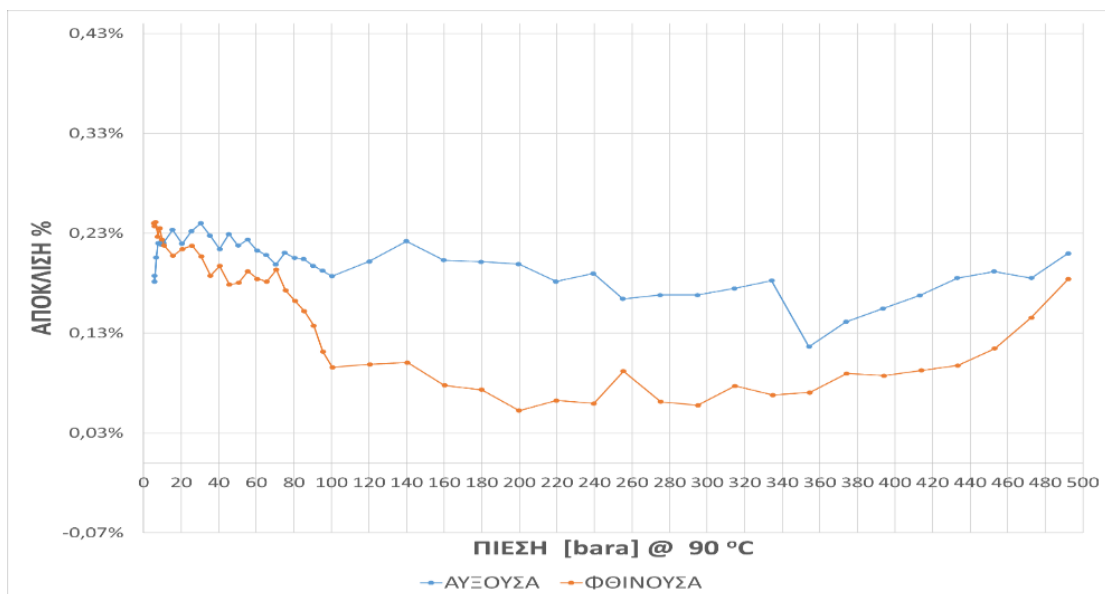
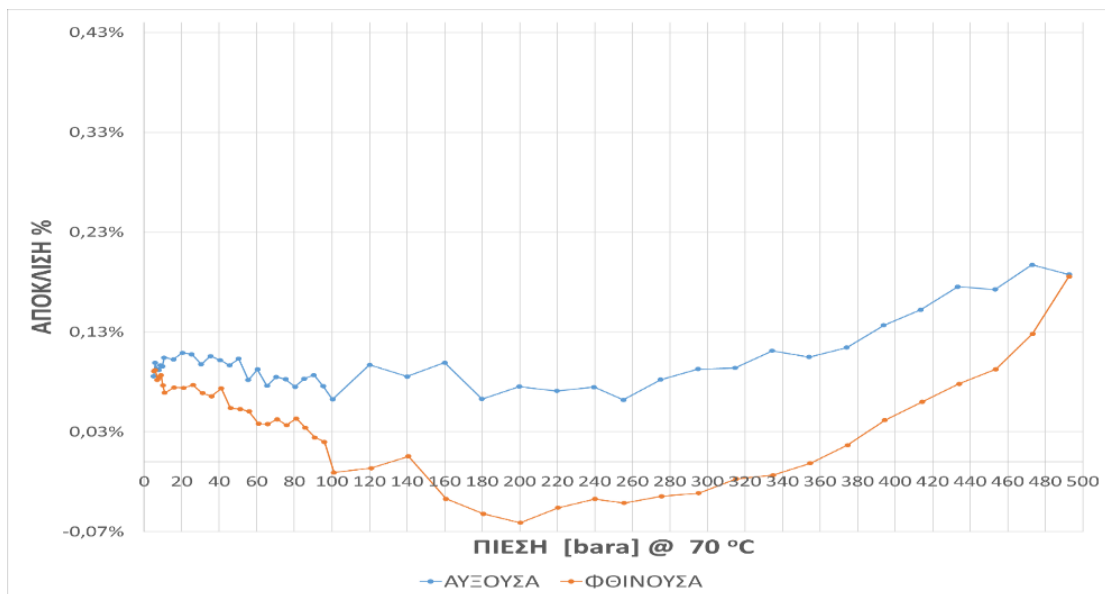
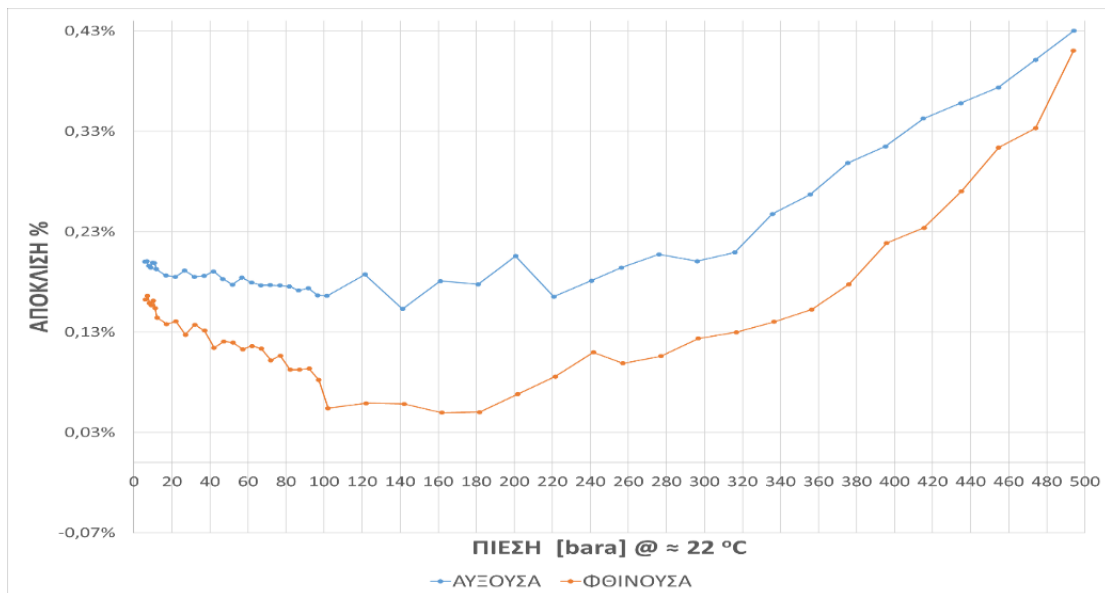
μικρότερες του 1% με χαρακτηριστική τιμή το 0,11% μέγιστο σφάλμα για το εξάνιο στους 22°C. Η τάξη μεγέθους των αποκλίσεων μας επιβεβαιώνει ότι τόσο το πυκνόμετρο όσο και η εξίσωση βαθμονόμησης που χρησιμοποιήθηκε, θεωρούνται αποδεκτά για χρήση τους για τους σκοπούς της εν λόγω διπλωματικής εργασίας.



Σχήμα 4-6. Αποκλίσεις πυκνότητας % νερού βιβλιογραφικών δεδομένων και πυκνότητας υπολογισμένης από εξίσωση για 3 επαναλήψεις σε θερμοκρασία 22°C, 70°C, 90 °C.



Σχήμα 4-7. Αποκλίσεις πυκνότητας % εξανίου βιβλιογραφικών δεδομένων και πυκνότητας υπολογισμένης από εξίσωση για 3 επαναλήψεις σε θερμοκρασία 22 °C, 70 °C, 90 °C.

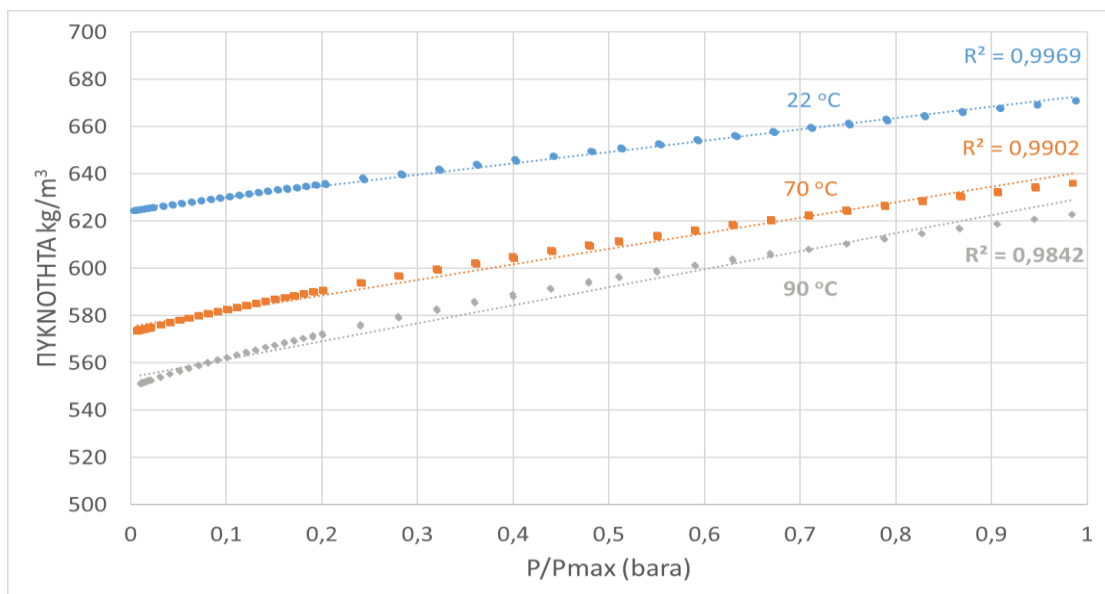
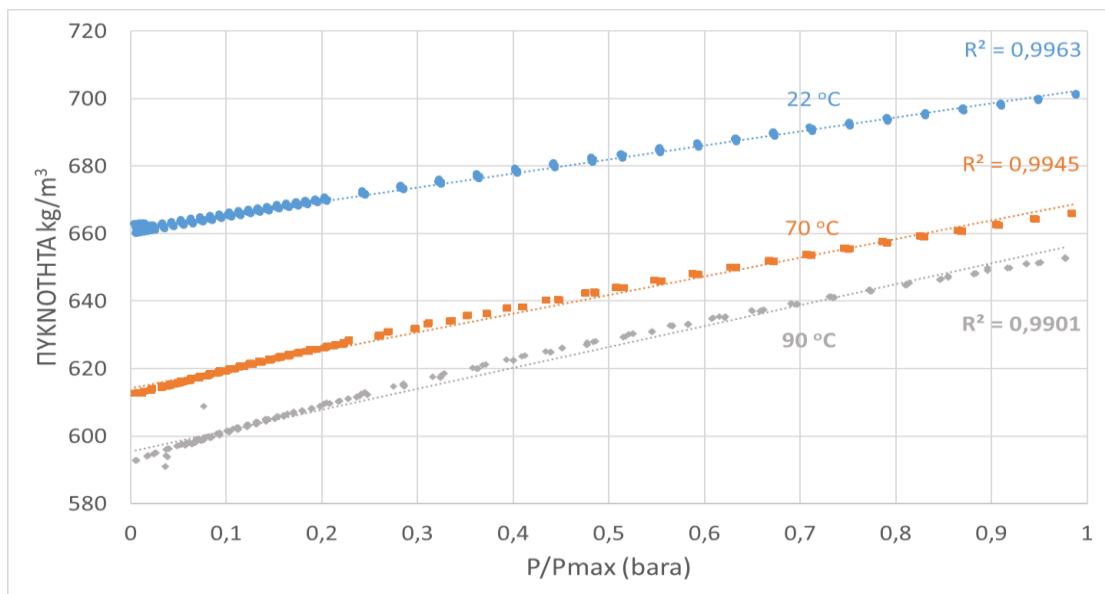
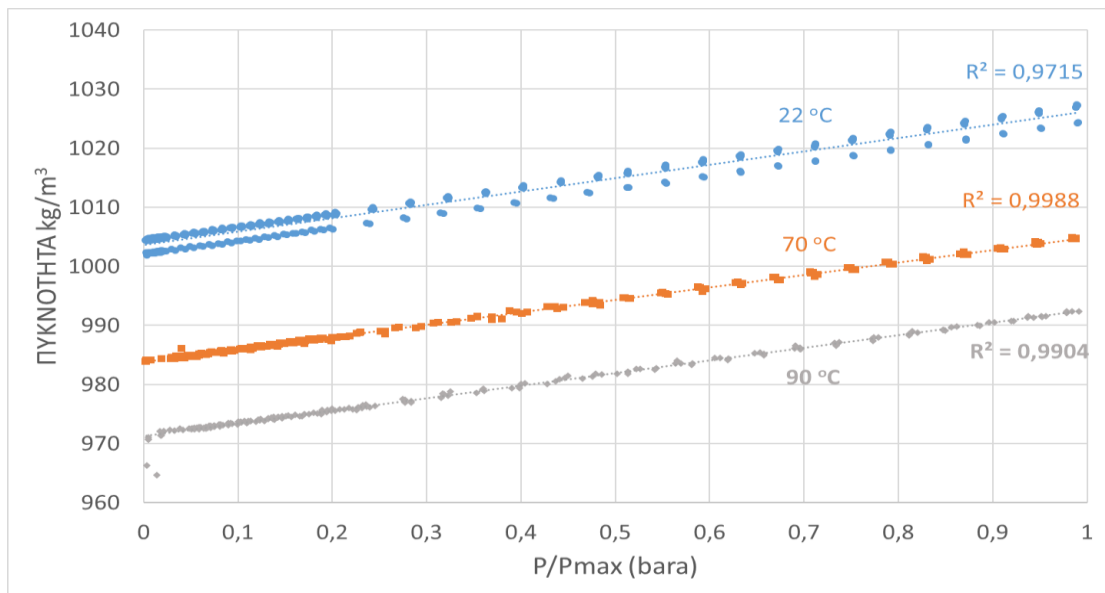


Σχήμα 4-8. Αποκλίσεις πυκνότητας % πεντανίου βιβλιογραφικών δεδομένων και πυκνότητας υπολογισμένης από εξίσωση για 3 επαναλήψεις σε θερμοκρασία 22 °C, 70 °C, 90 °C.

#### 4.4 Επαναληψιμότητα μετρήσεων

Η επαναληψιμότητα είναι μια έννοια που περιγράφει το βαθμό συμφωνίας μεταξύ των αριθμητικών τιμών για δύο ή περισσότερες επαναλαμβανόμενες μετρήσεις οι οποίες έχουν ληφθεί υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες. Η επαναληψιμότητα θεωρείται ικανοποιητική, όταν η διασπορά των τιμών σε σχέση με τη μέση τιμή του μετρούμενου μεγέθους είναι μικρή, δηλαδή τα πειραματικά αποτελέσματα βρίσκονται κοντά μεταξύ τους. Τα διαγράμματα στο Σχήμα 4-9 δείχνουν για τρεις θερμοκρασίες (22/70/90°C) και για κάθε ένα από τα ρευστά ελέγχου, έξι σετ μετρήσεων ήτοι τρεις κύκλους συμπίεσης – αποσυμπίεσης (ένας κύκλος για πεντάνιο). Χρησιμοποιώντας το πυκνόμετρο μετρήθηκαν οι περίοδοι ταλάντωσης των τριών ρευστών και μετατράπηκαν σε πυκνότητες σύμφωνα με την εξίσωση που προτείνει ο κατασκευαστής του πυκνόμετρου.

Γενικά παρατηρείται ένας πολύ καλός βαθμός επαναληψιμότητας όπου ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  των πειραματικών δεδομένων ως προς την αναμενόμενη γραμμική συμπεριφορά κυμαίνεται από 99,88% έως 97,15%. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο μικρότερος βαθμός συσχέτισης ( $R^2 = 0.9715$ ) εντοπίζεται για το νερό στους 22°C που αντιστοιχεί στην εκάστοτε θερμοκρασία δωματίου. Ο λόγος αυτής της χαμηλής συσχέτισης δεν οφείλεται στην αξιοπιστία του πυκνόμετρου αλλά αποδίδεται στο γεγονός ότι η θερμοκρασία αυτή δεν ήταν αυστηρά ελεγχόμενη καθώς διατηρείτο μέσω του συστήματος κλιματισμού, σε αντίθεση με τις θερμοκρασίες των 70°C και 90°C που επιτεύχθηκαν εντός εργαστηριακού θερμοθαλάμου με ελεγχόμενες συνθήκες. Κατόπιν των ανωτέρω συμπεραίνουμε ότι το πυκνόμετρο παρουσιάζει συνέπεια στις μετρήσεις (*measurement consistency*) και συνεπώς το θεωρούμε αξιόπιστο για τη χρήση του στο εν λόγω πείραμα.



Σχήμα 4-9. Επαναληψιμότητα μετρήσεων για το νερό (άνω), εξάνιο (μέση), πεντάνιο (κάτω) στους 22 °C, 70 °C και 90 °C με  $P_{max}=500$  bar.

## 5 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

Στόχος της παρούσης εργασίας, ήταν να παρασκευαστεί και να μετρηθεί μείγμα υδρογονανθράκων με διοξείδιο του άνθρακα προκειμένου να μελετηθεί η μεταβολή (ως προς τη θερμοκρασία και την πίεση) της πυκνότητας του. Με τη βοήθεια του λογισμικού αριθμητικής προσομοίωσης WinProp της εταιρείας CMG (Computer Modelling Group Ltd.) δοκιμάστηκαν μείγματα πεντανίου και διοξειδίου του άνθρακα σε διάφορες συστάσεις. Με βάση τη σύσταση υπολογίστηκαν οι όγκοι του κάθε συστατικού που πρέπει να εισαχθούν στη διάταξη.

### 5.1 Παραγωγή μείγματος

Ο στόχος ήταν οι παρασκευές μειγμάτων με τις ακόλουθες αναλογίες (% mol/mol):

- 75% Πεντάνιο - CO<sub>2</sub> 25%
- 50% Πεντάνιο - CO<sub>2</sub> 50%
- 25% Πεντάνιο - CO<sub>2</sub> 75%

Ωστόσο η ακριβής σύσταση του μείγματος που προέκυψε παρουσιάζει διαφοροποιήσεις ως προς την ανωτέρω σύσταση. Εν τέλει παράχθηκαν τρία μείγματα στις παρακάτω αναλογίες (% mol/mol):

- 72 % Πεντάνιο - CO<sub>2</sub> 28 %
- 51 % Πεντάνιο - CO<sub>2</sub> 49 %
- 39,7 % Πεντάνιο - CO<sub>2</sub> 60,3 %

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 22, 70 και 90°C και πιέσεις έως 500 bar.

### 5.2 Υπολογισμός αναλογίας μείγματος

Αρχικά από τις πειραματικές μετρήσεις που λήφθηκαν για τα τρία μείγματα, εντοπίστηκε το σημείο φυσαλίδας (*bubble point*) κάθε μείγματος σε θερμοκρασία μελέτης 70°C (343,15K). Το σημείο φυσαλίδας εντοπίστηκε στα σημεία που παρατηρήθηκε αλματώδης διαφορά του ρυθμού μεταβολής της περιόδου που καταγράφηκε στο πυκνόμετρο. Για το 1<sup>ο</sup> μείγμα η πίεση και η θερμοκρασία στο σημείο βρασμού ήταν 7,2413 MPa (72,413bar) και 343,74K (70,59°C), για το 2<sup>ο</sup> μείγμα ήταν 6,1013 MPa (61,013bar) και 343,79K (70,64°C) και για το 3<sup>ο</sup> μείγμα ήταν 3,7513 MPa (37,513bar) και 343,78K (70,63°C).

Στις παραπάνω συνθήκες αναζητήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα για συστήματα διοξειδίου του άνθρακα και πεντανίου που παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την αναλογία του μείγματος (Katsumi, et al., 1998). Ο Πίνακας 5-1 παρουσιάζει τα δεδομένα για τιμές γραμμομοριακών λόγων διοξειδίου του άνθρακα - πεντανίου κοντά στις συνθήκες που μετρήθηκαν πειραματικά. Η θερμοκρασία στην οποία βρέθηκαν τα σημεία φυσαλίδας για κάθε μείγμα είναι κοντά στους 343,15K. Τα δεδομένα όμως δεν έχουν μετρήσεις αναλογίας σε αυτή τη θερμοκρασία αλλά έχουν σε θερμοκρασίες 333,15K και 363,15K. Εφόσον οι θερμοκρασίες σημείου φυσαλίδας για κάθε μείγμα είναι εντός του εύρους 333,15 – 363,15K, μπορεί να γίνει εφαρμογή γραμμικής παρεμβολής και έτσι να βρεθεί η τιμή αναλογίας στην επιθυμητή θερμοκρασία για κάθε μείγμα.

Ο Πίνακας 5-1 δεν παρέχει πληροφορίες στις πιέσεις που μετρήθηκαν πειραματικά, ωστόσο μας παρέχει τιμές κοντά σε αυτές. Συνεπώς, εφαρμόζεται γραμμική παρεμβολή και για τις τιμές πίεσης που βρίσκονται αμέσως μετά και αμέσως πριν της ζητούμενης πειραματικής

μέτρησης. Η διαδικασία εφαρμόζεται πρώτα για την πίεση στις θερμοκρασίες 333,15K και 363,15K οπότε προκύπτουν δυο τιμές αναλογίας για την ζητούμενη πίεση σε δυο διαφορετικές όμως θερμοκρασίες. Εφαρμόζοντας πάλι γραμμική παρεμβολή για τις θερμοκρασίες αυτή τη φορά, βρίσκεται επακριβώς η τιμή αναλογίας για τη ζητούμενη πίεση (7,2413 MPa για το πρώτο μείγμα) και για τη ζητούμενη θερμοκρασία (343,74K). Ομοίως ακολουθείται η ίδια διαδικασία και για τα άλλα δυο μείγματα στις αντίστοιχες πιέσεις.

Πίνακας 5-1. Δεδομένα γραμμομοριακών λόγων για ισορροπία υγρής - αέριας φάσης διοξειδίου του άνθρακα (1) και πεντανίου (2), Ολική πίεση  $P$ , Υγρή φάση  $x_1$  και Αέρια φάση  $y_1$  (Katsumi, et al., 1998).

$P/\text{MPa}$	$x_1$	$y_1$	$P/\text{MPa}$	$x_1$	$y_1$
310.15 K					
0.566	0.037	0.786	5.075	0.621	0.953
0.808	0.064	0.845	6.022	0.781	0.962
1.088	0.101	0.874	6.516	0.846	0.963
2.059	0.208	0.928	6.960	0.897	0.967
3.085	0.328	0.942	7.089	0.910	0.968
3.863	0.444	0.951	7.310	0.925	0.968
333.15 K					
0.596	0.029	0.632	6.989	0.636	0.922
1.291	0.086	0.802	8.054	0.751	0.915
2.011	0.150	0.860	8.340	0.778	0.910
3.026	0.242	0.895	8.438	0.788	0.907
3.992	0.332	0.908	8.665	0.815	0.899
5.165	0.445	0.919	8.754	0.829	0.892
5.944	0.527	0.922			
363.15 K					
0.947	0.031	0.451	7.058	0.467	0.849
1.173	0.041	0.543	7.985	0.540	0.847
1.459	0.062	0.611	9.136	0.636	0.826
2.257	0.119	0.734	9.227	0.646	0.824
3.095	0.177	0.787	9.454	0.678	0.813
4.071	0.251	0.821	9.532	0.688	0.807
5.000	0.317	0.839	9.651	0.707	0.795
5.816	0.372	0.848	9.671	0.710	0.789

### 5.3 Μέτρηση πυκνότητας

Η καταγραφή των μετρήσεων πραγματοποιήθηκε ξεκινώντας από 80 bar (πίεση άνω του σημείου βρασμού του μείγματος) όπου το μείγμα είναι μονοφασικό έως και την μέγιστη πίεση (500 bar) και σταδιακά εκτονώθηκε φτάνοντας την τιμή όπου εντοπίστηκε το σημείο βρασμού και για τις τρεις θερμοκρασίες. Στις υψηλές πιέσεις το μείγμα ήταν μονοφασικό, ενώ σε πιέσεις κάτω από το σημείο φυσαλίδας, σχηματίζονταν δύο φάσεις. Ο σχηματισμός αέριας φάσης γινόταν αντιληπτός από τη μεγάλη αύξηση του όγκου του νερού της αντλίας για μικρή πτώση της πίεσης αλλά και από την απότομη αλλαγή του ρυθμού μεταβολής της περιόδου ταλάντωσης που αναγράφεται στο πυκνόμετρο.

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. Στην περιοχή πιέσεων όπου συνυπήρχαν δύο φάσεις (υγρή και αέρια), εκτός από τη μεταφορά του μείγματος από το ένα αυτόκλειστο στο άλλο, ήταν απαραίτητη και η καλή ανάδευση του με τη βοήθεια εξωτερικού μηχανισμού που είναι συνδεδεμένος με τα 2 αυτόκλειστα και επιτρέπει την περιστροφή τους προκειμένου να επιτευχθεί σχετικά γρήγορα η ισορροπία. Η μεταφορά επιτυγχάνονταν χρησιμοποιώντας και τις 2 αντλίες, με την πρώτη να εισπνέζει νερό στο ένα αυτόκλειστο και τη δεύτερη να απομακρύνει ίσο όγκο νερού από το άλλο αυτόκλειστο. Όταν 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.

Κατά τις μεταφορές του ρευστού παρατηρείται πως η πυκνότητα δεν έχει σταθεροποιηθεί και κυμαίνεται εντός ενός 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. Μεταφέροντας το μείγμα από το αυτόκλειστο 1 στο αυτόκλειστο 2, από το πυκνόμετρο διέρχεται πρώτα η αέρια φάση και στη συνέχεια η υγρή. Όταν το μείγμα καταλήξει στο αυτόκλειστο 2, το αέριο ως ελαφρύτερη φάση, βρίσκεται στο πάνω μέρος του θαλάμου, οπότε ο κλάδος που συνδέει τα δύο πιστόνια και το πυκνόμετρο, είναι γεμάτος με την υγρή φάση. Έτσι, καθίσταται δυνατή η μέτρηση της πυκνότητας της υγρής φάσης.

#### 5.4 Υπολογισμός πυκνότητας

Η παρούσα διπλωματική προσβλέπει στη σύγκριση των τιμών πυκνότητας μειγμάτων που μετρήθηκαν πειραματικά στο εργαστήριο με αυτές που μπορούν να υπολογιστούν μέσω προσομοίωσης μέσω του λογισμικού WinProp. Για την προσομοίωση του μείγματος και τον υπολογισμό των πυκνοτήτων χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο κυβικής καταστατικής εξίσωσης των Peng – Robinson (PR 78). Για την βέλτιστη προσέγγιση των τιμών πυκνότητας ρυθμίστηκαν οι παράμετροι της διόρθωσης όγκου (*Volume Shift*) και του  $d_{ij}$  (η αλληλεπίδραση των μορίων σε ζεύγη συστατικών).

Volume shift είναι ο διορθωμένος όγκος υγρών τον οποίο δεν υπολογίζουν με ακρίβεια οι καταστατικές εξισώσεις όπως περιεγράφηκε αναλυτικά στο Κεφάλαιο 2.7. Παρά την ευρεία χρήση των καταστατικών εξισώσεων στην πετρελαϊκή βιομηχανία, κάποιες από τις παραμέτρους τους (όγκος, πίεση) χρειάζονται προσαρμογή (*tuning*) πριν την εφαρμογή τους. Αυτό συμβαίνει λόγω της ευρείας ποικιλίας των ρευστών σε έναν ταμιευτήρα, 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. Στα παρακάτω διαγράμματα απεικονίζονται οι πειραματικές και οι εκτιμώμενες τιμές των πυκνοτήτων των μειγμάτων ως προς την πίεση και τη θερμοκρασία.

##### 5.4.1 Πυκνότητες 1<sup>ου</sup> μείγματος

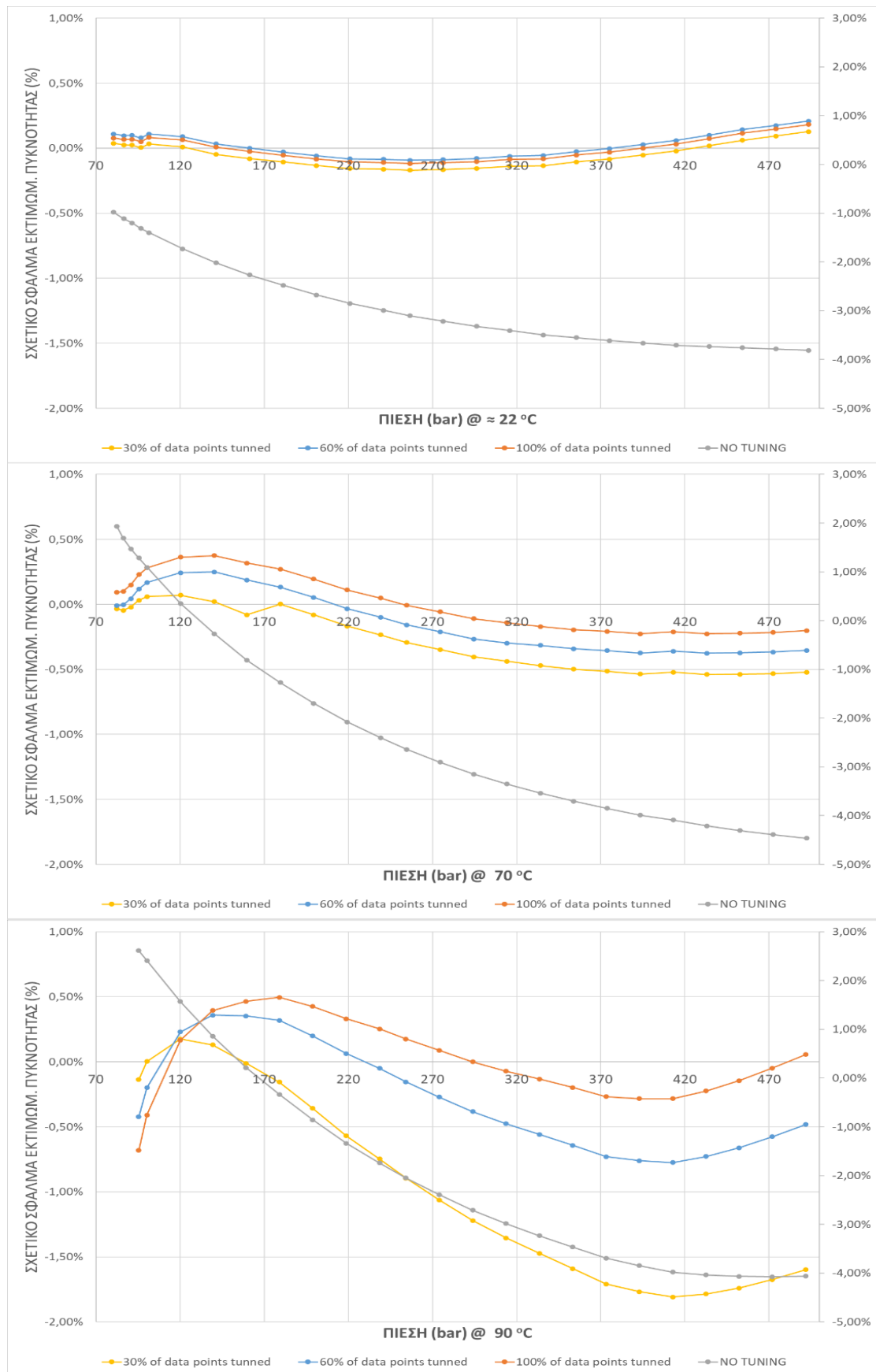
Ο Πίνακας 5-2 παρουσιάζει τις πυκνότητες του 1<sup>ου</sup> μείγματος για θερμοκρασίες για  $T \approx 22^\circ\text{C}$ ,  $77^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$  όπως αυτές μετρήθηκαν με το πυκνόμετρο αλλά και όπως τελικά υπολογίζονται από το πρόγραμμα WinProp μετά την χρήση του 100% των δεδομένων για την ρύθμιση των παραμέτρων του. Παρατηρείται η άριστη προσέγγιση της πυκνότητας μέσω προσομοίωσης για όλες τις πιέσεις του πειράματος. Ειδικότερα, η απόκλιση δεν ξεπερνά το 0,7% που είναι στα όρια του στατιστικού σφάλματος.

Πίνακας 5-2. Μετρηθείσες πυκνότητες έναντι τελικά προσομοιωμένων 1<sup>ου</sup> μείγματος για T=22°C, 77°C, 90°C.

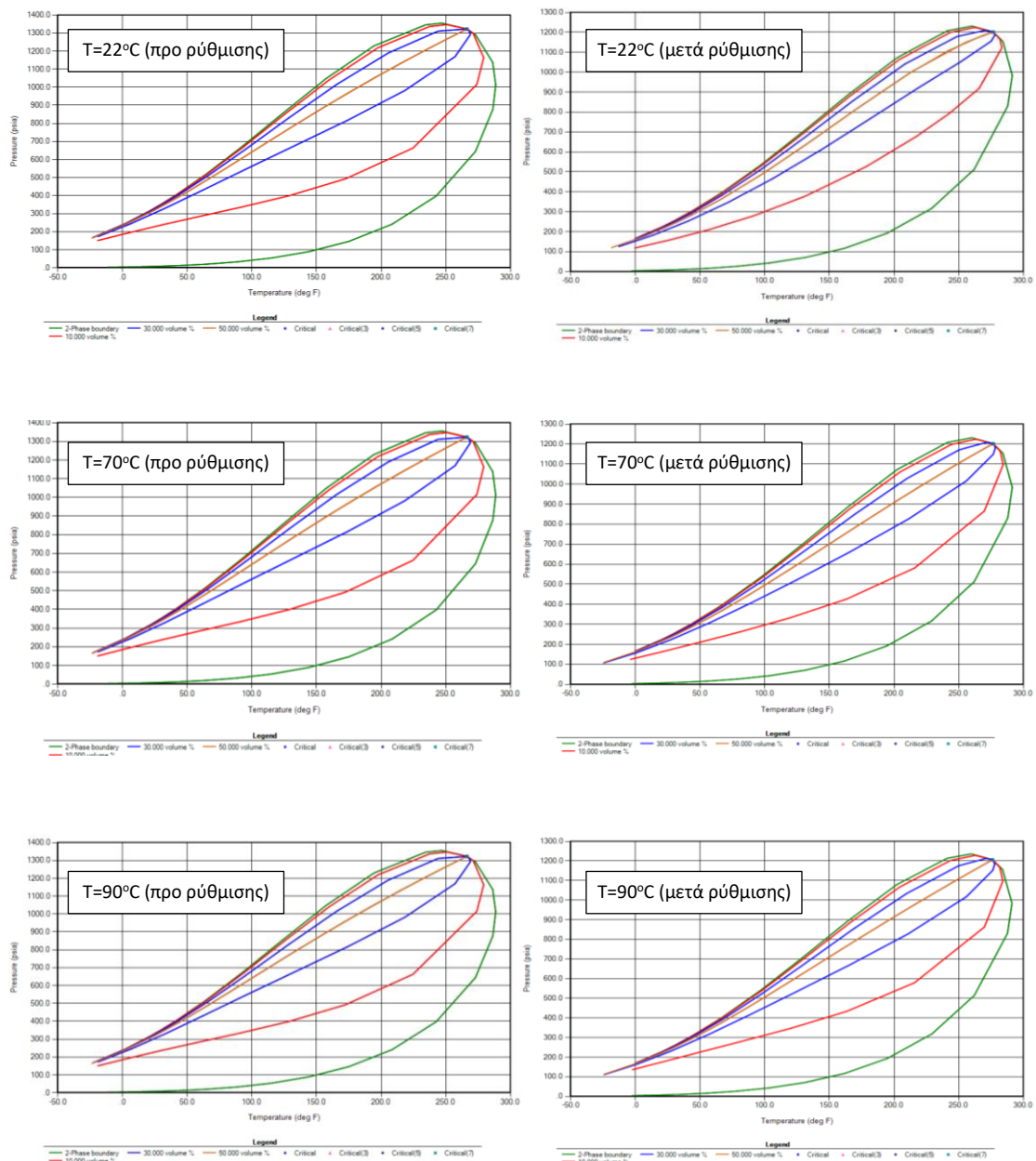
T=22°C				T=70°C				T=90°C			
ΠΙΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΘ.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΟΜ.	ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΠΙΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΘ.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΟΜ.	ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΠΙΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΘ.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΟΜ.	ΑΠΟΚΛΙΣΗ
bar	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	bar	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	bar	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%
80.6	714.8	714.2	-0.1%	82.5	593.1	592.5	-0.1%	95.5	535.3	539.0	0.7%
86.7	716.8	716.3	-0.1%	86.3	596.4	595.8	-0.1%	100.4	542.5	544.7	0.4%
91.6	718.5	718.0	-0.1%	90.8	600.3	599.4	-0.1%	120.2	565.9	565.0	-0.2%
96.7	720.0	719.7	-0.1%	95.7	604.6	603.2	-0.2%	139.4	583.6	581.3	-0.4%
101.7	721.7	721.1	-0.1%	100.6	608.5	606.8	-0.3%	159.3	598.6	595.8	-0.5%
121.6	727.7	727.2	-0.1%	120.4	622.7	620.4	-0.4%	179.1	611.1	608.1	-0.5%
141.5	733.1	733.1	0.0%	140.5	634.7	632.4	-0.4%	198.9	622.0	619.3	-0.4%
161.4	738.3	738.5	0.0%	159.9	644.7	642.6	-0.3%	218.8	631.6	629.5	-0.3%
181.3	743.2	743.6	0.1%	179.7	653.8	652.0	-0.3%	238.7	640.4	638.7	-0.3%
201.2	747.8	748.4	0.1%	199.5	661.9	660.6	-0.2%	254.3	646.6	645.4	-0.2%
221.1	752.1	752.9	0.1%	219.4	669.3	668.5	-0.1%	274.1	653.9	653.3	-0.1%
241.0	756.4	757.2	0.1%	239.2	676.1	675.8	0.0%	293.9	660.7	660.7	0.0%
256.7	759.5	760.4	0.1%	254.8	681.1	681.1	0.0%	313.7	667.1	667.5	0.1%
276.4	763.4	764.3	0.1%	274.6	687.2	687.5	0.1%	333.5	673.0	673.9	0.1%
296.2	767.2	768.0	0.1%	294.5	692.8	693.6	0.1%	353.3	678.6	680.0	0.2%
316.0	770.8	771.5	0.1%	314.3	698.3	699.2	0.1%	373.2	683.8	685.7	0.3%
335.7	774.2	774.8	0.1%	334.1	703.4	704.6	0.2%	392.9	689.1	691.0	0.3%
355.4	777.7	778.1	0.1%	353.9	708.2	709.6	0.2%	412.7	694.1	696.1	0.3%
375.1	780.9	781.2	0.0%	373.7	712.9	714.3	0.2%	432.5	699.4	701.0	0.2%
395.0	784.2	784.2	0.0%	393.5	717.3	718.9	0.2%	452.2	704.5	705.6	0.1%
414.7	787.3	787.0	0.0%	413.2	721.7	723.2	0.2%	471.9	709.6	709.9	0.0%
434.4	790.4	789.8	-0.1%	433.0	725.7	727.3	0.2%	491.7	714.6	714.2	-0.1%
454.2	793.4	792.4	-0.1%	452.7	729.6	731.2	0.2%				
474.0	796.2	795.1	-0.1%	472.5	733.5	735.0	0.2%				
493.5	798.9	797.5	-0.2%	492.2	737.2	738.6	0.2%				

Στο Σχήμα 5-1 συγκρίνονται οι πειραματικές πυκνότητες με την προσομοίωση μέσω Winprop πριν την εφαρμογή των ρυθμίσεων και μετά για το 1<sup>ο</sup> μείγμα σε θερμοκρασίες 22 °C, 70 °C και 90°C και με την εισαγωγή όλων των δεδομένων στην προσομοίωση με το 30% των δεδομένων και με το 60% αντίστοιχα. Είναι εμφανής η σύγκλιση των τιμών της εκτιμωμένης πυκνότητας με αυτές που προκύπτουν από την προσομοίωση μετά τη ρύθμιση των παραμέτρων. Ωστόσο παρατηρείται καλύτερη σύγκλιση όταν στον προσομοιωτή εισάγονται όλα τα πειραματικά δεδομένα έναντι μικρότερου ποσοστού εισαγωγής δεδομένων. Στους 70°C οι αποκλίσεις αρχίζουν να γίνονται πιο αισθητές. Οι εκτιμώμενες πυκνότητες όμως σε σχέση με αυτές του προσομοιωτή για το 100% των δεδομένων στην προσομοίωση εξακολουθούν να συγκλίνουν. Στους 90°C οι διαφορές είναι ακόμα πιο αισθητές σε σχέση με τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Το tuning με το 30% των δεδομένων στην προσομοίωση αποκλίνει ακόμα περισσότερο.

Στο Σχήμα 5-2 δίνονται επίσης και τα διαγράμματα φακέλου φάσεων του 1<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων προσομοίωσης στο πρόγραμμα WinProp. Μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων, παρατηρείται σε κάθε θερμοκρασία μείωση της πίεσης του κρίσιμου σημείου κατά περίπου 100 psia.



Σχήμα 5-1. Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων του 1<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C με εισαγωγή 30%, 60% και 100% αντίστοιχα, των πειραματικών δεδομένων στον προσομοιωτή.



Σχήμα 5-2. Φάκελος φάσεων του 1<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων.

#### 5.4.2 Πυκνότητες 2<sup>ου</sup> μείγματος

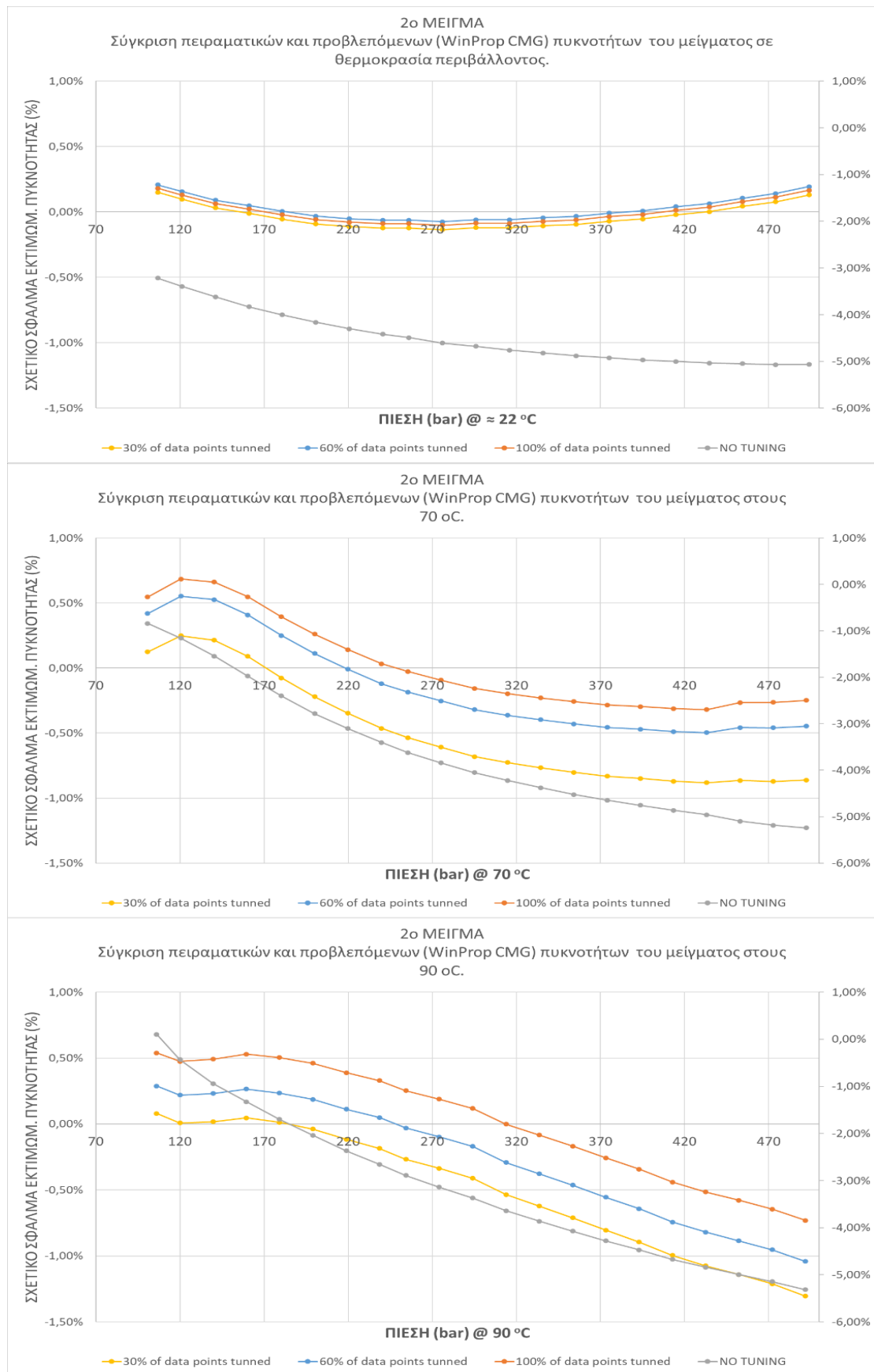
Ο Πίνακας 5-3 παρουσιάζει τις πυκνότητες του 2<sup>ου</sup> μείγματος για θερμοκρασίες για  $T \approx 22^\circ\text{C}$ ,  $77^\circ\text{C}$ ,  $90^\circ\text{C}$  όπως αυτές μετρήθηκαν με το πυκνόμετρο αλλά και όπως τελικά υπολογίζονται από το πρόγραμμα WinProp μετά την χρήση του 100% των δεδομένων για την ρύθμιση των παραμέτρων του. Παρατηρείται και εδώ η άριστη προσέγγιση της πυκνότητας μέσω προσομοίωσης για όλες τις πιέσεις του πειράματος όπου πάλι η απόκλιση δεν ξεπερνά το 0,7% που είναι στα όρια του στατιστικού σφάλματος.

Πίνακας 5-3. Μετρηθείσες πυκνότητες έναντι τελικά προσομοιωμένων 2<sup>ου</sup> μείγματος για T=22°C, 77°C, 90°C.

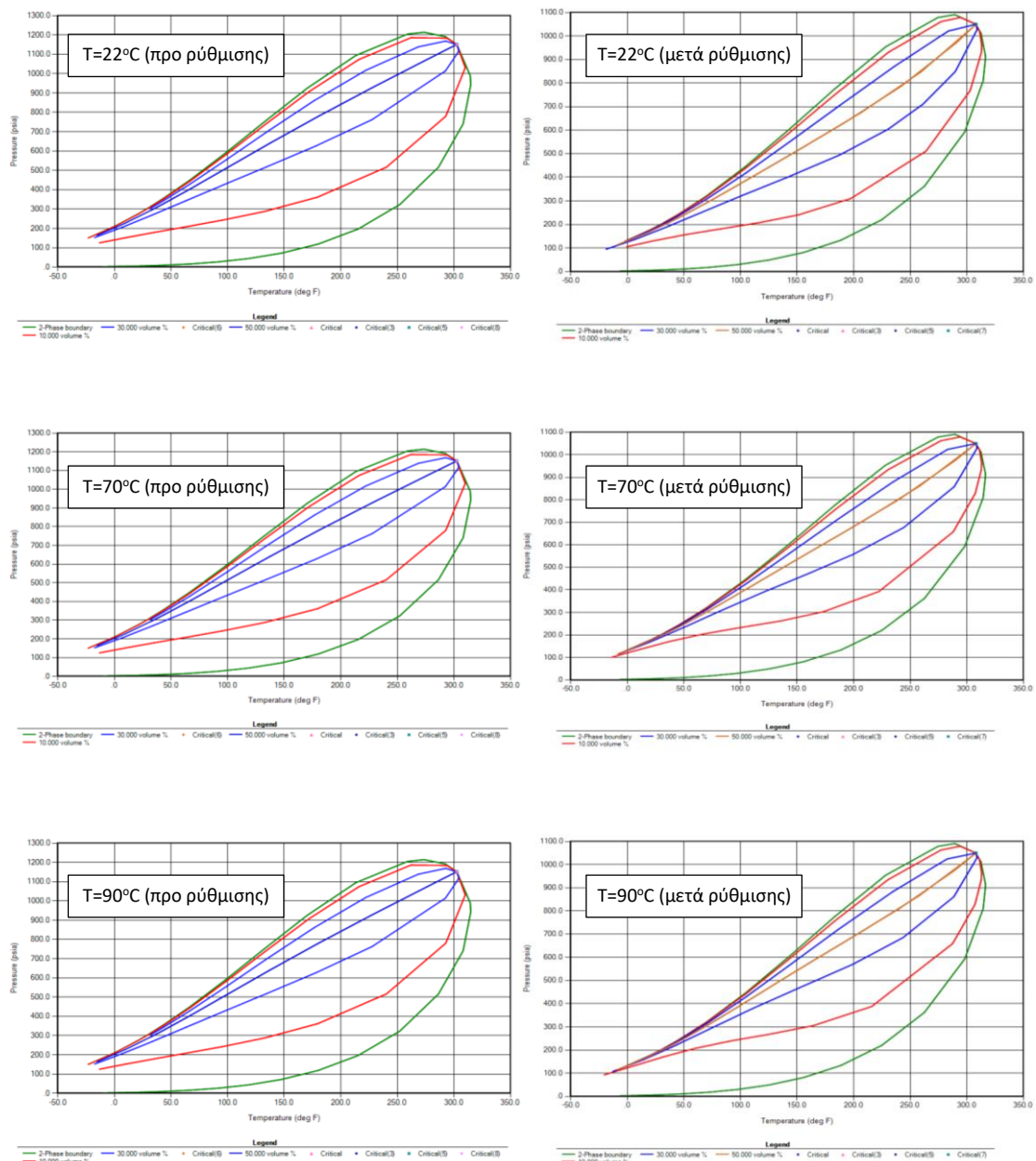
T=22°C				T=70°C				T=90°C			
ΠΙΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΘ.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΟΜ.	ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΠΙΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΘ.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΟΜ.	ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΠΙΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΘ.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΟΜ.	ΑΠΟΚΛΙΣΗ
bar	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	bar	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	bar	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%
106.9	699.2	698.0	-0.2%	100.8	614.2	610.9	-0.5%	106.1	571.4	568.3	-0.5%
121.2	702.2	701.3	-0.1%	120.7	624.5	620.2	-0.7%	120.1	580.3	577.5	-0.5%
141.1	706.1	705.7	-0.1%	140.5	632.9	628.7	-0.7%	139.8	592.0	589.1	-0.5%
161.1	709.8	709.6	0.0%	160.4	639.8	636.3	-0.5%	159.5	602.5	599.3	-0.5%
180.9	713.3	713.5	0.0%	180.3	645.9	643.3	-0.4%	179.2	611.5	608.4	-0.5%
200.9	716.7	717.2	0.1%	200.2	651.4	649.7	-0.3%	199.0	619.6	616.8	-0.5%
220.8	720.0	720.6	0.1%	220.0	656.6	655.7	-0.1%	219.0	626.9	624.5	-0.4%
240.7	723.2	723.9	0.1%	239.9	661.5	661.3	0.0%	238.7	633.5	631.4	-0.3%
256.2	725.7	726.3	0.1%	255.5	665.0	665.2	0.0%	254.4	638.2	636.6	-0.3%
276.2	728.5	729.3	0.1%	275.3	669.5	670.2	0.1%	274.2	643.9	642.7	-0.2%
296.0	731.5	732.2	0.1%	295.0	673.7	674.8	0.2%	294.0	649.3	648.5	-0.1%
315.8	734.3	734.9	0.1%	314.7	677.8	679.2	0.2%	313.9	653.9	653.9	0.0%
335.7	737.1	737.6	0.1%	334.5	681.8	683.4	0.2%	333.7	658.5	659.0	0.1%
355.5	739.7	740.1	0.1%	354.2	685.5	687.2	0.3%	353.4	662.7	663.8	0.2%
375.3	742.3	742.6	0.0%	374.0	689.1	691.1	0.3%	373.2	666.6	668.3	0.3%
395.1	744.8	744.9	0.0%	393.6	692.6	694.7	0.3%	393.0	670.4	672.6	0.3%
414.9	747.3	747.2	0.0%	413.3	695.9	698.1	0.3%	412.8	673.8	676.8	0.4%
434.7	749.6	749.3	0.0%	433.1	699.1	701.4	0.3%	432.6	677.2	680.7	0.5%
454.5	752.0	751.4	-0.1%	453.0	701.8	703.6	0.3%	452.2	680.5	684.4	0.6%
474.1	754.3	753.5	-0.1%	472.7	704.7	706.6	0.3%	472.1	683.6	688.0	0.6%
494.0	756.7	755.4	-0.2%	492.4	707.7	709.5	0.2%	491.9	686.4	691.4	0.7%

Στο Σχήμα 5-3 συγκρίνονται οι πειραματικές πυκνότητες με την προσομοίωση του μοντέλου Winprop πριν την εφαρμογή των ρυθμίσεων και μετά για το 2<sup>ο</sup> μείγμα. Σε θερμοκρασίες 22°C, 70°C και 90°C και με την εισαγωγή όλων των δεδομένων στην προσομοίωση με το 30% των δεδομένων και με το 60% αντίστοιχα. Στο 2<sup>ο</sup> μείγμα παρατηρείται ότι η διαφορά των εκτιμωμένων πυκνοτήτων και των πυκνοτήτων που προκύπτουν από το πρόγραμμα προσομοίωσης πριν το tuning είναι μεγαλύτερη στους 22°C έναντι του 1<sup>ου</sup> μείγματος στην ίδια θερμοκρασία. Με την αύξηση της θερμοκρασίας κρίνεται απαραίτητη η εισαγωγή περισσότερων δεδομένων στην προσομοίωση προκειμένου να εξαχθούν ασφαλέστερα αποτελέσματα πυκνότητας σε σχέση με την εκτιμωμένη εκ της βιβλιογραφίας. Στους 90°C για το 2<sup>ο</sup> μείγμα, σε υψηλές πιέσεις 400bar και πάνω φαίνεται να αρχίζουν να αποκλίνουν οι πυκνότητες μεταξύ τους.

Στο Σχήμα 5-4 δίνονται επίσης και τα διαγράμματα φακέλου φάσεων του 2<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων προσομοίωσης στο πρόγραμμα WinProp. Μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων, παρατηρείται και εδώ μείωση της πίεσης του κρίσιμου σημείου κατά περίπου 100 psia σε όλες τις θερμοκρασίες.



Σχήμα 5-3. Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων του 2<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C με εισαγωγή 30%, 60% και 100% αντίστοιχα, των πειραματικών δεδομένων στον προσομοιωτή.



Σχήμα 5-4. Φάκελος φάσεων του 2<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων.

#### 5.4.3 Πυκνότητες 3<sup>ου</sup> μείγματος

Ο Πίνακας 5-4 παρουσιάζει τις πυκνότητες του 3<sup>ου</sup> μείγματος για θερμοκρασίες για  $T \approx 22^\circ\text{C}$ ,  $77^\circ\text{C}$  όπως αυτές μετρήθηκαν με το πυκνόμετρο αλλά και όπως τελικά υπολογίζονται από το πρόγραμμα WinProp μετά την χρήση του 100% των δεδομένων για την ρύθμιση των παραμέτρων του. Παρατηρείται και εδώ η άριστη προσέγγιση της πυκνότητας μέσω προσομοίωσης για όλες τις πιέσεις του πειράματος όπου πάλι η απόκλιση δεν ξεπερνά το 0,4% που είναι κατά πολύ μικρότερη από το στατιστικό σφάλμα.



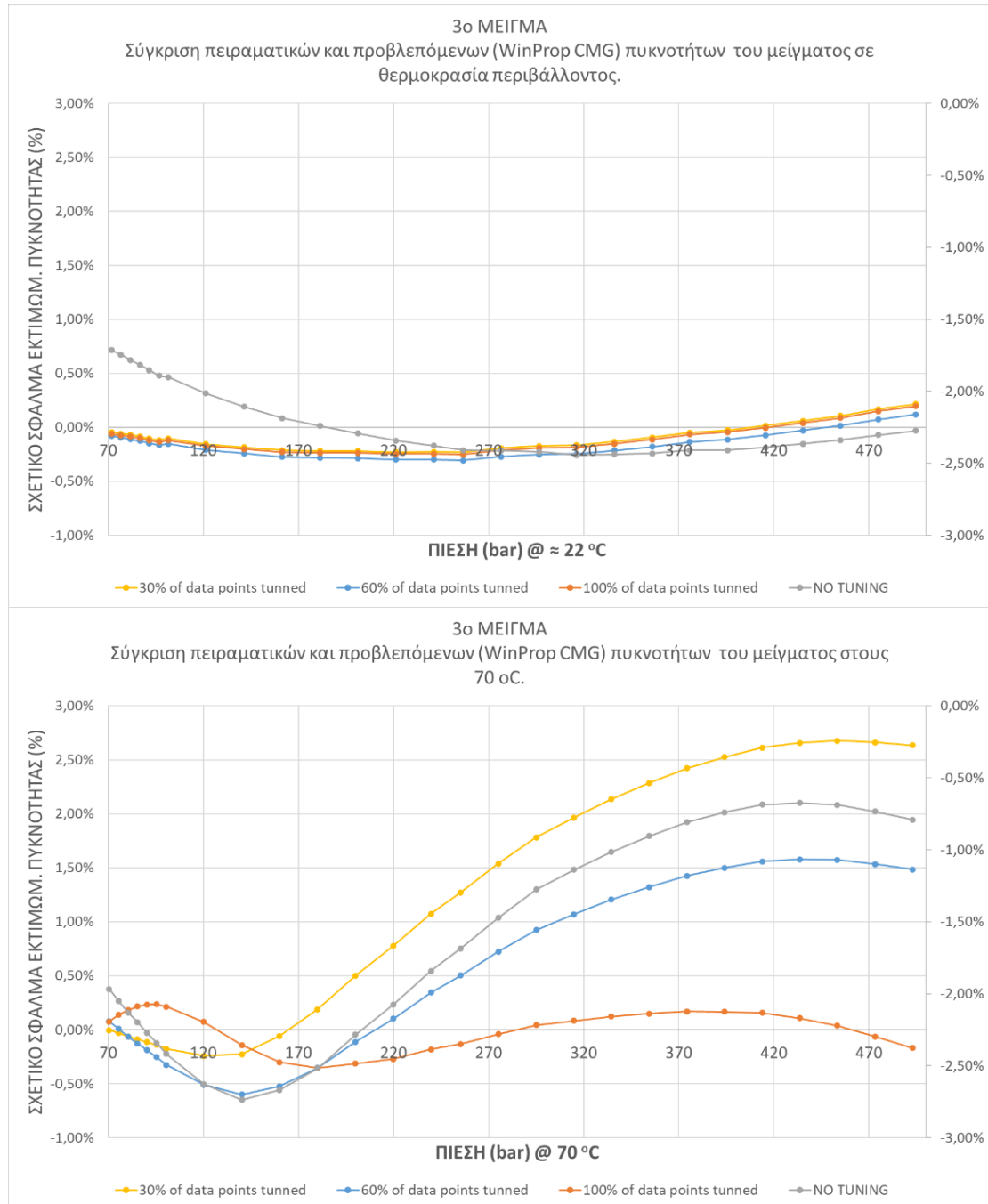
Πίνακας 5-4. Μετρηθείσες πυκνότητες έναντι τελικά προσομοιωμένων 3<sup>ου</sup> μείγματος για T=22°C, 77°C.

T=22°C				T=70°C			
ΠΙΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΘ.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΟΜ.	ΑΠΟΚΛΙΣΗ	ΠΙΕΣΗ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΘ.	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ ΠΡΟΣΟΜ.	ΑΠΟΚΛΙΣΗ
bar	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%	bar	kg/m <sup>3</sup>	kg/m <sup>3</sup>	%
27.8	662.7	662.4	0.0%	46.6	591.7	594.0	0.4%
31.8	663.5	663.2	0.0%	55.6	595.0	596.1	0.2%
36.7	664.6	664.3	0.0%	60.3	596.7	597.1	0.1%
41.8	665.6	665.4	0.0%	65.5	598.4	598.3	0.0%
46.8	666.5	666.5	0.0%	70.5	600.0	599.6	-0.1%
51.8	667.5	667.6	0.0%	75.5	601.7	600.9	-0.1%
56.8	668.5	668.6	0.0%	80.5	603.3	602.2	-0.2%
61.8	669.4	669.7	0.0%	85.4	604.9	603.6	-0.2%
66.7	670.3	670.6	0.0%	90.4	606.4	605.0	-0.2%
71.8	671.2	671.7	0.1%	95.5	608.0	606.5	-0.2%
76.7	672.1	672.6	0.1%	100.6	609.4	608.1	-0.2%
81.6	673.0	673.6	0.1%	120.2	615.1	614.6	-0.1%
86.7	673.9	674.6	0.1%	140.3	620.9	621.8	0.1%
91.6	674.7	675.5	0.1%	160.1	627.2	629.1	0.3%
96.7	675.5	676.4	0.1%	180.0	633.6	635.9	0.4%
101.6	676.5	677.3	0.1%	200.0	640.2	642.2	0.3%
121.4	679.7	680.9	0.2%	219.9	646.3	648.1	0.3%
141.5	682.8	684.2	0.2%	239.7	652.3	653.5	0.2%
161.5	685.8	687.4	0.2%	255.4	656.7	657.6	0.1%
181.4	688.8	690.5	0.2%	275.2	662.2	662.5	0.0%
201.4	691.7	693.3	0.2%	295.0	667.4	667.1	0.0%
221.2	694.3	696.1	0.2%	314.8	672.0	671.5	-0.1%
241.2	697.0	698.7	0.2%	334.4	676.3	675.5	-0.1%
256.8	698.9	700.7	0.3%	354.5	680.5	679.4	-0.1%
276.7	701.6	703.1	0.2%	374.3	684.3	683.2	-0.2%
296.4	704.1	705.4	0.2%	394.1	687.9	686.7	-0.2%
316.3	706.4	707.7	0.2%	413.9	691.2	690.1	-0.2%
336.2	708.8	709.8	0.2%	433.6	694.1	693.4	-0.1%
356.0	711.0	711.9	0.1%	453.4	696.8	696.5	0.0%
375.8	713.4	713.9	0.1%	473.2	699.1	699.5	0.1%
395.6	715.5	715.8	0.0%	493.0	701.2	702.4	0.2%
415.5	717.6	717.7	0.0%				
435.2	719.8	719.5	0.0%				
455.0	721.9	721.2	-0.1%				
474.8	723.9	722.9	-0.1%				
494.6	725.9	724.5	-0.2%				

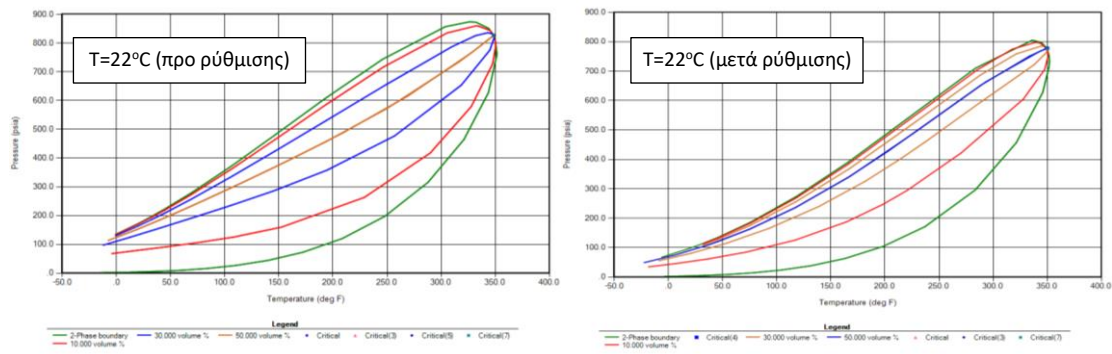
Στο Σχήμα 5-5 συγκρίνονται οι πειραματικές πυκνότητες με την προσομοίωση του μοντέλου Winprop πριν την εφαρμογή των ρυθμίσεων και μετά για το 3<sup>ο</sup> μείγμα σε θερμοκρασίες 22°C και 70°C και με την εισαγωγή όλων των δεδομένων στην προσομοίωση με το 30% των δεδομένων και με το 60% αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 5-6 δίνονται επίσης και τα διαγράμματα φακέλου φάσεων του 3<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων προσομοίωσης στο πρόγραμμα WinProp. Παρατηρείται και εδώ ότι μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων, η πίεση του κρίσιμου σημείου υπολογίζεται μειωμένη κατά περίπου 100 psia. Να σημειωθεί ότι λόγω εσωτερικού σφάλματος του λογισμικού (*bug*) δεν κατέστη δυνατός ο υπολογισμός φακέλου φάσεων για τις θερμοκρασίες 70°C και 90°C.





Σχήμα 5-5. Σύγκριση πειραματικών και προβλεπόμενων πυκνοτήτων του 3<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C με εισαγωγή 30%, 60% και 100% αντίστοιχα, των πειραματικών δεδομένων στον προσομοιωτή.



Σχήμα 5-6. Φάκελος φάσεων του 3<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C πριν και μετά την εφαρμογή των ρυθμίσεων.

Συμπερασματικά, βάσει της προσομοίωσης στο πρόγραμμα, παρατηρούμε ότι καλύτερη προσαρμογή (*tunning*) επιτυγχάνεται λαμβάνοντας υπόψη όλο το πλήθος των πειραματικών δεδομένων πίεσης και θερμοκρασία στην προσομοίωση. Επίσης, δεν μπορούμε να εξάγουμε συμπεράσματα για τις τιμές πυκνότητας που θα προκύψουν από extrapolation για δεδομένα πιέσεων και θερμοκρασιών που δεν έχουν εισαχθεί στην προσομοίωση. Παραδείγματος χάρη, αν επιθυμούμε πρόβλεψη της πυκνότητας ενός ρευστού σε θερμοκρασία και πίεση που δεν έχουμε λάβει πειραματικές μετρήσεις, το αποτέλεσμα από το extrapolation δεν θα είναι αξιόπιστο. Συνεπώς, δεν μπορούμε να εξάγουμε ασφαλή αποτελέσματα από extrapolation με λιγότερα σετ δεδομένων. Προκύπτει ότι όσο λιγότερα σετ δεδομένων εισάγονται στην προσομοίωση τόσο μεγαλύτερες αποκλίσεις συνεπάγονται στις τιμές της πυκνότητας σε σχέση με την βιβλιογραφία για πίεση και θερμοκρασία που δεν έχει ληφθεί η αντίστοιχη μέτρηση. Στο Παράρτημα Α δίνονται σε πινακοποιημένη μορφή οι προβλέψεις των πυκνοτήτων κατά τον αρχικό υπολογισμό και μετά τη ρύθμιση των  $d_{ij}$  και volume shift για τα μείγματα.

## 6 Συμπεράσματα

Οι μηχανικοί ταμειυτήρων προκειμένου να σχεδιάσουν την εκμετάλλευση ενός κοιτάσματος μείγματος υδρογονανθράκων χρειάζονται μια όσο το δυνατό ακριβέστερη πρόβλεψη του φακέλου φάσεων των ρευστών στις συνθήκες ταμειυτήρα καθώς και τον χαρακτηρισμό αυτών των ρευστών για την μετέπειτα προσομοίωσή του.

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε κατά πόσο ένα εξειδικευμένο σχετικό λογισμικό προσομοίωσης μπορεί να προσεγγίσει με ακρίβεια την πυκνότητα μείγματος πεντανίου – διοξειδίου του άνθρακα σε σχέση με την πραγματική του πυκνότητα όπως αυτή μετριέται στο εργαστήριο, για διάφορες αναλογίες και συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα, οι γραμμομοριακές αναλογίες του μείγματος πεντανίου – διοξειδίου του άνθρακα που μελετήθηκαν ήταν 72% - 28%, 51% - 49% και 39,7% - 60,3% σε θερμοκρασίες 22°C, 70°C και 90°C και πιέσεις από 80 bar έως 500 bar. Στις υψηλές πιέσεις το μείγμα ήταν μονοφασικό, ενώ σε πιέσεις κάτω από το σημείο φουσαλίδας ήταν διφασικό.

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το WinProp v.2015 της εταιρίας Computer Modelling Group. Για την προσομοίωση του μείγματος και τον υπολογισμό των πυκνοτήτων επιλέχθηκε το μοντέλο κυβικής καταστατικής εξίσωσης των Peng – Robinson (PR 78) ενώ για την βέλτιστη προσέγγιση της πυκνότητας ρυθμίστηκαν οι παράμετροι της μετατροπής όγκου και της αλληλεπίδρασης των μορίων σε ζεύγη συστατικών. Για τον λόγο αυτό, εισήχθησαν στο μοντέλο το 30%, 60% και 100% του πλήθους των πειραματικών δεδομένων και υπολογίστηκε η πυκνότητα από το λογισμικό για κάθε ένα από αυτά τα ποσοστά.

Παρατηρήθηκε εν γένει πολύ καλή προσέγγιση των πραγματικών τιμών της πυκνότητας για όλα τα μείγματα, με σφάλματα μικρότερα του 1,7% κατ' απόλυτη τιμή για τα δύο πρώτα μείγματα και 2,7% για το τρίτο. Τα σφάλματα αυτά παρουσιάζονται όταν το μοντέλο λαμβάνει υπόψη του μόνο το 30% των πειραματικών δεδομένων ενώ όταν τροφοδοτήθηκε με το 60% και άνω, τα σφάλματα γίνονταν πολύ μικρότερα, της τάξης του 0,7% . Προκύπτει λοιπόν ότι όσο λιγότερα σετ δεδομένων εισάγονται στην προσομοίωση τόσο μεγαλύτερες αποκλίσεις αναμένονται για την τιμή της πυκνότητας σε σχέση με την βιβλιογραφία για πίεση και θερμοκρασία που δεν έχει ληφθεί αντίστοιχη μέτρηση.

Η παρούσα εργασία καταλήγει στο συμπέρασμα ότι ο υπολογισμός της πυκνότητας μείγματος υδρογονανθράκων μέσω αριθμητικής προσομοίωσης δύναται να επιτύχει ακρίβεια που κρίνεται ικανοποιητική και επαρκής κατά την φάση προκαταρκτικής μελέτης της οικονομοτεχνικής απόδοσής ενός ταμειυτήρα πετρελαίου.

Ως επόμενο βήμα, θα ήταν ενδιαφέρον να διερευνηθεί η επίδραση στην ακρίβεια του μοντέλου εάν οι μετρήσεις που εισάγονται σε αυτό δεν έχουν επιλεχθεί σειριακά από την αρχή αλλά τυχαία από όλο το εύρος τους.

## Παράρτημα Α - Πίνακες υπολογισμένων πυκνοτήτων πριν & μετά ρύθμιση παραμέτρων

Πίνακας Α-1: Πυκνότητες 1<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C

Πίνακες Α-2: Πυκνότητες 2<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C

Πίνακες Α-3: Πυκνότητες 3<sup>ου</sup> μείγματος στους 22°C, 70°C και 90°C

*Σημ. Με πράσινο χρώμα είναι οι πυκνότητες που εξάγονται από τον προσομοιωτή κάνοντας  
tuning μόνο για το 30% και το 60% του πλήθους των δεδομένων.*

Πίνακας Α-1. Πυκνότητες 1<sup>ου</sup> μείγματος πριν & μετά ρύθμιση παραμέτρων προσομοίωσης σε 22, 77 και 90 °C.

22 οC				
ΠΙΕΣΗ (bar)	ΠΥΚΝ. ΠΡΙΝ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	30 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	60 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	100 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )
80,59	721,78	714,52	714,01	714,22
86,69	724,77	716,63	716,11	716,32
91,59	727,10	718,30	717,77	717,98
96,69	729,47	719,99	719,45	719,66
101,69	731,82	721,49	720,94	721,14
121,59	740,29	727,64	727,06	727,24
141,48	747,95	733,50	732,91	733,09
161,38	755,04	738,92	738,32	738,50
181,27	761,62	743,98	743,42	743,61
201,17	767,78	748,78	748,22	748,40
221,06	773,55	753,31	752,74	752,92
240,96	778,99	757,59	757,01	757,20
256,66	783,08	760,80	760,22	760,40
276,35	787,96	764,65	764,08	764,26
296,25	792,64	768,37	767,79	767,97
316,04	797,08	771,89	771,31	771,49
335,74	801,29	775,25	774,63	774,84
355,43	805,31	778,51	777,89	778,10
375,13	809,17	781,59	780,97	781,18
395,02	812,91	784,58	783,95	784,17
414,72	816,46	787,43	786,79	787,01
434,42	819,87	790,22	789,58	789,80
454,21	823,18	792,87	792,23	792,45
474,01	826,37	795,49	794,84	795,06
493,50	829,40	797,93	797,28	797,50

70 οC				
ΠΙΕΣΗ (bar)	ΠΥΚΝ. ΠΡΙΝ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	30 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	60 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	100 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )
82,49	581,61	593,27	593,13	592,53
86,29	586,26	596,62	596,38	595,76
90,79	591,47	600,43	600,04	599,40
95,69	596,82	604,38	603,85	603,18
100,59	601,93	608,19	607,52	606,84
120,39	620,48	622,22	621,14	620,40
140,48	636,44	634,59	633,15	632,35
159,88	649,92	645,20	643,47	642,63
179,67	662,09	653,76	652,90	652,00
199,47	673,10	662,40	661,53	660,59
219,36	683,18	670,38	669,49	668,52
239,16	692,37	677,71	676,80	675,80
254,76	699,10	683,09	682,17	681,14
274,55	707,11	689,54	688,60	687,54
294,55	714,65	695,63	694,68	693,59
314,34	721,66	701,32	700,35	699,25
334,14	728,24	706,67	705,58	704,56
353,93	734,44	711,73	710,62	709,58
373,73	740,31	716,53	715,40	714,35
393,52	745,89	721,10	719,94	718,88
413,22	751,17	725,44	724,27	723,19
433,02	756,23	729,59	728,41	727,32
452,71	761,03	733,55	732,34	731,24
472,51	765,66	737,37	736,15	735,04
492,20	770,06	741,01	739,77	738,65

90 οC				
ΠΙΕΣΗ (bar)	ΠΥΚΝ. ΠΡΙΝ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	30 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	60 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	100 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )
95,49	521,33	536,05	537,59	538,97
100,39	529,40	542,47	543,57	544,70
120,19	557,07	564,95	564,64	565,00
139,38	578,59	582,84	581,51	581,30
159,28	597,35	598,68	596,50	595,83
179,07	613,17	612,08	609,18	608,10
198,87	627,32	624,21	620,74	619,33
218,76	640,03	635,18	631,19	629,49
238,66	651,51	645,14	640,67	638,73
254,26	659,79	652,34	647,54	645,41
274,05	669,54	660,84	655,66	653,32
293,95	678,60	668,76	663,23	660,69
313,74	686,97	676,09	670,23	667,53
333,54	694,80	682,96	676,80	673,93
353,33	702,15	689,43	683,00	679,98
373,23	709,08	695,51	688,81	685,65
392,92	715,59	701,25	694,31	691,02
412,72	721,76	706,70	699,52	696,11
432,52	727,65	711,90	704,51	700,98
452,21	733,20	716,80	709,21	705,57
471,91	738,50	721,48	713,69	709,95
491,70	743,61	726,01	718,03	714,19

Πίνακας Α-2. Πυκνότητες 2<sup>ου</sup> μείγματος πριν & μετά ρύθμιση παραμέτρων προσομοίωσης σε 22, 70 και 90 °C.

22 οC				
ΠΙΕΣΗ (bar)	ΠΥΚΝ. ΠΡΙΝ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	30 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	60 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	100 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )
106,89	721,74	698,20	697,80	697,98
121,19	726,04	701,52	701,12	701,29
141,08	731,68	705,91	705,50	705,68
161,08	736,94	709,84	709,42	709,60
180,87	741,87	713,70	713,28	713,46
200,87	746,56	717,39	716,96	717,15
220,76	750,96	720,80	720,37	720,56
240,66	755,15	724,11	723,67	723,86
256,16	758,26	726,55	726,11	726,31
276,15	762,10	729,53	729,09	729,28
296,05	765,75	732,43	731,98	732,18
315,84	769,23	735,18	734,74	734,93
335,74	772,57	737,84	737,39	737,59
355,53	775,77	740,38	739,92	740,12
375,33	778,83	742,82	742,36	742,56
395,12	781,78	745,16	744,70	744,91
414,92	784,62	747,42	746,96	747,16
434,72	787,36	749,60	749,14	749,34
454,51	790,01	751,71	751,24	751,44
474,11	792,54	753,72	753,25	753,45
494,00	795,02	755,70	755,22	755,43

70 οC				
ΠΙΕΣΗ (bar)	ΠΥΚΝ. ΠΡΙΝ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	30 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	60 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	100 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )
100,79	619,36	613,45	611,63	610,85
120,69	631,72	622,96	621,06	620,23
140,48	642,63	631,51	629,54	628,68
160,38	652,45	639,24	637,20	636,31
180,27	661,37	646,35	644,25	643,32
200,17	669,51	652,84	650,67	649,71
219,96	677,01	658,91	656,69	655,71
239,86	683,99	664,55	662,28	661,26
255,46	689,09	668,59	666,25	665,20
275,25	695,25	673,62	671,24	670,17
295,05	701,03	678,31	675,88	674,78
314,74	706,46	682,77	680,30	679,17
334,54	711,62	687,01	684,50	683,36
354,23	716,48	690,97	688,41	687,24
374,03	721,15	694,86	692,27	691,08
393,62	725,54	698,48	695,85	694,65
413,32	729,75	701,96	699,30	698,08
433,12	733,80	705,30	702,61	701,37
453,01	737,54	707,84	704,98	703,63
472,71	741,23	710,85	707,95	706,57
492,40	744,79	713,79	710,86	709,46

90 οC				
ΠΙΕΣΗ (bar)	ΠΥΚΝ. ΠΡΙΝ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	30 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	60 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )	100 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m <sup>3</sup> )
106,09	570,77	570,89	569,71	568,28
120,09	582,79	580,23	579,01	577,53
139,78	597,57	591,89	590,62	589,07
159,48	610,46	602,19	600,88	599,28
179,17	621,90	611,43	610,07	608,43
198,97	632,25	619,85	618,46	616,76
218,96	641,74	627,62	626,19	624,46
238,66	650,30	634,65	633,16	631,39
254,36	656,65	639,89	638,39	636,58
274,15	664,15	646,10	644,57	642,73
294,05	671,17	651,94	650,38	648,50
313,94	677,74	657,42	655,83	653,92
333,74	683,89	662,55	660,93	659,00
353,43	689,65	667,38	665,74	663,78
373,23	695,14	671,98	670,32	668,33
393,02	700,34	676,35	674,66	672,65
412,82	705,28	680,51	678,80	676,76
432,62	709,99	684,48	682,75	680,69
452,21	714,44	688,23	686,49	684,40
472,11	718,77	691,88	690,12	688,01
491,90	722,88	695,34	693,53	691,40

**Πίνακας Α-3.** Πυκνότητες 3<sup>ου</sup> μείγματος πριν & μετά ρύθμιση παραμέτρων προσομοίωσης σε 22 και 70 °C.

22 οC				
ΠΙΕΣΗ (bar)	ΠΥΚΝ. ΠΡΙΝ REGR.(kg/m3)	30 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m3)	60 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m3)	100 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m3)
27,81	671,55	662,31	662,25	662,40
31,81	672,68	663,13	663,15	663,23
36,70	674,00	664,23	664,28	664,33
41,80	675,36	665,30	665,41	665,41
46,80	676,65	666,38	666,51	666,48
51,80	677,91	667,47	667,61	667,58
56,80	679,15	668,51	668,68	668,62
61,80	680,36	669,57	669,74	669,67
66,70	681,55	670,50	670,73	670,61
71,80	682,74	671,55	671,78	671,66
76,70	683,87	672,53	672,77	672,64
81,59	684,98	673,46	673,73	673,57
86,69	686,12	674,45	674,73	674,57
91,59	687,19	675,39	675,67	675,51
96,69	688,29	676,31	676,62	676,43
101,59	689,34	677,18	677,52	677,30
121,39	693,36	680,73	681,09	680,85
141,48	697,22	684,09	684,49	684,21
161,48	700,84	687,30	687,72	687,42
181,37	704,26	690,34	690,77	690,46
201,37	707,53	693,19	693,66	693,32
221,16	710,60	695,93	696,42	696,06
241,16	713,56	698,58	699,08	698,71
256,76	715,78	700,56	701,07	700,69
276,65	718,51	702,95	703,50	703,08
296,45	721,11	705,28	705,84	705,41
316,34	723,61	707,53	708,10	707,66
336,24	726,03	709,70	710,27	709,83
356,03	728,34	711,72	712,33	711,85
375,83	730,57	713,72	714,35	713,86
395,62	732,71	715,66	716,29	715,79
415,52	734,80	717,54	718,18	717,68
435,22	736,79	719,34	719,99	719,48
455,01	738,73	721,09	721,75	721,23
474,81	740,62	722,73	723,42	722,87
494,60	742,44	724,38	725,08	724,52

70 οC				
ΠΙΕΣΗ (bar)	ΠΥΚΝ. ΠΡΙΝ REGR.(kg/m3)	30 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m3)	60 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m3)	100 % DATA ΠΥΚΝ. ΜΕΤΑ REGR.(kg/m3)
46,60	600,46	590,55	588,65	594,04
55,60	604,96	594,30	592,97	596,05
60,30	607,19	596,16	595,10	597,11
65,50	609,60	598,15	597,39	598,33
70,50	611,85	600,07	599,58	599,60
75,50	614,03	601,88	601,64	600,85
80,49	616,16	603,70	603,71	602,21
85,39	618,19	605,44	605,68	603,59
90,39	620,20	607,11	607,57	605,00
95,49	622,21	608,83	609,52	606,54
100,59	624,17	610,51	611,41	608,13
120,19	631,25	616,56	618,21	614,63
140,28	637,90	622,32	624,64	621,80
160,08	643,95	627,56	630,48	629,09
179,97	649,57	632,41	635,86	635,87
199,97	654,85	637,02	640,95	642,23
219,86	659,76	641,32	645,68	648,10
239,66	664,36	645,35	650,11	653,55
255,36	667,82	648,38	653,44	657,63
275,15	671,97	652,03	657,43	662,49
295,05	675,92	655,51	661,24	667,11
314,84	679,66	658,80	664,83	671,45
334,44	683,17	661,86	668,15	675,47
354,53	686,62	664,90	671,47	679,45
374,33	689,87	667,77	674,59	683,18
394,12	692,98	670,52	677,58	686,74
413,92	695,97	673,16	680,44	690,15
433,62	698,82	675,69	683,17	693,39
453,41	701,57	678,13	685,82	696,53
473,21	704,22	680,49	688,37	699,53
493,00	706,78	682,76	690,82	702,43

## Βιβλιογραφία

- Agarwal, R., Li, Y.-K. & Nghiem, L., 1987. A Regression Technique with Dynamic-Parameter Selection for Phase Behavior Matching. *SPE California Regional Meeting*, 8-10 April.
- Agarwal, R., Li, Y.-K. & Nghiem, L., 1990. A Regression Technique With Dynamic Parameter Selection for Phase-Behavior Matching. *SPE Reservoir Engineering*, February, pp. 115-120.
- Bhupati, N., Zhao, J., Yiwen, J. & Upendra, B., 2020. Occurrence of unconventional hydrocarbon deposits and its structural relation in Nepal Himalaya: implication for future exploration. *Arabian Journal of Geosciences*, 13(2).
- Bouchot, C. & Richon, D., 2001. An enhanced method to calibrate vibrating tube densimeters. *Fluid Phase Equilibria*, November, 191(1-2), pp. 189-208.
- Chen, H.-S. & Stadtherr, M., 1981. A Modification of Powell's Dogleg Method for Solving Systems of Nonlinear Equations. *Comp. and Chem. Eng.*, 5(3), pp. 143-150.
- Coats, K. & Smart, G., 1986. Application of a Regression-Based EOS PVT Program to Laboratory Data. *SPE Reservoir Eng.*, May, 1(3), pp. 277-299.
- Computer Modelling Group Ltd., 2015. *WINPROP User Guide Phase-Behaviour & Fluid Property Program*. Calgary, Alberta Canada: s.n.
- Dennis Jr., J., Gay, D. & Welsch, R., 1981. An Adaptive Nonlinear Least-Squares Algorithm. *ACM Trans. Math. Software*, September, 7(3), pp. 348-368.
- Gmehling, J. et al., 1991-2014. *Chemistry Data Series, Volume I, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*. Frankfurt am Main: DECHEMA.
- Gosset, Heyen & Kalitventzeff, 1986. An Efficient Algorithm to Solve Cubic Equations of State. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 25, pp. 51-64.
- Katsumi, T., Kunihiisa, H. & Norihiro, A., 1998. Vapor - Liquid Equilibria for the Carbon Dioxide + Pentane and Carbon Dioxide + Toluene Systems. *J. Chem. Eng. Data*, 4 September, 43(6), pp. 954-956.
- Li, Y.-K., Nghiem, L. & Siu, A., 1985. Phase Behavior Computations for Reservoir Fluids: Effects of Pseudo-Components on Phase Diagrams and Simulation Results. *J. Can. Pet. Tech.*, 24(6), pp. 29-36.
- Martin, J., 1979. Cubic Equations of State -Which?. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 18(2), pp. 81-97.
- Michelsen, M. & Heidemann, R., 1981. Calculation of Critical Points from Cubic Two-Constant Equations of State. *AIChE J.*, 27(3), pp. 521-523.
- National Geographic Society, 2021. *Resource Library | Encyclopedic Entry: Petroleum*. [Online] Available at: <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/petroleum/12th-grade/>
- Nghiem, L., Aziz, K. & Li, Y.-K., 1983. A Robust Iterative Method for Flash Calculations Using the Soave-Redlich-Kwong or Peng-Robinson Equation of State. *Soc. Petrol. Eng. J.*, June, Volume 23.
- Peneloux, A., Rauzy, E. & Freze, R., 1982. A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Equilibria*, Volume 8, pp. 7-23.
- Robinson, D. & Peng, D., 1978. *The Characterization of the Heptanes and Heavier Fractions for the GPA Peng-Robinson Programs*, s.l.: Gas Processors Association.



Sanmamed, Y. A. et al., 2009. An accurate calibration method for high pressure vibrating tube densimeters in the density interval (700 to 1600) kg·m<sup>-3</sup>. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 41(9), pp. 1060-1068.

Sönnichsen, N., 2021. *Global oil production in barrels 1998-2020*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://www.statista.com/statistics/265203/global-oil-production-since-in-barrels-per-day/> [Πρόσβαση 2 Oct 2021].

U.S. Energy Information Administration, 2021. *Short-Term Energy Outlook*, Washington: U.S. Energy Information Administration.

Βαρότσης, Ν., 2010. *Μηχανική Ταμιευτήρων*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης.

Μιχαηλίδη, Μ., 2015. *Πειραματικός προσδιορισμός πυκνοτήτων και συντελεστή ισοθερμοκρασιακής συμπίεστότητας μειγμάτων υδρογονανθράκων με διοξείδιο του άνθρακα, σε κατάσταση διαφασικής ισορροπίας*, Χανιά: s.n.

Υπουργείο Περιβάλλοντος & Ενέργειας, Ελληνική Δημοκρατία, 2021. *Έρευνα και Εκμετάλλευση Υδρογονανθράκων*. [Ηλεκτρονικό] Available at: <https://ypen.gov.gr/energeia/ydrogonanthrakes/erevna-kai-ekmetallefsi-ydrogonanthr/> [Πρόσβαση 2 Οκτώβριος 2021].