ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ, ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΘΕΡΜΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΦΥΣΙΚΟΥ ΑΕΡΙΟΥ

Πρίνος Νικόλαος

Επιβλέπων: Βουτσάς Επαμεινώνδας, Αναπληρωτής Καθηγητής

Αθήνα, Ιούνιος 2018

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Με την ολοκλήρωση της συγγραφής θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή, κύριο Επαμεινώνδα Βουτσά, για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο σημαντικό επιστημονικό αντικείμενο, αλλά και για την καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας αυτής.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα που δημιούργησαν και ιδιαίτερα τη Νεφέλη Νόβακ, για την πολύτιμη βοήθειά της στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη

Η ορθή πρόβλεψη θερμοφυσικών ιδιοτήτων είναι ιδιαίτερα σημαντική για το σχεδιασμό διεργασιών εξόρυξης, επεξεργασίας, μεταφοράς και αποθήκευσης φυσικού αερίου. Σημαντικές θερμοφυσικές ιδιότητες στις οποίες απαιτείται ορθή πρόβλεψη από τη βιομηχανία φυσικού αερίου είναι η πυκνότητα, η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (C_P), η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο (C_v), η ταχύτητα του ήχου (u) και ο συντελεστής Joule-Thomson (μ_{JT}), οι οποίες μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις αναφέρονται στη βιβλιογραφία ως τα πιο διαδεδομένα μοντέλα πρόρρησης θερμοφυσικών ιδιοτήτων. Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας έχει στραφεί σε μοντέλα EOS/G^E για την πρόρρηση ιδιοτήτων μειγμάτων. Τα μοντέλα αυτής της κατηγορίας συνδυάζουν μία καταστατική εξίσωση με ένα μοντέλο περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs (G^E) μέσω κατάλληλων κανόνων ανάμειξης. Ένα τέτοιο μοντέλο, το μοντέλο UMR-NEW έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φαινομένων Μεταφοράς του Ε.Μ.Π και συνδυάζει την καταστατική εξίσωση Peng Robinson, με το μοντέλο συνεισφοράς ομάδων της UNIFAC.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η αξιολόγηση των καταστατικών εξισώσεων Peng-Robinson (PR) και Soave-Redlich-Kwong (SRK) με χρήση κλασσικών κανόνων ανάμειξης van der Waals και του μοντέλου UMR-NEW, στην πρόβλεψη θερμοφυσικών ιδιοτήτων, όπως αυτών που αναφέρθηκαν παραπάνω, για συστατικά του φυσικού αερίου.

Σε πρώτο στάδιο εκτελέστηκαν υπολογισμοί ιδιοτήτων για καθαρά συστατικά που περιλαμβάνονται σε μείγματα φυσικού αερίου (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, κανονικό βουτάνιο, ισοβουτάνιο, κανονικό δεκάνιο, κυκλοεξάνιο, βενζόλιο, νερό, υδρόθειο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα). Η υγρή φάση προβλέπεται με μικρότερη ακρίβεια από την αέρια, ενώ στην αέρια φάση δεν υπερτερεί συνολικά κάποιο μοντέλο. Οι προβλέψεις για το μόριο του νερού έχουν σημαντικά μεγαλύτερα σφάλματα από τους υδρογονάνθρακες, για τους οποίους η αύξηση του μοριακού βάρους συνεπάγεται και μείωση της ακρίβειας των υπολογισμών. Στην υγρή φάση η PR προτιμάται για τον υπολογισμό πυκνοτήτων, ιδιαίτερα για τα μεγαλύτερου μοριακού βάρους αλκάνια, και θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο, ενώ για θερμοχωρητικότητες υπό σταθερή πίεση προτιμάται η SRK.

Σε δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε δυαδικά μείγματα, όπου στα περισσότερα από αυτά το ένα από τα δύο συστατικά ήταν το μεθάνιο. Βρέθηκε ότι όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα του μείγματος σε μεθάνιο τόσο καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται από όλα τα μοντέλα. Στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για δυαδικά μείγματα στην υγρή φάση σε χαμηλές θερμοκρασίες προτιμάται η SRK ενώ σε υψηλότερες η PR και το UMR-NEW. Στην αέρια φάση η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Όσον αφορά τον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο στην υγρή φάση η PR έδωσε το μικρότερο σφάλμα, ενώ στην αέρια φάση η SRK. Η PR υπερέχει στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην αέρια φάση εκτός των χαμηλών πιέσεων όπου υπερέχει η SRK και τις υψηλές πιέσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου υπερέχει το UMR-NEW. Όσον αφορά τα αποτελέσματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην υγρή φάση για μείγματα μεθανίου-δεκαεξανίου το UMR-NEW έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από PR και SRK. Για τον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson στην υγρή φάση η PR

έδωσε το μικρότερο σφάλμα σε αντίθεση με την αέρια φάση όπου η SRK έδωσε καλύτερα αποτελέσματα.

Τέλος πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε πολυσυστατικά μείγματα τα οποία προσομοιάζουν μείγματα φυσικού αερίου. Στη βιβλιογραφία βρέθηκαν δεδομένα θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση για τρία πολυσυστατικά μείγματα, δεδομένα ταχύτητας ήχου για πέντε πολυσυστατικά μείγματα και δεδομένα συντελεστή Joule-Thomson για ένα πολυσυστατικό μείγμα. Στον υπολογισμό της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση και του συντελεστή Joule-Thomson πολυσυστατικών μειγμάτων στην αέρια φάση η SRK έδωσε καλύτερα αποτελέσματα, σε αντίθεση με τον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου όπου υπερέχει η PR.

Συμπερασματικά οι καταστατικές εξισώσεις δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στην πρόβλεψη πυκνοτήτων, θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση και σταθερό όγκο, ταχυτήτων ήχου και συντελεστών Joule-Thomson καθαρών συστατικών και μειγμάτων που περιέχουν βασικά συστατικά του φυσικού αερίου, εκτός από την περιοχή πολύ κοντά στο κρίσιμο σημείο. Συνολικά κανένα μοντέλο από αυτά που εξετάστηκαν δεν έχει σαφή υπεροχή σε σχέση με τα υπόλοιπα.

Abstract

Accurate prediction of thermophysical properties is of primary importance for the design of natural gas extraction, processing, transport and storage processes. Important thermophysical properties for which accurate prediction is vital to the gas industry include density, isobaric heat capacity (C_p), isochoric heat capacity (C_v), sound velocity(u), and Joule-Thomson coefficient (μ_{JT}), which will be discussed in this work.

Cubic equations of state are the most widespread models for thermophysical properties prediction. In recent years, the interest of the scientific community has turned to EOS / G^E models for predicting properties of mixtures. Models of this category combine an equation of state with an excess Gibbs free energy (G^E) model by using suitable mixing rules. Such a model, the UMR-NEW, has been developed in the Laboratory of Thermodynamics and Transport Phenomena of NTUA, and combines the PR equation of state with a UNIFAC group contribution model.

The purpose of this thesis was to evaluate the Peng-Robinson (PR) and Soave-Redlich-Kwong (SRK) equations of state using the van der Waals's classic mixing rules and the UMR-NEW model, in thermophysical properties prediction of natural gas components.

Initially, prediction of said properties for pure components of natural gas mixtures was performed (methane, ethane, propane, normal butane, isobutane, normal decane, cyclohexane, benzene, water, hydrogen sulfide, nitrogen and carbon dioxide). For all properties, the prediction of the liquid phase is less accurate than the prediction of the gas phase, for which no model is consistently better than the rest. The predictions for the water molecule have significantly larger errors than hydrocarbons, for which the increase in molecular weight signifies a decrease in the accuracy of the calculations. In the liquid phase, PR is preferred for density (especially for high molecular weight hydrocarbons), and isohoric heat capacity predictions and SRK is preferred for isobaric heat capacity calculations.

In the second part of the thesis, calculations were performed in binary mixtures, where one of the two components was methane. It has been found that increasing methane content of the mixture signifies an increase in the accuracy of the calculations. For isobaric heat capacity calculations for binary mixtures in the liquid phase at low temperatures, SRK is yields better results. At higher temperatures PR and UMR-NEW predict more accurately the isobaric heat capacity, while in the gas phase, SRK gives better results. As far as isohoric heat capacity calculations are concerned, PR gave the smallest error in the liquid phase and SRK in the gas phase. PR is better in the calculation of speed of sound in the gas phase, except for the low pressures where SRK has the best behavior and the high pressure at low temperatures where UMR-NEW yields the most accurate predictions. Concerning the results in the liquid-phase speed of sound calculations for methane-hexadecane mixtures, UMR-NEW is better than PR and SRK. To calculate a Joule-Thomson coefficient in the liquid phase PR gave the smallest error in contrast to the gas phase where SRK gave better results.

Finally, calculations on multi-component mixtures that resemble natural gas mixtures were performed. Data of isobaric heat capacity for three multi-component mixtures, sound velocity data for five multi-component mixtures and Joule-Thomson coefficient data for one multi-component mixture were found in the literature. In the calculation of isobaric heat capacity and the Joule-Thomson coefficient of multi-component mixtures in the gas phase,

SRK produced better results. In opposite, in the calculation of sound velocities PR is more accurate.

In conclusion, the equations of state provide satisfactory results in predicting densities, isobaric and isochoric heat capacities, speed of sound and Joule-Thomson coefficients, for pure components and mixtures containing important components of natural gas, except for the area very close to critical point. Overall, none of the models examined has a clear superiority over the rest.

Πίνακας Συμβόλων

ΣΥΜΒΟΛΑ

α: θερμοκρασιακά εξαρτημένη παράμετρος του ελκτικού όρου της κυβικής καταστατικής εξίσωσης

a: ελκτική παράμετρος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης

b: απωστική παράμετρος της κυβικής καταστατικής εξίσωσης

c1, c2, c3: σταθερές παράμετροι της έκφρασης ελκτικού όρου Mathias-Copeman

C_p : θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση

C_v : θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

G^E: περίσσεια της ελεύθερης ενέργειας Gibbs

H: ενθαλπία

kij: δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης

MW: μοριακό βάρος

μ_{JT}: συντελεστής Joule-Thomson

N: αριθμός σημείων

P: απόλυτη πίεση

P_c: κρίσιμη πίεση

P_r: ανηγμένη πίεση ως προς κρίσιμη πίεση

R: παγκόσμια σταθερά των αερίων

ρ: πυκνότητα

s: εντροπία

T: θερμοκρασία

T_c: κρίσιμη θερμοκρασία

T_r: ανηγμένη θερμοκρασία ως προς την κρίσιμη θερμοκρασία

u: ταχύτητα του ήχου

U: εσωτερική ενέργεια

V: γραμμομοριακός όγκος

x: το γραμμομοριακό κλάσμα αερίου

y: το γραμμομοριακό κλάσμα υγρού

z: συντελεστής συμπιεστότητας

ω: ακεντρικός παράγοντας

A_{mn} , B_{mn} , C_{mn} , A_{nm} , B_{nm} , C_{nm} : Παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου UMR-NEW

ΔΕΙΚΤΕΣ-ΕΚΘΕΤΕΣ

id: ιδανικό αέριο

calc: υπολογισμένη τιμή

comb: συνδυαστικό μέρος

exp: πειραματική τιμή

i, j: συστατικό σε μείγμα

m, n: χαρακτηριστική ομάδας σε ένα συστατικό

res: υπολειμματικό μέρος

ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

AAD: μέσο απόλυτο σφάλμα

EoS: κυβική καταστατική εξίσωση (Equation of State)

EoS-G^E: καταστατική εξίσωση σε συνδυασμό με ένα μοντέλου συντελεστή ενεργότητας για τους κανόνες ανάμειξης

PR: η καταστατική εξίσωση Peng- Robinson

SRK: η καταστατική εξίσωση Soave- Redlich- Kwong

UMR: ο κανόνας ανάμειξης UMR (Universal Mixing Rule)

UMR-NEW: η καταστατική εξίσωση PR με την έκφραση του ελκτικού όρου Mathias-Copeman, σε συνδυασμό με τον κανόνα ανάμειξης UMR

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Ευρετήριο Πινάκων

1. Θεωρητικό μέρος

1.1 Φυσικό Αέριο

1.1.1 Σύσταση και σημασία Φυσικού Αερίου

Το φυσικό αέριο αποτελεί το ελαφρύτερο πετρελαϊκό ρευστό που εμφανίζεται σε φυσικά κοιτάσματα. Πρόκειται για ένα πολυσυστατικό μείγμα υδρογονανθράκων χαμηλού και μέσου μοριακού βάρους, με κύριο συστατικό το μεθάνιο. Σημαντικά συστατικά αποτελούν και οι αέριοι υδρογονάνθρακες αιθάνιο, προπάνιο και βουτάνιο. Στο φυσικό αέριο περιέχονται επίσης μη υδρογονάνθρακες όπως άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και υδρόθειο (αδρανή και όξινα) καθώς επίσης και νερό. Σε μείγματα φυσικού αερίου πολλές φορές συναντώνται και βαρείς υδρογονάνθρακες (έως και 50 ατόμων άνθρακα). Όσον αφορά το χαρακτήρα των ενώσεων που απαντώνται στο φυσικό αέριο, το μεγαλύτερο ποσοστό αποτελείται από παραφινικές ενώσεις. Ναφθενικές ενώσεις απαντώνται σε μικρότερο βαθμό κυρίως στη μορφή κυκλοαλκανίων, ενώ περιέχεται και ένα μικρότερο ποσοστό αρωματικών (μικρότερο και από το αντίστοιχο των ναφθενικών). Βρίσκεται σε κοιτάσματα είτε αυτούσιο, είτε συνδυασμένο με υγρούς και στερεούς υδρογονάνθρακες (πχ συμπυκνώματα ελαφρών υδρογονανθράκων και αργό πετρέλαιο).

Τυπικά όρια συγκεντρώσεων των συστατικών του φυσικού αερίου δίνονται στον Πίνακα 1

Πίνακας 1 – Τυπικά όρια σύστασης φυσικού αερίου

Συστατικό	**Μοριακό Κλάσμα**
Υδρογονάνθρακες	
Μεθάνιο	*0,75-0,99*
Αιθάνιο	*0,01-0,15*
Προπάνιο	*0,01-0,1*
Κανονικό Βουτάνιο	*0-0,02*
Ισοβουτάνιο	*0-0,01*
Κανονικό πεντάνιο	*0-0,01*
Ισοπεντάνιο	*0-0,01*
Εξάνιο	*0-0,01*
Επτάνιο και βαρύτεροι υδρογονάνθρακες	*0-0,001*
Μη υδρογονανθρακικές ενώσεις	
Άζωτο	*0-0,15*
Διοξείδιο του άνθρακα	*0-0,3*
Υδρόθειο	*0-0,3*
Ήλιο	*0-0,05*

Το φυσικό αέριο έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία τις τελευταίες δεκαετίες εξαιτίας της ευκολίας χρήσης του και της καθαρότητας του ως καυσίμου. Χρησιμοποιείται ευρέως ως καύσιμο στην ηλεκτροπαραγωγή και τις μεταφορές, καθώς και ως πρώτη ύλη σε διάφορες βιομηχανίες. Υπάρχουν σημαντικά κοιτάσματα φυσικού αερίου σε Ευρώπη (Ολλανδία, Γερμανία, Ρουμανία και Μ. Βρετανία), Ασία (Σιβηρία, Κίνα, Ιράν, Περσικός Κόλπος), Αφρική (Αλγερία και Νιγηρία) και Αμερική (ΗΠΑ, Καναδάς, Μεξικό, Βενεζουέλα). Τα περισσότερα εξ αυτών συνδέονται μέσω δικτύων αγωγών με καταναλώτριες χώρες συμβάλλοντας στην ομαλή παροχή ενέργειας σε παγκόσμια κλίμακα. [1]

1.1.2 Επεξεργασία και μεταφορά Φυσικού Αερίου

Το φυσικό αέριο εξορύσσεται στο φρέαρ και η σύνθεση του ποικίλει ανάλογα με το κοίτασμα. Στο φυσικό αέριο περιέχονται κατά την εξόρυξη του διάφορα συστατικά που μπορεί να δημιουργήσουν ποικίλα προβλήματα κατά τη διάρκεια της μεταφοράς και της χρήσης του και έτσι είναι απαραίτητο να απομακρυνθούν από το μείγμα. Παρακάτω αναφέρονται ενδεικτικά ορισμένα από τα προβλήματα που δημιουργούνται σε περίπτωση ελλιπούς επεξεργασίας του αερίου.

Σε πολλές περιοχές το φυσικό αέριο, όπως εξορύσσεται είναι όξινο, το οποίο σημαίνει ότι περιέχει ποσότητες υδρόθειου και διοξειδίου του άνθρακα. Η συγκέντρωση του αερίου σε υδρόθειο πρέπει να είναι κάτω από 3 ppm λόγω της υψηλής τοξικότητάς και διαβρωτικότητάς του σε συνδυασμό με ελεύθερο νερό. Τα αέρια που περιέχουν υδρόθειο, μπορούν να περιέχουν και στοιχειακό θείο σε αέρια μορφή. Το στοιχειακό θείο θα πρέπει επίσης να απομακρύνεται από τα μείγματα φυσικού αερίου εξαιτίας της διαβρωτικότητάς του και της πιθανότητας να διαχωριστεί από το υπόλοιπο μείγμα κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες πίεσης, θερμοκρασίας και σύστασης, φράζοντας τους αγωγούς. Η παρουσία διοξειδίου του άνθρακα μαζί με ελεύθερο νερό προκαλεί διάβρωση σε χάλυβες χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και άλλα μέταλλα. Επίσης αυξημένη ποσότητα CO_2 στο μείγμα μειώνει τη θερμογόνο δύναμη του αερίου [1]

Το φυσικό αέριο μπορεί επίσης να περιέχει βαρείς υδρογονάνθρακες σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες αυτών που αναφέρονται στον Πίνακα. Αυτά τα συστατικά μπορεί να συμπυκνωθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλές πιέσεις και να δυσχεράνουν τη μεταφορά του φυσικού αερίου. [1]

Το φυσικό αέριο, όπως εξορύσσεται συνήθως, είναι κορεσμένο σε ατμούς νερού. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες το νερό και το αέριο μπορούν να σχηματίσουν παγόμορφα στερεά που ονομάζονται υδρίτες (hydrates). Υδρίτες σχηματίζουν οι υδρογονάνθρακες από μεθάνιο ως κυκλοπεντάνιο. Ο σχηματισμός τους εξαρτάται από την πίεση, τη θερμοκρασία και τη σύσταση του μείγματος φυσικού αερίου [1]. Συνήθως σχηματίζονται σε υψηλές πιέσεις και χαμηλές θερμοκρασίες και προκαλούν απόφραξη στους αγωγούς. Επιπροσθέτως, παρουσία υδατικής φάσης στους αγωγούς σε συνδυασμό με τα όξινα που περιέχονται στο φυσικό αέριο προκαλεί διάβρωση στους αγωγούς. Για τους παραπάνω λόγους επομένως είναι απαραίτητη η αφύγρανση του αερίου πριν τη μεταφορά του.

Όπως είναι κατανοητό και από τα παραπάνω το φυσικό αέριο θα πρέπει να υποστεί επεξεργασία πριν την τελική του διάθεση στην αγορά, για την απομάκρυνση των ουσιών που δυσχεραίνουν τη μεταφορά και καθιστούν λιγότερο αποδοτική τη χρήση του. Στόχοι της επεξεργασίας είναι η επίτευξη των απαιτούμενων ποιοτικών και ποσοτικών κριτηρίων και η ανάκτηση των παραπροϊόντων. Η επεξεργασία φυσικού αερίου μπορεί να πραγματοποιηθεί κατόπιν μεταφοράς σε κεντρικές εγκαταστάσεις ή και ακόμα και στο ίδιο το φρέαρ (αν δεν μπορεί να μεταφερθεί μέσω αγωγού χωρίς κίνδυνο).

Το ακατέργαστο φυσικό αέριο που συλλέγεται στο φρέαρ συνήθως πρώτα υποβάλλεται σε επεξεργασία σε αυτό το σημείο για την απομάκρυνση του ελεύθερου υγρού νερού, των συμπυκνωμάτων φυσικού αερίου και του ελεύθερου στοιχειακού θείου. Το συμπύκνωμα μεταφέρεται στη συνέχεια σε διυλιστήριο πετρελαίου και το νερό απορρίπτεται ως απόβλητο. [2]

Εν συνεχεία το ακατέργαστο αέριο διοχετεύεται σε εγκατάσταση επεξεργασίας φυσικού αερίου όπου ο αρχικός καθαρισμός είναι συνήθως η αφαίρεση των όξινων αερίων (υδρόθειο και διοξείδιο του άνθρακα). Υπάρχουν πολλές διαδικασίες που είναι διαθέσιμες για το σκοπό αυτό (διεργασίες φυσικής ή χημικής απορρόφησης, διεργασίες προσρόφησης, διεργασίες υγρής οξείδωσης κλπ.). αλλά η διεργασία απορρόφησης με χρήση αμινών είναι η διεργασία που χρησιμοποιείται ευρέως. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται επίσης μέθοδοι με μεμβράνες. Τα όξινα αέρια που απομακρύνονται, διοχετεύονται σε μία μονάδα ανάκτησης θείου η οποία μετατρέπει το υδρόθειο σε στοιχειακό θείο μέσω της διεργασίας Claus. [2]

Το επόμενο στάδιο στην εγκατάσταση επεξεργασίας αερίου είναι η απομάκρυνση υδρατμών από το αέριο χρησιμοποιώντας είτε μία διαδικασία απορρόφησης με γλυκόλη (συνήθως υγρή τριαιθυλενογλυκόλη-TEG), είτε μια διαδικασία προσρόφησης με χρήση ενός στερεού προσροφητικού. Στη συνέχεια απομακρύνεται ο υδράργυρος με χρήση διεργασιών προσρόφησης. Ακολούθως απομακρύνεται το άζωτο μέσω διαφόρων διεργασιών (κρυογονική απόσταξη ή διεργασίες απορρόφησης ή διεργασίες προσρόφησης). [2]

Το τελικό στάδιο είναι η ανάκτηση υγρών φυσικού αερίου (NGL) για την οποία οι περισσότερες μεγάλες σύγχρονες μονάδες επεξεργασίας αερίου χρησιμοποιούν μια κρυογονική διαδικασία απόσταξης χαμηλής θερμοκρασίας. Το υπολειμματικό αέριο από το τμήμα ανάκτησης NGL είναι το τελικό εμπορεύσιμο προϊόν που διοχετεύεται στις αγορές. Το λαμβανόμενο ρεύμα NGL υποβάλλεται σε επεξεργασία ανάκτησης αιθανίου, προπανίου, βουτανίων και μειγμάτων υδρογονανθράκων με αριθμό μεγαλύτερο από 5 άτομα άνθρακα τα οποία αποτελούν τα τελικά παραπροϊόντα της μονάδας επεξεργασίας φυσικού αερίου. [2]

Συνήθης τρόπος μεταφοράς του φυσικού αερίου είναι μέσω δικτύων αγωγών φυσικού αερίου. Σε περιπτώσεις που η μεταφορά μέσω αγωγών είναι ασύμφορη, το αέριο μεταφέρεται υγροποιημένο. Η αλλαγή φάσης του φυσικού αερίου από αέριο σε υγρό συνεπάγεται την κατά 600 φορές ελάττωση του όγκου του και καθιστά ευκολότερη την αποθήκευση και τη μεταφορά του. [1]

1.2 Θερμοφυσικές ιδιότητες φυσικού αερίου

Η πρόβλεψη των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των μειγμάτων φυσικού αερίου είναι σημαντική στη βιομηχανία αερίου για τις διαδικασίες παραγωγής, επεξεργασίας, αποθήκευσης και μεταφοράς. Οι θερμοφυσικές ιδιότητες που απασχολούν την παρούσα διπλωματική εργασία είναι η πυκνότητα (ρ), η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (C_p), η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο (C_v), η ταχύτητα του ήχου (c) και ο συντελεστής Joule-Thomson (μ_{JT}).

1.2.1 Πυκνότητα (ρ)

Η γνώση της πυκνότητας ενός μείγματος φυσικού αερίου, είναι πολύ σημαντική στη βιομηχανία φυσικού αερίου. Για παράδειγμα η πυκνότητα μειγμάτων υγροποιημένου φυσικού αερίου (LNG) σε συνθήκες κορεσμού, χρησιμοποιείται στο σχεδιασμό των διαδικασιών υγροποίησης και τη διαστασιολόγηση εγκαταστάσεων αποθήκευσης. [3]

Η μολαρική πυκνότητα ρ ενός ρευστού υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\rho = \frac{1}{\mathrm{v}} = \frac{P}{\mathrm{zRT}} \tag{1}$$

Όπου Z ο συντελεστής συμπιεστότητας του ρευστού σε θερμοκρασία T και πίεση P , R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και v ο μολαρικός όγκος του ρευστού.

Η μαζική πυκνότητα ενός ρευστού ρ_m ορίζεται από τη σχέση:

$$\rho_{\mathrm{m}} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{V}} \tag{2}$$

Όπου m η μάζα και V ο όγκος του ρευστού.

1.2.2 Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (C_P)

Ακριβείς εκτιμήσεις C_p για το φυσικό αέριο είναι κρίσιμες τόσο για το σχεδιασμό ισοβαρών διεργασιών, όσο και οποιασδήποτε άλλης διεργασίας κατά την οποία παρατηρούνται μεταβολές ενθαλπίας. Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ενός ρευστού ορίζεται ως η παράγωγος της ενθαλπίας H ως προς τη θερμοκρασία T υπό σταθερή πίεση P:

$$\mathrm{C_P} = (\partial \mathrm{H} / \partial \mathrm{T})_{\mathrm{P}} \tag{3}$$

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση ενός αερίου υπολογίζεται ως το άθροισμα της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση ιδανικού αερίου (C_P^{id}) και της απόκλισης θερμοχωρητικότητας από την ιδανική κατάσταση (C_P^{res}).

$$\mathrm{C_P} = \mathrm{C_P^{id}} + \mathrm{C_P^{res}} \tag{4}$$

Τα Cp^{id} για καθαρά αέρια μπορούν να εκφραστούν ως πολυώνυμα τρίτου βαθμού συναρτήσει θερμοκρασίας:

$$\mathrm{C_p^{id}} = \mathrm{a} + \mathrm{bT} + \mathrm{cT}^2 + \mathrm{dT}^3 \tag{5}$$

Οι συντελεστές a, b, c και d είναι σταθερές που έχουν διαφορετική τιμή για κάθε ουσία. Η απόκλιση του μείγματος από αυτή του ιδανικού αερίου, $\mathrm{C_P^{res}}$, υπολογίζεται συνήθως από καταστατικές εξισώσεις.

1.2.3 Θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο (C_V)

Ορίζεται ως η παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας U ως προς τη θερμοκρασία υπό σταθερό όγκο V:

$$\mathrm{C_V} = \left(\frac{\partial \mathrm{U}}{\partial \mathrm{T}}\right)_{\mathrm{V}} \tag{6}$$

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο ενός αερίου υπολογίζεται ως το άθροισμα της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο ιδανικού αερίου (C_V^{id}) και της απόκλισης θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο από την ιδανική κατάσταση (C_V^{res}).

$$\mathrm{C_V} = \mathrm{C_V^{id}} + \mathrm{C_V^{res}} \tag{7}$$

Το C_v^{id} για καθαρές ουσίες εκφράζεται μέσω του C_p^{id} μέσω της σχέσης:

$$C_P^{id} = C_V^{id} + R \tag{8}$$

Η απόκλιση της θερμοχωρητικότητας του μείγματος από αυτή του ιδανικού αερίου, C_v^{res} υπολογίζεται συνήθως από καταστατικές εξισώσεις.

1.2.4 Ταχύτητα του ήχου (u)

Η ταχύτητα του ήχου σε μείγματα φυσικού αερίου είναι σημαντική φυσική μεταβλητή που χρησιμοποιείται στη βιομηχανία φυσικού αερίου για τον εντοπισμό υδριτών και άλλων παρεμποδίσεων στους αγωγούς μεταφοράς αερίων και για τον υπολογισμό των επιπέδων υγρού στα φρέατα φυσικού αερίου με ακουστική αντανάκλαση. [4]

Αν θεωρήσουμε απεριόριστα, χαμηλής συχνότητας κύματα ήχου, οι εξισώσεις κίνησης οδηγούν στην εξίσωση κύματος:

$$\frac{\partial^2 \upsilon_x}{\partial t^2} = u^2 \frac{\partial^2 \upsilon_x}{\partial x^2} \tag{9}$$

Όπου η ταχύτητα του ήχου c για ένα ρευστό δίνεται από την εξίσωση:

$$u^2 = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_S \tag{10}$$

Όπου P η πίεση και ρ_m η μαζική πυκνότητα του ρευστού.

Για την ισχύ των παραπάνω εξισώσεων έγιναν οι εξής παραδοχές:

(1) Οι μεταβολές πίεσης είναι μικρές ώστε να είναι ανάλογες με τις μεταβολές πυκνότητας
(2) Η επίδραση του ιξώδους θεωρήθηκε αμελητέα
(3) Η ταχύτητα του μέσου είναι μικρή σε σχέση με την ταχύτητα του ήχου

Δεν έχει υποτεθεί ότι το σύστημα περιέχει ένα μόνο καθαρό συστατικό. Αν θεωρηθεί αμελητέος ο περιορισμός της σταθερής εντροπίας, χρησιμοποιώντας τυπικές μεθόδους ισχύει η σχέση:

$$u^2 = \frac{-V^2}{MW}\left(\frac{C_p}{C_v}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \tag{11}$$

Όπου V είναι ο όγκος και MW το γραμμομοριακό βάρος του ρευστού.

Η παρακάτω εξίσωση είναι ισοδύναμη με την προηγούμενη γραμμένη σε όρους πυκνότητας αντί για όγκο:

$$u^2 = \frac{1}{MW}\left(\frac{C_p}{C_v}\right)\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T \tag{12}$$

Η ταχύτητα του ήχου χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό της ροής ενός ρευστού ως συμπιεστής ή ασυμπίεστης μέσω του υπολογισμού του αριθμού Mach (M), ο οποίος ορίζεται από τη σχέση:

$$M = \frac{\upsilon}{u} \quad (13)$$

Όπου υ η ταχύτητα του ρευστού και u η ταχύτητα του ήχου.

Στην πράξη ως ασυμπίεστη ροή χαρακτηρίζεται κάθε ροή στην οποία ο αριθμός Mach είναι μικρότερος ή το πολύ ίσος με 3. [5]

1.2.5 Συντελεστής Joule-Thomson (μ_{JT})

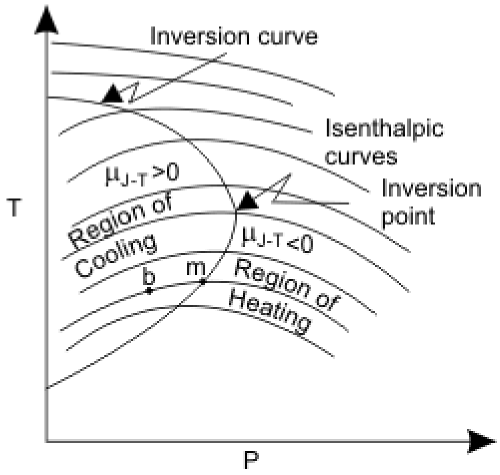
Joule-Thomson ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο, αναλόγως των συνθηκών, ένα αέριο που υφίσταται ισενθαλπική εκτόνωση ψύχεται ή θερμαίνεται. Μία συνέπεια της επίδρασης αυτού του φαινομένου μπορεί να είναι η ψύξη του φυσικού αερίου στους αγωγούς μεταφοράς του κάτω από πτώση πίεσης που μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες αποθέσεις στερεών στους αγωγούς [6]. Σημασία έχει επιπλέον η ακριβής πρόβλεψη του συντελεστή Joule-Thomson για διεργασίες στραγγαλισμού (π.χ. χρήση βαλβίδων Joule-Thomson σε διεργασίες επεξεργασίας του φυσικού αερίου) αλλά και κατά τη διεργασία υγροποίησης του φυσικού αερίου. [1]

Η ροή ενός ρευστού διαμέσου ενός αδιαβατικού πορώδους βύσματος (διαδικασία στραγγαλισμού) συνοδεύεται από μείωση της πίεσης και αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας. Αν οι κινητικές και εσωτερικές αλληλεπιδράσεις αγνοηθούν η ανάλυση μέσα από τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής υποδεικνύει πως οι ενθαλπίες πριν και μετά το πέρασμα του ρευστού από το βύσμα θα πρέπει να είναι ίσες. [7] Επομένως η εκτόνωση λαμβάνει χώρα χωρίς αλλαγή της ενθαλπίας και επομένως είναι ισενθαλπική. Η παρατηρούμενη ποσότητα είναι η αλλαγή της θερμοκρασίας ανά μονάδα μεταβολής της πίεσης, ΔΤ/Δp. Στο όριο μικρών Δp η μετρούμενη τελικά θερμοδυναμική ποσότητα είναι η μερική παράγωγος της θερμοκρασίας ως προς την πίεση, υπό σταθερή θερμοκρασία, η οποία ονομάζεται συντελεστής Joule-Thomson:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (14)$$

Όταν ο συντελεστής Joule-Thomson είναι θετικός ο στραγγαλισμός έχει ως αποτέλεσμα θερμοκρασιακή μείωση (ψύξη). Για αρνητικές τιμές του παρατηρείται αύξηση της θερμοκρασίας (θέρμανση) [6]. Για τα ιδανικά αέρια ο συντελεστής Joule-Thomson λαμβάνει την τιμή 0 καθώς η θερμοκρασία ενός ιδανικού αερίου δε μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια μίας ισενθαλπικής διεργασίας. Αυτό δεν αποτελεί έκπληξη καθώς η ενθαλπία των ιδανικών αερίων εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Τα πραγματικά αέρια έχουν γενικά μη μηδενικούς συντελεστές Joule-Thomson. [8]

Μεγάλη σημασία στις τεχνολογικές εφαρμογές έχει η γνώση της καμπύλης αναστροφής Joule-Thomson (inversion curve). Η καμπύλη αναστροφής των συντελεστών Joule-Thomson αποτελεί το γεωμετρικό τόπο των σημείων (P,T) κατά τις οποίες ο συντελεστής Joule-Thomson λαμβάνει την τιμή 0 και διαχωρίζει την περιοχή θετικών και αρνητικών συντελεστών. Είναι η καμπύλη που σε διάγραμμα T-P χωρίζει τις περιοχές όπου ο συντελεστής Joule-Thomson είναι θετικός από αυτές που είναι αρνητικός. Αυτή η καμπύλη είναι πολύ σημαντική σε διεργασίες ψύξης και υγροποίησης καθώς το πρόσημο του συντελεστή Joule-Thomson καθορίζει αν η θερμοκρασία ενός πραγματικού αερίου αυξάνεται ή μειώνεται κατόπιν ισενθαλπικής εκτόνωσης. [6] Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται μία γενική μορφή της καμπύλης αναστροφής joule Thomson.



Διάγραμμα 1 – Γενική μορφή της καμπύλης αναστροφής Joule-Thomson (Inversion curve)

Η καμπύλη αναστροφής έχει ιδιαίτερη φυσική σημασία. Από το Διάγραμμα 1 [9] μπορεί να παρατηρηθεί πως δεξιά της καμπύλης αναστροφής οι κλίσεις των ισενθαλπικών γραμμών είναι αρνητικές (μ_{JT}<0) , δηλαδή στην περιοχή αυτή η θερμοκρασία του ρευστού θα αυξάνεται καθώς η πίεση μειώνεται λόγω της διεργασίας στραγγαλισμού. Στα αριστερά όμως της καμπύλης αναστροφής οι κλίσεις των ισενθαλπικών γραμμών είναι θετικές (μ_{JT}>0) και άρα οι εκτονώσεις σε αυτή την περιοχή συνεπάγονται την ψύξη του ρευστού. Στο Διάγραμμα 1 παρατηρούμε επίσης πως κάποιες ισενθαλπικές γραμμές (αυτές στις οποίες υπάρχουν σημεία πάνω στην καμπύλη αναστροφής) εμφανίζουν μία μέγιστη θερμοκρασία. Η συγκεκριμένη θερμοκρασία για κάθε καμπύλη ονομάζεται θερμοκρασία αναστροφής και φυσικά βρίσκεται πάνω στην καμπύλη αναστροφής. Το σημείο τομής του άνω τμήματος της καμπύλης αναστροφής με των άξονα των θερμοκρασιών ονομάζεται μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής. [8] Για σχεδόν όλα τα αέρια, σε συνηθισμένο εύρος πιέσεων και θερμοκρασίας ο συντελεστής Joule-Thomson είναι θετικός και η μέγιστη θερμοκρασία αναστροφής είναι πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου. [9]

Προκειμένου να εκφραστεί η εξίσωση (14) σε μία πιο πρακτική μορφή μπορεί να ακολουθηθεί η παρακάτω διαδικασία [6]:

Η συνολική μεταβολή ενθαλπίας H για μία καθαρή ουσία (ως συνάρτηση της θερμοκρασίας και της πίεσης) ορίζεται ως εξής:

$$\mathrm{dH} = (\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{T}})_{\mathrm{P}}\, \mathrm{dT} + (\frac{\partial \mathrm{H}}{\partial \mathrm{P}})_{\mathrm{T}}\, \mathrm{dP} \tag{15}$$

Η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση έχει οριστεί παραπάνω από τη σχέση (3). Επομένως η σχέση (14) μέσω της σχέσης (3) και της σχέσης (15) μπορεί να γραφτεί στη μορφή:

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \frac{-(\frac{\partial h}{\partial \mathrm{P}})_{\mathrm{T}}}{\mathrm{C_P}} \tag{16}$$

Ο όρος $(\partial H / \partial P)_T$ μπορεί να οριστεί με τη βοήθεια της θεμελιώδους συνάρτησης για την ενθαλπία και των σχέσεων Maxwell ως εξής:

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_P \quad (17)$$

Επομένως ο συντελεστής Joule-Thomson μπορεί να υπολογιστεί είτε απευθείας από τη σχέση (16), είτε τοποθετώντας σε αυτή τη σχέση (17) δηλαδή:

$$\mu_{JT} = \frac{T(\frac{\partial V}{\partial T})_P - V}{C_P} \quad (18)$$

Για την εύρεση της καμπύλης αναστροφής Joule-Thomson ακολουθείται η εξής διαδικασία:

Αφού V=zRT/P η εξίσωση (17) μπορεί επίσης να γραφτεί ως:

$$(\frac{\partial H}{\partial P})_T = -\frac{RT^2}{P}(\frac{\partial z}{\partial T})_P \quad (19)$$

Όπου z είναι ο παράγοντας συμπιεστότητας. Τοποθετώντας την (19) στην (16):

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{PC_p}(\frac{\partial z}{\partial T})_P \quad (20)$$

Επομένως τα σημεία της καμπύλης αναστροφής μπορούν να υπολογιστούν μέσα από την επίλυση της εξίσωσης:

$$(\frac{\partial z}{\partial T})_P = 0 \quad (21)$$

Εναλλακτικά μπορούν να υπολογιστούν μέσα από την επίλυση της ακόλουθης εξίσωσης:

$$T(\frac{\partial P}{\partial T})_V + V(\frac{\partial P}{\partial V})_T = 0 \quad (22)$$

που προκύπτει μέσα από μετασχηματισμούς χρησιμοποιώντας τις σχέσεις Maxwell. [10]

1.3 Καταστατικές εξισώσεις

1.3.1 Κυβικές καταστατικές εξισώσεις

Καταστατικές εξισώσεις ονομάζονται οι αναλυτικές εκφράσεις που συνδέουν ογκομετρικές ιδιότητες κάποιου ρευστού όπως:

$$P = f(V, T) \quad (23)$$

$$V = f(P, T) \quad (24)$$

Οι πλέον δημοφιλείς καταστατικές εξισώσεις είναι οι κυβικές. Ονομάζονται έτσι εξαιτίας του ότι μπορούν γραφτούν ως κυβικές συναρτήσεις του όγκου. Κύριο χαρακτηριστικό τους αποτελεί πως λαμβάνουν υπόψη την επίδραση των διαμοριακών δυνάμεων, ελκτικών και απωστικών, που διαδραματίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην ογκομετρική συμπεριφορά ενός ρευστού. Για το λόγο αυτό αποδίδουν την πίεση ενός ρευστού ως το άθροισμα ενός απωστικού και ενός ελκτικού όρου πίεσης που εκφράζουν τις ελκτικές και τις απωστικές διαμοριακές δυνάμεις που δέχεται το ρευστό αντίστοιχα.

$$\mathrm{P} = \mathrm{P_R} + \mathrm{P_A} \tag{25}$$

Ως P_R ορίζεται ο απωστικός όρος πίεσης ο οποίος θα πρέπει να είναι θετικός καθώς οι απωστικές δυνάμεις συνεισφέρουν θετικά στην πίεση. P_A είναι ο ελκτικός όρος πίεσης ο οποίος θα πρέπει να είναι αντίστοιχα αρνητικός καθώς οι ελκτικές δυνάμεις συνεισφέρουν αρνητικά στην πίεση του ρευστού. [11]

Οι σημαντικότερες και ευρέως διαδεδομένες καταστατικές εξισώσεις είναι η PR (Peng-Robinson) και η SRK (Soave-Redlich-Kwong) που αποτελούν βελτιωμένα μοντέλα της καταστατικής εξισώσεις Van der Waals. Οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR χρησιμοποιούνται συχνά στη βιομηχανία αερίου ως εργαλεία πρόβλεψης. Αυτές οι δύο καταστατικές εξισώσεις σε σύγκριση με άλλα μοντέλα είναι μάλλον πιο ακριβείς. Και οι δύο καταστατικές εξισώσεις έχουν το πλεονέκτημα της απλότητας, είναι αξιόπιστες και προβλέπουν θερμοδυναμικές ιδιότητες μειγμάτων φυσικού αερίου με λογική ακρίβεια. Επιπλέον παρόλη την απλότητα τους, μπορούν να χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη ιδιοτήτων των μειγμάτων φυσικού αερίου που περιέχουν βαρέα κλάσματα. [12]

1.3.2 Η καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Στη συνέχεια παραθέτουμε την κυβική καταστατική εξίσωση SRK:

$$\mathrm{P} = \frac{\mathrm{RT}}{\mathrm{v} - \mathrm{b}} - \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{v}(\mathrm{v} + \mathrm{b})} \tag{26}$$

$$\mathrm{a} = \mathrm{a_c} * \alpha \tag{27}$$

$$\mathrm{a_c} = 0{,}42748\frac{(\mathrm{RT_c})^2}{\mathrm{P_c}} \tag{28}$$

$$\alpha = [1 + \mathrm{m}(1 - \mathrm{T_r})^{0,5}]^2 \tag{29}$$

$$\mathrm{m} = 0{,}48508 + 1{,}55171\omega - 0{,}15613\omega^2 \tag{30}$$

$$\mathrm{b} = 0{,}08664\frac{\mathrm{RT_c}}{\mathrm{P_c}} \tag{31}$$

Όπου P είναι η πίεση, T η θερμοκρασία, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων, v ο γραμμομοριακός όγκος, T_c η κρίσιμη θερμοκρασία, P_c η κρίσιμη πίεση, T_r η ανηγμένη θερμοκρασία (T/T_c) και ω ο ακεντρικός παράγοντας του ρευστού.

Ο πρώτος όρος της εξίσωσης (26) αποτελεί τον ελκτικό όρο πίεσης και ο δεύτερος τον απωστικό όρο πίεσης. Ο υπολογισμός της συνάρτησης α μέσα από τις σχέσεις (29) και (30) αποτελεί πρόταση του Soave. [13]

1.3.3 Η καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR)

Η καταστατική εξίσωση PR αποτελεί βελτίωση της καταστατικής εξίσωσης SRK προσθέτοντας στον παρονομαστή του ελκτικού όρου τον όρο b(v-b) και μεταβάλλοντας τις αριθμητικές σταθερές στις συναρτήσεις υπολογισμού των a_c, m και b. Στη συνέχεια παρατίθεται η καταστατική εξίσωση Peng Robinson:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)+b(v-b)} \tag{32}$$

$$a = \alpha * a_c \tag{33}$$

$$a_c = 0{,}45724\frac{(RT_c)^2}{P_c} \tag{34}$$

$$\alpha = [1 + m(1 - T_r)^{0,5}]^2 \tag{35}$$

$$m = 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2 \tag{36}$$

$$b = 0{,}0778\frac{RT_c}{P_c} \tag{37}$$

Παρατηρούμε πως η PR χρησιμοποιεί ως αριθμητή του ελκτικού όρου την πρόταση του Soave αλλά με διαφορετικές σταθερές στην εξάρτηση του m από το ω.

Η εξίσωση PR προσφέρει την ίδια απλότητα με την εξίσωση SRK και παρόλο που και οι δύο εξισώσεις προβλέπουν τις πυκνότητες ατμώδους φάσης και τις τάσεις ατμών με λογική ακρίβεια, η καταστατική PR είναι ακριβέστερη στον υπολογισμό πυκνότητας υγρής φάσης. [14]

1.3.4 Η έκφραση των Mathias-Copeman για τη συνάρτηση α

Από τους Mathias-Copeman [15] προτάθηκε η παρακάτω έκφραση για τη συνάρτηση α:

Για T_r<1:

$$\alpha = [1 + c_1(1 - \sqrt{T_r}) + c_2\left(1 - \sqrt{T_r}\right)^2 + c_3\left(1 - \sqrt{T_r}\right)^3]^2 \tag{38}$$

και για $T_r \geq 1$:

$$\alpha = 1 + c_1\left(1 - \sqrt{T_r}\right)^2 \tag{39}$$

Όπου c_1 ,c_2,c_3 είναι σταθερές οι οποίες είναι προκύπτουν από προσαρμογή πειραματικών δεδομένων θερμοκρασίας και τάσεων ατμών για κάθε συστατικό.

1.3.5 Κανόνες ανάμειξης Van der Waals

Σε πρώτο στάδιο χρησιμοποιήθηκαν οι γενικοί κανόνες ανάμειξης van der Waals:

$$a = \sum\sum x_i x_j a_{ij} \tag{40}$$

$$b = \sum x_i b_i \tag{41}$$

Όπου:

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{0,5} \tag{42}$$

Ο συγκεκριμένος τρόπος υπολογισμού των παραμέτρων a και b των καταστατικών εξισώσεων βρίσκει εφαρμογή σε μη πολικά μείγματα υδρογονανθράκων παρόμοιου μεγέθους. Για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων και την εφαρμογή σε μείγματα που διαφέρουν σημαντικά ως προς το είδος των αλληλεπιδράσεων και το μέγεθος των μορίων χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις (40) και (41), για τις οποίες όμως σε αυτή την περίπτωση:

$$a_{ij} = \left(1 - k_{ij}\right)(a_i a_j)^{0,5} \tag{43}$$

Ο παράγοντας k_{ij} ονομάζεται συντελεστής αλληλεπίδρασης και χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων. Οι τιμές του λαμβάνονται από προσαρμογή πειραματικών δεδομένων ισορροπίας φάσεων του δυαδικού μείγματος των i και j, και η τιμή τους διαφέρει για κάθε καταστατική εξίσωση. [11]

1.3.6 Μοντέλα G^E

Τα μοντέλα υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας ή αλλιώς μοντέλα περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs, G^E , χρησιμοποιούνται για πρόρρηση ιδιοτήτων μειγμάτων γιατί μπορούν να δώσουν μία καλύτερη εικόνα για τη μη ιδανικότητα των μειγμάτων, καθώς λαμβάνουν υπόψιν πως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων εξαρτώνται από το είδος και τη δομή τους. Λαμβάνουν επίσης υπόψιν φαινόμενα που διαδραματίζονται κατά την ανάμειξη των συστατικών του μείγματος.

Τα μοντέλα τοπικής σύστασης παρουσιάζουν τις αλληλεπιδράσεις ενός μορίου ως το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων με τα γειτονικά του μόρια. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές μπορεί να είναι αλληλεπιδράσεις μεταξύ όμοιων μορίων και αλληλεπιδράσεις μεταξύ ανόμοιων μορίων, που λαμβάνονται υπόψιν με διαφορετικό τρόπο. Θεωρείται πως το σύνολο των αλληλεπιδράσεων για ένα τύπο μορίου αποτελεί το άθροισμα των τοπικών αλληλεπιδράσεων σε διάφορα σημεία του ρευστού που έχουν διαφορετικές τοπικές συστάσεις από τη σύσταση του συνόλου του μείγματος. Η ιδέα αυτή αναπτύχθηκε από τον Wilson (1964) οδηγώντας στην εξίσωση Wilson για τον υπολογισμό του συντελεστή ενεργότητας. Αργότερα αναπτύχθηκαν και άλλα μοντέλα όπως η εξίσωση NRTL από τους Renon και Prausnitz (1968 και 1969) και η εξίσωση UNIQUAC από τους Abraams και Prausnitz (1975). [11]

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εξίσωση UNIQUAC που εκτός από τις μοριακές αλληλεπιδράσεις λαμβάνει υπόψιν και τις επιδράσεις του μοριακού μεγέθους μέσω δομικών παραμέτρων. Για ένα πολυσυστατικό μείγμα θεωρεί ότι ο συντελεστής ενεργότητας ενός συστατικού γ_i μπορεί να αποδοθεί με δύο όρους: έναν συνδυαστικό (γ_i^{comb}) που αντανακλά τις διαφορές στο σχήμα και στο μέγεθος των μορίων ενός μείγματος και ένα υπολειμματικό (γ_i^{res}) που αντανακλά τις διαφορές ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του μείγματος

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^{comb}) + \ln(\gamma_i^{res}) \tag{44}$$

Για την εφαρμογή των μοντέλων τοπικής σύστασης απαιτούνται δυαδικές παράμετροι που υπολογίζονται με χρήση πειραματικών δεδομένων για το εκάστοτε σύστημα. Ωστόσο, πολλές φορές τα συγκεκριμένα δεδομένα δεν είναι διαθέσιμα. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιούνται τεχνικές για την εκτίμηση τους που βασίζονται στη μέθοδο συνεισφοράς ομάδων.

Τα μοντέλα συνεισφοράς ομάδων βασίζονται στην παραδοχή πως οι ιδιότητες ενός ρευστού μπορούν να προσεγγιστούν ως το άθροισμα της συνεισφοράς των χαρακτηριστικών ομάδων που περιλαμβάνονται στη δομή των μορίων που το απαρτίζουν. Ένα πολύ σημαντικό μοντέλο αυτής της κατηγορίας είναι η εξίσωση UNIFAC που αποτελεί επέκταση του μοντέλου της UNIQUAC. [11]

Το μοντέλο της UNIFAC με όρους ελεύθερης ενέργειας μπορεί να γραφεί ως εξής [16]:

$$G^E = G_{AC}^{E,comb} + G_{AC}^{E,res} \tag{45}$$

Όπου ο πρώτος όρος αποτελεί το συνδυαστικό όρο και ο δεύτερος τον υπολειμματικό όρο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Ο συνδυαστικός όρος μπορεί να γραφτεί ως το άθροισμα των συνεισφορών Florry-Huggins (FH) και των συνεισφορών Stavermann-Guggenheim (SG) [16]. Δηλαδή:

$$G_{AC}^{E,comb} = G_{AC}^{E,FH} + G_{AC}^{E,SG} \tag{46}$$

1.3.7 Universal Mixing Rule / το μοντέλο UMR-NEW

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο μοντέλα EOS/G^E για την πρόρρηση ιδιοτήτων μειγμάτων. Τα μοντέλα αυτής της κατηγορίας συνδυάζουν μία καταστατική εξίσωση με ένα μοντέλο υπολογισμού συντελεστή ενεργότητας G^E (ή αλλιώς μοντέλων περίσσειας ελεύθερης ενέργειας Gibbs) μέσω ενός κατάλληλου κανόνα ανάμειξης. Η ανάπτυξη αυτών των μοντέλων βασίζεται στην εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs μέσω της καταστατικής εξίσωσης στη θερμοκρασία του συστήματος και μία πίεση αναφοράς συνήθως ίση με το μηδέν, με αυτήν που προκύπτει από ένα μοντέλο του συντελεστή ενεργότητας στην ίδια θερμοκρασία. [16]

Ο κανόνας ανάμειξης UMR προτείνει τη χρήση μόνο του όρου $G_{AC}^{E,SG}$ στον υπολογισμό του συνδιαστικού όρου της UNIFAC για τον υπολογισμό της ελεύθερης ενέργειας Gibbs και εκφράζεται από τις εξής εξισώσεις [11], [17] και [18]:

$$\frac{a}{bRT} = \frac{1}{A}\frac{G_{AC}^{E,SG} + G_{AC}^{E,res}}{RT} + \sum x_i \frac{a_i}{b_i RT} \tag{47}$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \tag{48}$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{0,5} + b_j^{0,5}}{2}\right)^2 \tag{49}$$

Όπου

x_i είναι το γραμμομοριακό κλάσμα υγρής φάσης του συστατικού i,

a, b είναι αντίστοιχα η ελκτική και η απωστική παράμετρος της καταστατικής εξίσωσης για το μίγμα

a_i και b_i οι αντίστοιχες παράμετροι για τα καθαρά συστατικά

b_{ij} η απωστική παράμετρος αλληλεπίδρασης δύο συστατικών i και j

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων

A μία παράμετρος που αναφέρεται στην εκάστοτε καταστατική εξίσωση

Οι παράμετροι $G_{AC}^{E,SG}$ και $G_{AC}^{E,res}$ υπολογίζονται από τη UNIFAC μέσω των σχέσεων:

$$\frac{G_{AC}^{E,SG}}{RT} = 5\sum_i q_i x_i \ln\left(\frac{\Theta_i}{\Phi_i}\right) \tag{50}$$

$$\Theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j} \tag{51}$$

(52)

$$\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum r_j x_j} \tag{52}$$

Όπου q_i και r_i είναι παράμετροι επιφάνειας και μεγέθους των καθαρών συστατικών, υπολογιζόμενες από το άθροισμα των παραμέτρων όγκου (Q_k) και επιφάνειας (R_k) των ομάδων που τα απαρτίζουν.

$$\frac{G_{AC}^{E,res}}{RT} = \sum_k x_i \nu_k^{(i)} (\ln\Gamma_k - \ln\Gamma_k^{(i)}) \tag{53}$$

Όπου Γ_k είναι ο εναπομένων συντελεστής ενεργότητας και Γ_k^{i} ο συντελεστής ενεργότητας της ομάδας k σε ένα διάλυμα που περιέχει μόνο μόρια του συστατικού i

$$\ln\Gamma_k = Q_k\left(1 - \ln\left(\sum \Theta_m \Psi_{mk}\right) - \sum \frac{\Theta_m \Psi_{mk}}{\sum \Theta_n \Psi_{nm}}\right) \tag{54}$$

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum Q_n X_n} \tag{55}$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(j)} x_j} \tag{56}$$

$$\Psi_{mn} = \exp\left(-\frac{A_{nm} + B_{nm}(T - 298{,}15) + C_{nm}(T - 298{,}15)^2}{T}\right) \tag{57}$$

Όπου Θ_m είναι το κλάσμα επιφάνειας της ομάδας m και η άθροιση της γίνεται για όλες τις διαφορετικές ομάδες, X_m είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της ομάδας m στο μείγμα. Ψ_{mn} είναι συνάρτηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης της ομάδας m με την ομάδα n. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ομάδων που περιέχονται στην UNIFAC λαμβάνονται από τους αντίστοιχους πίνακες των Hansen et al [19], ενώ οι τιμές για τις ομάδες των αερίων οι A_{mn}, A_{nm}, B_{mn}, B_{nm}, C_{mn} και C_{nm} είναι υπολογισμένες ειδικά για το μοντέλο UMR-NEW και δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.

Στο μοντέλο UMR-NEW χρησιμοποιείται ο κανόνας ανάμειξης Universal Mixing Rule σε συνδυασμό με την καταστατική εξίσωση Peng Robinson χρησιμοποιώντας την έκφραση των Mathias-Copeman για τον υπολογισμό του ελκτικού όρου της καταστατικής εξίσωσης. Οι τιμές των σταθερών c1, c2, c3 της εξίσωσης Mathias-Copeman δίνονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ. Επίσης, στον Universal Mixing Rule χρησιμοποιείται η τιμή A=-0,53 για την καταστατική εξίσωση PR.

1.3.8 Υπολογισμός θερμοφυσικών ιδιοτήτων μέσω καταστατικών εξισώσεων

Οι καταστατικές εξισώσεις SRK και PR χρησιμοποιούνται συχνά στο βιομηχανία αερίου ως εργαλεία πρόβλεψης και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ικανοποιητικά σε μείγματα φυσικού αερίου που περιέχουν βαρέα κλάσματα. [12]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία οι δύο αυτές εξισώσεις μαζί με το μοντέλο UMR-NEW χρησιμοποιούνται για την πρόβλεψη θερμοφυσικών ιδιοτήτων μειγμάτων φυσικού αερίου συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που δίνει κάθε μοντέλο και προτείνοντας περιοχές πιέσεων και θερμοκρασιών στις οποίες κάθε εξίσωση περιγράφει καλύτερα τις θερμοφυσικές ιδιότητες του φυσικού αερίου. Αρχικά χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις PR και SRK για τον υπολογισμό θερμοφυσικών ιδιοτήτων κάποιων καθαρών συστατικών που συναντάμε σε μείγματα φυσικού αερίου. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ιδιοτήτων για δυαδικά και πολυσυστατικά μείγματα με χρήση των PR και SRK σε συνδυασμό με κλασσικούς κανόνες ανάμειξης, καθώς και με το μοντέλο UMR-NEW. Όλοι οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με χρήση του υπολογιστικού εργαλείου UniSim-design.

Όσον αφορά το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που επιλέχθηκε προς μελέτη, αυτό υποδεικνύεται από το εύρος των βιομηχανικών εφαρμογών. Σε συνθήκες δεξαμενής και επιφάνειας η θερμοκρασία των περισσότερων μειγμάτων φυσικού αερίου μπορεί να φτάνει μέχρι και τα 500 K ενώ μπορούν να αναπτυχθούν πιέσεις έως 150 MPa. Σε αυτές τις συνθήκες το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου, το μεθάνιο, βρίσκεται σχεδόν πάντα σε υπερκρίσιμη κατάσταση. Το ίδιο συμβαίνει και με άλλα σημαντικά συστατικά όπως το αιθάνιο και το άζωτο. Αντίθετα οι βαρύτεροι υδρογονάνθρακες βρίσκονται σε αυτές τις συνθήκες σε υποκρίσιμη κατάσταση. Για να προβλεφθούν επομένως με ακρίβεια οι θερμοφυσικές ιδιότητες του φυσικού αερίου, θα πρέπει να περιγράφεται με ακρίβεια η υπερκρίσιμη συμπεριφορά του μεθανίου και σε μικρότερο βαθμό του αζώτου και του αιθανίου και η υποκρίσιμη συμπεριφορά βαρέων υδρογονανθράκων. [3] Η συμπεριφορά των συστατικών σε μείγματα φυσικού αερίου είναι σαφώς διαφορετική από όταν βρίσκονται σε καθαρή κατάσταση. Ωστόσο, αυτές οι συγκρίσεις μπορούν να δώσουν καλές ενδείξεις για την καταλληλότητα των καταστατικών στην πρόβλεψη. [12] Γι' αυτό σε πρώτο στάδιο έγινε πρόβλεψη ιδιοτήτων σε καθαρά συστατικά.

Α) Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση

Ο υπολογισμός C_p μέσω καταστατικών εξισώσεων πραγματοποιείται με χρήση των σχέσεων (3) και (4). Ο υπολογισμός του C_p^{res} πραγματοποιείται μέσα από τη σχέση:

$$C_P^{res} = \left(\frac{\partial H^{res}}{\partial T}\right)_p \tag{58}$$

Θα πρέπει επομένως να υπολογιστεί η πρώτη παράγωγος της υπολειπόμενης ενθαλπίας ως προς τη θερμοκρασία υπό σταθερή πίεση. Η έκφραση της υπολειπόμενης ενθαλπίας μέσω καταστατικών εξισώσεων προκύπτει με χρήση των θεμελιωδών συναρτήσεων. Για την καταστατική εξίσωση SRK η μολαρική ενθαλπία υπολογίζεται από τη σχέση [11]:

$$H^{res} = (z-1)RT - \frac{1}{b}(a - T\frac{da}{dT})\ln(\frac{v+b}{b}) \tag{59}$$

Και για την PR και το UMR-NEW από τη σχέση [20]:

$$H^{res} = (z-1)RT - \frac{1}{2\sqrt{2}b}(a - T\frac{da}{dT})\ln[\frac{v+(1+\sqrt{2})b)}{v+(1-\sqrt{2})b}] \tag{60}$$

Ο υπολογισμός επομένως του C_P γίνεται για τις καταστατικές εξισώσεις μέσω της παραγώγισης των σχέσεων (59) και (60) ως προς τη θερμοκρασία σε σταθερή πίεση. Παρατηρώντας τις δύο σχέσεις βλέπουμε τη σημασία των παραγώγων της συνάρτησης a στον υπολογισμό του C_P και κατ' επέκταση τη σημασία της θερμοκρασιακής της εξάρτησης στον υπολογισμό C_P.

B) Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο

Ο υπολογισμός C_v μέσω καταστατικών εξισώσεων πραγματοποιείται με χρήση των σχέσεων (6) και (7). Ο υπολογισμός του C_v^{res} πραγματοποιείται μέσα από τη σχέση:

$$C_v^{res} = \left(\frac{\partial U^{res}}{\partial T}\right)_V \tag{61}$$

Θα πρέπει επομένως να υπολογιστεί η πρώτη παράγωγος της υπολειπόμενης εσωτερικής ενέργειας ως προς τη θερμοκρασία υπό σταθερό όγκο. Η έκφραση της υπολειπόμενης εσωτερικής ενέργειας μέσω καταστατικών εξισώσεων προκύπτει κι εδώ με χρήση των θεμελιωδών συναρτήσεων. Για την καταστατική εξίσωση SRK η εσωτερική ενέργεια υπολογίζεται από τη σχέση [11]:

$$U^{res} = -\frac{1}{b}(a - T\frac{da}{dT})\ln(\frac{v+b}{b}) \tag{62}$$

Και για την PR και το UMR-NEW από τη σχέση [20]:

$$U^{res} = -\frac{1}{2\sqrt{2}b}(a - T\frac{da}{dT})\ln[\frac{v+(1+\sqrt{2})b)}{v+(1-\sqrt{2})b}] \tag{63}$$

Αντίστοιχα με το C_P παρατηρούμε κι εδώ τη σημασία της συνάρτησης a στον υπολογισμό του C_v.

Γ) Υπολογισμός ταχύτητας ήχου

Για τον υπολογισμό της ταχύτητας του ήχου χρησιμοποιείται η εξίσωση (12). Επομένως το πρόβλημα υπολογισμού της ανάγεται στον υπολογισμό της παραγώγου $\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_T$ και των C_P, C_v μέσω χρήσης των καταστατικών εξισώσεων.

Δ) Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson

Για τον υπολογισμό του συντελεστή Joule-Thomson χρησιμοποιείται η σχέση (18). Επομένως αντίστοιχα με την ταχύτητα του ήχου, το πρόβλημα υπολογισμού του συντελεστή Joule-Thomson ανάγεται στον υπολογισμό της παραγώγου $(\frac{\partial V}{\partial T})_P$ και της θερμοχωρητικότητας C_P μέσω χρήσης των καταστατικών εξισώσεων.

2.Πρόρρηση ιδιοτήτων καθαρών συστατικών

2.1 Μεθοδολογία

Αρχικά πραγματοποιήθηκε εκτίμηση των ιδιοτήτων από τις καταστατικές εξισώσεις SRK και PR για καθαρά συστατικά. Τα αποτελέσματα που έδωσαν οι παραπάνω καταστατικές εξισώσεις συγκρίθηκαν με αντίστοιχα πειραματικά τα οποία ελήφθησαν από τη βάση δεδομένων NIST [21]. Τα καθαρά συστατικά που μελετήθηκαν είναι τα κύρια συστατικά του φυσικού αερίου (μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, κανονικό βουτάνιο, ισοβουτάνιο, διοξείδιο του άνθρακα και άζωτο), κάποιες προσμίξεις (νερό, υδρόθειο), καθώς επίσης ένας βαρύς υδρογονάνθρακας (δεκάνιο), ένας κυκλικός (κυκλοεξάνιο) και ένας αρωματικός (βενζόλιο).

Το εύρος θερμοκρασιών το οποίο μελετήθηκε, περιέχει πειραματικά δεδομένα από 100 έως 675 K, ενώ το εύρος πιέσεων από 1 έως 20 MPa. Αυτή η επιλογή έγινε ώστε να είναι αντιπροσωπευτική η βάση δεδομένων και να είναι αξιόπιστα τα συμπεράσματα που προκύπτουν. Το εύρος αυτό περιλαμβάνει για όλα τα συστατικά περιοχές στην υποκρίσιμη και την υπερκρίσιμη περιοχή, καθώς επίσης και κοντά στο κρίσιμο σημείο, γνωρίζοντας πως σε αυτή την περιοχή αναμένονται οι μεγαλύτερες αποκλίσεις. Η επιλογή θερμοκρασιακού εύρους περιορίστηκε επίσης λόγω των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων της βάσης NIST. Πλέον σημαντικός λόγος ήταν πως εντός αυτού του εύρους συνθηκών συναντώνται οι περισσότερες βιομηχανικές εφαρμογές.

Τα εύρη πίεσης και θερμοκρασίας για το κάθε συστατικό καθώς και παράγοντες που είναι σημαντικοί για την ανάλυση που θα ακολουθήσει (Tc, Pc, πολικότητα) παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 2 -Εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών που πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί, T_c, P_c και πολικότητα για καθαρά συστατικά

Συστατικό	**T(K)**	**P(MPa)**	**T_r**	**P_r**	**T_c (K)**	**P_c (MPa)**	**πολικότητα**
Nitrogen	*100-460*	*1-18*	*0,80-3,63*	*0,29-5,30*	*126,2*	*3,4*	*Μη πολικό*
Carbon Dioxide	*245-475*	*1-17*	*0,81-1,55*	*0,13-2,31*	*304,0*	*7,4*	*Μη πολικό*
Water	*295-655*	*1-20*	*0,45-1,01*	*0,04-0,91*	*647,1*	*22,1*	*Πολικό*
Hydrogen Sulfide	*205-480*	*1-18*	*0,55-1,29*	*0,11-2,00*	*373,1*	*9,0*	*Πολικό*
Methane	*180-440*	*1-17*	*0,94-2,29*	*0,21-3,70*	*190,6*	*7,4*	*Μη πολικό*
Ethane	*170-540*	*1-18*	*0,56-1,76*	*0,20-3,70*	*305,3*	*4,9*	*Μη πολικό*
Propane	*130-500*	*1-18*	*0,35-1,36*	*0,23-4,24*	*369,8*	*4,2*	*Μη πολικό*
n-butane	*245-535*	*1-17*	*0,57-1,25*	*0,26-4,48*	*425,1*	*3,8*	*Μη πολικό*
i-butane	*230-530*	*1-18*	*0,56-1,30*	*0,27-4,97*	*407,8*	*3,6*	*Μη πολικό*
Decane	*285-675*	*1-18*	*0,46-1,10*	*0,47-8,56*	*617,7*	*2,1*	*Μη πολικό*
Benzene	*300-620*	*1-17*	*0,53-1,11*	*0,20-3,47*	*562,1*	*4,9*	*Μη πολικό*
Cyclohexane	*300-620*	*1-17*	*0,54-1,12*	*0,24-4,15*	*553,6*	*4,1*	*Μη πολικό*

Σημαντικό να σημειωθεί σε αυτό το σημείο πως για να περιγραφούν με ακρίβεια οι ιδιότητες των μειγμάτων φυσικού αερίου θα πρέπει να περιγράφεται με ακρίβεια η υπερκρίσιμη συμπεριφορά του μεθανίου και σε μικρότερο βαθμό του αζώτου και του αιθανίου και η υποκρίσιμη συμπεριφορά των βαρύτερων συστατικών, γιατί σε αυτή τη μορφή βρίσκονται συνήθως τα παραπάνω συστατικά σε μείγματα φυσικού αερίου.

Τέλος επισημαίνεται πως στην παρακάτω ανάλυση δεν έχουν συμπεριληφθεί σημεία αλλαγής φάσης και σφάλματα σε αυτά. Εξαιτίας του ότι PR και SRK εμφανίζουν αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα για τις τάσεις ατμών κορεσμένων υγρών και αερίων, δίνεται διαφορετική πίεση αλλαγής φάσης για τα πειραματικά δεδομένα, διαφορετική πίεση αλλαγής φάσης για την PR και διαφορετική πίεση αλλαγής φάσης για την SRK στην ίδια θερμοκρασία. Άρα δεν υπάρχει ίδιο ζεύγος θερμοκρασίας-πίεσης για να συγκριθεί μία ιδιότητα σε αυτό. Όποιες συγκρίσεις έχουν γίνει σε επίπεδο αλλαγής φάσης, έχουν γίνει σε πιέσεις που βρίσκονται κοντά στην πίεση αλλαγής φάσης των πειραματικών δεδομένων.

2.2 Υπολογισμός σφαλμάτων

Έστω η τιμή της ιδιότητας X που λαμβάνεται από τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK σε θερμοκρασία T και πίεση P για κάποιο καθαρό συστατικό. Το % απόλυτο σφάλμα (%AD) σε σχέση με την πειραματική τιμή της X_{exp} σε αυτές τις συνθήκες δίνεται από τη σχέση:

$$\%AD = \left|\frac{X-X_{exp}}{X_{exp}}\right| * 100 \tag{64}$$

Το % μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAD) για N αριθμό σημείων για την ιδιότητα X δίνεται από τη σχέση:

$$\%AAD = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{X_i - X_{exp}}{X_{exp}}\right| * 100 \tag{65}$$

Η σχέση (65) χρησιμοποιήθηκε τόσο για τον υπολογισμό ολικών σφαλμάτων, όσο και στον υπολογισμό σφαλμάτων ανά ισόθερμη και ανά ισοβαρή.

2.3 Υπολογισμός πυκνοτήτων

Για τον υπολογισμό πυκνοτήτων υπάρχουν πειραματικά δεδομένα σε όρους μολαρικής πυκνότητας (mol/l).

2.3.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην υγρή φάση

Πίνακας 3 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό πυκνότητας των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην υγρή φάση

Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	*13*	*9,2*	*3,3*
Carbon Dioxide	*16*	*3,4*	*6,9*

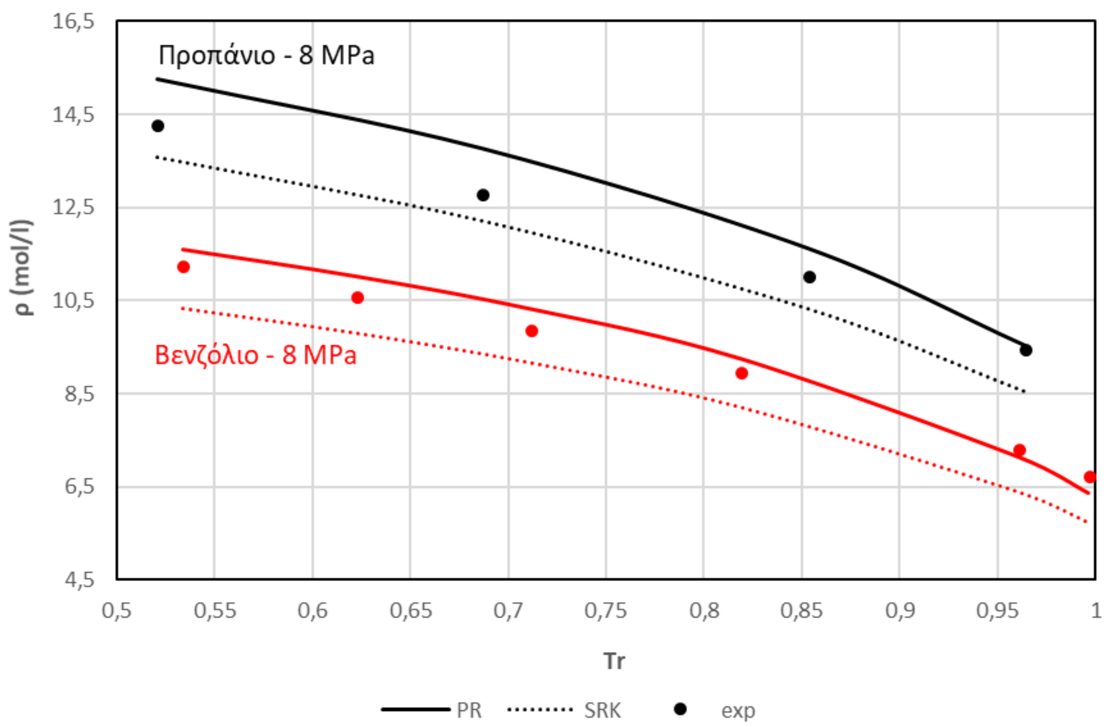
Water	*36*	*17,7*	*26,6*
Hydrogen Sulfide	*24*	*7,4*	*4,9*
Methane	*6*	*5,4*	*5,9*
Ethane	*18*	*7,1*	*5,8*
Propane	*32*	*5,6*	*6,5*
n-butane	*33*	*4,7*	*7,7*
i-butane	*26*	*5,9*	*6,6*
Decane	*42*	*5,0*	*15,2*
Benzene	*36*	*3,9*	*9,2*
Cyclohexane	*39*	*4,7*	*8,1*
ΟΛΙΚΟ	*321*	*6,7*	*10,2*

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στον υπολογισμό υγρών πυκνοτήτων που εμφανίζουν PR και SRK για κάθε συστατικό. Όπως ήταν αναμενόμενο η PR αποδίδει μικρότερα σφάλματα από την SRK. Εξαίρεση αποτελούν μόνο τα αποτελέσματα για τα ανόργανα μόρια H_2S και N_2 και το μόριο του αιθανίου.

Και οι δύο καταστατικές εξισώσεις εμφανίζουν πολύ υψηλό σφάλμα στον υπολογισμό υγρών πυκνοτήτων του πολικού μορίου του νερού με την PR όμως να έχει βελτιώσει αισθητά το αποτέλεσμα που δίνει η SRK. Όσον αφορά τις ενώσεις υδρογονανθράκων για την καταστατική εξίσωση SRK εμφανίζεται αύξηση του σφάλματος με αύξηση του μοριακού βάρους και του αριθμού ατόμων άνθρακα ενός υδρογονάνθρακα, με το σφάλμα στο δεκάνιο να είναι πολύ υψηλό. Εξαίρεση αποτελεί ο υπολογισμός υγρής πυκνότητας για το μεθάνιο όπου το σφάλμα δεν μπορεί να είναι αντιπροσωπευτικό, καθώς έγιναν υπολογισμοί σε λίγα σημεία στην υγρή φάση εξαιτίας του εύρους θερμοκρασιών που χρησιμοποιείται. Η PR βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τους υπολογισμούς υγρών πυκνοτήτων σε σχέση με τους αντίστοιχους της SRK, ιδίως όσο περισσότερο αυξάνεται το μοριακό βάρος ενώσεων υδρογονανθράκων.

Τα υψηλότερα σφάλματα και για τις δύο καταστατικές εξισώσεις εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (T_r<0,85) αλλά και σε ζεύγη θερμοκρασιών και πιέσεων κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και κυρίως κοντά στο κρίσιμο σημείο. Συγκριτικά η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK σε όλο το εύρος πιέσεων και θερμοκρασιών.

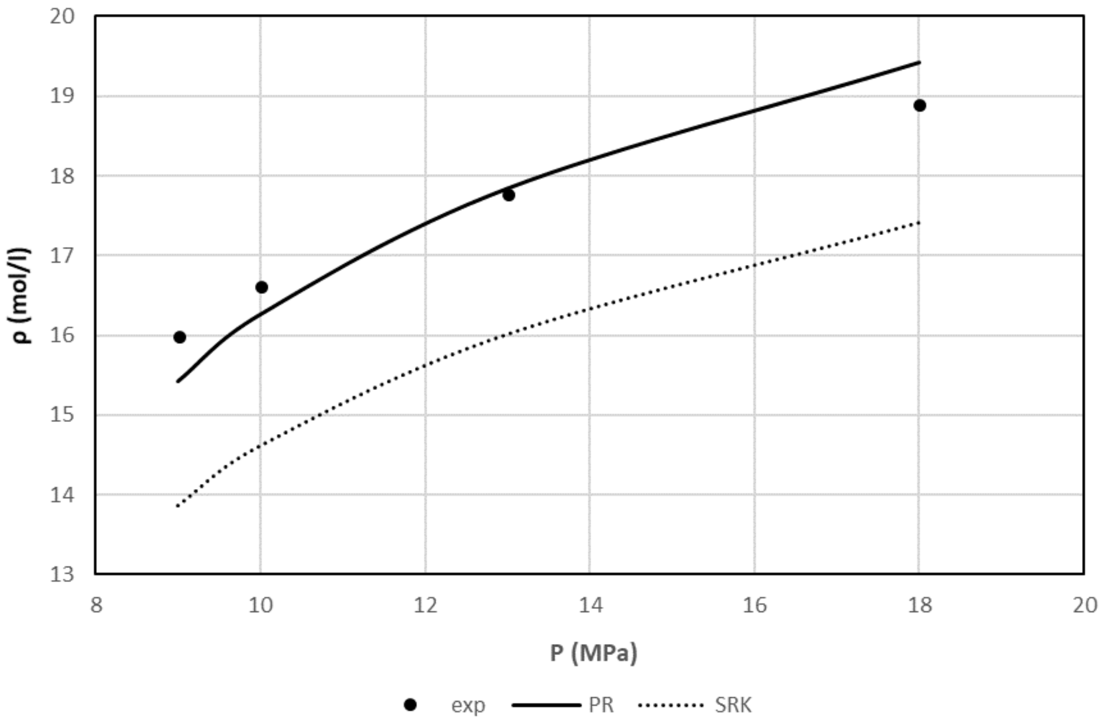
Πιο συγκεκριμένα, η PR υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια από την SRK υγρές πυκνότητες σε θερμοκρασίες T_r<0,85 για όλα τα συστατικά εκτός από τα ανόργανα μόρια N_2 και H_2S, καθώς και κάποιους υδρογονάνθρακες με μικρό αριθμό ατόμων άνθρακα (αιθάνιο, προπάνιο). Σε T_r> 0,85 η PR κάνει πολύ καλύτερη πρόρρηση υγρών πυκνοτήτων. Σημαντικό να αναφερθεί πως με αύξηση της θερμοκρασίας πλησιάζοντας την κρίσιμη μεγαλώνει η διαφορά των αποτελεσμάτων μεταξύ των 2 καταστατικών με την PR να είναι πολύ καλύτερη στον υπολογισμό πυκνοτήτων κοντά στο κρίσιμο σημείο. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 2 που παρουσιάζονται οι υπολογισμοί υγρών πυκνοτήτων των PR και SRK σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα για τα συστατικά προπάνιο και βενζόλιο σε πίεση 8 MPa.



Διάγραμμα 2 – Υπολογισμός πυκνότητας συναρτήσει ανηγμένης θερμοκρασίας με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό προπάνιο και καθαρό βενζόλιο σε πίεση 8 MPa στην υγρή φάση

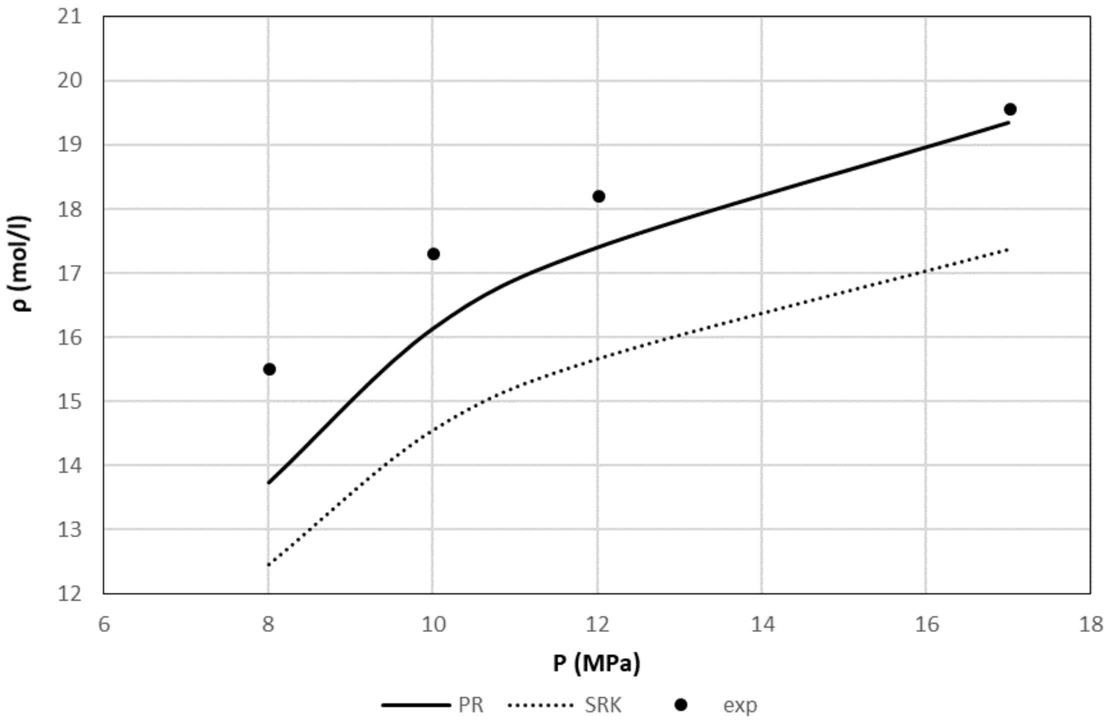
Από το Διάγραμμα 2 μπορεί να παρατηρηθεί η υπεροχή της SRK στον υπολογισμό υγρών πυκνοτήτων σε χαμηλές T_r για το μόριο του προπανίου καθώς και η υπεροχή της PR στον υπολογισμό υγρών πυκνοτήτων στο σύνολο των ανηγμένων θερμοκρασιών για το μόριο του βενζολίου. Παρατηρείται επίσης ότι η PR δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από την SRK πλησιάζοντας την κρίσιμη θερμοκρασία και για τα 2 μόρια.

Χαρακτηριστικό για την υπεροχή της PR έναντι της SRK στον υπολογισμό υγρών πυκνοτήτων κοντά στο κρίσιμο σημείο είναι και το παράδειγμα του H_2S που ενώ στο μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών η SRK δίνει μικρότερα σφάλματα από την PR, στην ισόθερμη που έχουν ληφθεί δεδομένα κοντά στην κρίσιμη (T_r=0,981) η PR εμφανίζει μέσο σφάλμα 2,2% ενώ η SRK 10%. Ακολουθεί το Διάγραμμα πυκνότητας συναρτήσει πίεσης για το H_2S στη συγκεκριμένη θερμοκρασία.



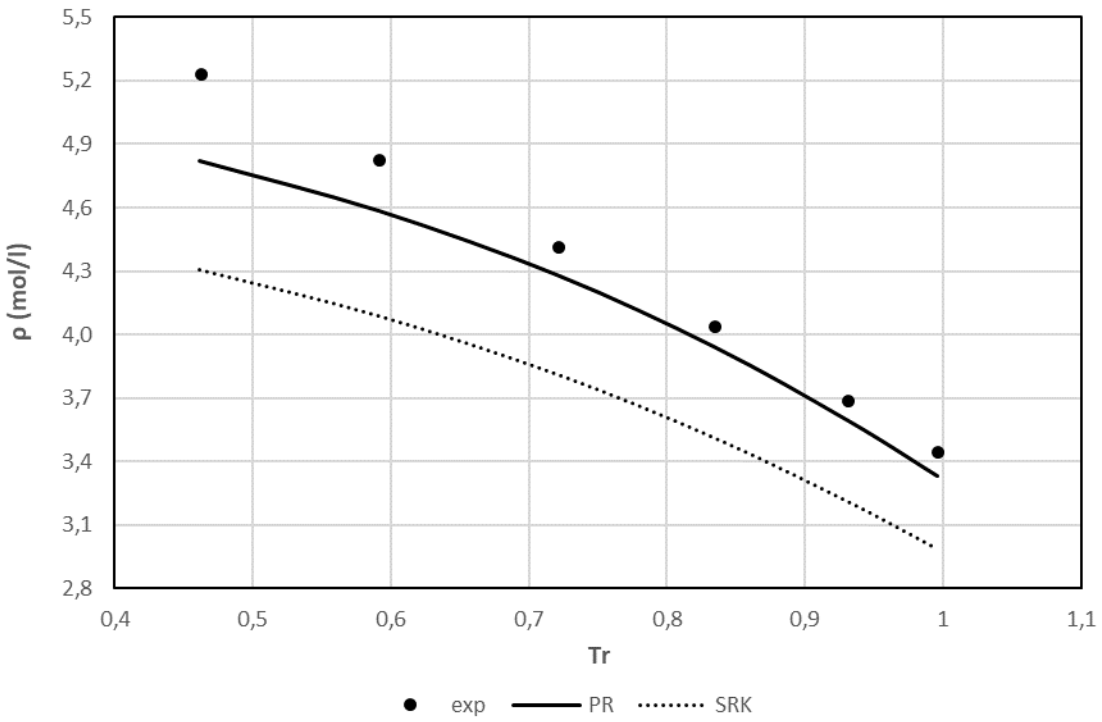
Διάγραμμα 3 – Υπολογισμός πυκνότητας συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό υδρόθειο σε Tr=0,981 στην υγρή φάση

Ενδεικτικό είναι και το Διάγραμμα 4 που ακολουθεί για το CO_2 στην κρίσιμη ισόθερμη. Το CO_2 αποτελεί το μοναδικό συστατικό για το οποίο υπάρχουν αποτελέσματα πολύ κοντά στο κρίσιμο σημείο του. Παρατηρείται και γι' αυτό το συστατικό η υπεροχή της PR στο σύνολο των υπολογισμών στην κρίσιμη ισόθερμη και ιδιαίτερα στον υπολογισμό πυκνότητας σε πίεση 8 MPa που βρίσκεται κοντά στο κρίσιμο σημείο (P_c= 7,4 MPa).



Διάγραμμα 4 – Υπολογισμός πυκνότητας συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό διοξείδιο του άνθρακα στην κρίσιμη ισόθερμη στην υγρή φάση

Όσον αφορά το αν PR και SRK δίνουν υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές υγρών πυκνοτήτων σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα, η SRK υποεκτιμά συστηματικά τις τιμές υγρών πυκνοτήτων σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Η PR αντίθετα στο μεγαλύτερο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων υπερεκτιμά τις τιμές υγρών πυκνοτήτων σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα και μόνο σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη σε πιέσεις κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης τις υποεκτιμά. Όσο αυξάνονται οι θερμοκρασίες και η T_r φτάνει πολύ κοντά στο να λάβει την τιμή 1, η PR υπερεκτιμά τις τιμές των πυκνοτήτων σε σχέση με αυτές των πειραματικών μόνο σε υψηλές πιέσεις. Οι παραπάνω παρατηρήσεις γίνονται εμφανείς στα Διαγράμματα 2, 3 και 4 που προηγήθηκαν. Εξαιρέσεις στην παραπάνω ανάλυση αποτελούν τα αποτελέσματα που απέδωσε η PR για το H_2O και το κανονικό δεκάνιο, καθώς σε αυτά τα δύο συστατικά αποδίδει συστηματικά χαμηλότερες τιμές στον υπολογισμό υγρών πυκνοτήτων σε σύγκριση με τα πειραματικά σημεία. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 5 που παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών υγρών πυκνοτήτων των PR και SRK σε σύγκριση με τα πειραματικά για το κανονικό δεκάνιο σε πίεση 12 MPa.



Διάγραμμα 5 – Υπολογισμός πυκνότητας συναρτήσει ανηγμένης θερμοκρασίας με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό κανονικό δεκάνιο σε πίεση 12 MPa στην υγρή φάση

2.3.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην αέρια φάση

Στην αέρια φάση περιλαμβάνονται σημεία τόσο από θερμοκρασίες πριν την κρίσιμη όπου έχουν ληφθεί αποτελέσματα πυκνότητας σε πιέσεις πριν την αλλαγή φάσης, όσο και από θερμοκρασίες μετά την κρίσιμη. Αναμένεται υψηλό σφάλμα στην περίπτωση των αερίων κοντά στο κρίσιμο σημείο και σε υπερκρίσιμες πιέσεις. Στον Πίνακα 4 που ακολουθεί παρουσιάζεται το απόλυτο σφάλμα στην πυκνότητα που εμφανίζουν PR και SRK για κάθε συστατικό στην αέρια φάση.

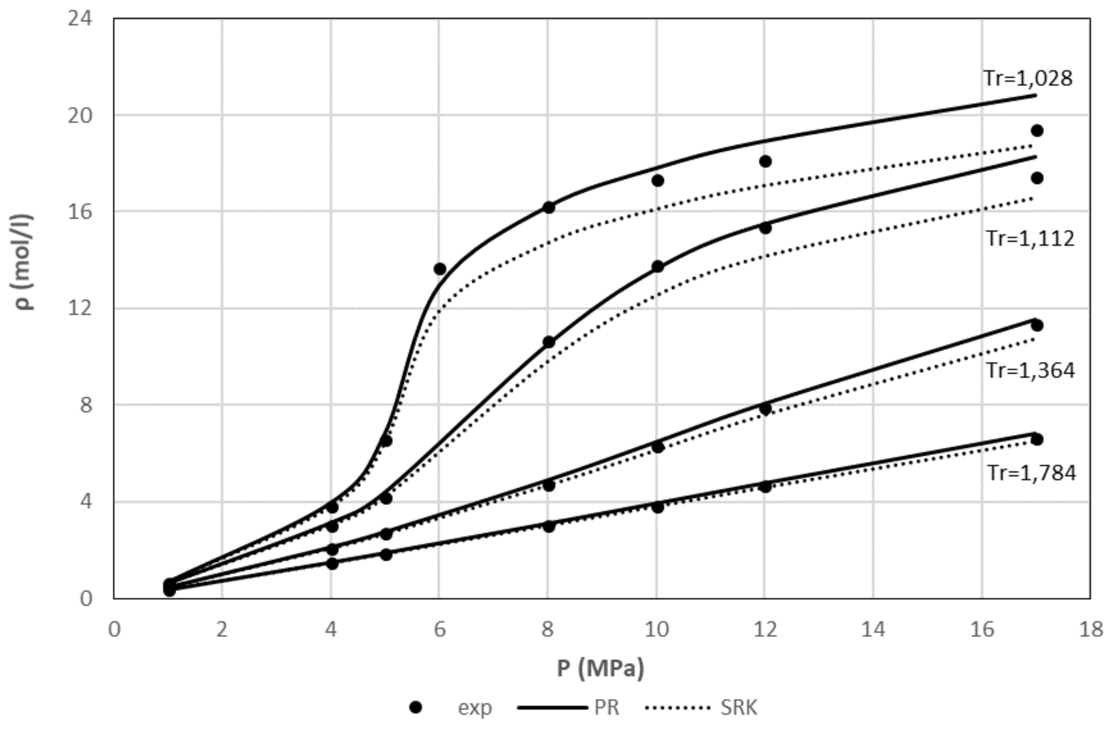
Πίνακας 4 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό πυκνότητας των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην αέρια φάση

Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	*44*	*1,7*	*1,2*
Carbon Dioxide	*44*	*1,6*	*3,0*
Water	*25*	*1,1*	*1,1*
Hydrogen Sulfide	*34*	*2,2*	*2,0*
Methane	*53*	*2,0*	*2,2*
Ethane	*40*	*1,5*	*2,6*
Propane	*25*	*2,0*	*4,8*
n-butane	*26*	*2,3*	*5,5*
i-butane	*32*	*2,3*	*5,3*
Decane	*20*	*6,8*	*14,0*
Benzene	*23*	*2,7*	*5,2*
Cyclohexane	*21*	*2,4*	*6,3*
ΟΛΙΚΟ	*387*	*2,2*	*3,8*

Συγκρίνοντας τον Πίνακα 4 με τον Πίνακα 3 που αποδίδει τα αποτελέσματα ανά συστατικό στην υγρή φάση μπορεί να παρατηρηθεί πως τόσο η PR, όσο και η SRK κάνουν καλύτερη πρόρρηση πυκνοτήτων στην αέρια από ότι στην υγρή φάση. Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως για το σύνολο των συστατικών η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK εκτός από το άζωτο και το υδρόθειο.

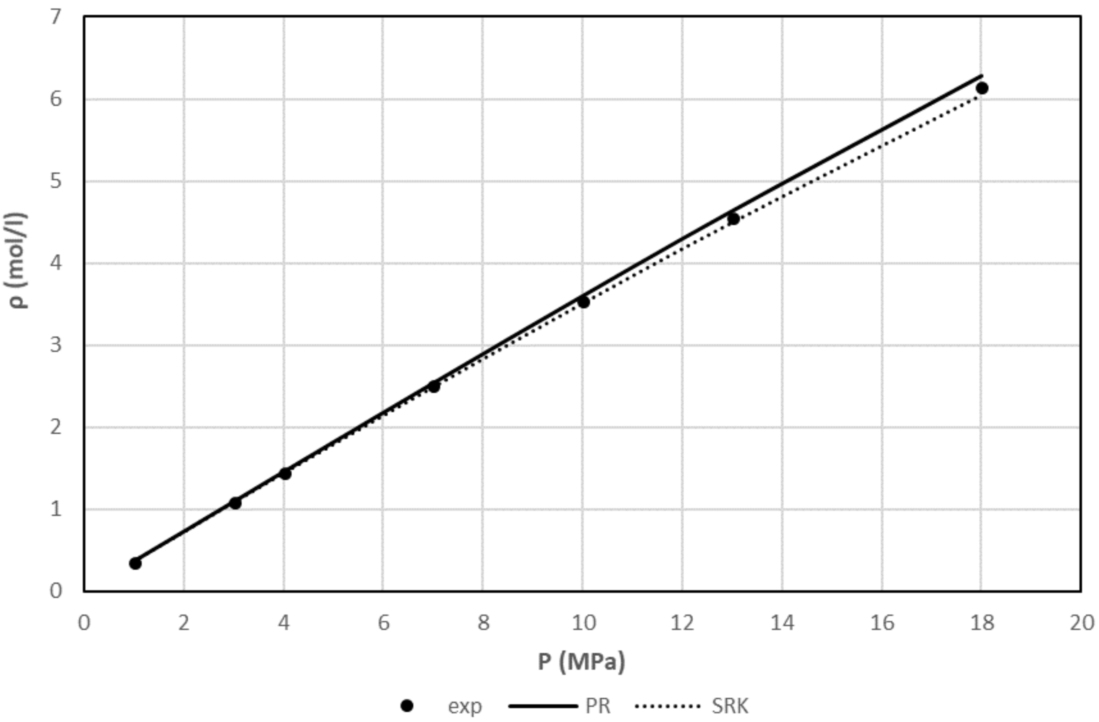
Τόσο για την PR, όσο και για την SRK παρατηρείται πως για τα ανόργανα συστατικά δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από ότι για τους υδρογονάνθρακες (ιδίως τους υδρογονάνθρακες υψηλού μοριακού βάρους). Παρατηρείται επίσης πως το σφάλμα στον υπολογισμό αέριας πυκνότητας υδρογονανθράκων τόσο για την PR όσο και για την SRK αυξάνεται με αύξηση του μοριακού βάρους και του αριθμού ατόμων άνθρακα. Η PR και στην περίπτωση των αερίων υδρογονανθράκων κάνει πολύ καλύτερη πρόρρηση πυκνοτήτων από την SRK, ιδίως όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος και ο αριθμός ατόμων άνθρακα ενός υδρογονάνθρακα.

Υψηλά σφάλματα παρατηρούνται τόσο κοντά στην περιοχή του κρίσιμου σημείου, όσο και σε υψηλές πιέσεις σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη. Η PR εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια πυκνότητες αερίων σε πιέσεις μετά την κρίσιμη πίεση σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες. Σε πιέσεις πριν την κρίσιμη (και κοντά σε αυτή) η SRK αποδίδει μικρότερα σφάλματα από την PR. Ανεβαίνοντας θερμοκρασίες μετά την κρίσιμη (μέχρι T_r<2) ακολουθείται το ίδιο μοτίβο με την SRK να δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε χαμηλές πιέσεις και την PR σε υψηλές. Τα σφάλματα στον υπολογισμό πυκνότητας μειώνονται ανά πίεση, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Τα παραπάνω συμπεράσματα αποτυπώνονται γραφικά και στο Διάγραμμα 6 που ακολουθεί για το μεθάνιο σε 1<T_r<2.



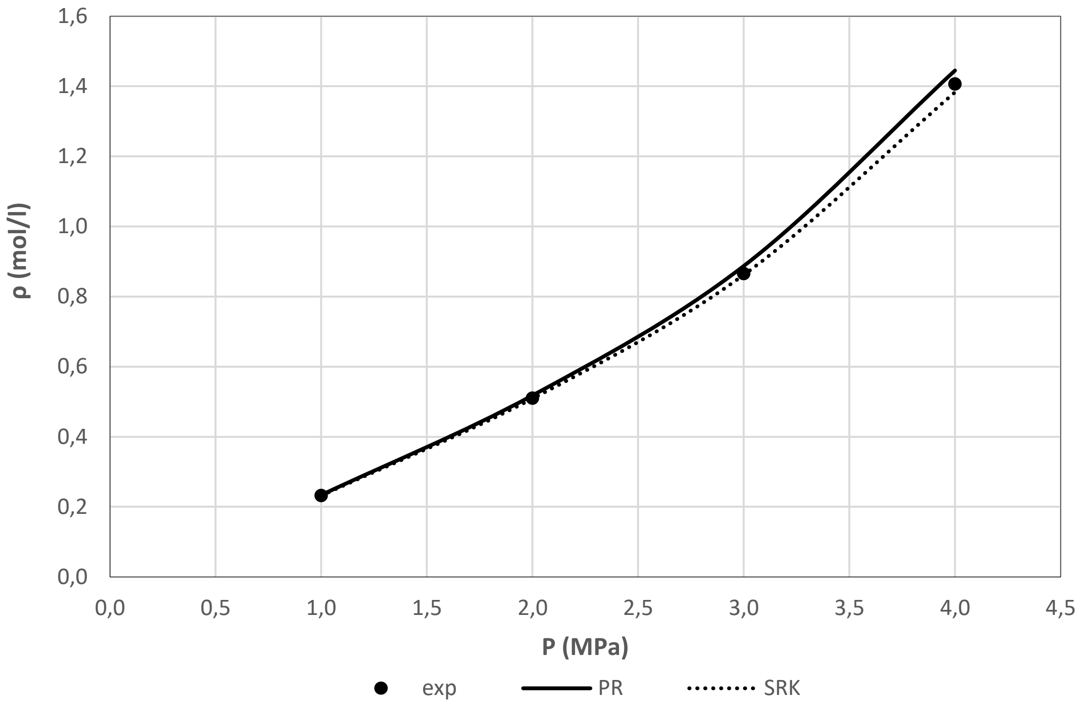
Διάγραμμα 6 – Υπολογισμός πυκνότητας συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό μεθάνιο σε 1<T_r<2 στην αέρια φάση

Σε ισόθερμες όπου $T_r>2$ στις οποίες υπάρχουν αποτελέσματα για τα μόρια άζωτο και μεθάνιο η SRK είναι καλύτερη από την PR στον υπολογισμό αέριων πυκνοτήτων. Ενδεικτικά ακολουθεί το Διάγραμμα 7.



Διάγραμμα 7 – Υπολογισμός πυκνότητας συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό άζωτο σε T_r=2,631 στην αέρια φάση

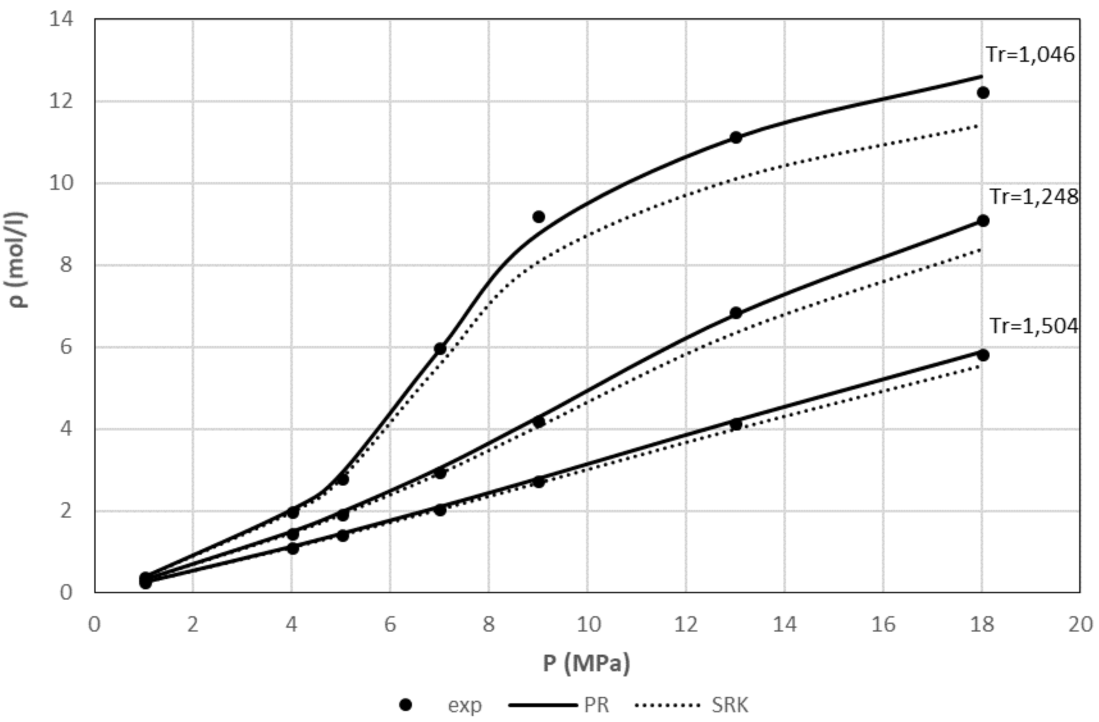
Στην υποκρίσιμη περιοχή θερμοκρασιών και πιέσεων, η SRK δίνει μικρότερα σφάλματα από την PR σε υπολογισμό πυκνοτήτων κοντά στο σημείο αλλαγής φάσης, όσο και κοντά στο κρίσιμο σημείο. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 8.



Διάγραμμα 8 – Υπολογισμός πυκνότητας συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό βενζόλιο σε T_r=0,996 στην αέρια φάση

Σε χαμηλότερες πιέσεις πάντως (μακριά από το σημείο αλλαγής φάσης) και σε θερμοκρασίες μακριά από την κρίσιμη (T_r<0,9) η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK στον υπολογισμό πυκνοτήτων αερίων.

Σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες η SRK υποεκτιμά συστηματικά τις τιμές πυκνότητας σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα και η PR δίνει πάντα σε συγκεκριμένη πίεση υψηλότερη τιμή πυκνότητας από την SRK. Η PR συνήθως υπερεκτιμά τις τιμές υγρών πυκνοτήτων στην αέρια φάση σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα (εκτός από κάποιες περιοχές πιέσεων μετά την κρίσιμη πίεση σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη). Τα παραπάνω συμπεράσματα φαίνονται τόσο στο Διάγραμμα 6 που προηγήθηκε για το μεθάνιο, όσο και σε αυτό που ακολουθεί για το αιθάνιο (Διάγραμμα 9).



Διάγραμμα 9 – Υπολογισμός πυκνότητας συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό αιθάνιο σε $1<T_r<2$ στην αέρια φάση

2.3.3 Συμπεράσματα

Από την παραπάνω ανάλυση μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα όσον αφορά τον υπολογισμό πυκνότητας από τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK:

Η PR προτιμάται στον υπολογισμό πυκνότητας στην υγρή φάση. Είναι επίσης καλύτερη από την SRK σε πιέσεις μακριά από το κρίσιμο σημείο και τα σημεία αλλαγής φάσης σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες και σε υψηλές πιέσεις σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες (έως $T_r<2$) στην αέρια φάση.

Η SRK από την άλλη προτιμάται για κάποια ελαφρά συστατικά (N_2, H_2S, C_2H_6 και C_3H_8) σε θερμοκρασίες μακριά από την κρίσιμη ($T_r<0{,}85$) στην υγρή φάση. Όσον αφορά την αέρια φάση, είναι καλύτερη της PR σε πιέσεις κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και στο κρίσιμο σημείο σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες, σε χαμηλές πιέσεις στις υπερκρίσιμες θερμοκρασίες (έως $T_r<2$) και σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες που απέχουν αρκετά από την κρίσιμη ($T_r>2$). Σημαντικό να τονιστεί πως υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις πυκνότητες κοντά στο κρίσιμο σημείο στην αέρια φάση.

Επομένως στον υπολογισμό πυκνότητας των βαρύτερων υδρογονανθράκων που ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υποκρίσιμες συνθήκες επιλέγεται η PR (εκτός από τα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο στην αέρια φάση), ενώ στον υπολογισμό πυκνοτήτων των ελαφρύτερων συστατικών (N_2, CH_4 και C_2H_6), που ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υπερκρίσιμες συνθήκες, η επιλογή εξαρτάται από το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων στο οποίο αναζητούνται αποτελέσματα.

Για το αν τα αποτελέσματα των καταστατικών υποεκτιμούν ή υπερεκτιμούν τις τιμές πυκνοτήτων σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα η SRK τις υποεκτιμά συστηματικά ενώ η

PR κατά βάση τις υπερεκτιμά (με τις εξαιρέσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω). Σημαντικό να αναφερθεί επίσης πως PR και SRK ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων στο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που έγιναν υπολογισμοί.

Τέλος ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για τη συμπεριφορά και των 2 καταστατικών ανάλογα με το είδος των μορίων στα οποία υπολογίζουν πυκνότητες και τη φάση στην οποία βρίσκονται αυτά. Στην υγρή φάση εμφανίζεται πολύ υψηλό σφάλμα στο πολικό μόριο του νερού σε σχέση με τα υπόλοιπα μη πολικά μόρια. Στην αέρια φάση υπολογίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια οι πυκνότητες των ανόργανων συστατικών από αυτές των υδρογονανθράκων και η αύξηση του μοριακού βάρους και του αριθμού ατόμων άνθρακα οδηγεί σε αύξηση του σφάλματος στους υδρογονάνθρακες. Τα σφάλματα που αφορούν την αέρια φάση εμφανίζονται μικρότερα από αυτά που αφορούν την υγρή.

2.4 Υπολογισμός θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση

Για τον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο υπάρχουν αποτελέσματα σε όρους γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας (J/mol*K).

2.4.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην υγρή φάση

Πίνακας 5 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην υγρή φάση

Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	13	5,2	6,3
Carbon Dioxide	17	8,8	10,8
Water	36	13,4	8,4
Hydrogen Sulfide	24	7,4	5,2
Methane	6	9,1	11,2
Ethane	18	5,6	5,1
Propane	33	7,0	5,4
n-butane	32	3,7	3,2
i-butane	26	4,0	3,5
Decane	41	2,5	1,6
Benzene	37	5,8	4,5
Cyclohexane	39	4,6	3,6
ΟΛΙΚΟ	322	6,2	5,0

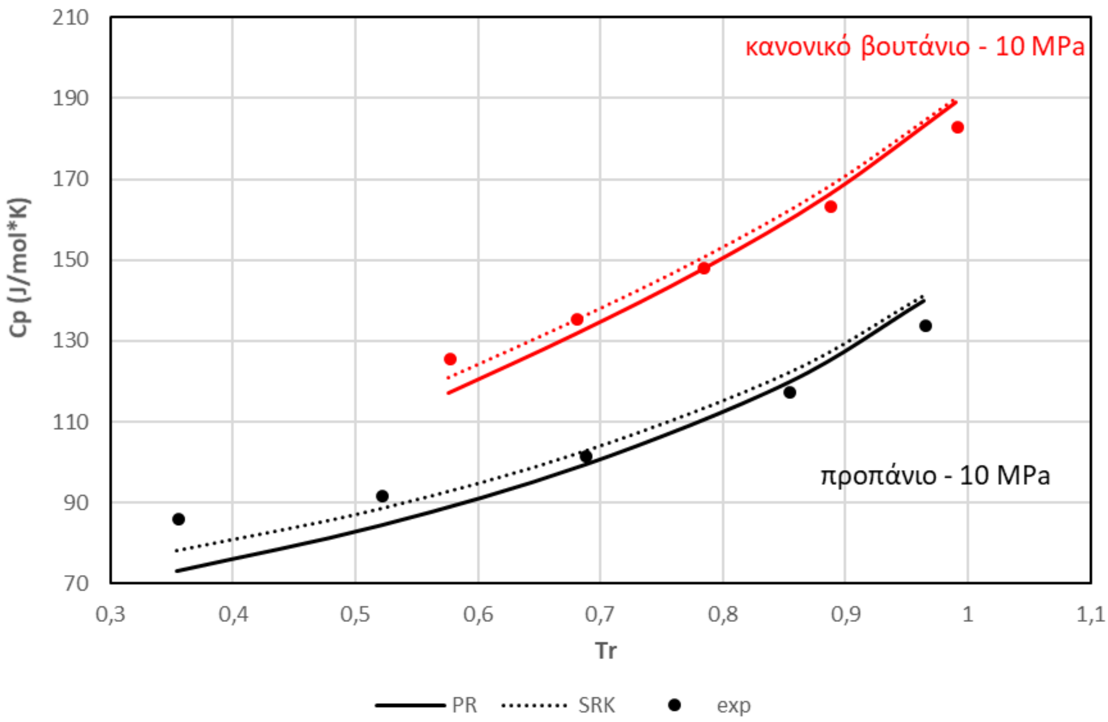
Στον Πίνακα 5 παρουσιάζεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στον υπολογισμό C_p που εμφανίζουν PR και SRK για κάθε συστατικό στην υγρή φάση. Για τα περισσότερα συστατικά η SRK δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από την PR. Η PR δίνει καλύτερο αποτέλεσμα μόνο στα μόρια N_2, CH_4 και CO_2.

Υψηλότερα σφάλματα και για τις 2 καταστατικές εμφανίζονται στα ανόργανα μόρια έναντι των σφαλμάτων που εμφανίζονται στους υδρογονάνθρακες. Πολύ υψηλό σφάλμα έχουμε στο πολικό μόριο του νερού, καθώς και στο CO_2 για το οποίο έχουν ληφθεί δεδομένα στην κρίσιμη θερμοκρασία. Μόνο στο μεθάνιο εμφανίζεται αρκετά υψηλό σφάλμα για τους υδρογονάνθρακες, το οποίο μάλιστα δεν είναι αντιπροσωπευτικό, καθώς έχει ληφθεί μικρός αριθμός αποτελεσμάτων σε θερμοκρασία κοντά στην κρίσιμη. Παρατηρείται επίσης πως το μοριακό βάρος και ο αριθμός ατόμων άνθρακα δε φαίνεται σε αυτή την περίπτωση να είναι σημαντικός παράγοντας για το ύψος του σφάλματος, που δίνουν οι καταστατικές εξισώσεις ανά συστατικό, όσον αφορά την πρόρρηση C_p στην υγρή φάση. Σημαντικό να αναφερθεί πως για την υγρή φάση η τιμή του C_p αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση και μειώνεται με αύξηση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία.

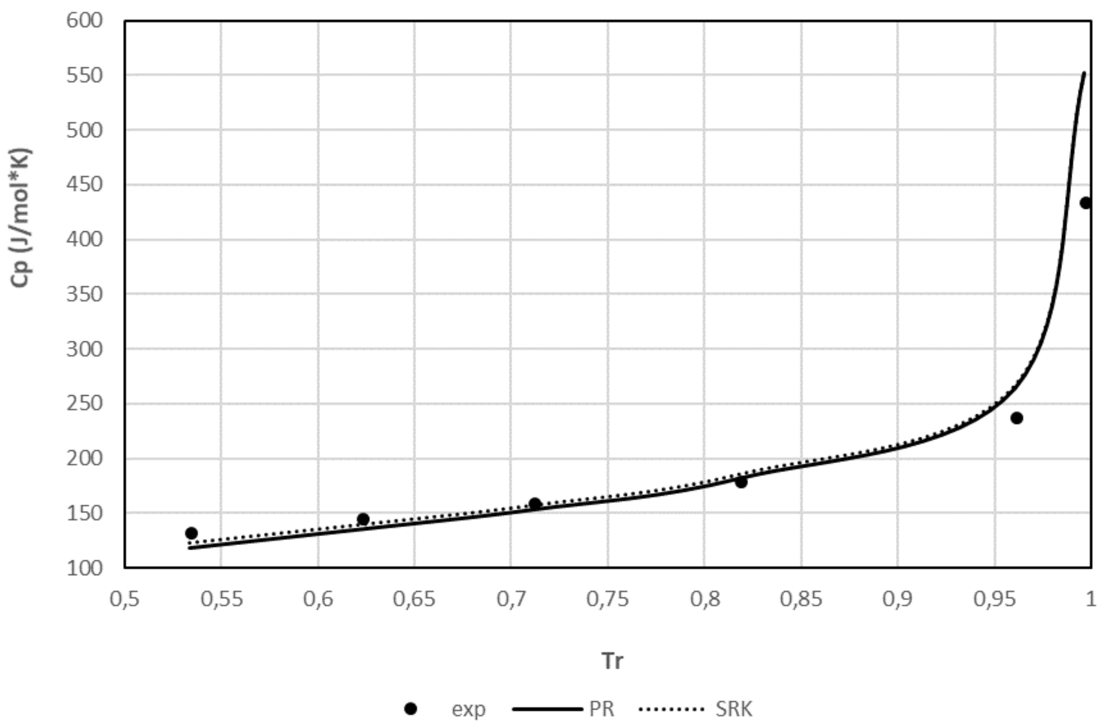
Για $T_r<0,75$ η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR για όλα τα συστατικά. Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος το απόλυτο σφάλμα στον υπολογισμό C_p και για τις 2 καταστατικές μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας κρατώντας σταθερή την πίεση (εξαίρεση αποτελούν οι υπολογισμοί για το μόριο του H_2O). Υψηλά σφάλματα, κυρίως για την PR, εμφανίζονται στις πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. PR και SRK υποεκτιμούν κατά βάση τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων, σε αυτές τις θερμοκρασίες, με την SRK να υπολογίζει υψηλότερες τιμές από αυτές που υπολογίζει η PR (εξαίρεση αποτελεί ο υπολογισμός για το μόριο του H_2O). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (παραμένοντας σε $T_r<0,75$), και με βάση την παρατήρηση πως τα σφάλματα μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση, οι τιμές C_p που αποδίδει η SRK είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες των πειραματικών για κάποια συστατικά.

Για $T_r>0,75$ παρατηρείται πως η PR δίνει κατά βάση καλύτερα αποτελέσματα από την SRK. Αυτός είναι και ο λόγος για τον οποίο εμφανίζονται καλύτερα αποτελέσματα για την PR στα συστατικά μεθάνιο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα στον υπολογισμό C_p καθώς σε αυτά τα συστατικά υπάρχουν πειραματικά δεδομένα στο διάστημα $T_r>0,75$. Σε αυτό το εύρος ανηγμένων θερμοκρασιών το απόλυτο σφάλμα στον υπολογισμό C_p και για τις δύο καταστατικές αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας κρατώντας σταθερή την πίεση. Τα υψηλότερα σφάλματα, όπως ήταν αναμενόμενο, εμφανίζονται σε πιέσεις κοντά στην πίεση αλλαγής φάσης και στην περιοχή του κρίσιμου σημείου. Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος ($T_r>0,75$) η SRK υπερεκτιμά κατά βάση τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Η PR τις υποεκτιμά στις χαμηλές θερμοκρασίες και τις υπερεκτιμά στις υψηλότερες (πολύ κοντά στην κρίσιμη και στην ίδια την κρίσιμη). Και σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών η PR δίνει χαμηλότερες τιμές C_p από τις αντίστοιχες που υπολογίζει η SRK.

Ακολουθούν ενδεικτικά για την παραπάνω ανάλυση τα Διαγράμματα 10, 11 και 12.



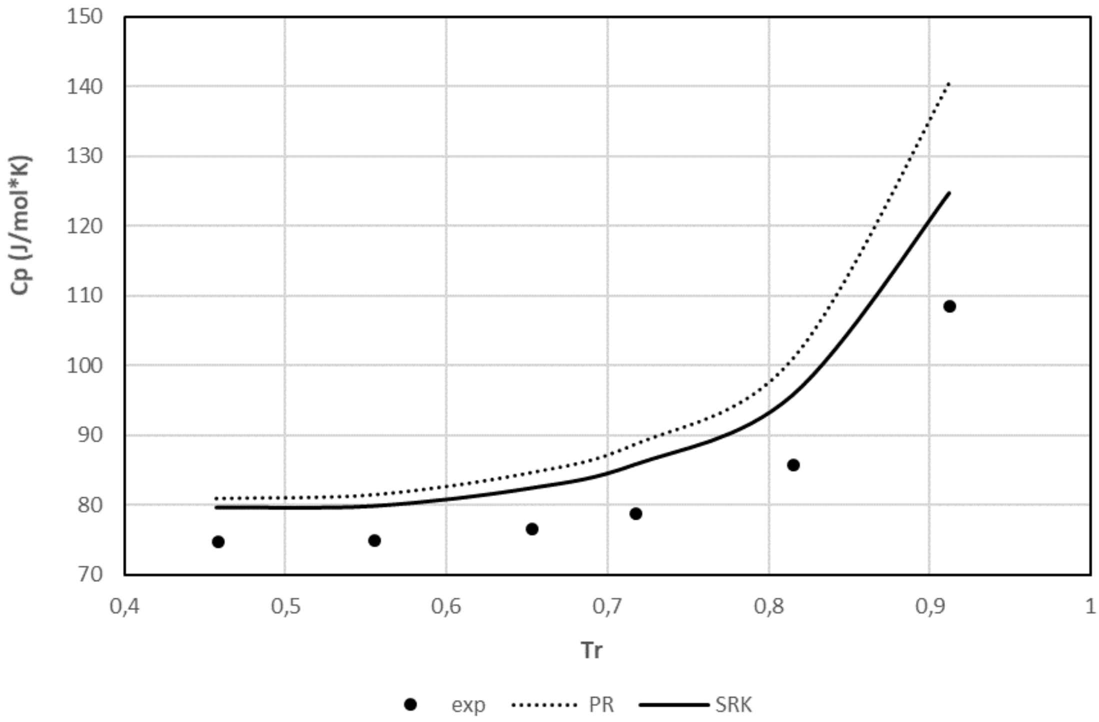
Διάγραμμα 10 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει T_r με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό κανονικό βουτάνιο και καθαρό προπάνιο σε πίεση 10 MPa στην υγρή φάση



Διάγραμμα 11 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει T_r με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό βενζόλιο σε πίεση 5 MPa στην υγρή φάση

Από τα Διαγράμματα 10 και 11 μπορεί να παρατηρηθεί πως η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR για T_r<0,75 καθώς και ότι η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK για T_r>0,75. Παρατηρείται επίσης πως και οι 2 υποεκτιμούν κατά βάση τις τιμές

C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων για T_r<0,75 και τις υπερεκτιμούν για T_r>0,75. Στο Διάγραμμα 9 φαίνεται επίσης πως υπάρχουν υψηλά σφάλματα στις χαμηλότερες θερμοκρασίες κυρίως για την PR και το Διάγραμμα 10 πως υψηλά σφάλματα εμφανίζονται κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και κοντά στο κρίσιμο σημείο και για τις 2 καταστατικές εξισώσεις.



Διάγραμμα 12 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει T_r με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό νερό σε πίεση 15 MPa στην υγρή φάση

Από το Διάγραμμα 12 μπορεί να παρατηρηθεί πως το νερό αποτελεί εξαίρεση για την παραπάνω ανάλυση στον υπολογισμό C_p. Η PR υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια C_p από την SRK για T_r<0,75 με τις 2 καταστατικές να υπερεκτιμούν συστηματικά τις τιμές C_p σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα σε όλο το εύρος θερμοκρασιών.

2.4.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην αέρια φάση

Πίνακας 6 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην αέρια φάση

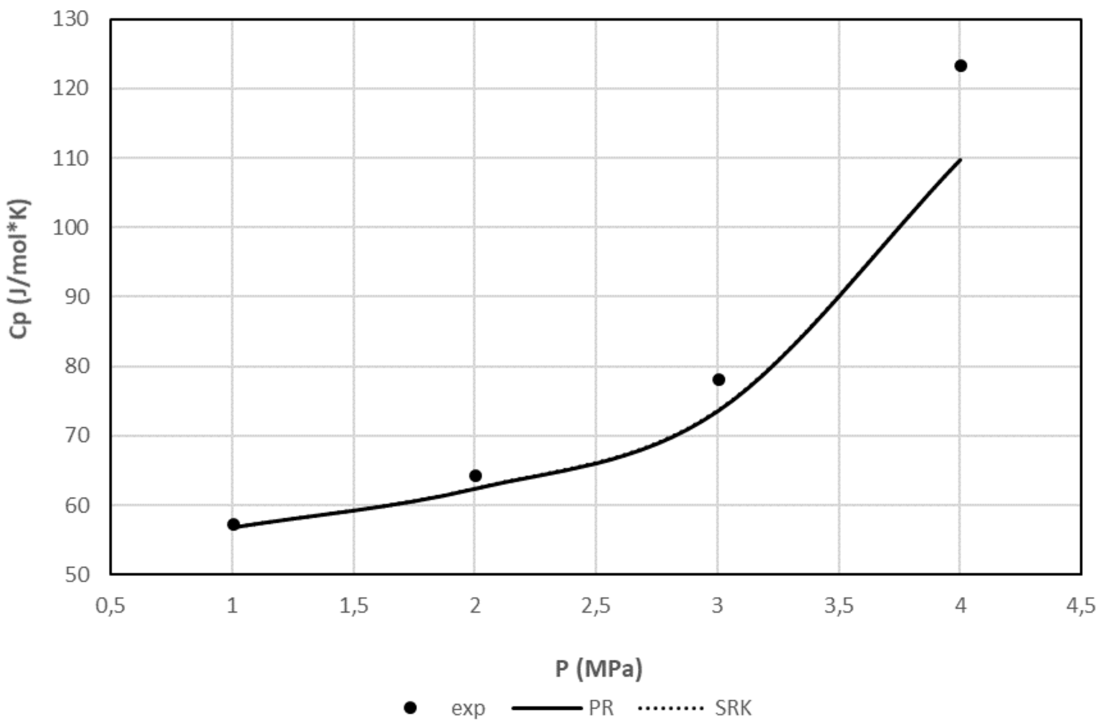
Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	*44*	*2,0*	*1,9*
Carbon Dioxide	*45*	*3,2*	*3,0*
Water	*25*	*19,4*	*17,1*
Hydrogen Sulfide	*34*	*5,4*	*4,9*
Methane	*52*	*2,6*	*2,6*
Ethane	*40*	*2,3*	*1,9*
Propane	*25*	*3,2*	*3,0*
n-butane	*25*	*2,7*	*2,5*
i-butane	*31*	*3,0*	*2,8*

Decane	*19*	*4,4*	*4,6*
Benzene	*22*	*3,5*	*3,4*
Cyclohexane	*20*	*3,4*	*3,3*
ΟΛΙΚΟ	*382*	*4,2*	*3,9*

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται το μέσο απόλυτο σφάλμα που εμφανίζουν PR και SRK στον υπολογισμό C_p για κάθε συστατικό στην αέρια φάση. Το σφάλμα αυτό παρουσιάζεται και για τις 2 εξισώσεις χαμηλότερο από το αντίστοιχο στην υγρή φάση.

Για το σύνολο των συστατικών η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR (εκτός από το δεκάνιο). Υψηλότερο σφάλμα τόσο για την PR όσο και για την SRK εμφανίζεται στα πολικά μόρια (νερό και H_2S). Στον υπολογισμό C_p του νερού και οι δύο καταστατικές έχουν μεγάλο πρόβλημα καθώς παρουσιάζουν πολύ υψηλά σφάλματα κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης. Στους υδρογονάνθρακες υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται στα συστατικά με υψηλότερο μοριακό βάρος και αριθμό ατόμων άνθρακα (δεκάνιο, βενζόλιο, κυκλοεξάνιο). Το δεκάνιο εμφανίζει το υψηλότερο σφάλμα μεταξύ αυτών.

Τα υψηλότερα σφάλματα τόσο για την PR, όσο και για την SRK στην αέρια περιοχή εμφανίζονται σε θερμοκρασίες πριν την κρίσιμη (ή και στην κρίσιμη που έχουμε αποτελέσματα για το διοξείδιο του άνθρακα) κοντά στο σημείο αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο. PR και SRK δίνουν παρόμοια αποτελέσματα σε αυτές τις θερμοκρασίες. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 13 όπου παρουσιάζονται τα αποτελέσματα στον υπολογισμό C_p των PR και SRK σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα για το μόριο του αιθανίου σε T_r=0,992.



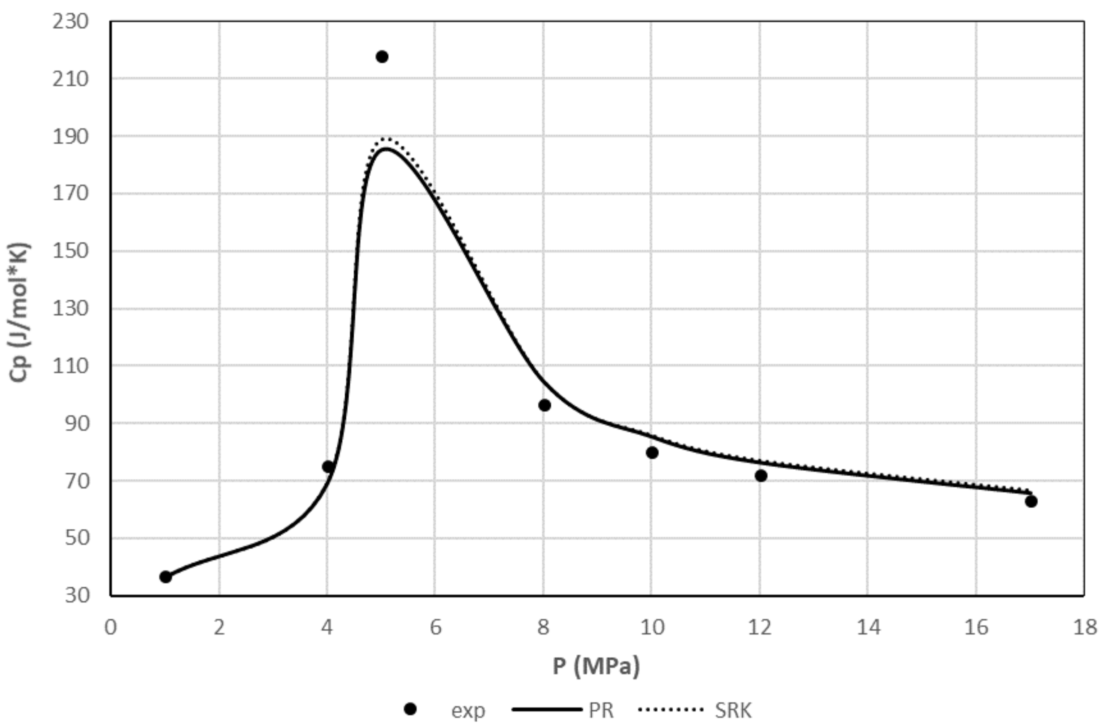
Διάγραμμα 13 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό αιθάνιο T_r=0,992 στην αέρια φάση

Από το Διάγραμμα 13 μπορεί να παρατηρηθεί πως τα σφάλματα των δύο καταστατικών στον υπολογισμό C_p κοντά στο κρίσιμο σημείο (P_c=4,9 MPa) είναι πολύ υψηλά καθώς και ότι δίνουν παρόμοια αποτελέσματα.

Σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες εμφανίζεται στο Διάγραμμα C_p-P των πειραματικών σημείων μία μέγιστη τιμή C_p την οποία PR και SRK δεν μπορούν να εκτιμήσουν ικανοποιητικά. Υποεκτιμούν μάλιστα την τιμή σε αυτό το σημείο και το σφάλμα είναι αρκετά υψηλό. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά παρατηρείται αρχικά σε καμπύλες κοντά στην κρίσιμη ισόθερμη ($1<T_r<1,1$) με το μέγιστο σε αυτές να εμφανίζεται στην περιοχή της κρίσιμης πίεσης. Υψηλά σφάλματα, συστηματικά θετικά και για τις 2 καταστατικές εξισώσεις, εμφανίζονται και σε υψηλές πιέσεις. Σε πιέσεις πριν την περιοχή του μεγίστου, PR και SRK υπερεκτιμούν τις τιμές των C_p.

Συγκριτικά η καταστατική εξίσωση SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR σε χαμηλές πιέσεις πριν την εμφάνιση της περιοχής του μεγίστου (πριν την κρίσιμη πίεση για ισόθερμες κοντά στην κρίσιμη) και εκτιμά πολύ καλύτερα την τιμή C_p στην περιοχή του μέγιστου των πειραματικών σημείων. Αντίθετα η PR υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια C_p σε υψηλές πιέσεις (με εξαίρεση υπολογισμούς για το μόριο του CO_2 όπου η SRK παραμένει καλύτερη).

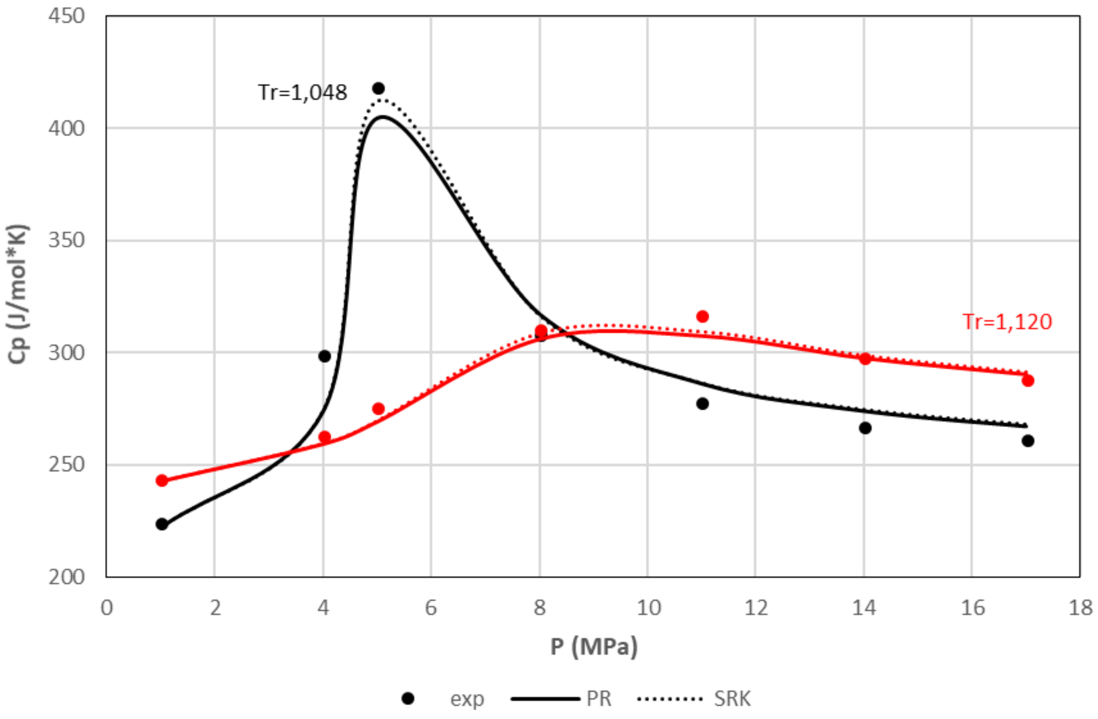
Χαρακτηριστικό είναι το Διάγραμμα 14 που ακολουθεί για τη συμπεριφορά του μεθανίου σε T_r=1,028.



Διάγραμμα 14 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό μεθάνιο T_r=1,028 στην αέρια φάση

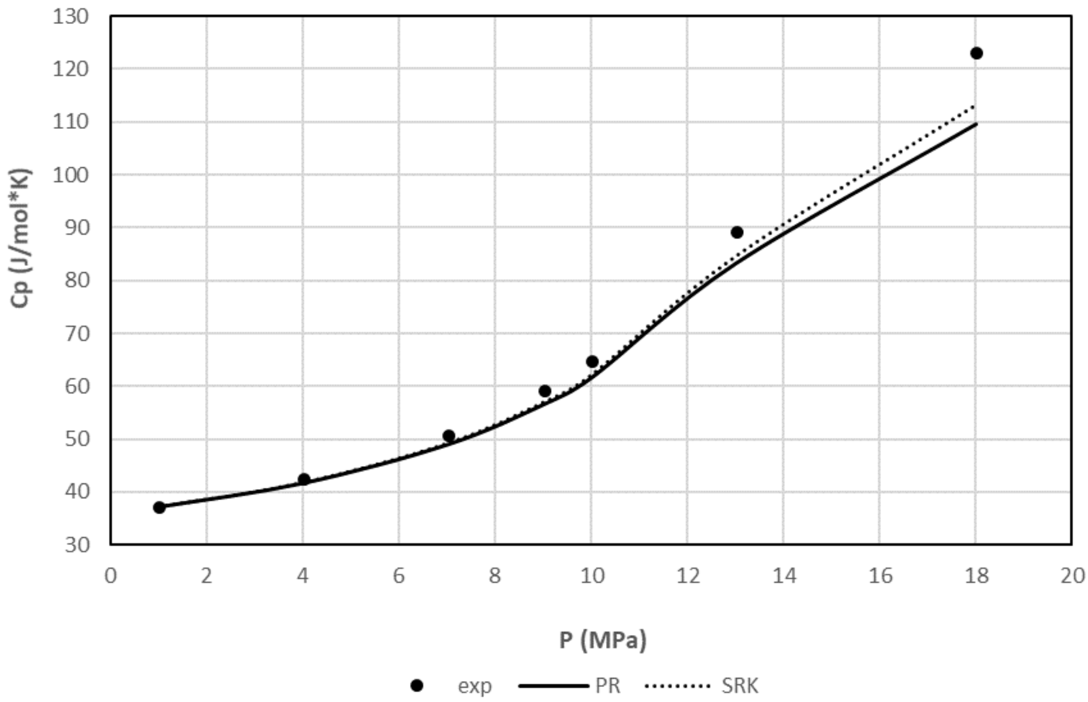
Σε αυτό το Διάγραμμα παρατηρείται η εμφάνιση του μεγίστου στην περιοχή των 4,6 MPa, που είναι η κρίσιμη πίεση του μεθανίου, και η υπεροχή της SRK κοντά σε αυτό το σημείο. Σε χαμηλές πιέσεις και οι δύο καταστατικές εξισώσεις υπερεκτιμούν τις τιμές C_p σε σύγκριση με αυτές των πειραματικών σημείων, ενώ μετά την περιοχή της κρίσιμης πίεσης και της εμφάνισης του μεγίστου τις υποεκτιμούν, με την PR να δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από την SRK.

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η μέγιστη τιμή C_p των πειραματικών δεδομένων μετατοπίζεται προς υψηλότερες πιέσεις ανά ισόθερμη και μάλιστα λαμβάνει μικρότερη τιμή από την αντίστοιχη σε ισόθερμες κοντά στην κρίσιμη. PR και SRK μπορούν και προσεγγίζουν πλέον ικανοποιητικότερα την τιμή σε αυτό το σημείο ενώ και στις υψηλές πιέσεις το σφάλμα είναι μικρότερο. Το μοτίβο που περιεγράφηκε παραπάνω για το αν PR και SRK υπερεκτιμούν ή υποεκτιμούν τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων διατηρείται και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, μόνο που εξαιτίας της μετατόπισης του μεγίστου μεγαλώνει το εύρος πιέσεων που οι καταστατικές υποεκτιμούν τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 15 για το κυκλοεξάνιο στο οποίο παρατηρούνται οι διαφορές που περιεγράφηκαν στον υπολογισμό C_p σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλότερες της κρίσιμης (βλέπε T_r=1,120 στο Διάγραμμα 15) σε σύγκριση με θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη (βλέπε T_r=1,048 στο Διάγραμμα 15)



Διάγραμμα 15 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό κυκλοεξάνιο σε T_r=1,048 και T_r=1,120 στην αέρια φάση

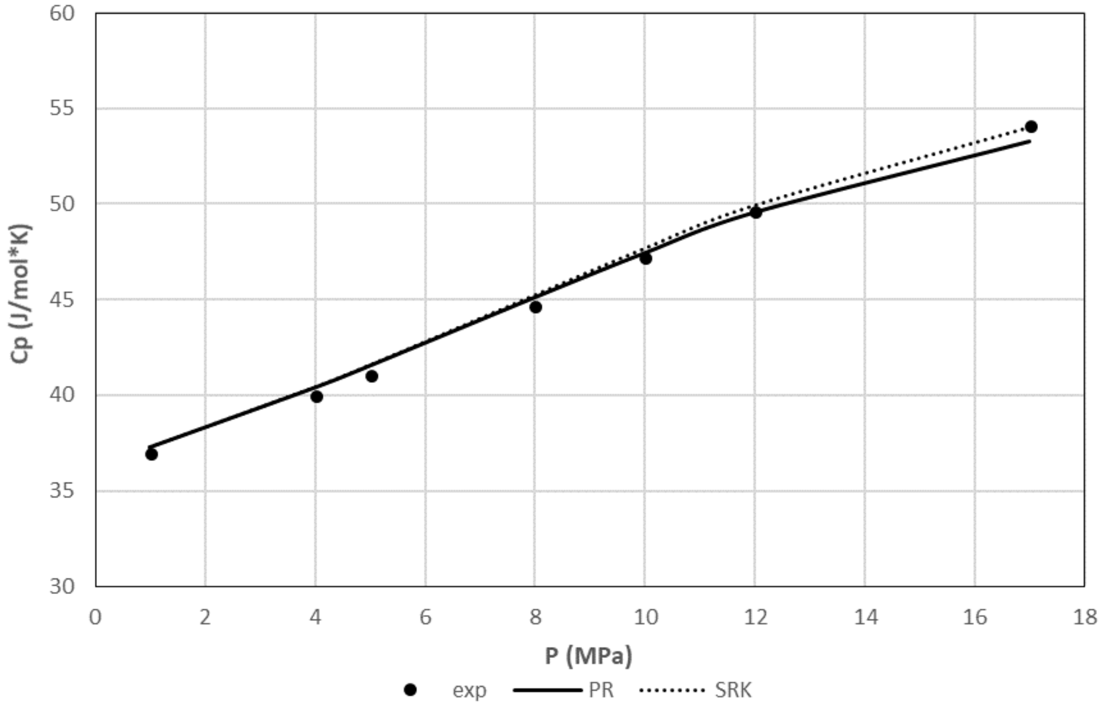
Για κάποια συστατικά το μέγιστο μετά από κάποια θερμοκρασία δεν εμφανίζεται στο Διάγραμμα C_p-P καθώς έχει μετατοπιστεί σε υψηλότερες πιέσεις από το εύρος πιέσεων που υπάρχουν δεδομένα. Αυτό συμβαίνει συνήθως σε συστατικά που δεν έχουν χαμηλή τιμή κρίσιμης πίεσης. Για παράδειγμα το υδρόθειο, για το οποίο ενδεικτικά παρατίθεται το Διάγραμμα 16 που αποτυπώνει αυτή τη συμπεριφορά, έχει κρίσιμη πίεση 9 MPa. Σε αυτές τις περιπτώσεις παρατηρείται πως η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR σε όλο το εύρος πιέσεων.



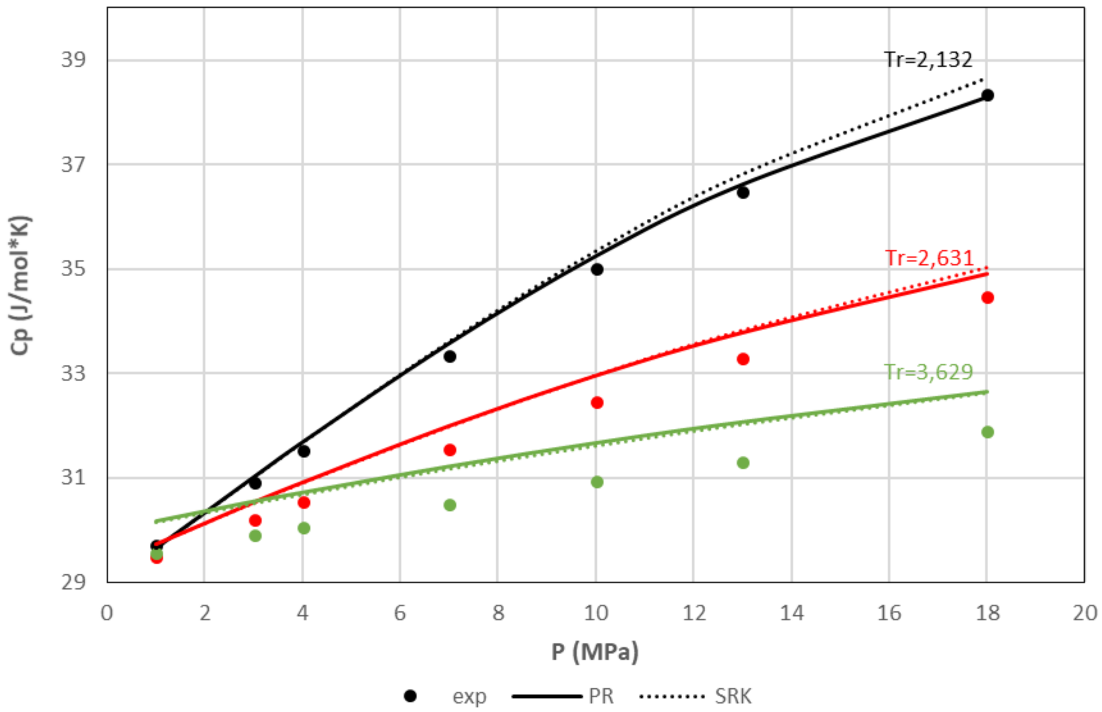
Διάγραμμα 16 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό υδρόθειο σε T_r=1,153 στην αέρια φάση

Σε θερμοκρασίες 1,1<T_r<1,5 η SRK υπερτερεί της PR ακολουθώντας τη συμπεριφορά που περιεγράφηκε παραπάνω με εξαίρεση το μόριο του CO_2 στις υψηλότερες θερμοκρασίες, για το οποίο η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR, μόνο στις υψηλές πιέσεις. Σε ανηγμένες θερμοκρασίες στο εύρος 1,5<T_r<2 δεν μπορεί να ειπωθεί πως κάποια από τις δύο εξισώσεις δίνει καλύτερα αποτελέσματα και πλέον το ποια θα προτιμηθεί για χρήση έχει να κάνει με το μόριο και το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων στο οποίο χρειάζεται να γίνουν υπολογισμοί. Για παράδειγμα στο μεθάνιο, που είναι και το μόριο που ενδιαφέρει αρκετά στα μείγματα φυσικού αερίου, σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών που είναι χρήσιμο και για αρκετές βιομηχανικές εφαρμογές η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK (βλέπε Διάγραμμα 17 που ακολουθεί). Αντίστοιχα στο N_2 η SRK φαίνεται να δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

Σε θερμοκρασίες όπου T_r>2 οι οποίες έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην παρατήρηση για το άζωτο και το μεθάνιο και εμπίπτουν στο εύρος των βιομηχανικών εφαρμογών παρατηρείται πως η PR εμφανίζεται καλύτερη από την SRK ως T_r=3 και εν συνεχεία η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Τόσο η PR όσο και η SRK, σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών κατά βάση υπερεκτιμούν τις τιμές των πειραματικών δεδομένων. Ενδεικτικά παρατίθεται παρακάτω το Διάγραμμα 18 για το άζωτο σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος.



Διάγραμμα 17 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό μεθάνιο σε T_r=1,616 στην αέρια φάση



Διάγραμμα 18– Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό άζωτο σε T_r>2 στην αέρια φάση

2.4.3 Συμπεράσματα

Από την παραπάνω ανάλυση μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα όσον αφορά τον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση από τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK:

Η PR προτιμάται στον υπολογισμό C_p στην υγρή φάση για $T_r>0,75$ και ως εκ τούτου δίνει μικρότερα σφάλματα από την SRK κοντά στο κρίσιμο σημείο. Όσον αφορά τον υπολογισμό στην αέρια φάση δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK σε υψηλές πιέσεις στο διάστημα $1<T_r<1,5$ και σε όλο το εύρος πιέσεων στο διάστημα $2<T_r<3$.

Η SRK από την άλλη προτιμάται σε θερμοκρασίες μακριά από την κρίσιμη ($T_r<0,75$) στην υγρή φάση. Όσον αφορά την αέρια φάση, είναι καλύτερη της PR σε χαμηλές πιέσεις μέχρι και την κρίσιμη πίεση σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη ($1<T_r<1,1$) και σε όλο το εύρος πιέσεων (εκτός από πολύ υψηλές πιέσεις για κάποια συστατικά) σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες για τις οποίες η ανηγμένη θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,1 και 1,5. Δίνει επίσης καλύτερο αποτέλεσμα από την PR για $T_r>3$ στο μόριο του αζώτου.

Επομένως στον υπολογισμό C_p των βαρύτερων υδρογονανθράκων που ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υποκρίσιμες συνθήκες ως καλύτερη επιλογή φαίνεται η PR σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T_r<0,75$) και η SRK σε υψηλές ($T_r>0,75$), ενώ στον υπολογισμό C_p των ελαφρύτερων συστατικών (N_2, CH_4 και C_2H_6), που ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υπερκρίσιμες συνθήκες, η επιλογή εξαρτάται από το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων και το είδος του μορίου. Για παράδειγμα για το μεθάνιο καλύτερη πρόβλεψη δίνει η PR (εκτός από την περιοχή του κρίσιμου-που εμφανίζονται όμως τα υψηλότερα σφάλματα) και για το αιθάνιο η SRK.

Όσον αφορά το αν PR και SRK υπερεκτιμούν ή υποεκτιμούν τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων δεν υπάρχει συγκεκριμένη εκτίμηση που να δίνεται από κάθε καταστατική εξίσωση και εξαρτάται από το εκάστοτε εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Αυτό που μπορεί να ειπωθεί ως γενικό συμπέρασμα είναι πως η SRK δίνει υψηλότερες τιμές C_p από την PR (εκτός από $T_r>3$). Σημαντικό πάντως να αναφερθεί πως η PR και SRK ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που μελετήθηκαν.

Τέλος ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για τη συμπεριφορά και των 2 καταστατικών ανάλογα με το είδος των μορίων στα οποία υπολογίζουν C_p και τη φάση στην οποία βρίσκονται αυτά. Εμφανίζεται κι εδώ πολύ υψηλό σφάλμα στο πολικό μόριο του νερού σε σχέση με τα υπόλοιπα μη πολικά μόρια, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην αποτυχία των καταστατικών να υπολογίσουν τα C_p του νερού στην υγρή φάση αλλά και κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης στην αέρια φάση. Στην υγρή φάση υπολογίζονται με μεγαλύτερη ακρίβεια τα C_p των υδρογονανθράκων από αυτά των ανόργανων συστατικών. Στην αέρια φάση όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται στα βαρύτερα συστατικά (δεκάνιο, βενζόλιο και κυκλοεξάνιο). Τα σφάλματα στον υπολογισμό C_p στην αέρια φάση είναι μικρότερα από αυτά στην υγρή φάση.

2.5 Υπολογισμός θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο

Για τον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο υπάρχουν αποτελέσματα σε όρους γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας (J/mol*K).

2.5.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην υγρή φάση

Πίνακας 7 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην υγρή φάση

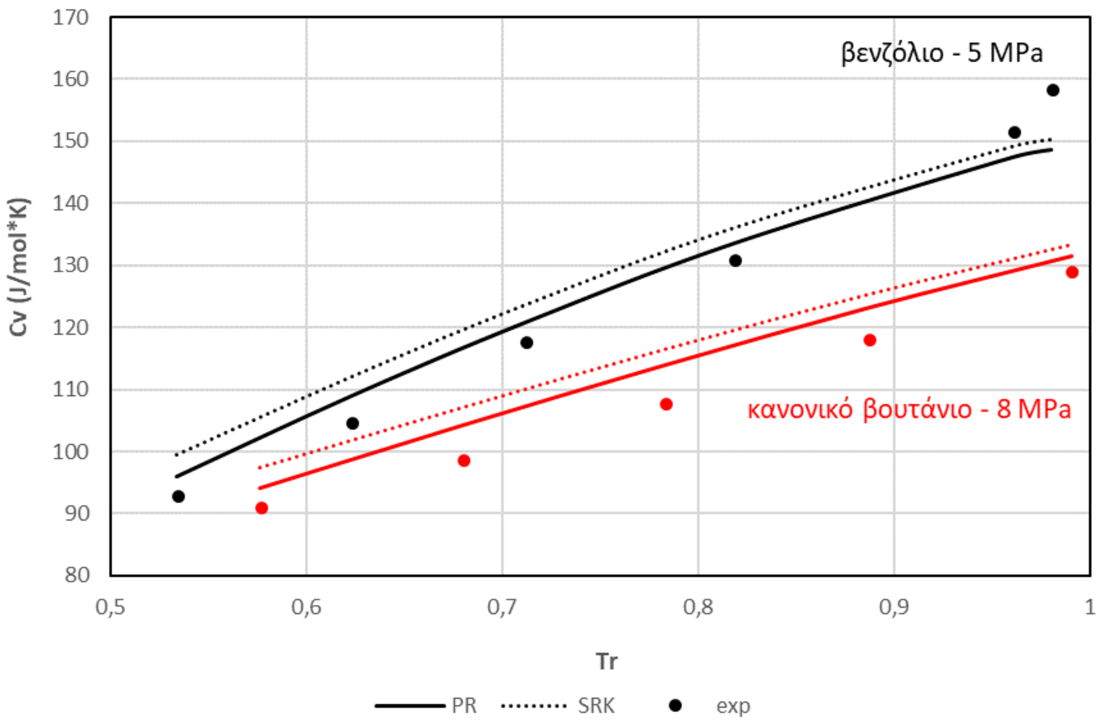
Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	*13*	*1,9*	*6,0*
Carbon Dioxide	*16*	*5,2*	*9,1*
Water	*36*	*18,4*	*19,0*
Hydrogen Sulfide	*24*	*7,1*	*2,3*
Methane	*6*	*2,0*	*4,0*
Ethane	*18*	*6,1*	*10,7*
Propane	*33*	*4,9*	*8,3*
n-butane	*32*	*4,4*	*7,0*
i-butane	*26*	*4,7*	*7,2*
Decane	*41*	*3,7*	*5,2*
Benzene	*37*	*3,0*	*5,3*
Cyclohexane	*39*	*3,5*	*5,3*
ΟΛΙΚΟ	*321*	*5,7*	*7,7*

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στον υπολογισμό C_v που εμφανίζουν PR και SRK για κάθε συστατικό στην υγρή φάση. Η PR φαίνεται να δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από την SRK. Εξαίρεση αποτελεί το μόριο του H_2S, στο οποίο η SRK δίνει μικρότερο μέσο σφάλμα από την PR. Υψηλότερα σφάλματα και για τις 2 καταστατικές εμφανίζονται στα ανόργανα μόρια έναντι των σφαλμάτων που εμφανίζονται στους υδρογονάνθρακες. Εξαίρεση αποτελεί το άζωτο που το σφάλμα της PR στον υπολογισμό του C_v είναι μικρό (1,9%) και το αιθάνιο στο οποίο υπάρχει πολύ υψηλό σφάλμα και για τις δύο καταστατικές εξισώσεις. Το μοριακό βάρος και ο αριθμός ατόμων άνθρακα δε φαίνεται να είναι σημαντικοί παράγοντες για το πόσο καλά αποτελέσματα δίνουν οι καταστατικές εξισώσεις όσον αφορά την πρόρρηση του C_v στην υγρή φάση. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως στην υγρή φάση η θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας υπό σταθερή πίεση για κάθε συστατικό.

Πιο συγκεκριμένα στο σύνολο των θερμοκρασιών και πιέσεων στην υγρή φάση η PR είναι περισσότερο αποτελεσματική από την SRK με εξαίρεση τους υπολογισμούς κοντά σε σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως υψηλά σφάλματα και για τις 2 καταστατικές εξισώσεις εμφανίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (T_r<0,7) και μάλιστα αυτά είναι τα υψηλότερα για τους υδρογονάνθρακες στην υγρή φάση.

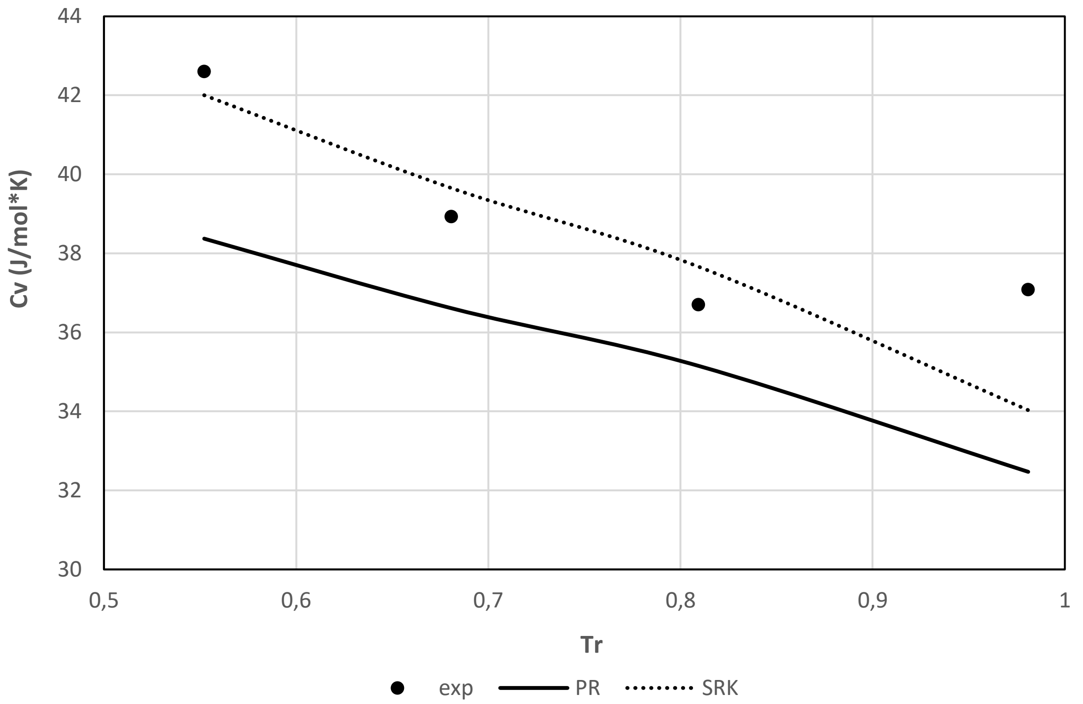
Οι καταστατικές εξισώσεις PR και SRK υπερεκτιμούν κατά βάση τις τιμές των C_v σε σύγκριση με τα πειραματικά αποτελέσματα στην υγρή φάση με εξαίρεση υπολογισμούς σε ζεύγη θερμοκρασιών και πιέσεων κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και κοντά στο κρίσιμο σημείο. Σε αυτές τις περιοχές πιέσεων και θερμοκρασιών υποεκτιμούν τις τιμές του C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Σημαντικό να παρατηρηθεί επίσης πως η SRK εκτιμά συστηματικά υψηλότερες τιμές C_v από την PR. Εξαιρέσεις στην παραπάνω ανάλυση αποτελούν το H_2S και το H_2O. Στην περίπτωση του H_2S δεν ακολουθείται συγκεκριμένο μοτίβο, ενώ στην περίπτωση του H_2O, PR και SRK υποεκτιμούν τις τιμές C_v σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα και μάλιστα η PR δίνει υψηλότερες τιμές από την SRK.

Ακολουθούν ενδεικτικά της παραπάνω ανάλυσης τα Διαγράμματα 19 και 20.



Διάγραμμα 19 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει ανηγμένης θερμοκρασίας με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό βενζόλιο σε πίεση 5 MPa και καθαρό κανονικό βουτάνιο σε πίεση 8 MPa στην υγρή φάση

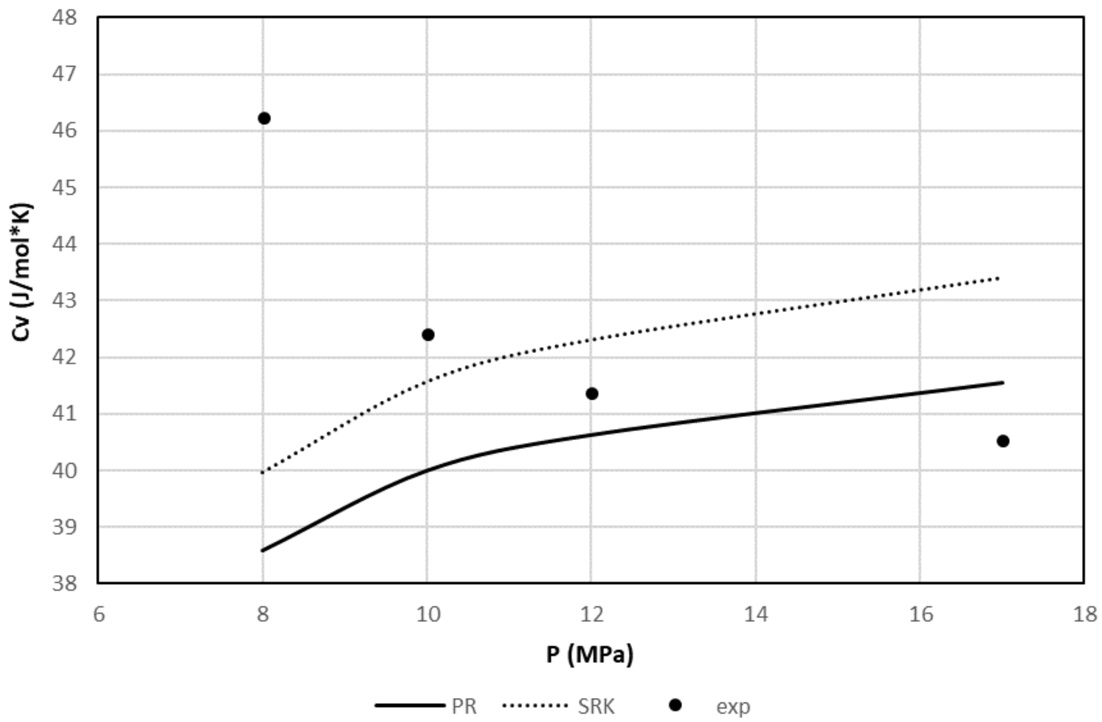
Από το Διάγραμμα 19 μπορεί να παρατηρηθεί πως η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK σε όλο το εύρος ανηγμένων θερμοκρασιών για το κανονικό βουτάνιο και στο μεγαλύτερο εύρος ανηγμένων θερμοκρασιών για το βενζόλιο και πως οι δύο καταστατικές υπερεκτιμούν τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών, καθώς σε αυτά τα σημεία βρισκόμαστε μακριά από σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο. Για το βενζόλιο κοντά στο σημείο αλλαγής φάσης (για T_r=0,961, $P_{\alpha\lambda\lambda\alpha\gamma\acute{\eta}\varsigma\ \varphi\acute{\alpha}\sigma\eta\varsigma}$=3,7 MPa) και στο κρίσιμο σημείο (P_c=4,9 MPa) η SRK εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια C_v από την PR και οι δύο καταστατικές εξισώσεις υποεκτιμούν τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Μπορεί να παρατηρηθεί επίσης πως σε T_r κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία δεν ακολουθείται η τάση των πειραματικών σημείων.



Διάγραμμα 20 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει ανηγμένης θερμοκρασίας με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό υδρόθειο σε πίεση 9 MPa στην υγρή φάση

Στο Διάγραμμα 20 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών C_v των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα για το μόριο του υδρόθειου σε πίεση 9 MPa. Μπορεί να παρατηρηθεί πως η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR και πως δεν ακολουθείται το γενικό μοτίβο που περιεγράφηκε πριν σχετικά με την υπερεκτίμηση και την υποεκτίμηση των αποτελεσμάτων των PR και SRK σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα.

Το γεγονός ότι σε πιέσεις κοντά στο κρίσιμο σημείο PR και SRK δεν ακολουθούν την τάση των πειραματικών δεδομένων μπορεί να αποτυπωθεί και στο Διάγραμμα 21 που ακολουθεί για το CO_2 στην κρίσιμη ισόθερμη.



Διάγραμμα 21 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό διοξείδιο του άνθρακα στην κρίσιμη ισόθερμη στην υγρή φάση

2.5.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην αέρια φάση

Πίνακας 8 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην αέρια φάση

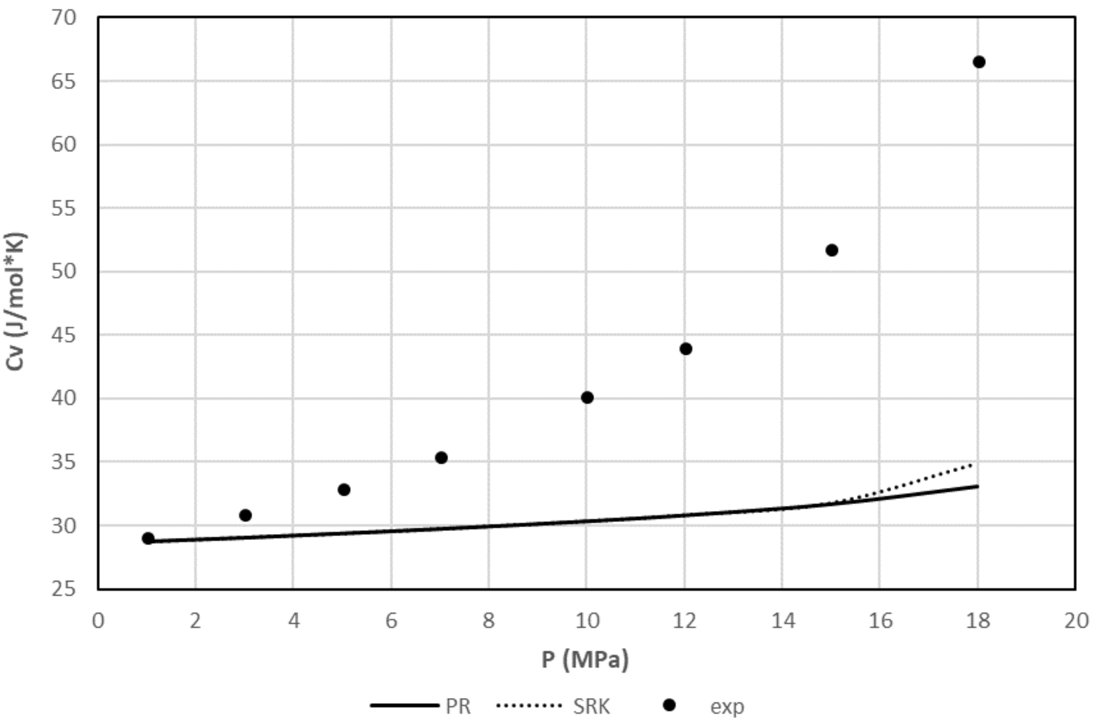
Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD(%)	SRK AAD(%)
Nitrogen	*44*	*3,3*	*3,5*
Carbon Dioxide	*44*	*5,1*	*4,3*
Water	*25*	*20,7*	*20,6*
Hydrogen Sulfide	*34*	*8,2*	*6,8*
Methane	*52*	*2,7*	*2,8*
Ethane	*40*	*2,4*	*2,2*
Propane	*25*	*2,7*	*2,8*
n-butane	*25*	*2,1*	*2,2*
i-butane	*31*	*2,3*	*2,4*
Decane	*19*	*1,9*	*2,1*
Benzene	*22*	*3,1*	*3,0*
Cyclohexane	*20*	*2,5*	*2,7*
ΟΛΙΚΟ	*381*	*4,6*	*4,4*

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζεται το μέσο απόλυτο σφάλμα που εμφανίζουν PR και SRK στον υπολογισμό C_v για κάθε συστατικό στην αέρια φάση. Το σφάλμα αυτό παρουσιάζεται και για τις 2 εξισώσεις χαμηλότερο από το αντίστοιχο στην υγρή φάση. Αυτό το συμπέρασμα αποτυπώνεται στο σφάλμα που εμφανίζεται σε κάθε επιμέρους συστατικό. Εξαιρέσεις αποτελούν τα πολικά μόρια νερό και υδρόθειο και τα αποτελέσματα που δίνει για το C_v η PR για κάποια συστατικά (άζωτο, μεθάνιο και βενζόλιο).

Δεν μπορεί να ειπωθεί ποια από τις 2 εξισώσεις είναι καλύτερη στην πρόρρηση C_v στην αέρια φάση. Τόσο η PR όσο και η SRK δίνουν καλύτερη πρόρρηση του C_v στην αέρια φάση για τους υδρογονάνθρακες, παρά για τα ανόργανα συστατικά. Τα υψηλότερο σφάλματα και για τις δύο καταστατικές εμφανίζονται στα περισσότερο πολικά μόρια (νερό και H_2S). Στους υδρογονάνθρακες εμφανίζονται παρόμοια σφάλματα σε κάθε συστατικό. Ο αριθμός ατόμων άνθρακα και το μοριακό βάρος δεν παίζουν ρόλο στο μέγεθος του σφάλματος ανά συστατικό.

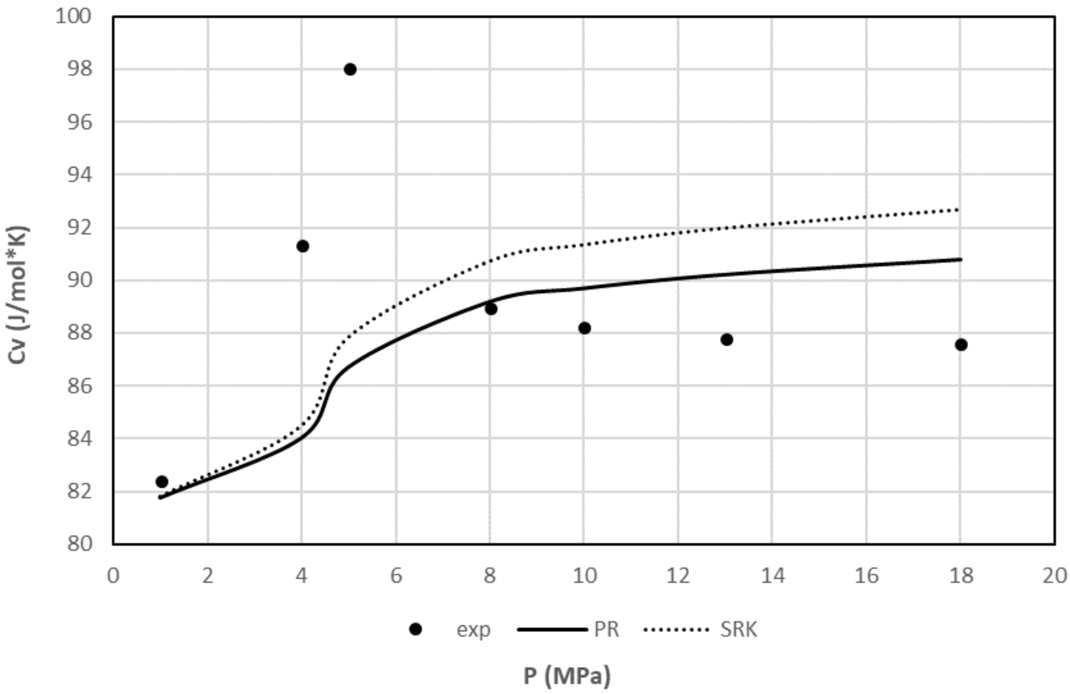
Τα υψηλότερα σφάλματα τόσο για την PR, όσο και για την SRK στην αέρια περιοχή εμφανίζονται κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο. Η SRK δίνει λίγο καλύτερα αποτελέσματα στον υπολογισμό C_v από την PR σε αυτά τα σημεία. Επίσης και οι δύο καταστατικές εξισώσεις υποεκτιμούν τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων στην υποκρίσιμη περιοχή.

Το Διάγραμμα 22 που ακολουθεί αποδίδει την εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο από την πίεση σε υποκρίσιμη ισόθερμη (T_r=0,977) για το νερό. Τόσο η PR, όσο και η SRK υποεκτιμούν τις τιμές του C_v σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα και κοντά στο σημείο αλλαγής φάσης (18,4 MPa) εμφανίζεται πολύ μεγάλη απόκλιση από τα πειραματικά με την SRK να δίνει λίγο καλύτερο αποτέλεσμα από την PR.



Διάγραμμα 22 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό νερό σε T_r=0,977 στην αέρια φάση

Σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη ($1<T_r<1,1$) εμφανίζεται ένα μέγιστο στην τιμή του C_v για τα πειραματικά C_v συναρτήσει πίεσης κοντά στο κρίσιμο σημείο, αντίστοιχο με αυτό που εμφανίστηκε και στα πειραματικά του C_p και αναλύθηκε στην προηγούμενη ενότητα. Και σε αυτή την περίπτωση στις πιέσεις πριν την περιοχή του μεγίστου και στον υπολογισμό αυτού η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR ενώ σε υψηλότερες πιέσεις είναι καλύτερη η PR. Αντίστοιχα και οι δύο υποεκτιμούν τις τιμές των C_v σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα πριν το μέγιστο (δηλαδή πριν την περιοχή της κρίσιμης πίεσης), ενώ τις υπερεκτιμούν σε υψηλότερες πιέσεις. Η διαφορά που εντοπίζεται ανάμεσα στις 2 περιπτώσεις (των C_p και C_v) είναι πως στην περίπτωση του C_v PR και SRK δεν ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων συναρτήσει πίεσης μετά την περιοχή του μεγίστου. Ενώ το C_v για τα πειραματικά σημεία από αυτή την περιοχή και μετά μειώνεται συναρτήσει πίεσης , οι τιμές που αποδίδουν PR και SRK αυξάνονται συναρτήσει της πίεσης. Ενδεικτικό είναι το Διάγραμμα 23 που ακολουθεί για το προπάνιο σε T_r=1,019.

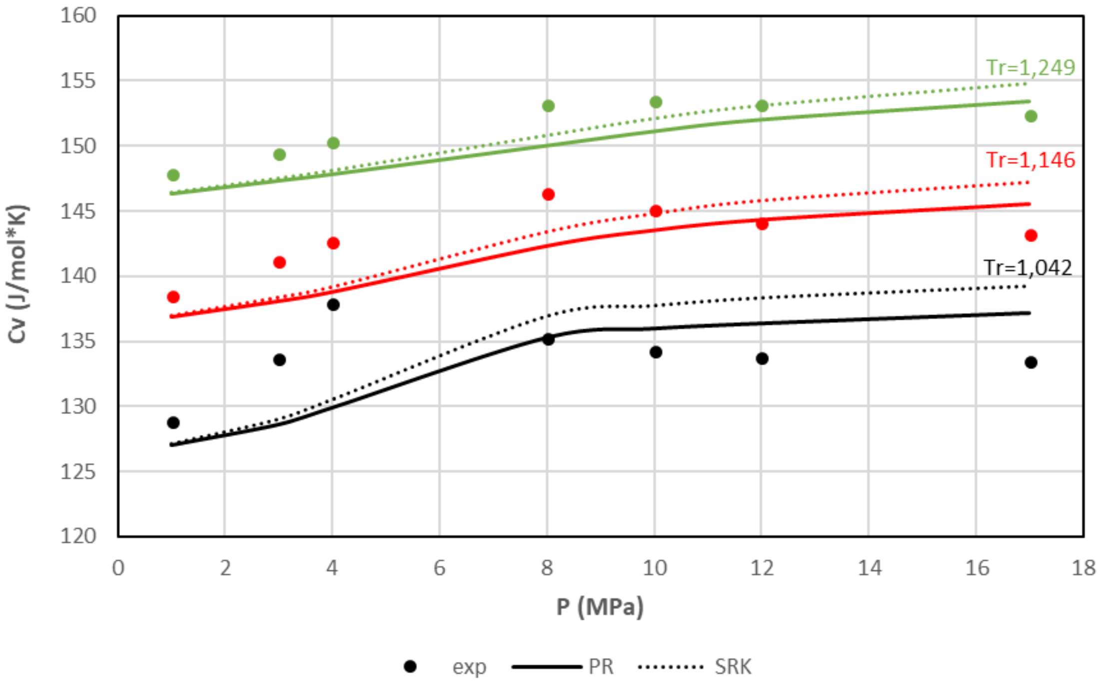


Διάγραμμα 23 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό προπάνιο σε T_r=1,019 στην αέρια φάση

Μπορεί να παρατηρηθεί η ύπαρξη μεγίστου μετά την κρίσιμη πίεση (P_c=4,2 MPa) και ότι μέχρι και την περιοχή του μεγίστου, η SRK είναι καλύτερη από την PR και οι δύο εξισώσεις υποεκτιμούν τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων. Μετά από αυτή την περιοχή PR και SRK δεν ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων, υπερεκτιμούν τις τιμές C_v και η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK.

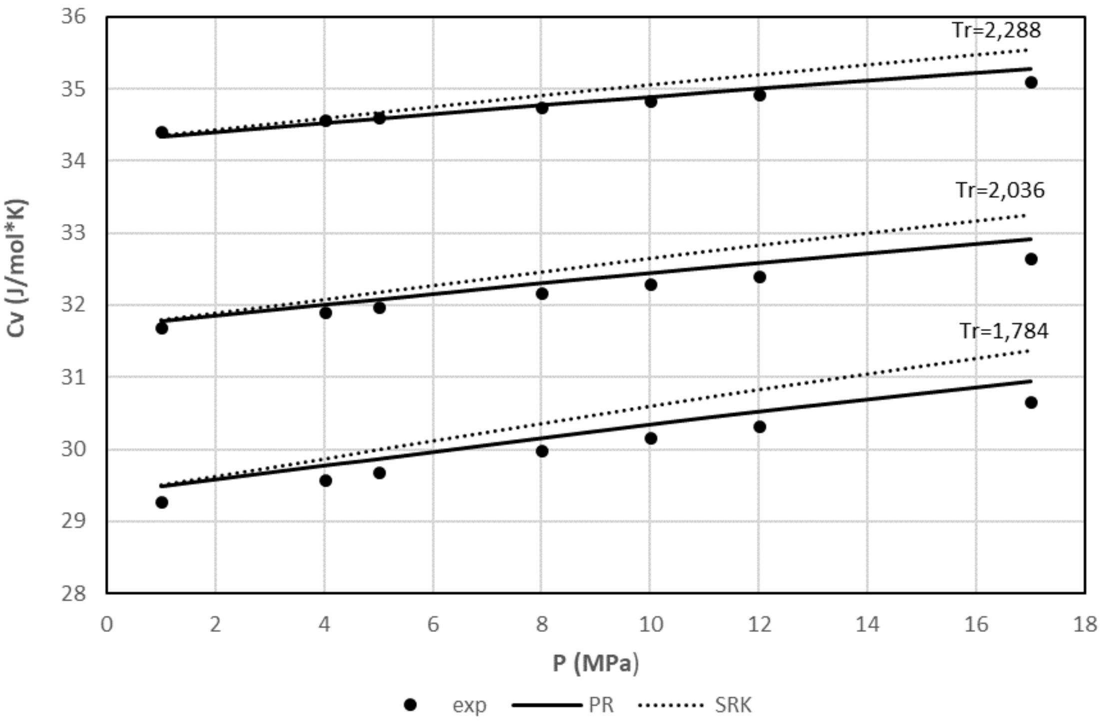
Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (1,1<T_r<1,6) το μέγιστο που εμφανίζεται στην καμπύλη C_v-P για τα πειραματικά μετατοπίζεται σε υψηλότερες πιέσεις (και είναι μικρότερο από το αντίστοιχο σφάλμα σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η SRK να δίνει καλύτερα αποτελέσματα σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή από την PR σε μεγαλύτερο εύρος πιέσεων από αυτό που έδινε σε θερμοκρασίες όπου T_r<1,1. Κατά βάση SRK και PR υποεκτιμούν σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος τις τιμές των πειραματικών C_v σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, εκτός από πολύ υψηλές πιέσεις. Τα σφάλματα των 2 καταστατικών εξισώσεων σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων είναι μικρότερα από αυτά που εμφανίζονται κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία σε υπερκρίσιμες συνθήκες.

Στο Διάγραμμα 24 που ακολουθεί για το κανονικό βουτάνιο, αποτυπώνεται γραφικά η παραπάνω συμπεριφορά. Σε αυτό φαίνεται η μετατόπιση του μεγίστου από την περιοχή λίγο μετά την κρίσιμη πίεση (P_c=3,8 MPa) σε T_r=1,042, στα 8 MPa σε T_r=1,146 και στα 10 MPa σε T_r=1,249. Μαζί με αυτή την μετατόπιση αυξάνεται και η περιοχή πιέσεων που η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR και που οι δύο καταστατικές υποεκτιμούν τις τιμές C_v σε σχέσης με αυτές των πειραματικών δεδομένων. Επίσης φαίνεται πως τα σφάλματα ανά πίεση μειώνονται, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία.



Διάγραμμα 24 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό κανονικό βουτάνιο σε T_r=1,042, T_r=1,146 και T_r=1,249 στην αέρια φάση

Σε T_r>1,6 υπάρχουν αποτελέσματα για μικρά μόρια (N_2, CH_4 και C_2H_6) και γι' αυτά τα συστατικά αυτή είναι μία περιοχή θερμοκρασιών υψηλού βιομηχανικού ενδιαφέροντος. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK ενώ και οι δύο καταστατικές υπερεκτιμούν τις τιμές C_v σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Ενδεικτικά παρατίθεται το Διάγραμμα 25 που παρουσιάζει την εξάρτηση του C_v από την πίεση σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή για 3 ισόθερμες στο μόριο του μεθανίου.



Διάγραμμα 25 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό μεθάνιο σε T_r>1,6 στην αέρια φάση

2.5.3 Συμπεράσματα

Από την παραπάνω ανάλυση μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα όσον αφορά τον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο από τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK:

Η PR προτιμάται στον υπολογισμό C_v στην υγρή φάση (εκτός από πιέσεις κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο). Όσον αφορά τον υπολογισμό στην αέρια φάση δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK σε υψηλές πιέσεις στο διάστημα $1<T_r<1,6$ και σε όλο το εύρος πιέσεων στο διάστημα $1,6<T_r$.

Η SRK από την άλλη προτιμάται στον υπολογισμό C_v κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο στην υγρή φάση. Όσον αφορά την αέρια φάση, είναι καλύτερη της PR σε πιέσεις κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και στο κρίσιμο σημείο σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες, σε χαμηλές πιέσεις μέχρι και την κρίσιμη πίεση σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη ($1<T_r<1,1$) και σε όλο το εύρος πιέσεων (εκτός από πολύ υψηλές πιέσεις για κάποια συστατικά) σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες για τις οποίες η ανηγμένη θερμοκρασία κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 1,1 και 1,6.

Επομένως στον υπολογισμό C_v των βαρύτερων υδρογονανθράκων που μας ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υποκρίσιμες συνθήκες προτείνεται η χρήση της PR (εκτός από υπολογισμούς κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο που προτιμάται η SRK), ενώ στον υπολογισμό C_v των ελαφρύτερων συστατικών (N_2, CH_4 και C_2H_6), που μας ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υπερκρίσιμες συνθήκες, η επιλογή εξαρτάται από το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων και το είδος του μορίου (όπως έχει αναλυθεί παραπάνω). Για παράδειγμα για το μεθάνιο (που είναι και το συστατικό σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μείγματα φυσικού αερίου) προτιμάται η SRK σε χαμηλές πιέσεις στο διάστημα $1<T_r<1{,}6$, η PR σε υψηλές πιέσεις στο ίδιο διάστημα και επίσης η PR σε θερμοκρασίες με ανηγμένη θερμοκρασία $T_r>1{,}6$. Στο αιθάνιο προτιμάται η χρήση της SRK (εκτός από την περιοχή του κρίσιμου σημείου).

Όσον αφορά το αν PR και SRK υπερεκτιμούν ή υποεκτιμούν τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων στην υγρή φάση PR και SRK τις υπερεκτιμούν (με εξαίρεση το νερό, το υδρόθειο και σημεία κοντά στην αλλαγή φάσης και το κρίσιμο σημείο). Στην αέρια φάση δεν υπάρχει συγκεκριμένη εκτίμηση που να δίνεται από κάθε καταστατική εξίσωση και εξαρτάται από το εκάστοτε εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Αυτό που μπορεί να ειπωθεί ως γενικό συμπέρασμα είναι πως η SRK δίνει υψηλότερες τιμές C_v από την PR (με εξαίρεση το νερό). Σημαντικό πάντως να αναφερθεί πως η PR και SRK δεν ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων στο θερμοκρασιακό εύρος $0{,}94<T_r<1{,}5$ για όλες τις πιέσεις στις οποίες πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί.

Τέλος ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για τη συμπεριφορά και των 2 καταστατικών ανάλογα με το είδος των μορίων στα οποία υπολογίζουν C_v και τη φάση στην οποία βρίσκονται αυτά. Οι δύο καταστατικές υπολογίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα C_v των υδρογονανθράκων από των ανόργανων μορίων. Εμφανίζεται κι εδώ πολύ υψηλό σφάλμα στο πολικό μόριο του νερού σε σχέση με τα υπόλοιπα μη πολικά μόρια το οποίο οφείλεται στην αποτυχία των 2 καταστατικών να υπολογίσουν τα C_v του νερού στην υγρή φάση και κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης στην αέρια φάση. Στην υγρή φάση μεγαλύτερα σφάλματα για τους υδρογονάνθρακες εμφανίζονται σε $T_r<0{,}7$ και για τα ανόργανα συστατικά στο κρίσιμο σημείο και τα σημεία αλλαγής φάσης. Στην αέρια φάση μεγαλύτερα σφάλματα εμφανίζονται σε πιέσεις κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και κοντά στο κρίσιμο σημείο.

2.6 Υπολογισμός ταχυτήτων ήχου

Για τον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου υπάρχουν αποτελέσματα σε m/s.

2.6.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων στην υγρή φάση

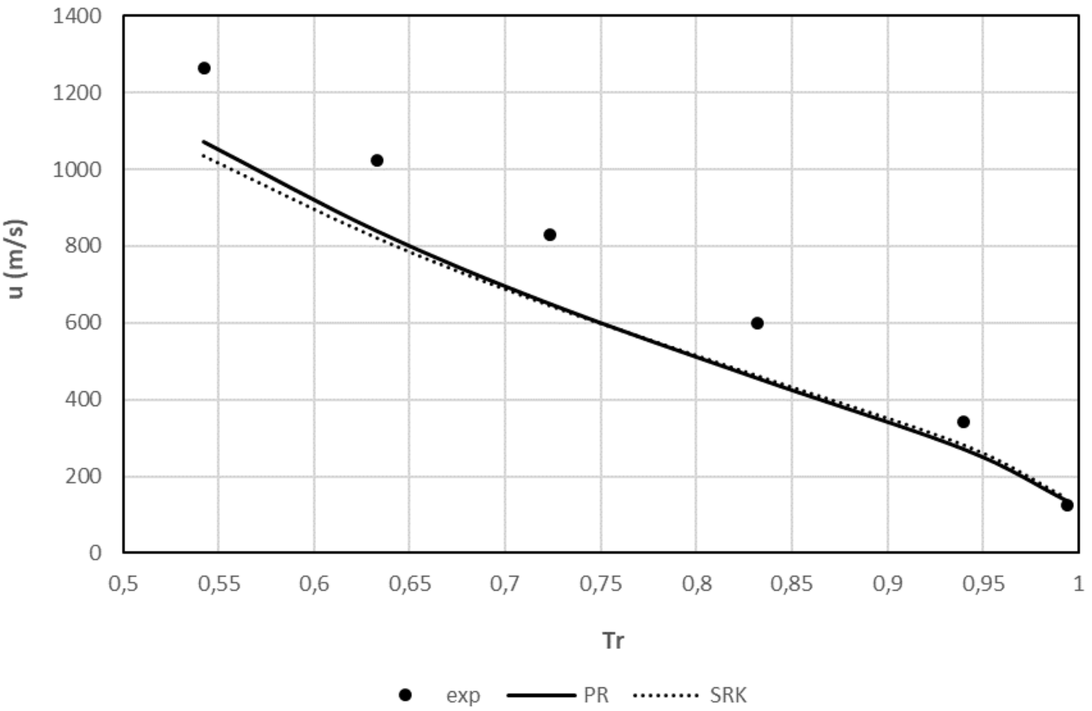
Πίνακας 9 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχύτητας ήχου των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην υγρή φάση

Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	*13*	*16,6*	*15,2*
Carbon Dioxide	*16*	*15,8*	*14,7*
Water	*36*	*70,2*	*64,1*
Hydrogen Sulfide	*24*	*7,5*	*7,7*
Methane	*6*	*16,2*	*13,3*
Ethane	*18*	*15,1*	*14,0*
Propane	*33*	*14,9*	*13,5*
n-butane	*32*	*17,6*	*17,1*
i-butane	*26*	*18,2*	*17,8*
Decane	*41*	*11,8*	*10,7*
Benzene	*37*	*16,0*	*16,0*
Cyclohexane	*39*	*18,1*	*17,6*

ΟΛΙΚΟ	321	21,4	20,0

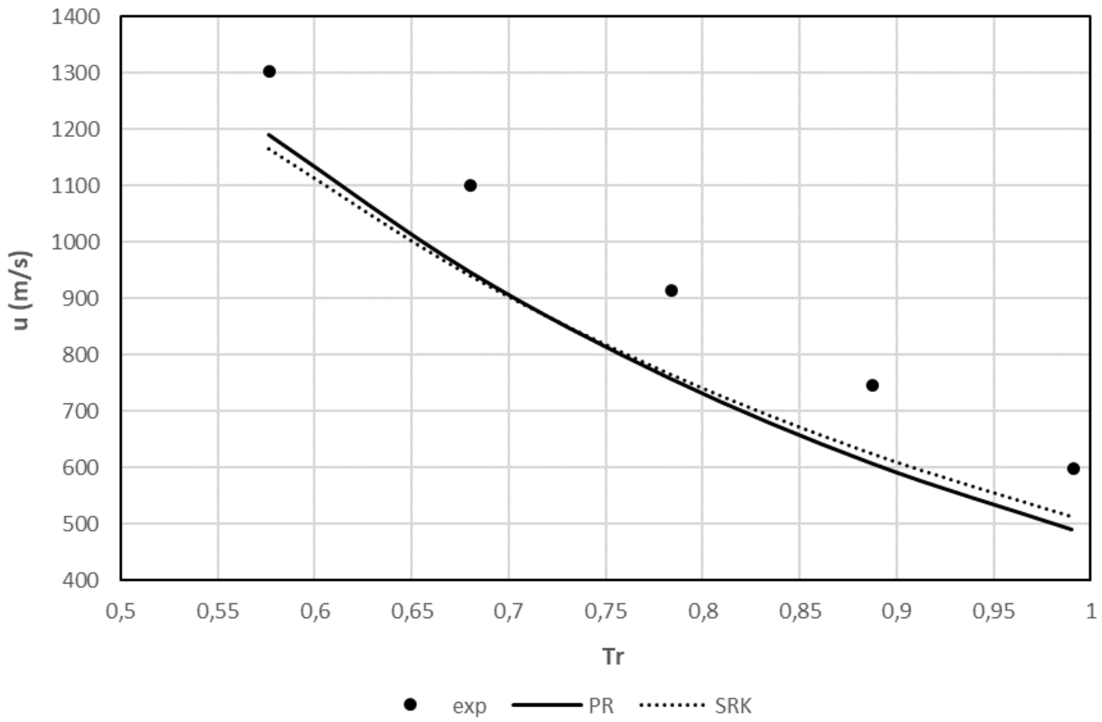
Στον Πίνακα 9 παρουσιάζεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην υγρή φάση για PR και SRK σε κάθε συστατικό. Η SRK δίνει λίγο καλύτερα αποτελέσματα από την PR στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην υγρή φάση για όλα τα συστατικά εκτός από το H_2S. Εμφανίζεται κι εδώ πάρα πολύ υψηλό σφάλμα στον υπολογισμό για το μόριο του νερού. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως η ταχύτητα του ήχου μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση και αυξάνεται με αύξηση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία στην υγρή φάση.

Στο θερμοκρασιακό διάστημα όπου T_r<0,5, δηλαδή σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες, η SRK εκτιμά καλύτερα τις τιμές ταχύτητας ήχου από την PR. Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος υπάρχουν θερμοκρασίες για το νερό στις οποίες το σφάλμα φτάνει την τιμή του 150%. Η αποτυχία των PR και SRK στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε αυτές τις θερμοκρασίες είναι που οδηγεί στο πολύ υψηλό σφάλμα που παρουσιάζει το νερό στη υγρή φάση. Για 0,5<T_r<0,75 η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK. Το σφάλμα στον υπολογισμό ταχύτητας ήχου αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση και μειώνεται με αύξηση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία σε αυτό το εύρος ανηγμένων θερμοκρασιών. Και σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή τα σφάλματα στον υπολογισμό ταχύτητας ήχου του νερού είναι πολύ υψηλά (φτάνουν σε ορισμένες θερμοκρασίες το 50% και για τις 2 καταστατικές εξισώσεις). Στο διάστημα 0,75<T_r<1 εμφανίζονται τα υψηλότερα σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου τόσο για την PR , όσο και για την SRK κυρίως για T_r<0,9. Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, προτιμάται η SRK για όλα τα συστατικά (εκτός του H_2O) εκτός από πιέσεις κοντά στο κρίσιμο σημείο όπου είναι καλύτερη η PR. Ακολουθούν ενδεικτικά της παραπάνω συμπεριφοράς τα Διαγράμματα 26, 27 και 28.



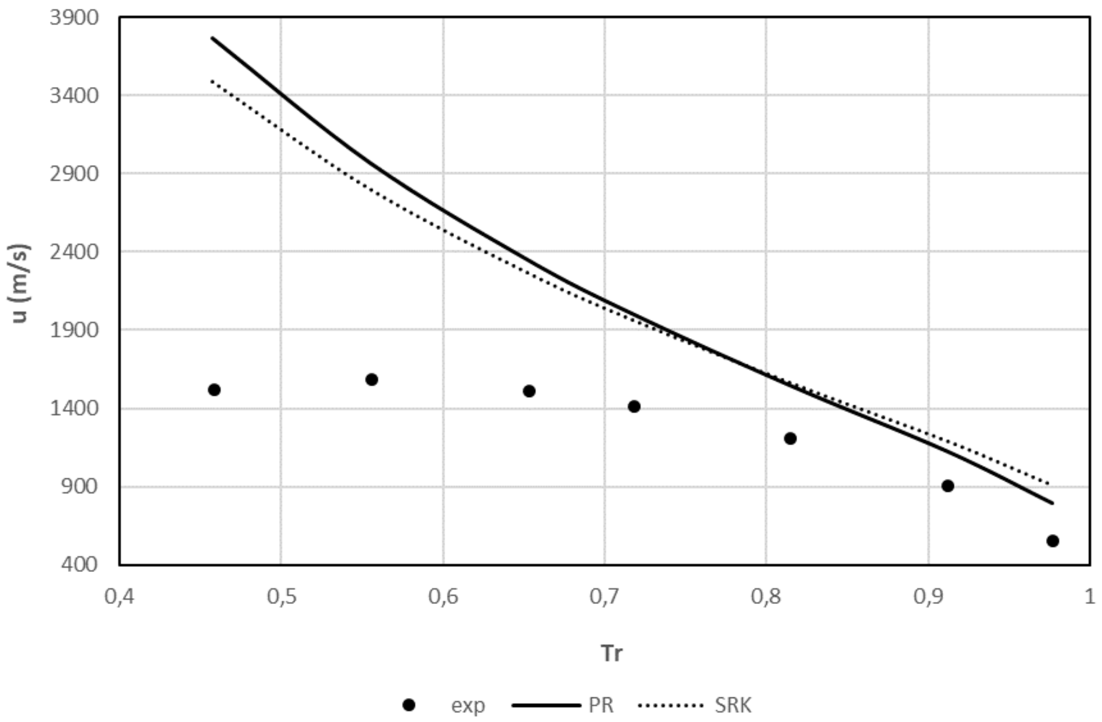
Διάγραμμα 26 – Υπολογισμός ταχύτητας ήχου συναρτήσει ανηγμένης θερμοκρασίας με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό κυκλοεξάνιο σε P=4 MPa στην υγρή φάση

Από το Διάγραμμα 26 μπορεί να παρατηρηθεί πως η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK για T_r<0,75. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες η SRK παρουσιάζεται καλύτερη, εκτός από υπολογισμούς ταχύτητας ήχου κοντά στο κρίσιμο σημείο καθώς για T_r=0,994 και P=4 MPa (P_c=4,1 MPa) η PR υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια την ταχύτητα του ήχου από την SRK.



Διάγραμμα 27 – Υπολογισμός ταχύτητας ήχου συναρτήσει ανηγμένης θερμοκρασίας με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό κανονικό βουτάνιο σε P=17 MPa στην υγρή φάση

Από το Διάγραμμα 27 μπορούν να εξαχθούν παρόμοια συμπεράσματα με το Διάγραμμα 26 με τη διαφορά ότι επειδή βρισκόμαστε σε πιέσεις μακριά από την κρίσιμη πίεση, η SRK υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου από την PR και σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη.



Διάγραμμα 28 – Υπολογισμός ταχύτητας ήχου συναρτήσει ανηγμένης θερμοκρασίας με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό νερό σε P=20 MPa στην υγρή φάση

Από το Διάγραμμα 28 μπορεί να παρατηρηθεί ότι για το μόριο του νερού εμφανίζονται πολύ υψηλά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες. Παρατηρείται επίσης πως η SRK είναι καλύτερη της PR για T_r<0,75 και πως η PR είναι καλύτερη της SRK πλησιάζοντας την κρίσιμη θερμοκρασία. Εμφανίζει επομένως την αντίθετη συμπεριφορά από αυτή που εμφανίζουν τα υπόλοιπα μόρια.

Και οι 2 καταστατικές εξισώσεις υποεκτιμούν τις τιμές των ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Εξαίρεση αποτελούν οι υπολογισμοί για το μόριο του νερού, καθώς και υπολογισμοί κοντά στο κρίσιμο σημείο. Μπορεί να παρατηρηθεί επίσης πως η PR δίνει υψηλότερες τιμές από την SRK στο διάστημα 0,5<T_r<0,75 και χαμηλότερες στο διάστημα 0,75<T_r<1. Οι παραπάνω παρατηρήσεις μπορούν να εξαχθούν παρατηρώντας τα Διαγράμματα που προηγήθηκαν

Σημαντικό να παρατηρηθεί πως η υπεροχή της PR έναντι της SRK για το υδρόθειο στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην υγρή φάση, οφείλεται στο γεγονός ότι για το συγκεκριμένο μόριο οι 2 από τις 4 θερμοκρασίες στις οποίες υπάρχουν δεδομένα, βρίσκονται στο διάστημα 0,5<T_r<0,75 στο οποίο η PR υπερτερεί της SRK.

2.6.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων στην αέρια φάση

Πίνακας 10 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχύτητας ήχου των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην αέρια φάση

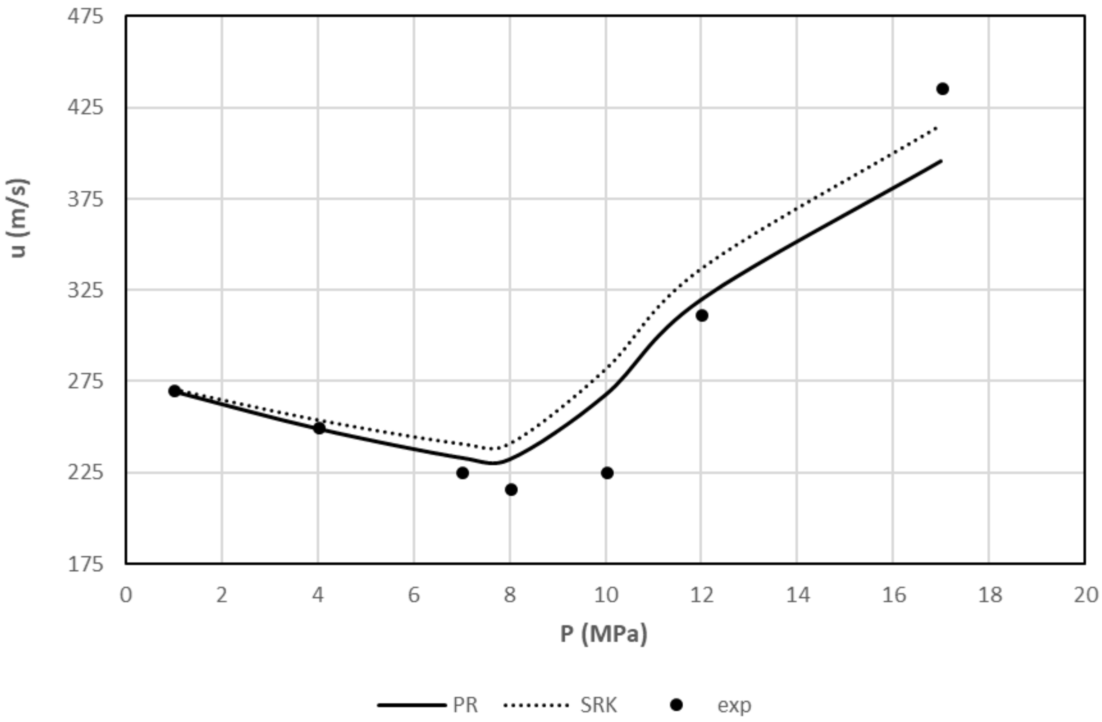
Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	*44*	*2,0*	*1,6*
Carbon Dioxide	*44*	*2,6*	*4,5*

Water	*25*	*2,9*	*2,9*
Hydrogen Sulfide	*34*	*2,0*	*3,4*
Methane	*52*	*2,6*	*2,5*
Ethane	*40*	*1,8*	*2,7*
Propane	*25*	*4,7*	*4,9*
n-butane	*25*	*4,7*	*4,2*
i-butane	*31*	*6,1*	*5,3*
Decane	*19*	*10,2*	*9,9*
Benzene	*22*	*5,3*	*4,1*
Cyclohexane	*20*	*5,0*	*4,7*
ΟΛΙΚΟ	*381*	*4,2*	*4,2*

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται το μέσο απόλυτο σφάλμα στον υπολογισμό ταχύτητας ήχου στην αέρια φάση για PR και SRK σε κάθε συστατικό. Η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην αέρια φάση για το άζωτο και τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες. Η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK για τα μόρια υδρόθειο, διοξείδιο του άνθρακα, αιθάνιο και προπάνιο. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 9 με αυτά του Πίνακα 10, παρατηρούμε πως PR και SRK, δίνουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην αέρια φάση, απ' ότι στην υγρή. Στο πολικό μόριο του νερού τα αποτελέσματα είναι πολύ καλύτερα και βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με αυτά των ανόργανων μορίων. Σημαντική παρατήρηση αποτελεί το γεγονός ότι τα ανόργανα μόρια δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από τους υδρογονάνθρακες. Επίσης όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες, τα μεγαλύτερα σφάλματα εμφανίζονται στα βαρύτερα συστατικά (δεκάνιο) και τα μικρότερα στα ελαφρύτερα (μεθάνιο, αιθάνιο).

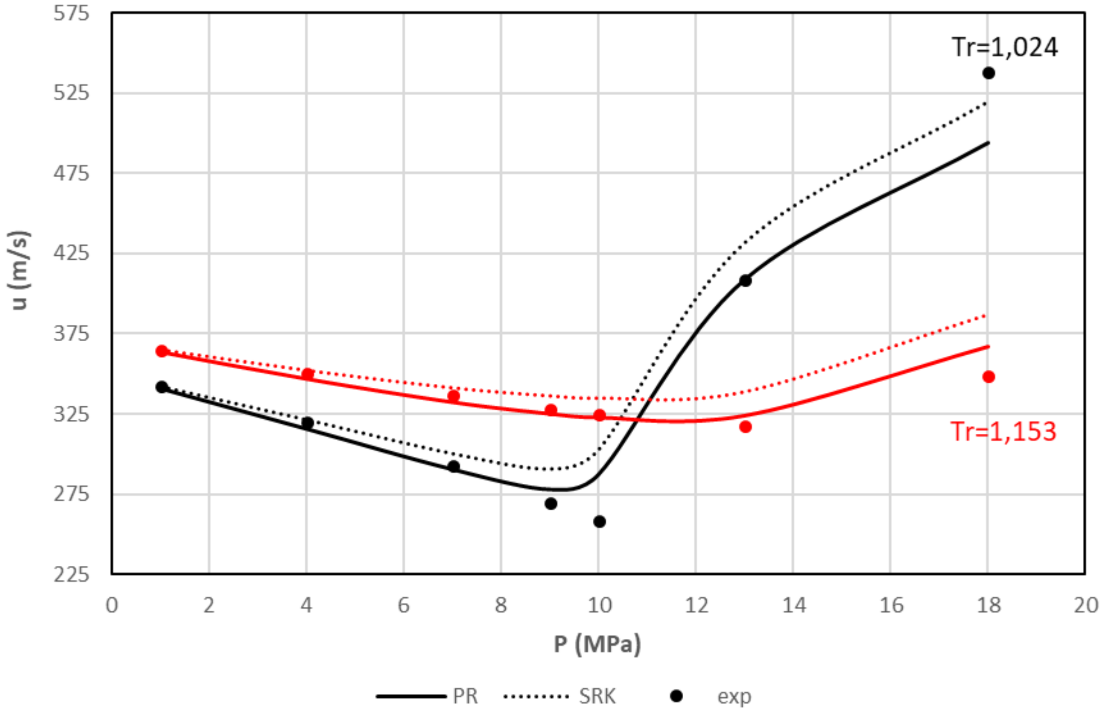
Σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες ($T_r \leq 1$) παρατηρούμε πως η SRK δίνει μικρότερα σφάλματα από την PR στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε πιέσεις μακριά από την αλλαγή φάσης και το κρίσιμο σημείο. Κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο η PR υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου.

Σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη ($1<T_r<1,05$) εμφανίζεται στο Διάγραμμα u-P για τα πειραματικά δεδομένα ένα ελάχιστο στην περιοχή της κρίσιμης πίεσης για κάθε συστατικό. Από τη συγκεκριμένη περιοχή πιέσεων και μετά εμφανίζονται πολύ υψηλά σφάλματα και για τις 2 καταστατικές εξισώσεις. Η PR φαίνεται καλύτερη από την SRK στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην περιοχή της κρίσιμης πίεσης και για ένα εύρος πιέσεων 1-2 MPa πριν την κρίσιμη και 3-4 MPa μετά την κρίσιμη πίεση για κάθε συστατικό. Η SRK εμφανίζεται καλύτερη σε χαμηλότερες και υψηλότερες πιέσεις. PR και SRK υπερεκτιμούν τις τιμές ταχύτητας ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων στην περιοχή της κρίσιμης πίεσης. Σε πολύ υψηλές πιέσεις τις υποεκτιμούν. Επιπλέον η PR δίνει τιμές ταχύτητας ήχου ανά πίεση μικρότερες από αυτές που δίνει η SRK. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 29.



Διάγραμμα 29 – Υπολογισμός ταχύτητας ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό διοξείδιο του άνθρακα σε T_r=1,046 στην αέρια φάση

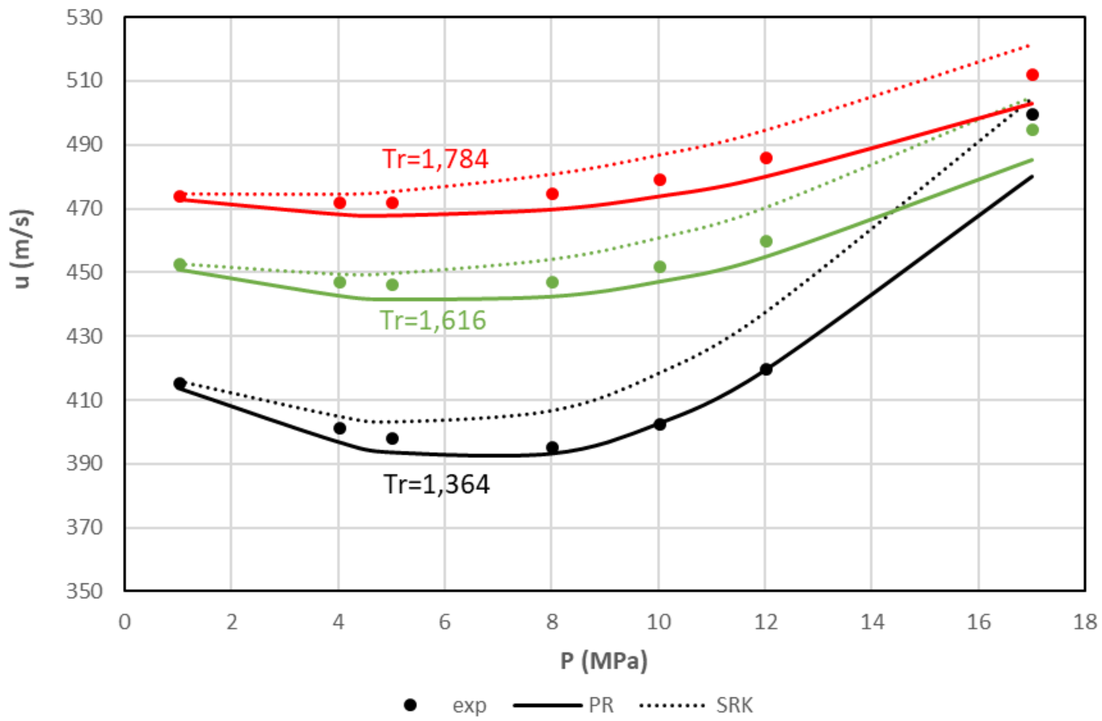
Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία και απομακρυνόμαστε από την κρίσιμη, το ελάχιστο που εμφανίζεται στην περιοχή της κρίσιμης πίεσης μετατοπίζεται σε υψηλότερες πιέσεις και το εύρος υψηλών πιέσεων στο οποίο η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK, αυξάνεται. Η SRK παραμένει καλύτερη σε πολύ χαμηλές πιέσεις. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 30.



Διάγραμμα 30 – Υπολογισμός ταχύτητας ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό υδρόθειο σε T_r=1,024 και T_r=1,153 στην αέρια φάση

Από το Διάγραμμα 30 παρατηρούμε τη μετατόπιση του ελαχίστου της καμπύλης u-P από την περιοχή της κρίσιμης πίεσης ($P_{c,H2S}$=9 MPa) για T_r=1,024 (κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία) σε υψηλότερη πίεση (περίπου στα 13 MPa) για T_r=1,153. Βλέπουμε επίσης πως για T_r=1,053 αυξάνεται τα εύρος υψηλών πιέσεων σε σχέση με την T_r=1,024 για το οποίο η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK.

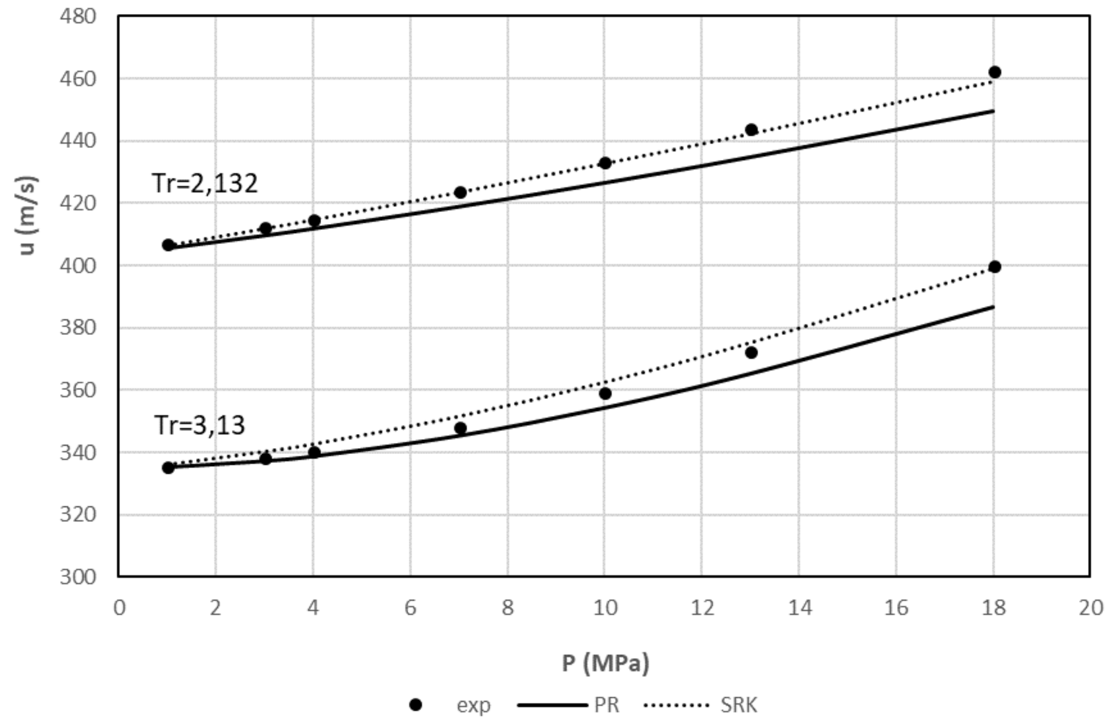
Σημαντικό είναι να αναφερθεί ποια είναι η συμπεριφορά του μεθανίου στο θερμοκρασιακό εύρος 1,3<T_r<2. Το μεθάνιο είναι το κύριο συστατικό του φυσικού αερίου και το συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος είναι πολύ σημαντικό στις βιομηχανικές εφαρμογές που αφορούν το φυσικό αέριο. Ακολουθεί το Διάγραμμα 31 για 3 ισόθερμες του μεθανίου στο διάστημα 1,3<T_r<2.



Διάγραμμα 31 – Υπολογισμός ταχύτητας ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό μεθάνιο σε 1,3<T_r<2 στην αέρια φάση

Από το Διάγραμμα 31 μπορεί να παρατηρηθεί ότι καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνεται και το εύρος χαμηλών πιέσεων στο οποίο η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR. Ταυτόχρονα επίσης με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται το εύρος υψηλών πιέσεων στο οποίο η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK. Σε μέσες πιέσεις η PR είναι καλύτερη στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Η PR δίνει μικρότερο ολικό σφάλμα ανά ισόθερμη από την SRK στις πρώτες 2 θερμοκρασίες και μεγαλύτερο στην υψηλότερη θερμοκρασία. Η SRK υπερεκτιμά τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων, ενώ η PR τις υποεκτιμά.

Σημαντικό για τις βιομηχανικές εφαρμογές είναι και το θερμοκρασιακό εύρος T_r>2 για το μόριο του αζώτου. Σε αυτή την περίπτωση η SRK δίνει μικρότερο σφάλμα από την PR. Η SRK υπερεκτιμά τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων, ενώ η PR τις υποεκτιμά (Διάγραμμα 32).



Διάγραμμα 32 – Υπολογισμός ταχύτητας ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό άζωτο σε T_r>2 στην αέρια φάση

2.6.3 Συμπεράσματα

Από την παραπάνω ανάλυση μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα όσον αφορά τον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου από τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK:

Η PR προτιμάται στον υπολογισμό ταχύτητας του ήχου στην υγρή φάση για $0,5<T_r<0,75$ και κοντά στο κρίσιμο σημείο. Όσον αφορά τον υπολογισμό στην αέρια φάση δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK κοντά στο κρίσιμο σημείο (τόσο σε υποκρίσιμες, όσο και σε υπερκρίσιμες ισόθερμες) και σε μέσες και υψηλές πιέσεις στο διάστημα $1,1<T_r<2$.

Η SRK από την άλλη προτιμάται στον υπολογισμό ταχύτητας ήχου στην υγρή φάση εκτός από το διάστημα $0,5<T_r<0,75$ και την περιοχή του κρίσιμου σημείου. Όσον αφορά την αέρια φάση, είναι καλύτερη της PR σε πιέσεις μακριά από τα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο σε υποκρίσιμες θερμοκρασίες, σε χαμηλές και υψηλές πιέσεις σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη ($1<T_r<1,1$) και σε χαμηλές πιέσεις στο διάστημα $1,1<T_r<2$. Δίνει επίσης καλύτερα αποτελέσματα από την PR για $T_r>2$.

Επομένως στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου των βαρύτερων υδρογονανθράκων που μας ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υποκρίσιμες συνθήκες προτείνεται η χρήση της SRK (εκτός από υπολογισμούς κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο που προτιμάται η PR, καθώς και το εύρος θερμοκρασιών $0,5<T_r<0,75$), ενώ στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου των ελαφρύτερων συστατικών (N_2, CH_4 και C_2H_6), που μας ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υπερκρίσιμες συνθήκες, η επιλογή εξαρτάται από το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων και το είδος του μορίου (όπως έχει αναλυθεί παραπάνω). Για παράδειγμα για το μεθάνιο (που είναι και το συστατικό σε μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μείγματα φυσικού αερίου) προτιμάται η SRK σε χαμηλές πιέσεις και η PR σε μέσες και υψηλές πιέσεις στο διάστημα $1,3<T_r<2$. Για το άζωτο προτιμάται η SRK στο διάστημα $T_r>3$.

Στην υγρή φάση PR και SRK δίνουν χαμηλότερες τιμές ταχύτητας ήχου από τις αντίστοιχες των πειραματικών δεδομένων (με εξαίρεση τους υπολογισμούς στο νερό). Στην αέρια φάση δεν υπάρχει συγκεκριμένη εκτίμηση που να δίνεται από κάθε καταστατική εξίσωση και εξαρτάται από το εκάστοτε εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Με σιγουριά μπορεί να ειπωθεί πως και οι 2 υπερεκτιμούν τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες κοντά στο κρίσιμο σημείο και πως για τα περισσότερα συστατικά η SRK υπερεκτιμά τις τιμές ταχυτήτων ήχου εκτός από πολύ υψηλές πιέσεις σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη. Επίσης γενικό συμπέρασμα είναι πως η SRK δίνει υψηλότερες τιμές ταχύτητας ήχου από την PR στις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Σημαντικό είναι επίσης πως PR και SRK ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που υπάρχουν δεδομένα.

Τέλος ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για τη συμπεριφορά και των 2 καταστατικών ανάλογα με το είδος των μορίων στα οποία υπολογίζουν ταχύτητες ήχου και τη φάση στην οποία βρίσκονται αυτά. Οι δύο καταστατικές υπολογίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις ταχύτητες ήχου των αερίων από αυτές των υγρών. Εμφανίζεται κι εδώ πολύ υψηλό σφάλμα στο πολικό μόριο του νερού σε σχέση με τα υπόλοιπα μη πολικά μόρια το οποίο οφείλεται στην αποτυχία των 2 καταστατικών να υπολογίσουν την ταχύτητα ήχου του νερού στην υγρή φάση στο διάστημα $T_r<0,75$. Στην υγρή φάση μεγαλύτερα σφάλματα εμφανίζονται σε $0,75<T_r<0,94$. Στην αέρια φάση μεγαλύτερα σφάλματα εμφανίζονται κοντά στο κρίσιμο σημείο και σε υψηλές πιέσεις στις υπερκρίσιμες θερμοκρασίες που βρίσκονται πολύ κοντά στην κρίσιμη. Στην αέρια φάση έχουμε επίσης καλύτερη πρόρρηση των καταστατικών για τα ανόργανα συστατικά σε σχέση με τους υδρογονάνθρακες, ενώ όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες τα υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται στο βαρύτερο μόριο (δεκάνιο) και τα χαμηλότερα, στα ελαφρύτερα (μεθάνιο, αιθάνιο).

2.7 Υπολογισμός συντελεστών Joule-Thomson

Για τον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson υπάρχουν αποτελέσματα σε K/MPa.

2.7.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων στην υγρή φάση

Πίνακας 11– Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην υγρή φάση

Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	*11*	*69,2*	*61,6*
Carbon Dioxide	*15*	*106*	*109,5*
Water	*35*	*62,5*	*45,7*
Hydrogen Sulfide	*23*	*50,4*	*50,5*
Methane	*6*	*120,8*	*109,7*
Ethane	*17*	*58,1*	*55,6*
Propane	*33*	*58,5*	*59,3*
n-butane	*31*	*57,2*	*54,3*
i-butane	*25*	*57,6*	*54,1*

Decane	*39*	*48,1*	*47,0*
Benzene	*37*	*54,5*	*58,2*
Cyclohexane	*37*	*47,5*	*56,7*
ΟΛΙΚΟ	*309*	*58,9*	*57,5*

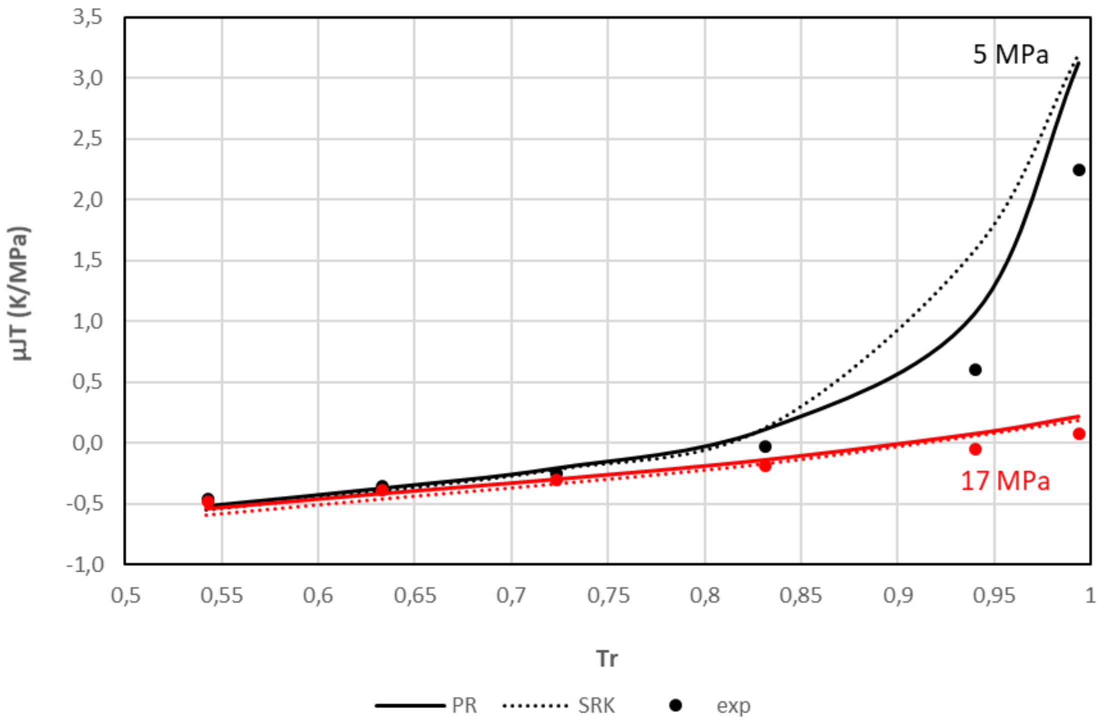
Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται τα μέσα απόλυτα σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson των PR και SRK για κάθε συστατικό στην υγρή φάση. Δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο ακριβές συμπέρασμα για το ποια καταστατική εξίσωση είναι καλύτερη στην εκτίμηση υγρών συντελεστών Joule-Thomson από τα ολικά σφάλματα. Τα σφάλματα είναι πολύ υψηλά στην υγρή φάση. Το σφάλμα για το μεθάνιο δεν είναι αντιπροσωπευτικό, καθώς υπάρχουν αποτελέσματα μόνο σε μία ισόθερμη. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως στην υγρή φάση ο συντελεστής Joule-Thomson αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση και μειώνεται με αύξηση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία.

Σε χαμηλές θερμοκρασίες $0,3<T_r<0,7$ η PR εκτιμά καλύτερα τον συντελεστή Joule-Thomson από την SRK. Σε αυτή την περιοχή έχουμε αρνητικούς συντελεστές Joule-Thomson. Τόσο η PR, όσο και η SRK υποεκτιμούν τις τιμές των συντελεστών Joule-Thomson σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα (η PR δίνει προφανώς υψηλότερες τιμές από την SRK).

Σε υψηλότερες θερμοκρασίες στη θερμοκρασιακή περιοχή $0,7<T_r<0,9$ η SRK υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τους συντελεστές Joule-Thomson (ιδίως σε χαμηλές πιέσεις). Να τονιστεί πως τόσο για τα πειραματικά σημεία, όσο και για τις καταστατικές εξισώσεις οι συντελεστές Joule-Thomson παραμένουν αρνητικοί σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών. Η PR υπερεκτιμά τις τιμές συντελεστών Joule-Thomson σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων ενώ για την SRK δεν υπάρχει συγκεκριμένο μοτίβο για το αν δίνει υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές από τα πειραματικά σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών. Σε θερμοκρασίες για τις οποίες $0,8<T_r<0,9$ για τα περισσότερα συστατικά εμφανίζονται συνθήκες αναστροφής κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης. Ακόμα όμως και αν δεν υπάρχουν συνθήκες αναστροφής, σε χαμηλές πιέσεις οι καταστατικές εξισώσεις εμφανίζουν θετικές τιμές συντελεστή Joule-Thomson (εκτός από το δεκάνιο). Αυτή η συνθήκη οδηγεί σε πολύ υψηλά σφάλματα στις χαμηλές πιέσεις είτε λόγω αποτυχίας των καταστατικών να εκτιμήσουν το πρόσημο του συντελεστή joule Thomson, είτε λόγω πολύ μικρής τιμής του παρονομαστή στο σφάλμα. Αντίστοιχα υψηλά σφάλματα εμφανίζονται και στις υψηλές πιέσεις καθώς τα πειραματικά δεδομένα λαμβάνουν μικρές, κατ' απόλυτη τιμή, τιμές. Σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή η PR δίνει ακριβέστερη εκτίμηση σε χαμηλές πιέσεις και η SRK σε υψηλότερες. Η SRK συνήθως καταφέρνει και εκτιμά καλύτερα τις συνθήκες αναστροφής δίνοντας σωστότερα πρόσημα συντελεστών Joule-Thomson από την PR σε κάποιες πιέσεις. Επίσης PR και SRK βρίσκονται δίνουν υψηλότερες τιμές συντελεστών Joule-Thomson από τα πειραματικά.

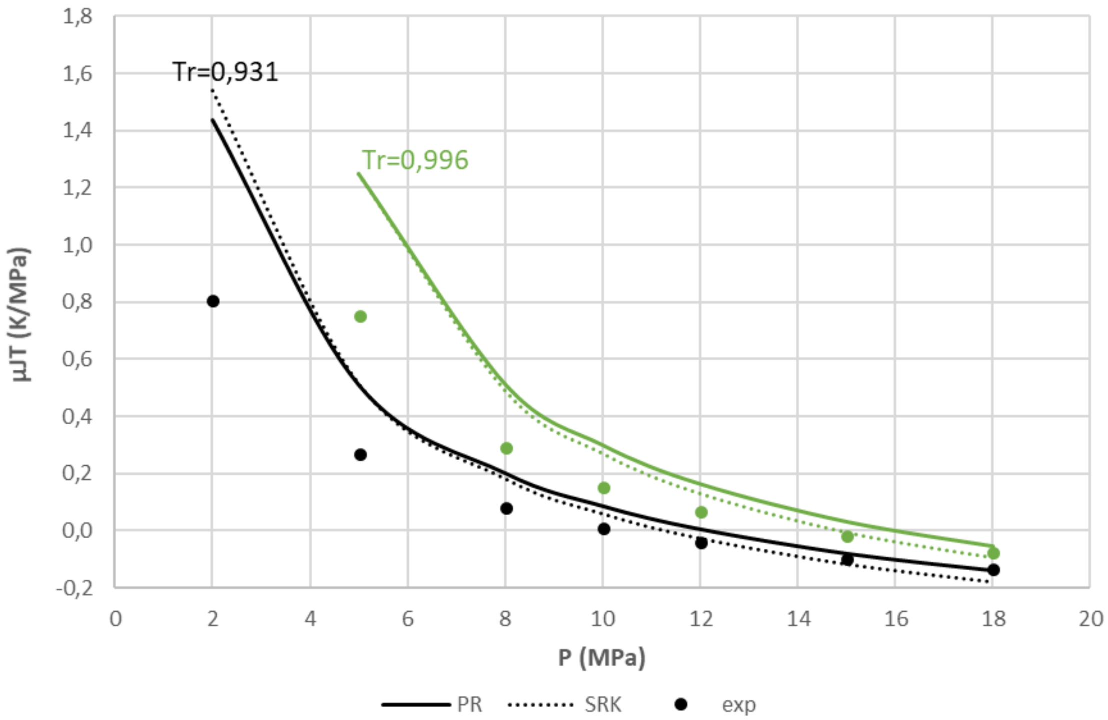
Πλησιάζοντας την κρίσιμη θερμοκρασία, σε $0,9<T_r<1$ εμφανίζεται μικρότερος αριθμός πολύ υψηλών σφαλμάτων καθώς πλέον και τα πειραματικά σημεία έχουν βρεθεί σε θετικές τιμές. Υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται σε πολύ υψηλές πιέσεις (είτε λόγω αλλαγής πρόσημου, είτε λόγω πολύ μικρής πειραματικής τιμής). Σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή μπορούμε να εμπιστευτούμε την PR κοντά στο κρίσιμο σημείο ή τα σημεία αλλαγής φάσης και την SRK σε υψηλές πιέσεις. Πλησιάζοντας την κρίσιμη θερμοκρασία PR, SRK και πειραματικά δεδομένα βρίσκονται εξ ολοκλήρου πάνω από το θετικό άξονα (εξαίρεση αποτελεί το δεκάνιο στο οποίο εμφανίζονται πολύ υψηλά σφάλματα, καθώς σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή εμφανίζονται συνθήκες αναστροφής).

Ακολουθούν ενδεικτικά τα Διαγράμματα 33 και 34.



Διάγραμμα 33 – Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει ανηγμένης θερμοκρασίας με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό κυκλοεξάνιο σε πιέσεις 5 και 17 MPa στην υγρή φάση

Από το Διάγραμμα 33 μπορεί να παρατηρηθεί πως η PR υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια συντελεστές Joule-Thomson από την SRK για T_r<0,7. Σε υψηλότερες ανηγμένες θερμοκρασίες η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα στα 17 MPa (υψηλή τιμή πίεσης), ενώ η PR στα 5 MPa (καθώς αυτή η πίεση σε T_r=0,939 βρίσκεται κοντά στην πίεση αλλαγής φάσης και σε T_r=0,994 στην κρίσιμη πίεση). Κοντά στις συνθήκες αναστροφής, η SRK εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια συντελεστές Joule-Thomson από την PR. Παρατηρείται επίσης πως PR και SRK υποεκτιμούν τις τιμές του συντελεστή Joule-Thomson σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων σε T_r<0,7, ενώ τις υπερεκτιμούν σε T_r>0,8.



Διάγραμμα 34 – Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό δεκάνιο σε T_r=0,931 και T_r=0,996 στην υγρή φάση

Στο Διάγραμμα 34 μπορεί να παρατηρηθεί για το κανονικό δεκάνιο πως στην ισόθερμη για την οποία T_r=0,931 υπάρχουν συνθήκες αναστροφής καθώς εμφανίζεται αλλαγή πρόσημου σε μέσες πιέσεις. Υπάρχουν επομένως αρκετά υψηλά σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson για την PR και την SRK. Στη θερμοκρασία κοντά στην κρίσιμη διαφορετικό πρόσημο έχουμε μόνο σε πολύ υψηλές πιέσεις.

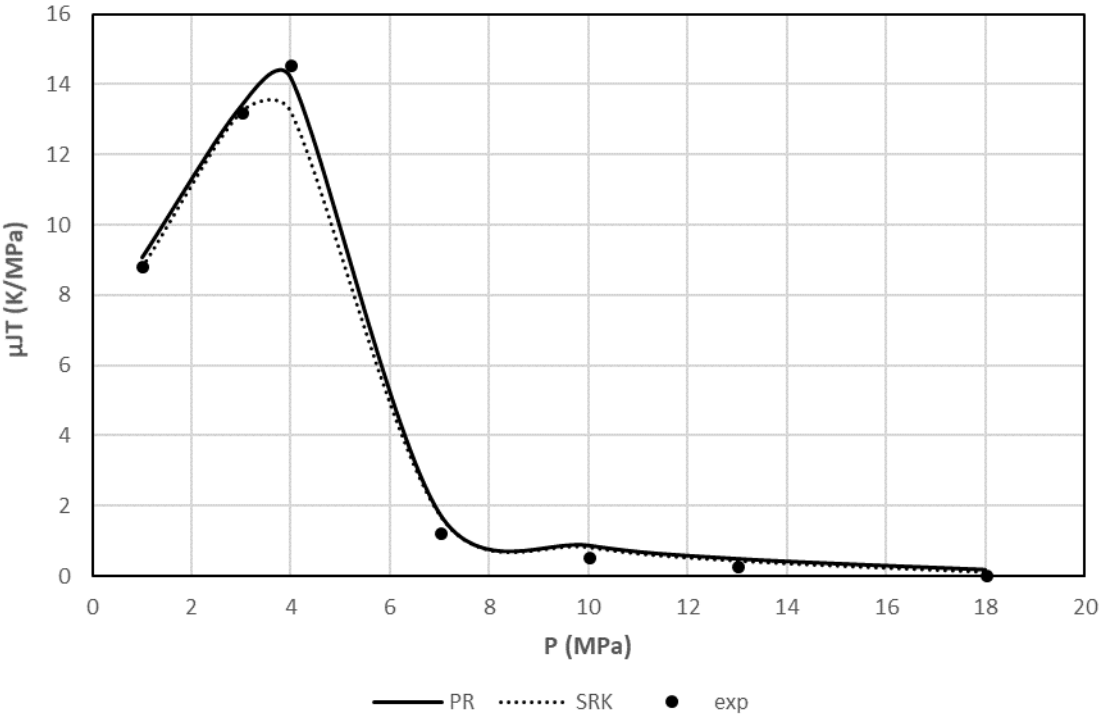
2.7.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων στην αέρια φάση

Πίνακας 12 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρά συστατικά στην αέρια φάση

Συστατικό	Αριθμός σημείων	PR AAD (%)	SRK AAD (%)
Nitrogen	*44*	*18,7*	*20,6*
Carbon Dioxide	*45*	*6,8*	*4,2*
Water	*25*	*11,8*	*14,2*
Hydrogen Sulfide	*34*	*6,1*	*4,3*
Methane	*52*	*12,7*	*8,1*
Ethane	*40*	*7,5*	*4,8*
Propane	*25*	*15,2*	*12,4*
n-butane	*25*	*13,5*	*10,7*
i-butane	*30*	*16,8*	*13,2*
Decane	*17*	*47,4*	*36,2*
Benzene	*22*	*16,1*	*13,6*
Cyclohexane	*20*	*16,8*	*15,4*
ΟΛΙΚΟ	*379*	*14,0*	*11,6*

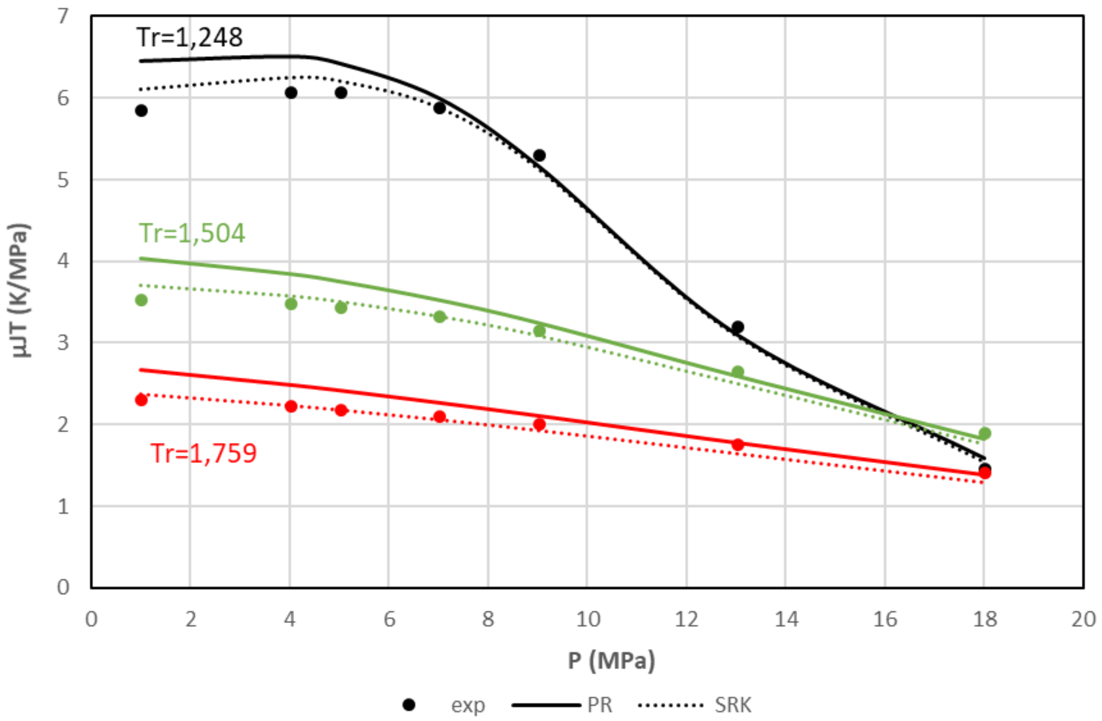
Από τον Πίνακα 12 που παρουσιάζει τα μέσα απόλυτα σφάλματα των PR και SRK στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson στην αέρια φάση μπορεί να παρατηρηθεί πως η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR, εκτός από τα ανόργανα μόρια N_2 και H_2O. Παρατηρείται επίσης πως τόσο η PR, όσο και η SRK δίνουν πολύ καλύτερα αποτελέσματα στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson για την αέρια απ' ότι για την υγρή φάση. Πολύ υψηλό σφάλμα (παρόμοιο με αυτό στην υγρή φάση) εμφανίζεται για το μόριο του δεκανίου (βαρύτερο μόριο). Στην αέρια φάση, ο συντελεστής Joule-Thomson είναι θετικός για τα περισσότερα συστατικά, οπότε δεν υπάρχει εμφάνιση συνθηκών αναστροφής. Σε χαμηλές πιέσεις ο συντελεστής Joule-Thomson μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση ενώ σε υψηλές αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση.

Σε υπερκρίσιμες θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη όπου $1<T_r<1{,}1$, η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR εξαιρώντας την περιοχή της κρίσιμης πίεσης (στην οποία η PR δίνει λίγο καλύτερα ή παρόμοια αποτελέσματα). Υπάρχουν κι εδώ σημεία σε πολύ υψηλές πιέσεις που εμφανίζονται πολύ υψηλά σφάλματα λόγω του ότι τα πειραματικά λαμβάνουν πολύ μικρές τιμές. PR και SRK υπερεκτιμούν κατά βάση τις τιμές των συντελεστών Joule-Thomson σε σύγκριση με αυτές των πειραματικών δεδομένων σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή, με την SRK να δίνει μικρότερες τιμές από την PR. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 35 για το ισοβουτάνιο σε T_r=1,025.



Διάγραμμα 35 – Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό ισοβουτάνιο σε T_r=1,028 στην αέρια φάση

Σε θερμοκρασίες $1{,}1<T_r<2$ η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR. Σε χαμηλές θερμοκρασίες (Tr<1,2) η SRK είναι καλύτερη σε όλο το εύρος πιέσεων. Με αύξηση της θερμοκρασίας η PR είναι καλύτερη στις υψηλότερες πιέσεις. Σε χαμηλές πιέσεις η SRK παραμένει καλύτερη σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Ενδεικτικά παρατίθεται το Διάγραμμα 36 για το αιθάνιο.



Διάγραμμα 36 – Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει πίεσης με χρήση των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK για καθαρό αιθάνιο σε 1,1<T_r<2 στην αέρια φάση

Στο Διάγραμμα 36 παρατηρείται η υπεροχή της SRK έναντι της PR σε όλο το εύρος πιέσεων στις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με αύξηση της θερμοκρασίας η PR κάνει καλύτερη εκτίμηση συντελεστών Joule-Thomson σε υψηλές πιέσεις.

Τα συμπεράσματα που αφορούν τις υψηλότερες ισόθερμες για το μεθάνιο σε αυτή την ανάλυση είναι πολύ σημαντικά για την εκτίμηση συντελεστών Joule-Thomson φυσικού αερίου. Όσον αφορά το μόριο του αζώτου μπορεί να παρατηρηθεί πως στις θερμοκρασίες υψηλού ενδιαφέροντος για το φυσικό αέριο, η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR με εξαίρεση τις υψηλές πιέσεις. Το σφάλμα και πάλι αυξάνεται αρκετά στις υψηλές πιέσεις, καθώς ο παρονομαστής είναι πολύ μικρός (μάλιστα σε τέτοια ζεύγη θερμοκρασιών και πιέσεων έχουμε εκ νέου θερμοκρασιακή αναστροφή).

2.7.3 Συμπεράσματα

Από την παραπάνω ανάλυση μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα όσον αφορά τον υπολογισμό συντελεστών joule-Thomson από τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK:

Η PR προτιμάται στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson στην υγρή φάση για 0,3<T_r<0,7 αλλά και κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης. Όσον αφορά τον υπολογισμό στην αέρια φάση δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK κοντά στο κρίσιμο σημείο και σε υψηλές πιέσεις στο διάστημα 1,2<T_r

Η SRK από την άλλη προτιμάται στον υπολογισμό Joule-Thomson στην υγρή φάση στο διάστημα 0,7<T_r (εκτός από τα σημεία κοντά στην αλλαγή φάση). Όσον αφορά την αέρια φάση, είναι καλύτερη της PR σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων εκτός από θερμοκρασίες και πιέσεις κοντά στο κρίσιμο σημείο και υψηλές πιέσεις για T_r>1,2.

Σημαντικό να αναφερθεί πως η SRK κάνει περισσότερες επιτυχημένες προβλέψεις πρόσημων των συντελεστών Joule-Thomson από την PR δηλαδή προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις συνθήκες αναστροφής.

Επομένως στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson των βαρύτερων υδρογονανθράκων που ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υποκρίσιμες συνθήκες προτείνεται η χρήση της SRK (εκτός από υπολογισμούς κοντά στα σημεία αλλαγής φάσης και το κρίσιμο σημείο που προτιμάται η PR, καθώς και το εύρος θερμοκρασιών $0,5<T_r<0,7$), ενώ στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson των ελαφρύτερων συστατικών (N_2, CH_4 και C_2H_6), που μας ενδιαφέρει η συμπεριφορά τους σε υπερκρίσιμες συνθήκες προτιμάται η SRK εκτός από υπολογισμούς σε πολύ υψηλές πιέσεις για $T_r>1,2$ και στο κρίσιμο σημείο.

Όσον αφορά το αν PR και SRK υπερεκτιμούν ή υποεκτιμούν τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων δεν υπάρχει συγκεκριμένη εκτίμηση που να δίνεται από κάθε καταστατική εξίσωση και εξαρτάται από το εκάστοτε εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Σημαντικό να αναφερθεί πως και οι 2 καταστατικές δίνουν αποτελέσματα που ακολουθούν την τάση των πειραματικών δεδομένων.

Τέλος ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για τη συμπεριφορά και των 2 καταστατικών ανάλογα με το είδος των μορίων στα οποία υπολογίζουν συντελεστές Joule-Thomson και τη φάση στην οποία βρίσκονται αυτά. Οι δύο καταστατικές υπολογίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τους συντελεστές Joule-Thomson των αερίων από αυτούς των υγρών. Εμφανίζονται πολύ υψηλά σφάλματα στα υγρά καθώς εκεί εμφανίζονται θερμοκρασίες και πιέσεις που βρίσκονται πολύ κοντά στην καμπύλη αναστροφής. Στην αέρια φάση όσον αφορά τους υδρογονάνθρακες τα υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται στο βαρύτερο μόριο (δεκάνιο) και τα χαμηλότερα, στα ελαφρύτερα συστατικά (μεθάνιο, αιθάνιο).

3.Πρόρρηση ιδιοτήτων δυαδικών μειγμάτων

3.1 Μεθοδολογία

Αφού ολοκληρώθηκε η εκτίμηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων για τα καθαρά συστατικά μέσω των καταστατικών εξισώσεων PR και SRK, ακολουθεί η πρόρρηση για δυαδικά μείγματα. Στην περίπτωση των δυαδικών μειγμάτων η ανάλυση επικεντρώνεται στην εκτίμηση των θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση, θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο, ταχυτήτων ήχου και συντελεστή Joule-Thomson που είναι και ο σκοπός της παρούσας εργασίας.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται οι καταστατικές εξισώσεις PR και SRK σε συνδυασμό με τους κανόνες ανάμειξης Van der Waals. Οι τιμές των παραγόντων αλληλεπίδρασης k_{ij} που χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των ιδιοτήτων παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α. Επιπρόσθετα πραγματοποιούνται υπολογισμοί με το μοντέλο UMR-NEW το οποίο, όπως περιγράφεται και στο θεωρητικό μέρος της παρούσας εργασίας, αποτελεί ένα Eos/G^E μοντέλο συνδυάζοντας την καταστατική εξίσωση PR, με το μοντέλο συντελεστή ενεργότητας της UNIFAC χρησιμοποιώντας ως κανόνες ανάμειξης τους Universal Mixing Rules. Στο συγκεκριμένο μοντέλο η συνάρτηση α της PR αποδίδεται από τη σχέση που προτείνεται από τους Mathias-Copeman με χρήση σταθερών c1, c2 και c3, οι οποίες παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ. Επίσης οι τιμές οι τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο UMR-NEW παρατίθενται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β.

Για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των 3 μοντέλων με πειραματικά δεδομένα, χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση, θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο, ταχυτήτων ήχου και συντελεστή Joule-Thomson σε δυαδικά μείγματα που περιέχουν συστατικά φυσικού αερίου, επικεντρώνοντας το ενδιαφέρον σε μείγματα που περιέχουν μεθάνιο (ως κύριο συστατικό του φυσικού αερίου). Για τον υπολογισμό σφαλμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις (64) και (65) που αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 2.2 του προηγούμενου κεφαλαίου.

3.2 Υπολογισμός θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση σε δυαδικά μείγματα

Για τον υπολογισμό C_p δυαδικών μειγμάτων βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα στη βιβλιογραφία για μείγματα μεθανίου-αιθανίου και μεθανίου-προπανίου. Για το μείγμα CH_4-C_2H_6 τα δεδομένα καλύπτουν μία σύσταση πλούσια σε μεθάνιο (CH_4:0,84874 - C_2H_6:0,15126) [22] και για το μείγμα CH_4-C_3H_8 υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για δύο συστάσεις, μία για σχεδόν ισομοριακό μείγμα (CH_4:0,494 – C_3H_8:0,506) [23] και μία για μείγμα πλουσιότερο σε προπάνιο (CH_4:0,2423 – C_3H_8:0,7577) [24].

3.2.1 Μείγματα CH_4/C_2H_6

Για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου βρέθηκαν δεδομένα για μία σύσταση (0,84874:0,15126) στην αέρια φάση ($M_{C1\text{-}C2}$) σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες (250 K, 275 K, 325 K και 350 K), στο εύρος πιέσεων 0,6 έως 30 MPa. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε

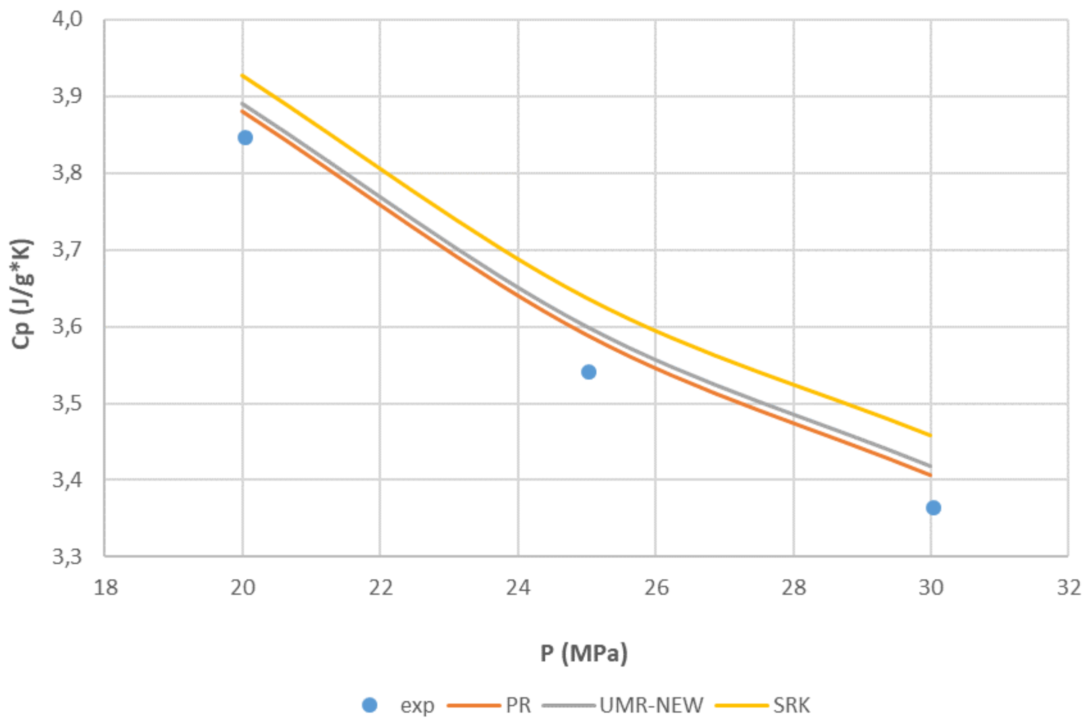
55 σημεία (P,T). Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη και το μέσο ολικό σφάλμα που εμφάνισε κάθε μοντέλο.

Πίνακας 13 - Μέσα ολικά σφάλματα ανά ισόθερμη και μέσο ολικό σφάλμα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγμα CH_4/C_2H_6 σύστασης 0,84874:0,15126

T(K)	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)
250	*2,6*	*2,7*	*2,1*
275	*1,6*	*1,6*	*1,0*
300	*1,5*	*1,6*	*0,8*
350	*1,2*	*1,3*	*0,8*
ΟΛΙΚΟ	*1,8*	*1,8*	*1,2*

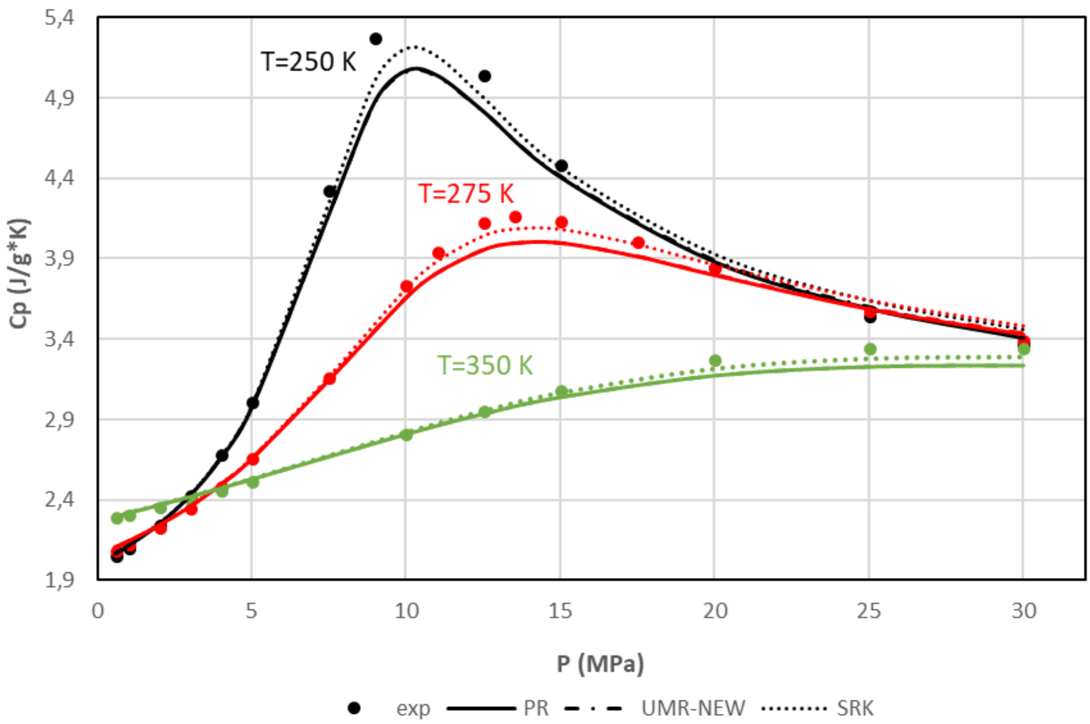
Παρατηρείται πως τόσο για κάθε θερμοκρασία, όσο και στο ολικό σφάλμα η SRK αποδίδει μικρότερο σφάλμα στον υπολογισμό C_p από PR και UMR-NEW. PR και UMR-NEW αποδίδουν παρόμοιο αποτέλεσμα. Επίσης το μέσο σφάλμα ανά ισόθερμη μειώνεται για το κάθε μοντέλο, με αύξηση της θερμοκρασίας. Αναμένονται επομένως μικρότερα σφάλματα στις υψηλότερες θερμοκρασίες και για τα 3 μοντέλα υπολογισμού.

Όσον αφορά τις περιοχές πιέσεων που κάθε μοντέλο εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τις τιμές C_p , η SRK υπολογίζει καλύτερα τις τιμές C_p στο μεγαλύτερο εύρος πιέσεων. Υπάρχουν όμως και περιοχές πιέσεων στις οποίες υπερτερεί ελάχιστα η PR. Αυτό συμβαίνει σε χαμηλές πιέσεις για όλες τις θερμοκρασίες στις οποίες έχουμε αποτελέσματα και σε πολύ υψηλές πιέσεις για τις χαμηλότερες θερμοκρασίες. Με αύξηση της θερμοκρασίας το εύρος χαμηλών πιέσεων στο οποίο η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα αυξάνεται ενώ αντίθετα το εύρος υψηλών πιέσεων στο οποίο δίνει καλύτερα αποτελέσματα μειώνεται. Παρατίθεται ενδεικτικά το Διάγραμμα 37 (για τις υψηλές πιέσεις σε T=250 K).



Διάγραμμα 37 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για μείγμα μεθανίου-αιθανίου σε T=250 K στις υψηλές πιέσεις

Όσον αφορά το Διάγραμμα C_p-P εμφανίζεται για τα πειραματικά σημεία ένα μέγιστο. Με αύξηση της θερμοκρασίας το μέγιστο αυτό μετατοπίζεται σε υψηλότερες πιέσεις και η τιμή του μειώνεται. Στην περιοχή του μεγίστου έχουμε και τα υψηλότερα σφάλματα για κάθε μοντέλο, με την SRK να εκτιμά καλύτερα τις τιμές C_p σε αυτήν. Και τα 3 μοντέλα υποεκτιμούν τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων στην περιοχή του μεγίστου. Το Διάγραμμα 38 που ακολουθεί είναι ενδεικτικό για όλα τα παραπάνω.



Διάγραμμα 38 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για μείγμα μεθανίου-αιθανίου σε T=250 K, T=275 K και T=350 K

Στο Διάγραμμα 38 παρατηρείται η μετατόπιση του μεγίστου από τα 10 MPa στη θερμοκρασία των 250 K, στην περιοχή των 12-13 MPa στη θερμοκρασία των 275 K, και μετέπειτα σε πολύ υψηλές πιέσεις στα 350 K. Στην περιοχή του μεγίστου η SRK εκτιμά πολύ καλύτερα τις τιμές του C_p από PR και UMR-NEW και τα 3 μοντέλα υπολογίζουν μικρότερες τιμές C_p από τα πειραματικά σημεία. PR και UMR-NEW παρατηρείται πως δίνουν σχεδόν ίδιο αποτέλεσμα σε όλο το εύρος πιέσεων για κάθε ισόθερμη.

Η ύπαρξη του μεγίστου σε συνδυασμό με την πολύ καλύτερη εκτίμηση της SRK στις τιμές C_p στην περιοχή αυτού σε σχέση με τα μοντέλα PR και UMR-NEW, είναι που οδηγεί στο μικρότερο ολικό σφάλμα που παρουσιάζει αυτή έναντι των άλλων δύο μοντέλων.

Πρέπει να παρατηρηθεί σε αυτό το σημείο και η ομοιότητα που υπάρχει στα αποτελέσματα στο δυαδικό μείγμα μεθανίου-αιθανίου με τα αποτελέσματα για τα καθαρά συστατικά στην αέρια φάση. Το αντίστοιχο μέγιστο στα καθαρά συστατικά υπολογίζονταν με ικανοποιητικότερη ακρίβεια από την SRK και μετατοπίζονταν προς υψηλές πιέσεις, με ταυτόχρονη μείωση της τιμής του, με αύξηση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση, επίσης, καθαρού μεθανίου ήταν καλύτερη η PR σε χαμηλές και πολύ υψηλές πιέσεις σε T-260 K, όπως συμβαίνει και στο δυαδικό μείγμα πλούσιο σε μεθάνιο στις ισόθερμες των 250 K και 275 K.

Οι όποιες διαφορές εμφανίζονται μεταξύ του μείγματος μεθανίου-αιθανίου και καθαρού μεθανίου οφείλονται στην παρουσία αιθανίου στο μείγμα (για το καθαρό αιθάνιο σε υψηλότερες θερμοκρασίες, σε μέσες πιέσεις προτιμάται η SRK στον υπολογισμό C_p, πράγμα που δε συμβαίνει για το καθαρό μεθάνιο).

3.2.2 Μείγματα CH_4/C_3H_8

Για τα μείγματα μεθανίου-προπανίου υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για 2 διαφορετικές συστάσεις, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Μία για σχεδόν ισομοριακό μείγμα (0,494:0,506) και μία για μείγμα πλουσιότερο σε προπάνιο (0,2423:0,7577). Το μείγμα με την πρώτη σύσταση ονομάστηκε $M_{C1\text{-}C3,1}$ και το μείγμα με τη δεύτερη σύσταση $M_{C1\text{-}C3,2}$ για χάριν συντομίας. Στις συγκεκριμένες συστάσεις υπάρχουν αποτελέσματα τόσο στην υγρή, όσο και στην αέρια φάση.

Στους Πίνακες 14 και 15 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα των PR, UMR-NEW και SRK, καθώς και τα εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών και ο αριθμός σημείων [ζεύγη (P,T)] στα οποία έγιναν υπολογισμοί για τα μείγματα $M_{C1\text{-}C3,1}$ και $M_{C1\text{-}C3,2}$ στην υγρή και την αέρια φάση αντίστοιχα.

Πίνακας 14 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα μεθανίου-προπανίου στην υγρή φάση

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός σημείων
$M_{C1\text{-}C3,1}$	5,3	81,6	3,1	99-322	1-14	95
$M_{C1\text{-}C3,2}$	6,3	97,2	4,2	99-350	1-14	190
ΟΛΙΚΟ	6,0	92	3,8	99-350	1-14	285

Πίνακας 15 - Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα μεθανίου-προπανίου στην αέρια φάση

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός σημείων
$M_{C1\text{-}C3,1}$	2,3	2,5	1,5	299-422	1-14	105
$M_{C1\text{-}C3,2}$	4,4	3,8	3,7	310-422	1-14	102
ΟΛΙΚΟ	3,3	3,1	2,6	299	422	207

Από τους παραπάνω Πίνακες εξάγεται το συμπέρασμα πως η SRK δίνει μικρότερο σφάλμα από την PR και το UMR-NEW στην εκτίμηση C_p τόσο στην υγρή, όσο και στην αέρια φάση και για τα 2 μείγματα.

Στην υγρή φάση υπάρχει ένα πάρα πολύ υψηλό σφάλμα στον υπολογισμό του C_p από το UMR-NEW. Το μέγεθος αυτού του σφάλματος οφείλεται στην αποτυχία του UMR-NEW να υπολογίσει τα C_p μείγματος μεθανίου-προπανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (99-213 K) στην υγρή φάση. Αυτό συνέβη καθώς οι δυαδικές ενεργειακές παράμετροι που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο UMR-NEW για το μείγμα CH_4/C_3H_8 έχουν υπολογιστεί σε συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασιών (213-361 K). Για την εύρεση των συγκεκριμένων παραμέτρων έχει γίνει προσαρμογή σε πειραματικά δεδομένα πίεσης ισορροπίας και γραμμομοριακών κλασμάτων αέριας φάσης (για το μείγμα μεθανίου-προπανίου έχουν χρησιμοποιηθεί δεδομένα στο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων που αναφέρθηκε παραπάνω). Στην πρόρρηση υγρών C_p σε θερμοκρασίες που δεν βρίσκονται στο διάστημα 213-361 K, το σφάλμα για το UMR-NEW φτάνει το 136% για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ και το 187% για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$. Το σφάλμα αυτό οφείλεται στην αποτυχία του UMR-NEW να εκτιμήσει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων στο εύρος θερμοκρασιών 99-213 K. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν και παρουσιάζονται οι νέες παράμετροι αλληλεπίδρασης του μοντέλου UMR-NEW για το μείγμα μεθανίου-προπανίου οι οποίες να κάνουν πρόρρηση ισορροπίας φάσεων στο διάστημα 99-213 K με ικανοποιητική ακρίβεια.

3.2.2.1 Εύρεση νέων ενεργειακών παραμέτρων αλληλεπίδρασης UMR-NEW

Αρχικά βρέθηκαν στη βιβλιογραφία [25] πειραματικά δεδομένα VLE στο θερμοκρασιακό εύρος (130-214 K) και συγκρίθηκαν με τα αποτελέσματα που δίνει το UMR-NEW στην ισορροπία φάσεων σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος. Η απόκλιση στον υπολογισμό των σημείων βρασμού, ήταν πολύ υψηλή (12,7%).

Για τη βελτίωση της πρόβλεψης ισορροπίας φάσεων έγινε εκ νέου υπολογισμός των παραμέτρων του UMR-NEW για το μείγμα μεθανίου-προπανίου στο θερμοκρασιακό εύρος 130-214 K στο οποίο είχαμε δεδομένα. Υπολογίστηκαν νέες τιμές των παραμέτρων A_{nm}, A_{mn} B_{nm} , B_{mn}, C_{nm} και C_{mn} αποκλειστικά για το μείγμα μεθανίου-προπανίου. Οι παράμετροι που αφορούν το μείγμα μεθανίου προπανίου έχουν να κάνουν με αλληλεπιδράσεις του μεθανίου με την κύρια ομάδα της UNIFAC CH_2, που περιέχει τις υποομάδες C, CH, CH_2 και CH_3.

Ο υπολογισμός των παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με ελαχιστοποίηση του σφάλματος στην πρόβλεψη σημείων φυσαλίδας ανά ισόθερμη μέσω μίας μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων, χρησιμοποιώντας ως αντικειμενική συνάρτηση την παρακάτω εξίσωση:

$$F = \sum_{i}^{N}(100 \mid \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \mid) \tag{66}$$

Όπου P_i^{exp} και P_i^{calc} είναι η πειραματική και η υπολογισμένη πίεση σημείων δρόσου αντίστοιχα.

Το μοντέλο UMR-NEW με τις νέες παραμέτρους, θα αναφέρεται πλέον στην παρούσα διπλωματική ως UMR-NEW2. Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του μείγματος μεθανίου προπανίου για το UMR-NEW και οι τροποποιημένες για το UMR-NEW2.

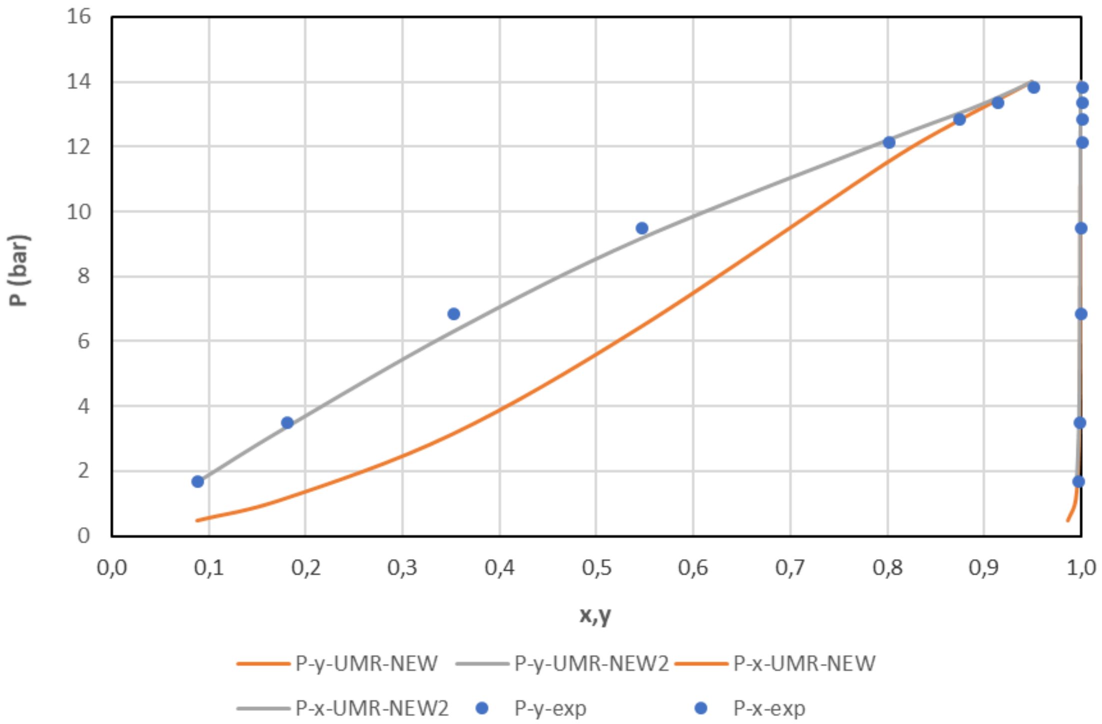
Πίνακας 16 – Παράμετροι ενεργειακής αλληλεπίδρασης για μείγματα μεθανίου-προπανίου για τα μοντέλα UMR-NEW και UMR-NEW2

	A_{mn}	B_{mn}	C_{mn}	A_{nm}	B_{nm}	C_{nm}
UMR-NEW	*328,8*	*1,8031*	*-0,011159*	*-214,41*	*-1,2202*	*0,004627*
UMR-NEW2	*-38,6*	*-0,1246*	*0*	*42,37*	*0,01783*	*0*

Στον Πίνακα 17 παρουσιάζεται το μέσο ολικό σφάλμα στον υπολογισμό σημείου φυσαλίδας και σύστασης αέριας φάσης στην ισορροπία για τα 2 μοντέλα παρατηρώντας πως το UMR-NEW2 δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από το UMR-NEW.

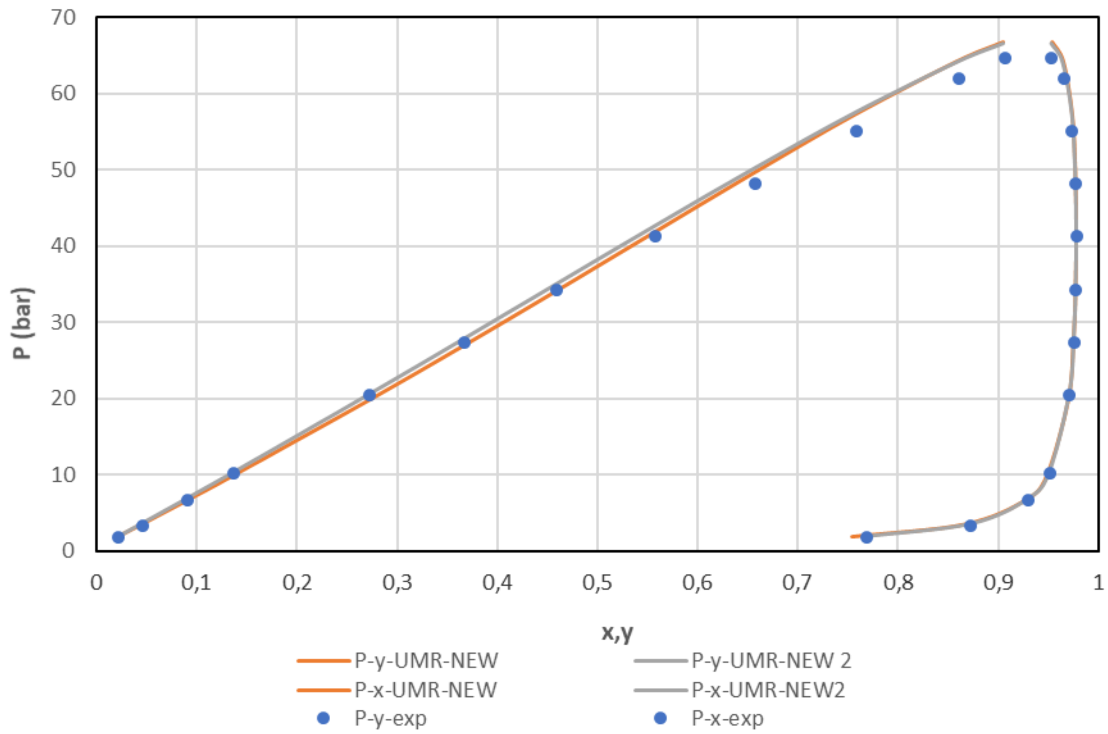
Πίνακας 17 – Μέσο ολικό σφάλμα στον υπολογισμό σημείων φυσαλίδας και συστάσεων αέριας φάσης στην ισορροπία στο θερμοκρασιακό εύρος 130-214 K για μείγματα μεθανίου-προπανίου για τα μοντέλα UMR-NEW και UMR-NEW2

	P (AAD%)	y (AAD%)
UMR-NEW	*12,7*	*0,2*
UMR-NEW 2	*1,7*	*0,1*



Διάγραμμα 39 - P συναρτήσει x, y σε T=158,15 K για μεθάνιο-προπάνιο με χρήση των μοντέλων UMR-NEW και UMR-NEW2

Από το Διάγραμμα 39 μπορεί να παρατηρηθεί η αποτυχία του UMR-NEW σε υπολογισμούς σημείων δρόσου και φυσαλίδας όταν βρισκόμαστε σε θερμοκρασίες μικρότερες των 213 K Το UMR-NEW 2 βελτιώνει σε ικανοποιητικό βαθμό τα αποτελέσματα.



Διάγραμμα 40 - P συναρτήσει x-y σε T=213,71 K για μεθάνιο-προπάνιο με χρήση των μοντέλων UMR-NEW και UMR-NEW2

Αντίθετα στο Διάγραμμα 40 φαίνεται πως τόσο το UMR-NEW όσο και το UMR-NEW2 υπολογίζουν με ικανοποιητική ακρίβεια τις καμπύλες σημείου δρόσου και σημείου φυσαλίδας σε θερμοκρασία 213,71 K. Αυτό συμβαίνει καθώς σε αυτή τη θερμοκρασία έχουν πραγματοποιηθεί υπολογισμοί VLE για την εξαγωγή των παραμέτρων ενεργειακής αλληλεπίδρασης για το μοντέλο UMR-NEW σε σύστημα μεθανίου-προπανίου.

Παρατηρώντας πως το UMR-NEW2 κάνει πολύ καλύτερη πρόρρηση στην ισορροπία φάσεων στο θερμοκρασιακό εύρος 137-213 K πραγματοποιήθηκε χρήση του για τον υπολογισμό C_p μειγμάτων μεθανίου-προπανίου. Στην συνέχεια θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που δίνουν τα μοντέλα PR, SRK, UMR-NEW και UMR-NEW2 στον υπολογισμό C_p ξεχωριστά στην υγρή και ξεχωριστά στην αέρια φάση.

3.2.2.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στη υγρή φάση

Στον Πίνακα 18 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα που δίνουν PR, UMR-NEW, SRK και το μοντέλο UMR-NEW2 (με τις νέες παραμέτρους για υπολογισμούς σε μείγματα μεθανίου-προπανίου).

Πίνακας 18 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 σε μείγματα μεθανίου-προπανίου $M_{C1-C3,1}$ και $M_{C1-C3,2}$ στην υγρή φάση

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	UMR-NEW2 (AAD%)
$M_{C1-C3,1}$	*5,3*	*81,6*	*3,1*	*3,8*
$M_{C1-C3,2}$	*6,3*	*97,2*	*4,2*	*4,9*
ΟΛΙΚΟ	*6,0*	*92*	*3,8*	*4,5*

Από τον Πίνακα 18 μπορεί να παρατηρηθεί πως η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR και τα 2 μοντέλα UMR-NEW στον υπολογισμό υγρών C_p. Το UMR-NEW2 με τις νέες παραμέτρους βελτιώνει σε εντυπωσιακό βαθμό τα αποτελέσματα που δίνει το UMR-NEW και επιτυγχάνει καλύτερο αποτέλεσμα και από την καταστατική εξίσωση PR. Επίσης παρατηρείται πως με αύξηση της ποσότητας προπανίου στο μείγμα αυξάνεται και το σφάλμα που αποδίδει κάθε μοντέλο.

Για τα μείγματα μεθανίου-προπανίου υπάρχουν δεδομένα ανά ισοβαρείς καμπύλες και τα μέσα σφάλματα στον υπολογισμό C_p κάθε μοντέλου για κάθε ισοβαρή παρουσιάζονται στον Πίνακα 19 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ και στον Πίνακα 20 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$

Πίνακας 19 – Μέσα σφάλματα ανά ισοβαρή καμπύλη στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 στο μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ στην υγρή φάση

$M_{C1\text{-}C3,1}$				
P (MPa)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**	**UMR-NEW2 (AAD%)**
1,724	*8,9*	*156,2*	*3,7*	*6,2*
3,447	*7,9*	*139,4*	*3,3*	*5,7*
6,894	*5,9*	*96,8*	*3,5*	*4,7*
10,341	*4,7*	*69,2*	*2,9*	*3,3*
13,788	*4,9*	*63,5*	*3,4*	*3,2*

Πίνακας 20 – Μέσα σφάλματα ανά ισοβαρή καμπύλη στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 στο μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$ στην υγρή φάση

$M_{C1\text{-}C3,2}$				
P (MPa)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**	**UMR-NEW2 (AAD%)**
1,724	*9,5*	*170,7*	*4,5*	*6,7*
3,447	*8,0*	*141,2*	*4,7*	*6,3*
6,894	*6,0*	*87,0*	*4,4*	*4,8*
10,341	*5,5*	*84,0*	*4,3*	*4,8*
13,788	*5,6*	*85,3*	*3,5*	*4,0*

Από τους 2 παραπάνω Πίνακες παρατηρείται πως η SRK αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα από τα υπόλοιπα μοντέλα στον υπολογισμό υγρών C_p για το σύνολο των ισοβαρών στις οποίες έχουμε λάβει δεδομένα. Παρατηρείται κι εδώ η πολύ καλύτερη εκτίμηση του UMR-NEW-2 σε σχέση με το UMR-NEW. Επίσης το μοντέλο με τις νέες παραμέτρους αλληλεπίδρασης για μείγμα μεθανίου-προπανίου υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τιμές υγρών C_p από την καταστατική εξίσωση PR. Τα σφάλματα κατά γενική ομολογία μειώνονται συναρτήσει πίεσης για κάθε μοντέλο υπολογισμού. Επιπρόσθετα τα μοντέλα υπολογισμού εμφανίζουν το υψηλότερο σφάλμα ανά ισοβαρή μεταξύ των δύο μειγμάτων, στο μείγμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε προπάνιο ($M_{C1\text{-}C3,2}$).

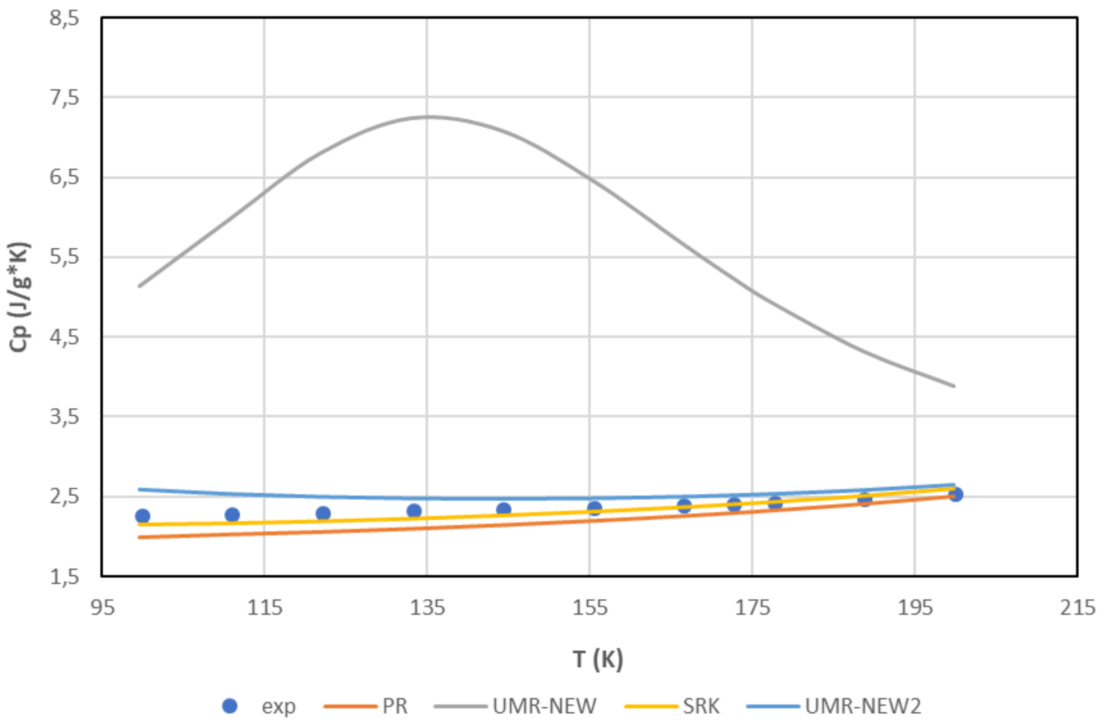
Για την ορθότερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων θα πρέπει να διαχωριστεί η ανάλυση σε δύο διαφορετικές θερμοκρασιακές περιοχές. Μία για θερμοκρασίες από 99-213 K και μία για θερμοκρασίες υψηλότερες των 213 K. Αυτός ο διαχωρισμός γίνεται καθώς στην πρώτη περιοχή εμφανίζονται τα υψηλότερα σφάλματα στο UMR-NEW εξαιτίας προεκβολής των παραμέτρων του μοντέλου σε χαμηλές θερμοκρασίες (όπως αναλύθηκε στο προηγούμενο υποκεφάλαιο) και αναμένεται διαφορετική εκτίμηση C_p σε αυτή την θερμοκρασιακή περιοχή από το συγκεκριμένο μοντέλο σε σχέση με την περιοχή υψηλότερων θερμοκρασιών, στις οποίες αναμένονται πολύ καλύτερα αποτελέσματα.

Στον Πίνακα 21 αποτυπώνεται το σφάλμα στον υπολογισμό C_p για τα 4 μοντέλα υπολογισμού στο θερμοκρασιακό εύρος 99-213 K για τα μείγματα $M_{C1-C3,1}$ και $M_{C1-C3,2}$.

Πίνακας 21 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 σε μείγματα μεθανίου-προπανίου στο θερμοκρασιακό εύρος 99-213 K

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	UMR-NEW2 (AAD%)
$M_{C1-C3,1}$	*8,1*	*135,7*	*3,5*	*5,1*
$M_{C1-C3,2}$	*10,1*	*181,6*	*5,1*	*7,5*

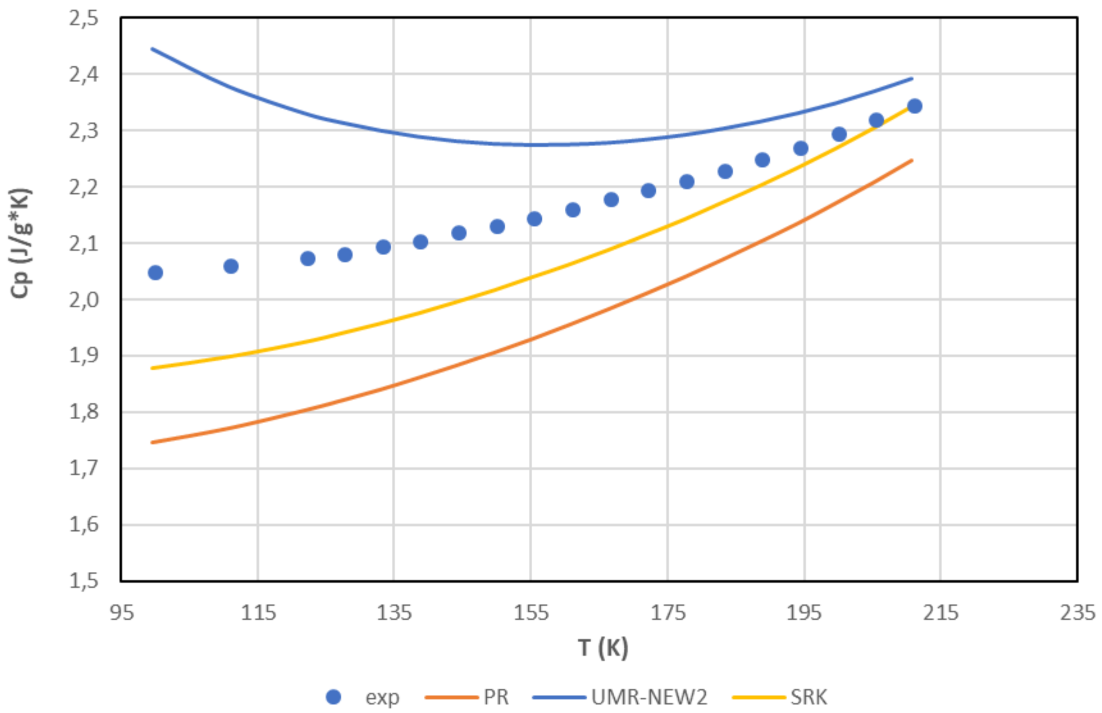
Παρατηρείται πως η SRK εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια C_p σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος και για τα 2 μείγματα και πως το UMR-NEW 2 έχει, όπως αναμένονταν, βελτιώσει το αποτέλεσμα που απέδιδε το UMR-NEW σε εντυπωσιακό βαθμό. Σε αυτό το διάστημα θερμοκρασιών εμφανίζονται τα υψηλότερα σφάλματα για τα μείγματα μεθανίου-προπανίου στην υγρή φάση.



Διάγραμμα 41 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW και UMR-NEW 2 για το μείγμα $M_{C1-C3,1}$ για P=3,447 MPa στο θερμοκρασιακό εύρος 99-213 K

Από το Διάγραμμα 41 εξάγεται το συμπέρασμα πως το UMR-NEW 2 υπολογίζει τιμές C_p με πολύ μεγάλη ακρίβεια και βελτιώνει σε εντυπωσιακό βαθμό τα αποτελέσματα που αποδίδει το UMR-NEW. Μπορούν να παρατηρηθούν επίσης και τα καλύτερα αποτελέσματα που δίνει η SRK σε σύγκριση με τα μοντέλα PR και UMR-NEW 2.

Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος UMR-NEW και UMR-NEW 2 υπερεκτιμούν συστηματικά τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων, ενώ αντίθετα PR και SRK τις υποεκτιμούν. Επίσης το UMR-NEW δίνει τις υψηλότερες τιμές C_p από όλα τα μοντέλα υπολογισμού και ακολουθούν με φθίνουσα σειρά UMR-NEW 2, SRK και τέλος η PR που δίνει τις χαμηλότερες τιμές από τα 4 μοντέλα. Σημαντικό επίσης να αναφερθεί πως τα μοντέλα PR και SRK ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων (C_p γνησίως αύξουσα συνάρτηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση) ενώ αντίθετα το UMR-NEW εμφανίζει μία καμπύλη με μέγιστο στο Διάγραμμα C_p-T μην ακολουθώντας σε κανένα σημείο την τάση των πειραματικών και το UMR-NEW 2 αποδίδει σε χαμηλές θερμοκρασίες C_p που μειώνονται συναρτήσει της θερμοκρασίας επίσης μην ακολουθώντας την τάση των πειραματικών σε αυτές τις θερμοκρασίες. Το Διάγραμμα 41 που προηγήθηκε είναι ενδεικτικό για τα παραπάνω συμπεράσματα. Ακολουθεί επίσης το Διάγραμμα 42 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$ σε πίεση P=1,724 MPa, που επικεντρώνεται στην συμπεριφορά των UMR-NEW2, PR και SRK.



Διάγραμμα 42 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW 2 για μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$ για P=1,724 MPa στο θερμοκρασιακό εύρος 99-213 K

Στον Πίνακα 22 αποτυπώνεται το σφάλμα στον υπολογισμό C_p για τα 4 μοντέλα υπολογισμού στο θερμοκρασιακό εύρος 213-322 K για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ και 213-350 K για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$.

Πίνακας 22 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 σε μείγματα μεθανίου-προπανίου σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 213 K

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	UMR-NEW2 (AAD%)
$M_{C1\text{-}C3,1}$	*1,3*	*7,2*	*2,4*	*2,0*
$M_{C1\text{-}C3,2}$	*2,3*	*4,6*	*3,3*	*2,2*

Από τον παραπάνω πίνακα εξάγεται το συμπέρασμα πως σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος το UMR-NEW δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα απ' ότι σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 213 K. Επίσης η SRK δεν δίνει πλέον τα καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ των 4 μοντέλων υπολογισμού. Ο παραπάνω Πίνακας δίνει μία γενική εικόνα για το τι συμβαίνει σε αυτό το θερμοκρασιακό διάστημα σε σχέση με το UMR-NEW ακριβώς για να αναδειχθεί η διαφορά ανάμεσα στο θερμοκρασιακό εύρος που δεν είχε χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση των παραμέτρων αλληλεπίδρασης του συγκεκριμένου μοντέλου (99-213 K) και στο θερμοκρασιακό εύρος που περιέχονταν σε αυτή την εκτίμηση (θερμοκρασίες υψηλότερες των 213 K).

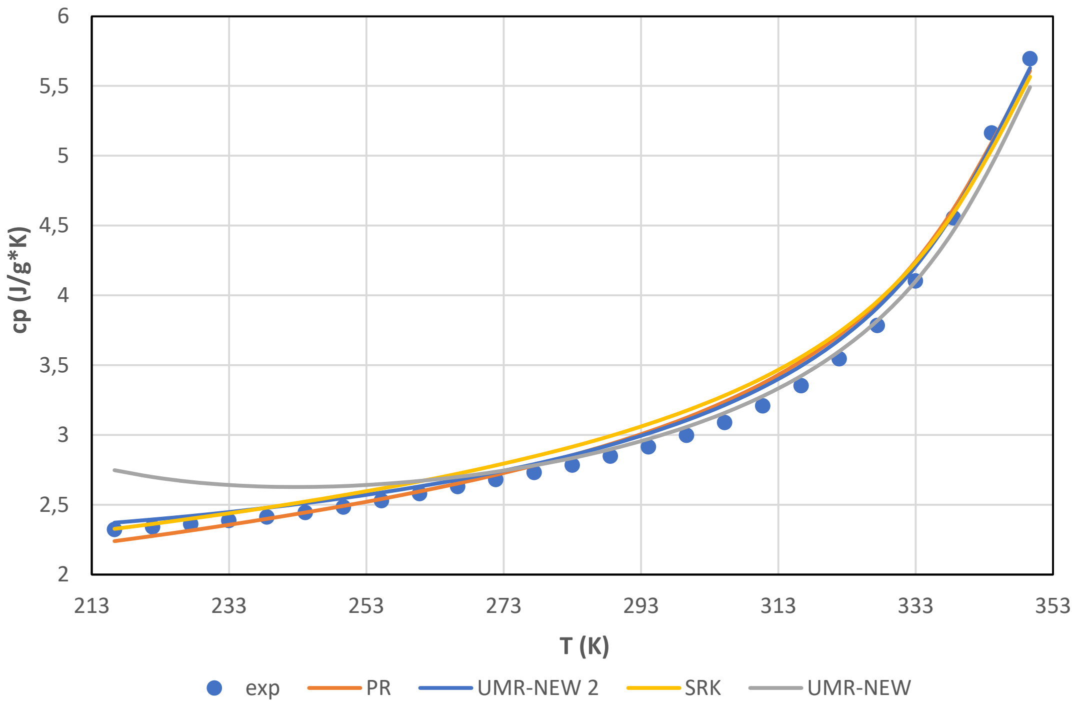
Απαιτείται όμως εκ νέου να ιδωθεί η συμπεριφορά σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασιών εντός (και) αυτού του διαστήματος για να κατανοηθεί με ακρίβεια η συμπεριφορά των μοντέλων. Παρατηρείται πως τα σφάλματα για το UMR-NEW φτάνουν στο επίπεδο των σφαλμάτων των υπολοίπων μοντέλων σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 260 K. Στον Πίνακα 23 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα σφάλματα στον υπολογισμό C_p για κάθε μοντέλο και για κάθε μείγμα στα θερμοκρασιακά εύρη (213-260 K) και (T>260 K).

Πίνακας 23 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 σε μείγματα μεθανίου-προπανίου στο θερμοκρασιακό εύρος 213-260 K και το θερμοκρασιακό εύρος T>260 K

	$M_{C1-C3,1}$		$M_{C1-C3,2}$	
Εύρος θερμοκρασιών (K)	**213-260**	**>260**	**213-260**	**>260**
PR (AAD%)	*1,2*	*1,3*	*1,8*	*2,7*
UMR-NEW (AAD%)	*14,4*	*2,5*	*9,7*	*1,5*
SRK (AAD%)	*3,2*	*1,8*	*1,9*	*4,2*
UMR-NEW 2 (AAD%)	*2,8*	*1,2*	*2,0*	*2,4*

Από τον παραπάνω πίνακα η PR φαίνεται να δίνει καλύτερα αποτελέσματα έως 260 K και τα μοντέλα UMR-NEW σε υψηλότερες θερμοκρασίες.

Κατά βάση τα μοντέλα δίνουν υψηλότερες τιμές C_p από τα πειραματικά δεδομένα σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 213 K. Όλα τα μοντέλα επίσης ακολουθούν την τάση των πειραματικών δεδομένων στο Διάγραμμα C_p-T εκτός από το UMR-NEW σε θερμοκρασίες μικρότερες των 260 K. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 43.



Διάγραμμα 43 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW και UMR-NEW 2 για μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$ σε P= 6,894 MPa στο θερμοκρασιακό εύρος 213-350 K

3.2.2.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στη αέρια φάση

Στον Πίνακα 24 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα που δίνουν PR, UMR-NEW, SRK και το μοντέλο UMR-NEW2 (με τις νέες παραμέτρους για υπολογισμούς σε μείγματα μεθανίου-προπανίου).

Πίνακας 24 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 σε μείγματα μεθανίου-προπανίου στην υγρή φάση

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	UMR-NEW2 (AAD%)
$M_{C1\text{-}C3,1}$	2,3	2,5	1,5	2,5
$M_{C1\text{-}C3,2}$	4,4	3,8	3,7	4,2
ΟΛΙΚΟ	3,3	3,1	2,6	3,3

Από τον Πίνακα 24 παρατηρείται πως η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR και τα 2 μοντέλα UMR-NEW στον υπολογισμό αέριων C_p. Το UMR-NEW2 με τις νέες παραμέτρους δίνει ίδια αποτελέσματα με το UMR-NEW για το ισομοριακό μείγμα, και μεγαλύτερο σφάλμα από το UMR-NEW στο μείγμα που είναι πλουσιότερο σε προπάνιο. Και στην περίπτωση της αέριας φάσης η αύξηση της ποσότητας προπανίου στο μείγμα οδηγεί σε αύξηση του σφάλματος που αποδίδει κάθε μοντέλο. Συγκρίνοντας με τον Πίνακα 18 που περιέχει τα αντίστοιχα σφάλματα στην υγρή φάση, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως και τα 4 μοντέλα κάνουν καλύτερη εκτίμηση αέριων απ' ότι υγρών C_p.

Τα μέσα σφάλματα στον υπολογισμό C_p κάθε μοντέλου στην αέρια φάση για κάθε ισοβαρή παρουσιάζονται στον Πίνακα 25 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ και στον Πίνακα 26 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$

Πίνακας 25 – Μέσα σφάλματα ανά ισοβαρή καμπύλη στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 στο μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ στην αέρια φάση

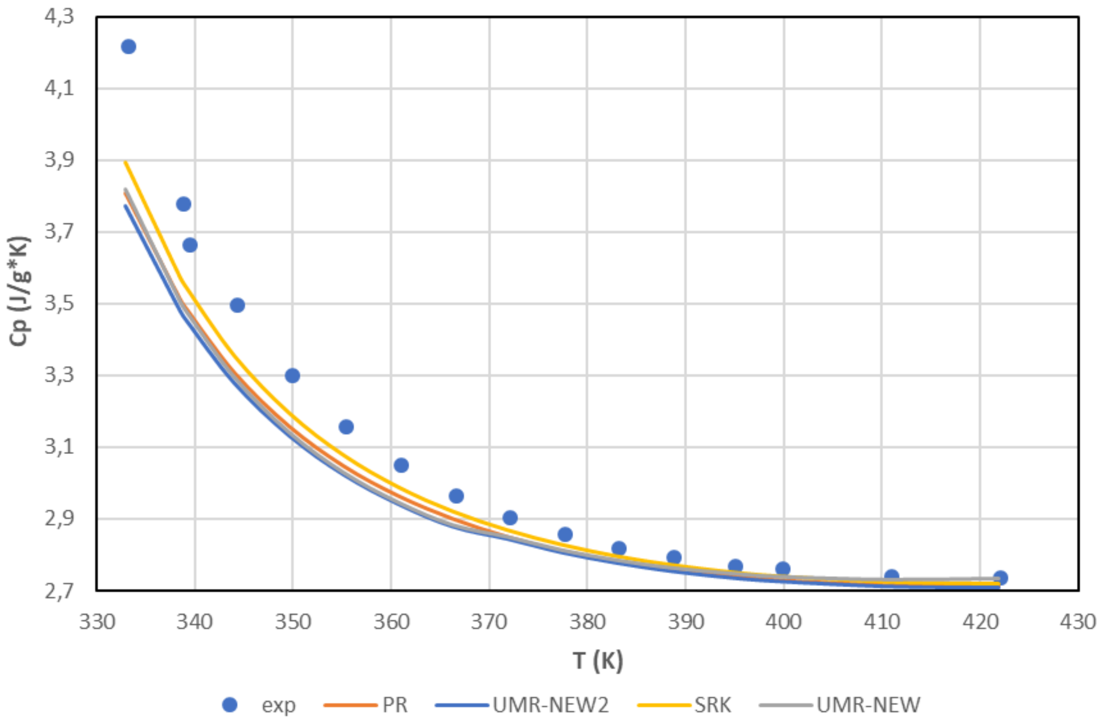
$M_{C1\text{-}C3,1}$				
P (MPa)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**	**UMR-NEW2 (AAD%)**
1,724	*1,1*	*1,4*	*1,0*	*1,3*
3,447	*2,5*	*2,9*	*2,3*	*2,8*
6,894	*3,4*	*3,3*	*2,5*	*3,8*
10,341	*2,4*	*2,3*	*1,2*	*2,4*
13,788	*1,9*	*2,2*	*0,8*	*1,9*

Πίνακας 26 – Μέσα σφάλματα ανά ισοβαρή καμπύλη στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 στο μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ στην αέρια φάση

$M_{C1\text{-}C3,2}$				
P (MPa)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**	**UMR-NEW2 (AAD%)**
1,724	*3,2*	*3,4*	*3,1*	*3,3*
3,447	*4,2*	*4,2*	*3,9*	*4,4*
6,894	*5,6*	*4,3*	*4,2*	*5,5*
10,341	*4,3*	*3,1*	*3,3*	*3,8*
13,788	*1,9*	*1,3*	*1,8*	*1,5*

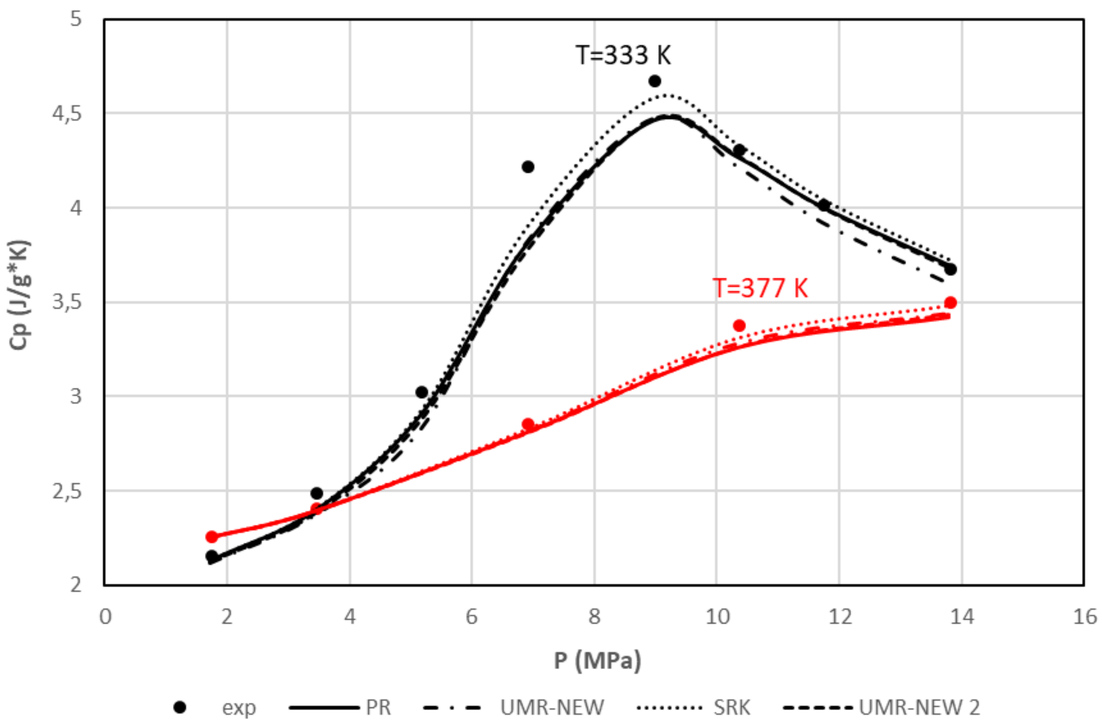
Από τους 2 παραπάνω Πίνακες μπορεί να παρατηρηθεί πως η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τα υπόλοιπα μοντέλα στον υπολογισμό αέριων C_p για το σύνολο των ισοβαρών στις οποίες έχουμε λάβει δεδομένα (εκτός από την υψηλότερη ισοβαρή στο μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$). Τα υψηλότερα σφάλματα ανά ισοβαρή λαμβάνονται για κάθε μοντέλο σε μέσες πιέσεις. Σε χαμηλότερες πιέσεις το μέσο σφάλμα ανά ισοβαρή αυξάνεται με αύξηση της πίεσης ενώ αντίθετα σε υψηλότερες μειώνεται με αύξηση της πίεσης. Επιπρόσθετα τα μοντέλα υπολογισμού εμφανίζουν το υψηλότερο σφάλμα ανά ισοβαρή μεταξύ των δύο μειγμάτων, στο μείγμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε προπάνιο ($M_{C1\text{-}C3,2}$).

Η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα και για το σύνολο των θερμοκρασιών. Σε χαμηλές πιέσεις τα υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ($T \leq 350$ K) ενώ σε υψηλές πιέσεις μετατοπίζονται προς τις υψηλότερες θερμοκρασίες. Τέλος σημαντικό να αναφερθεί πως τα μοντέλα υποεκτιμούν κατά βάση τα πειραματικά αποτελέσματα και πως η SRK δίνει υψηλότερες τιμές αποτελεσμάτων από τα υπόλοιπα μοντέλα. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 44.



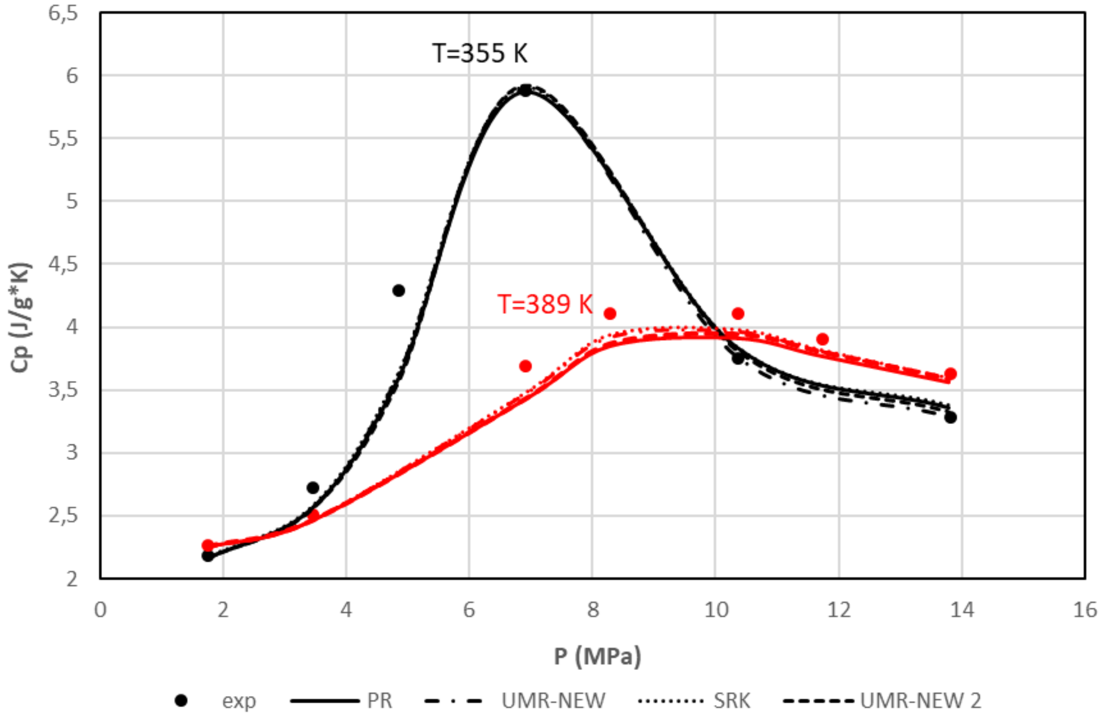
Διάγραμμα 44 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW και UMR-NEW 2 για μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ για P= 6,894 MPa στην αέρια φάση

Και στην περίπτωση των μειγμάτων μεθανίου-προπανίου τα Διαγράμματα C_p-P εμφανίζουν μία μέγιστη τιμή C_p όπως ακριβώς συνέβη τόσο με το δυαδικό μείγμα μεθανίου-αιθανίου όσο και με τα καθαρά συστατικά. Ακολουθούν ενδεικτικά Διαγράμματα.



Διάγραμμα 45 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητάς υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW και UMR-NEW 2 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ σε θερμοκρασίες 333 K και 377 K στην αέρια φάση

Στο Διάγραμμα 45 φαίνεται πως για το μείγμα μεθανίου-προπανίου $M_{C1\text{-}C3,1}$ ισχύουν οι παρατηρήσεις που κάναμε τόσο στα καθαρά συστατικά, όσο και στο μείγμα μεθανίου-αιθανίου για την εξάρτηση του C_p από τη θερμοκρασία. Η SRK υπερτερεί στην περιοχή του μεγίστου και το μέγιστο μετατοπίζεται σε υψηλότερες πιέσεις καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία με ταυτόχρονη μείωση της τιμής του.



Διάγραμμα 46 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW και UMR-NEW 2 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C3,2}$ σε θερμοκρασίες 355 K και 389 K στην αέρια φάση

Στο Διάγραμμα 46 υπάρχει διαφορετική συμπεριφορά στο μείγμα μεθανίου προπανίου $M_{C1\text{-}C3,2}$ για θερμοκρασία 355 K σε σχέση με αυτή που είχαμε σε προηγούμενες αναλύσεις. Τα 4 μοντέλα σε αυτή την περίπτωση δίνουν παρόμοιο αποτέλεσμα στο μέγιστο C_p και μάλιστα υπολογίζουν την τιμή του με ικανοποιητική ακρίβεια. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα οφείλεται στην υψηλότερη περιεκτικότητα προπανίου στο μείγμα, καθώς στη περίπτωση καθαρού προπανίου παρατηρείται σε ισόθερμες ,που παρουσιάζεται το μέγιστο στην αέρια φάση, PR και SRK να δίνουν παρόμοια αποτελέσματα. Για την υψηλότερη θερμοκρασία των 389 K λαμβάνονται τα αναμενόμενα συμπεράσματα.

3.2.3 Συμπεράσματα

Ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για την πρόρρηση C_p των δυαδικών μειγμάτων, με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε:

Όσον αφορά τον υπολογισμό C_p στην αέρια φάση τόσο για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου, όσο και για τα μείγματα μεθανίου-προπανίου η SRK έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW στα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών δεδομένων. Ελάχιστες ήταν οι εξαιρέσεις για τις οποίες δε συνέβη αυτό, όπως για παράδειγμα οι χαμηλές πιέσεις (<5 MPa) στο μείγμα μεθανίου-αιθανίου όπου μεγαλύτερη ακρίβεια έδωσε η PR. Παρατηρήθηκε επίσης πως τα αποτελέσματα που δίνουν τα μοντέλα υπολογισμού βρίσκονται κατά κύριο λόγο σε χαμηλότερες τιμές από τα πειραματικά δεδομένα. Τέλος σημαντική παρατήρηση ήταν πως για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου τα μοντέλα υπολογισμού εμφανίζουν μικρότερα σφάλματα στον υπολογισμό C_p στην αέρια φάση από ότι για τα μείγματα μεθανίου-προπανίου ιδίως όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα προπανίου στο μείγμα (στο σχεδόν ισομοριακό μείγμα είχαμε μικρότερα σφάλματα απ' ότι σε αυτό με την υψηλή περιεκτικότητα σε προπάνιο).

Όσον αφορά τον υπολογισμό C_p στην υγρή φάση, υπήρχαν πειραματικά δεδομένα μόνο για μείγματα μεθανίου-προπανίου. Σε αυτά παρατηρήθηκαν πολύ υψηλά σφάλματα για το μοντέλο UMR-NEW στο θερμοκρασιακό εύρος 99-213 K και αποδείχτηκε πως γι' αυτά ευθύνονταν η προεκβολή των παραμέτρων του μοντέλου σε χαμηλές θερμοκρασίες (οι δυαδικές ενεργειακές παράμετροι του UMR-NEW είχαν υπολογιστεί με προσαρμογή σε VLE δεδομένα για θερμοκρασίες υψηλότερες των 213). Για να ξεπεραστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα υπολογίστηκαν καινούργιες παράμετροι προσαρμοσμένες σε δεδομένα VLE στο θερμοκρασιακό εύρος 130-213 K. Η χρήση των συγκεκριμένων παραμέτρων, που ονομάστηκαν UMR-NEW2, βελτίωσε σε εξαιρετικό βαθμό τους υπολογισμούς υγρών C_p στο θερμοκρασιακό διάστημα 99-213 K.

Στο θερμοκρασιακό εύρος 99-213 K προτιμάται η καταστατική εξίσωση SRK, σε θερμοκρασίες έως 260 K η PR απέδωσε καλύτερα αποτελέσματα ενώ μόνο σε υψηλότερες θερμοκρασίες τα μοντέλα UMR-NEW υπολόγισαν με μεγαλύτερη ακρίβεια τιμές C_p. Τα αποτελέσματα των μοντέλων UMR-NEW και UMR-NEW 2 δίνουν υψηλότερες τιμές από τις τιμές των πειραματικών στην υγρή φάση. SRK και PR δίνουν χαμηλότερες τιμές C_p στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (<213 K) και υψηλότερες σε υψηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα. Τα σφάλματα και εδώ αυξάνονται ανά μοντέλο με την αύξηση της ποσότητας προπανίου στο μείγμα, εξαιρώντας το μοντέλο UMR-NEW που εμφανίζεται καλύτερο στο μείγμα υψηλότερης περιεκτικότητας σε προπάνιο, απ' ότι στο σχεδόν ισομοριακό μείγμα.

3.3 Υπολογισμός θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο σε δυαδικά μείγματα

Για τον υπολογισμό C_v δυαδικών μειγμάτων βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα στη βιβλιογραφία για μείγματα μεθανίου-αιθανίου[26].

3.3.1 Μείγματα CH_4/C_2H_6

Για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για 3 διαφορετικές συστάσεις. Μία για μείγμα πλουσιότερο σε μεθάνιο (0,68526:0,31474) μία για σχεδόν ισομοριακό μείγμα (0,50217:0,49783) και μία για μείγμα πλουσιότερο σε αιθάνιο (0,34528:0,65472). Το μείγμα με την πρώτη σύσταση ονομάστηκε $M_{C1\text{-}C2,1}$,το μείγμα με τη δεύτερη σύσταση $M_{C1\text{-}C2,2}$ και το μείγμα με την τρίτη σύσταση $M_{C1\text{-}C2,3}$ για χάριν συντομίας. Στις συγκεκριμένες συστάσεις υπάρχουν αποτελέσματα τόσο στην υγρή, όσο και στην αέρια φάση.

3.3.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην υγρή φάση

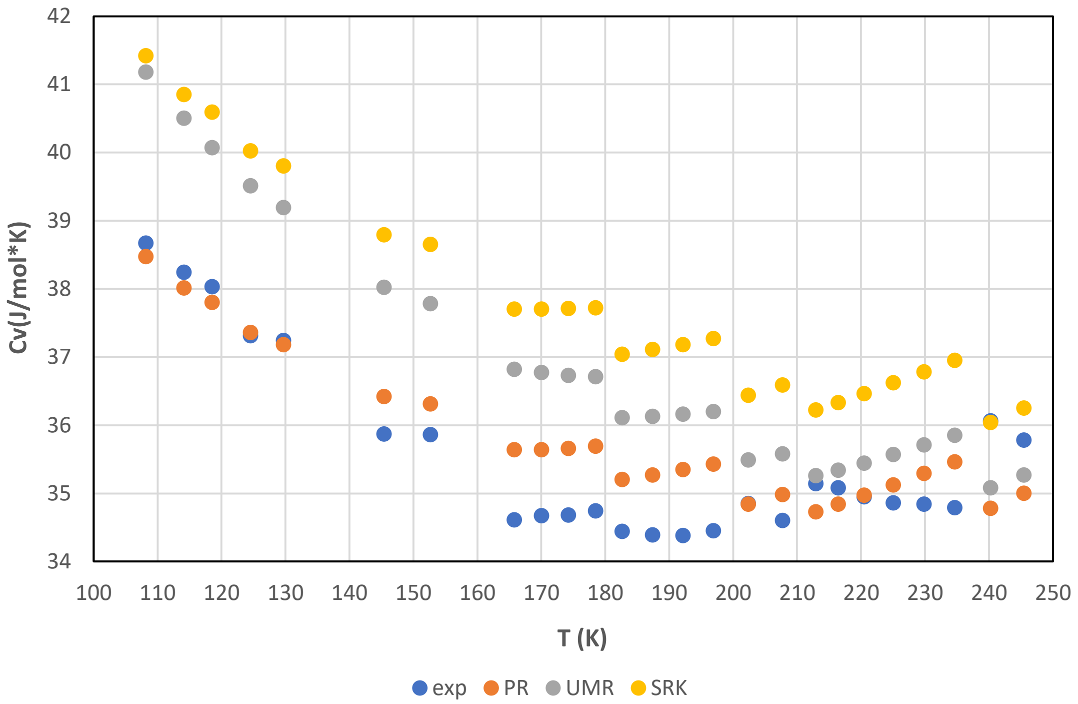
Στον Πίνακα 27 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα των PR, UMR-NEW και SRK, καθώς και τα εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών και ο αριθμός σημείων [ζεύγη (P,T)] στα οποία έγιναν υπολογισμοί για τα μείγματα $M_{C1\text{-}C2,1}$, $M_{C1\text{-}C2,2}$ και $M_{C1\text{-}C2,3}$ στην υγρή φάση.

Πίνακας 27 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου στην υγρή φάση

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός σημείων
$M_{C1\text{-}C2,1}$	*1,6*	*4,1*	*6,3*	*108-246*	*7-19*	*25*
$M_{C1\text{-}C2,2}$	*2,3*	*6,0*	*7,7*	*106-268*	*2-20*	*17*
$M_{C1\text{-}C2,3}$	*3,1*	*6,6*	*8,2*	*101-281*	*4-19*	*22*
ΟΛΙΚΟ	*2,3*	*5,5*	*7,3*	*101-281*	*2-20*	*64*

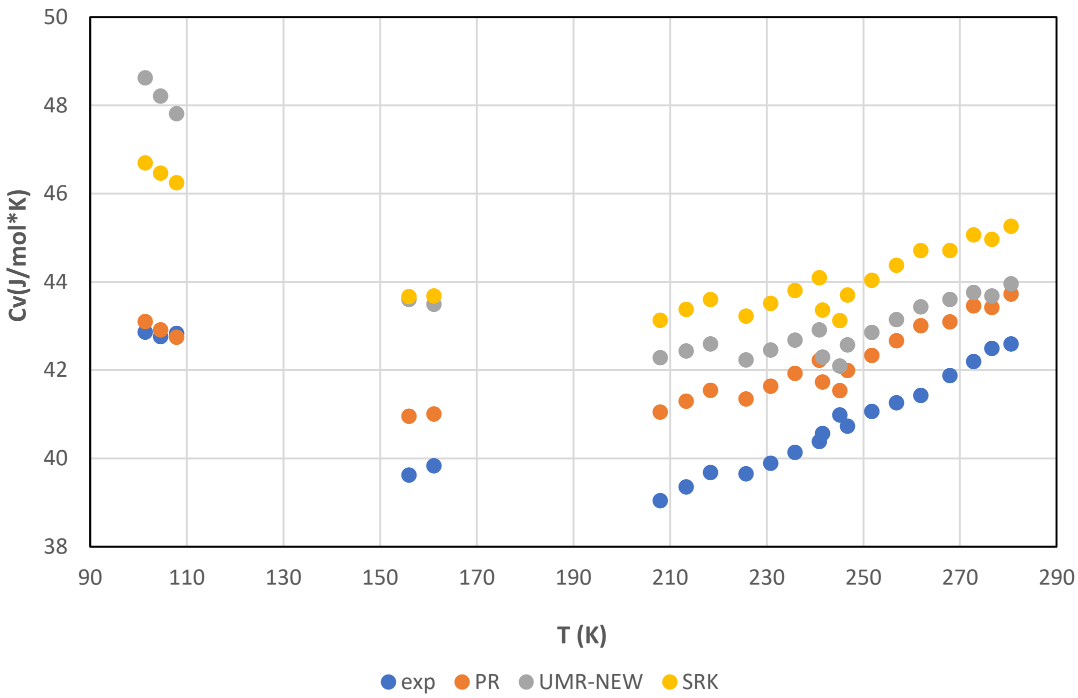
Από τον Πίνακα 27 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η PR υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια C_v σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου από τα μοντέλα UMR-NEW και SRK στην υγρή φάση. Το UMR-NEW επίσης παρουσιάζει μικρότερο σφάλμα στον υπολογισμό C_v από την καταστατική εξίσωση SRK. Παρατηρείται επίσης πως η αύξηση της ποσότητας αιθανίου στο μείγμα αυξάνει το σφάλμα υπολογισμού C_v και για τα 3 μοντέλα υπολογισμού. Όσο υψηλότερη είναι επομένως η ποσότητα μεθανίου στο μείγμα, τόσο μεγαλύτερη ακρίβεια υπάρχει στον υπολογισμό για κάθε ένα από τα 3 μοντέλα.

Τα 3 μοντέλα υπερεκτιμούν κατά κύριο λόγο τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων και όπως είναι αναμενόμενο με βάση τις παρατηρήσεις που κάναμε για τα μέσα ολικά σφάλματα η SRK δίνει τις υψηλότερες τιμές C_v από τα 3 μοντέλα και η PR τις χαμηλότερες. Εξαίρεση στην παραπάνω ανάλυση αποτελούν υψηλότερες θερμοκρασίες στα μείγματα $M_{C1\text{-}C2,1}$ και $M_{C1\text{-}C2,2}$ όπου η PR (κατά κύριο λόγο) αλλά και το UMR-NEW δίνουν τιμές χαμηλότερες από τα πειραματικά δεδομένα καθώς και οι χαμηλότερες θερμοκρασίες στα μείγματα $M_{C1\text{-}C2,2}$ και $M_{C1\text{-}C2,3}$ όπου το UMR-NEW δίνει υψηλότερες τιμές από την SRK (και αρκετά υψηλό σφάλμα πιθανότατα εξαιτίας extrapolation). Ακολουθούν ενδεικτικά τα Διαγράμματα 47 και 48 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C2,1}$ και $M_{C1\text{-}C2,3}$ αντίστοιχα στην υγρή φάση.



Διάγραμμα 47 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW για το μείγμα $M_{C1\text{-}C2,1}$ στην υγρή φάση

Από το Διάγραμμα 47 μπορεί να επιβεβαιωθεί η ανάλυση που έγινε παραπάνω. Σημαντικό να παρατηρηθεί επίσης πως τα αποτελέσματα που αποδίδουν τα 3 μοντέλα δεν ακολουθούν την τάση των πειραματικών σημείων παρά μόνο σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες. Κάθε μία από τις ομάδες πειραματικών σημείων που εμφανίζουν παρόμοια τάση στο παραπάνω Διάγραμμα (πχ τα 4 σημεία στο θερμοκρασιακό εύρος 180-200 K ή τα 6 σημεία στο θερμοκρασιακό εύρος 210-240 K) είναι ισόχωρες καμπύλες (ίδιας πυκνότητας). Παρατηρείται επομένως πως τα 3 μοντέλα δεν ακολουθούν την τάση των ισόχωρων καμπυλών ιδίως σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 200 K (ενώ τα πειραματικά C_v μειώνονται συναρτήσει θερμοκρασίας, οι τιμές που αποδίδουν PR, SRK και UMR-NEW αυξάνονται συναρτήσει θερμοκρασίας). Το συγκεκριμένο συμπέρασμα έχει εξαχθεί μόνο για το μείγμα που είναι πλουσιότερο σε μεθάνιο (μείγμα $M_{C1\text{-}C2,1}$).



Διάγραμμα 48 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW για το μείγμα $M_{C1\text{-}C2,3}$ στην υγρή φάση

Στο Διάγραμμα 48 αποτυπώνεται η εξάρτηση του C_v από τη θερμοκρασία σε διάφορες ισόχωρες καμπύλες για το μείγμα $M_{C1\text{-}C2,3}$. Παρατηρείται και σε αυτή την περίπτωση η ισχύς των συμπερασμάτων που εξήχθησαν παραπάνω για την ακρίβεια εκτίμησης κάθε μοντέλου και το αν υποεκτιμά ή υπερεκτιμά τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως στο συγκεκριμένο μείγμα (πλουσιότερο σε αιθάνιο) τα αποτελέσματα των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK ακολουθούν κατά κύριο λόγο την τάση των πειραματικών σημείων.

Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν παραπάνω είναι παρόμοια με αυτά στον υπολογισμό C_v στην υγρή φάση για καθαρά συστατικά. Για τα καθαρά μεθάνιο, αιθάνιο ισχύει επίσης πως η PR είναι καλύτερη της SRK στον υπολογισμό υγρών C_v (γι' αυτό αναμένονταν επίσης και το UMR-NEW,που κάνει χρήση της PR, να δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK) και τα αποτελέσματα που αποδίδουν οι 2 καταστατικές υπερεκτιμούν κατά κύριο λόγο τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων, όπως συνέβη και στα δυαδικά μείγματα μεθανίου-αιθανίου.

3.3.1.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην αέρια φάση

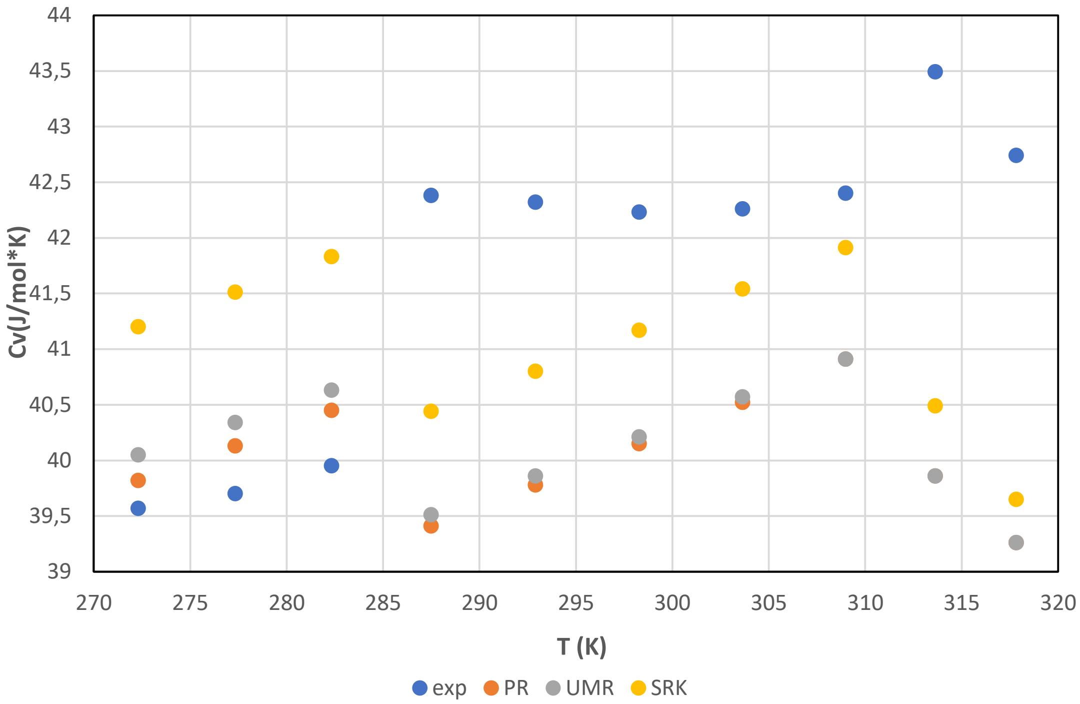
Στον Πίνακα 28 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα των PR, UMR-NEW και SRK, καθώς και τα εύρη πιέσεων και θερμοκρασιών και ο αριθμός σημείων [ζεύγη (P,T)] στα οποία έγιναν υπολογισμοί για τα μείγματα $M_{C1\text{-}C2,1}$, $M_{C1\text{-}C2,2}$ και $M_{C1\text{-}C2,3}$ στην αέρια φάση.

Πίνακας 28 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερό όγκο για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου στην αέρια φάση

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός σημείων
$M_{C1\text{-}C2,1}$	*2,7*	*2,6*	*1,9*	*250-322*	*6-18*	*15*
$M_{C1\text{-}C2,2}$	*4,5*	*4,6*	*4,1*	*272-318*	*7-21*	*10*
$M_{C1\text{-}C2,3}$	*4,8*	*4,9*	*4,6*	*284-234*	*9-18*	*9*
ΟΛΙΚΟ	*3,8*	*3,8*	*3,3*	*250-322*	*6-21*	*34*

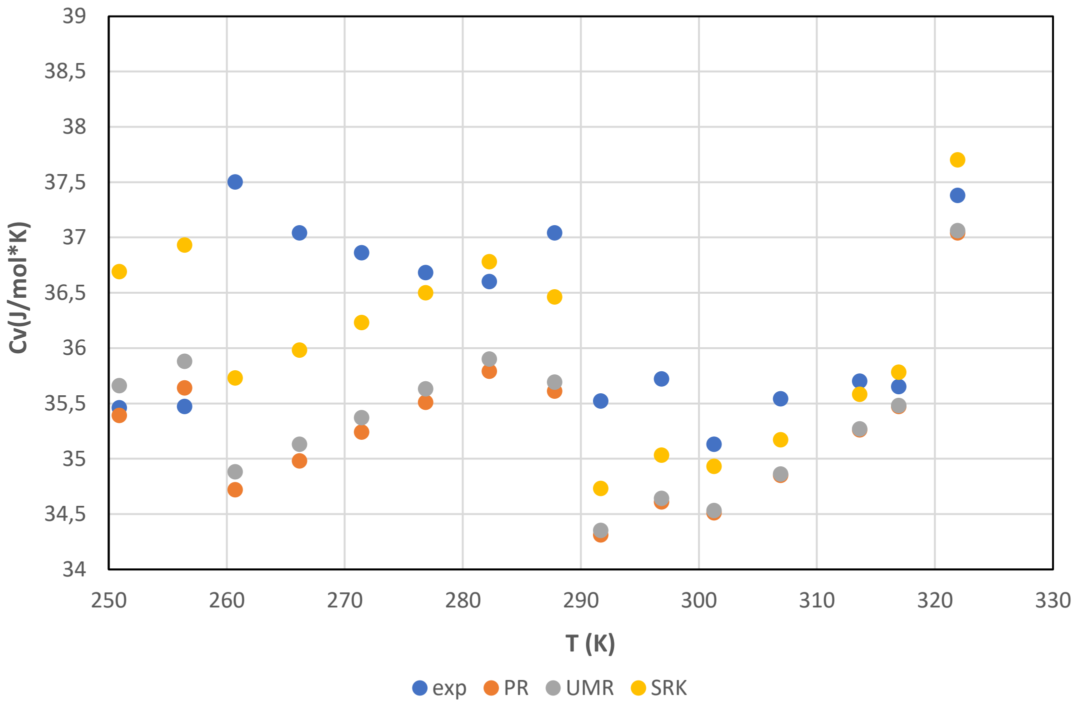
Από τον Πίνακα 28 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η SRK υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια C_v σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου από τα μοντέλα UMR-NEW και PR στην αέρια φάση. UMR-NEW και PR εμφανίζουν παρόμοιο σφάλμα στον υπολογισμό C_v. Παρατηρείται και για την αέρια φάση πως η αύξηση της ποσότητας αιθανίου στο μείγμα αυξάνει το σφάλμα υπολογισμού C_v και για τα 3 μοντέλα υπολογισμού.

Τα 3 μοντέλα υποεκτιμούν κατά κύριο λόγο τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων και όπως είναι αναμενόμενο με βάση τις παρατηρήσεις που κάναμε για τα μέσα ολικά σφάλματα η SRK δίνει υψηλότερες τιμές C_v από PR και UMR-NEW. Εξαίρεση στην παραπάνω ανάλυση αποτελούν χαμηλότερες θερμοκρασίες και για τα 3 μείγματα στις οποίες τα 3 μοντέλα δίνουν υψηλότερες τιμές από τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό το γεγονός έχει να κάνει με το ότι στα συγκεκριμένα σημεία (P,T) έχουμε αποτελέσματα σε υψηλές πιέσεις (>15 MPa) και για τα 3 μείγματα (για τις οποίες όπως είδαμε και στην περίπτωση των καθαρών συστατικών PR και SRK υπερεκτιμούν τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών κοντά στην κρίσιμη θερμοκρασία). Ακολουθούν ενδεικτικά τα Διαγράμματα 49 και 50 για το μείγμα $M_{C1\text{-}C2,2}$ και $M_{C1\text{-}C2,3}$ αντίστοιχα στην αέρια φάση.



Διάγραμμα 49 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το μείγμα $M_{C1-C2,2}$ στην αέρια φάση

Από το Διάγραμμα 49 μπορεί να επιβεβαιωθεί η ανάλυση που κάναμε παραπάνω. Και σε αυτή την περίπτωση υπάρχουν πειραματικά δεδομένα σε ισόχωρες καμπύλες. Κάθε μία από τις ομάδες πειραματικών σημείων στα θερμοκρασιακά διαστήματα 270-285, 285-310 και 310-320 αποτελούν σημεία 3 διαφορετικών ισόχωρων καμπυλών. Μπορεί να παρατηρηθεί πως σε μέσες θερμοκρασίες δεν ακολουθείται ούτε εδώ η τάση των πειραματικών σημείων σε μία ισόχωρη καμπύλη.



Διάγραμμα 50 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW για το μείγμα $M_{C1-C2,1}$ στην αέρια φάση

Στο Διάγραμμα 50 που αποτυπώνεται η εξάρτηση του C_v από τη θερμοκρασία σε διάφορες ισόχωρες καμπύλες για το μείγμα $M_{C1-C2,1}$ παρατηρείται η ισχύς των συμπερασμάτων που εξήχθησαν παραπάνω για την ακρίβεια εκτίμησης κάθε μοντέλου και το αν υποεκτιμά ή υπερεκτιμά τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Σημαντικό να παρατηρηθεί κι εδώ πως δεν ακολουθείται η τάση των πειραματικών σημείων ανά ισόχωρη καμπύλη σε όλο το εύρος θερμοκρασιών. Για παράδειγμα στο θερμοκρασιακό εύρος 260-285 K ,που υπάρχουν αποτελέσματα σε μία ισόχωρη καμπύλη, τα πειραματικά C_v μειώνονται συναρτήσει της θερμοκρασίας, ενώ τα αποτελέσματα των καταστατικών εξισώσεων αυξάνονται συναρτήσει θερμοκρασίας.

Τα συμπεράσματα και στην περίπτωση της αέριας φάσης είναι παρόμοια με αυτά που εξήχθησαν για τα καθαρά συστατικά στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Και στα καθαρά συστατικά η SRK έδωσε καλύτερο αποτέλεσμα στον υπολογισμό αέριων C_v από την PR (ιδίως για το μόριο του αιθανίου, αλλά και για το μόριο του μεθανίου σε θερμοκρασίες μέχρι 300 K). Επίσης τα αποτελέσματα που αποδίδουν PR και SRK στα καθαρά συστατικά υποεκτιμούν κατά κύριο λόγο τις τιμές C_v σε σχέση με αυτές των πειραματικών. Εξαίρεση αποτελούν πολύ υψηλές πιέσεις σε θερμοκρασίες κοντά στην κρίσιμη, δηλαδή στις χαμηλότερες θερμοκρασίες για την αέρια φάση, φαινόμενο που παρατηρήθηκε και στην περίπτωση των δυαδικών μειγμάτων μεθανίου-αιθανίου.

3.3.2 Συμπεράσματα

Ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για την πρόρρηση C_v των δυαδικών μειγμάτων με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε:

Όσον αφορά τον υπολογισμό C_v στην υγρή φάση για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου η PR έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από τα μοντέλα UMR-NEW και SRK. Με αύξηση της ποσότητας αιθανίου στο μείγμα αυξάνεται και το σφάλμα για κάθε ένα από τα 3 μοντέλα υπολογισμού. Παρατηρήθηκε πως τα αποτελέσματα που δίνουν τα μοντέλα υπολογισμού βρίσκονται κατά κύριο λόγο σε υψηλότερες τιμές από τα πειραματικά δεδομένα και πως τα μοντέλα δεν ακολουθούν πάντα την τάση των πειραματικών σημείων κατά μήκος μίας ισόχωρης καμπύλης στο μείγμα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο.

Όσον αφορά τον υπολογισμό C_v στην αέρια φάση για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου η SRK έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από τα μοντέλα UMR-NEW και PR. Με αύξηση της ποσότητας αιθανίου στο μείγμα αυξάνεται και το σφάλμα για κάθε ένα από τα 3 μοντέλα υπολογισμού. Παρατηρήθηκε πως τα αποτελέσματα που δίνουν τα μοντέλα υπολογισμού βρίσκονται κατά κύριο λόγο σε χαμηλότερες τιμές από τα πειραματικά δεδομένα (εκτός από υψηλές πιέσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες-συμπεριφορά που είχε παρατηρηθεί και για στην περίπτωση υπολογισμών C_v στα καθαρά συστατικά). Τέλος τα μοντέλα δεν ακολουθούν πάντα την τάση των πειραματικών σημείων κατά μήκος μίας ισόχωρης καμπύλης και για τα 3 μείγματα στα οποία έγιναν υπολογισμοί στην αέρια φάση.

3.4 Υπολογισμός Ταχυτήτων Ήχου σε δυαδικά μείγματα

Για τον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου δυαδικών μειγμάτων βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα στη βιβλιογραφία για μείγματα CH_4-C_2H_6, CH_4-C_3H_8, CH_4-CO_2, CH_4-N_2, CO_2-N_2 στην αέρια φάση [27] και CH_4-$C_{16}H_{34}$ στην υγρή φάση [28].

3.4.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην αέρια φάση

3.4.1.1 Μείγματα CH_4/C_2H_6

Για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου έχουμε δεδομένα για 5 διαφορετικές συστάσεις στην αέρια φάση που παρουσιάζονται στον Πίνακα 29.

Πίνακας 29 - Συστάσεις μειγμάτων CH_4/C_2H_6 για υπολογισμό ταχυτήτων ήχου

	A1	A2	A3	A4	A5
Methane	*0,94985*	*0,84992*	*0,68526*	*0,50217*	*0,34524*
Ethane	*0,05015*	*0,15008*	*0,31474*	*0,49783*	*0,65475*

Κάθε μία διαφορετική σύσταση ονομάζεται για χάριν συντομίας Ai με i=1-5. Τα ονόματα των μειγμάτων λαμβάνουν τιμές i με φθίνουσα σειρά σύστασης μεθανίου. Το A1 είναι το μείγμα με τη μεγαλύτερη σύσταση σε μεθάνιο και το A5 το μείγμα με τη μικρότερη.

Στον Πίνακα 30 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK, τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων και ο αριθμός σημείων (ζεύγη (P,T)) στα οποία έγιναν υπολογισμοί για τα 5 μείγματα μεθανίου-αιθανίου.

Πίνακας 30 - Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα CH_4/C_2H_6

	Εύρος	Εύρος

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	θερμοκρασιών (K)	πιέσεων (MPa)	Αριθμός Σημείων
A1	*0,8*	*0,8*	*1,2*	*250-350*	*0-11*	*80*
A2	*0,9*	*0,9*	*1,9*	*250-350*	*0-11*	*66*
A3	*1,5*	*1,5*	*2,9*	*250-350*	*0-11*	*88*
A4	*1,9*	*1,8*	*3,0*	*250-350*	*0-11*	*78*
A5	*1,0*	*1,0*	*1,5*	*250-350*	*0-11*	*72*
ΟΛΙΚΟ	*1,2*	*1,2*	*2,1*	*250-350*	*0-11*	*384*

Από τον Πίνακα 30 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως PR και UMR-NEW δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από την SRK για κάθε μείγμα. Μάλιστα δε φαίνεται κάποιο από αυτά τα 2 μοντέλα να είναι καλύτερο στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου, παρατηρώντας το μέσο ολικό σφάλμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης αιθανίου στο μείγμα, επιφέρει και αύξηση του σφάλματος για κάθε μοντέλο. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα δεν μπορεί να βγει για το μείγμα A5. Ακολουθεί μία ανάλυση για τα αποτελέσματα που αποδίδουν τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK για κάθε μείγμα ανάλογα με το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων στο οποίο υπολογίστηκαν ταχύτητες ήχου που αποδεικνύει πως το μείγμα A5 δεν αποτελεί εξαίρεση στο παραπάνω συμπέρασμα, αλλά τα εύρη πιέσεων στα οποία έγιναν υπολογισμοί σε αυτό το μείγμα οδηγούν στο συγκεκριμένο αποτέλεσμα.

Για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ταχύτητας ήχου για κάθε σύσταση σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες (250 K, 275 K, 300 K ,325 K και 350 K). Τα εύρη πιέσεων στα οποία υπήρχαν πειραματικά δεδομένα ταχύτητας ήχου για κάθε διαφορετική θερμοκρασία σε κάθε μείγμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 31.

Πίνακας 31 – Εύρη πιέσεων ανά θερμοκρασία των πειραματικών δεδομένων για τα μείγματα CH_4/C_2H_6

Μείγματα	250 K ΔP (MPa)	275 K ΔP (MPa)	300 K ΔP (MPa)	325 K ΔP (MPa)	350 K ΔP (MPa)
A1	*0-10*	*0-11*	*0-11*	*0-11*	*0-11*
A2	*0-11*	*0-11*	*0-11*	*0-11*	*0-11*
A3	*0-11*	*0-11*	*0-11*	*0-11*	*0-10*
A4	*0-3*	*0-9*	*0-10*	*0-11*	*0-10*
A5	*0-3*	*0-4*	*0-7*	*0-11*	*0-11*

Για το A5 υπάρχουν δεδομένα μόνο σε χαμηλές πιέσεις στις 3 πρώτες θερμοκρασίες. Στο A4 επίσης υπήρξαν δεδομένα σε χαμηλές πιέσεις στη θερμοκρασία των 250 K. Στις υπόλοιπες θερμοκρασίες για κάθε μείγμα υπάρχουν παρόμοια εύρη πιέσεων.

Στον Πίνακα 32 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα που εμφανίζουν τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε κάθε μία από τις 5 θερμοκρασίες και για κάθε μία από τις 5 διαφορετικές συστάσεις στις οποίες πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί.

Πίνακας 32 – Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα CH_4/C_2H_6

Μείγματα	Ισόθερμες

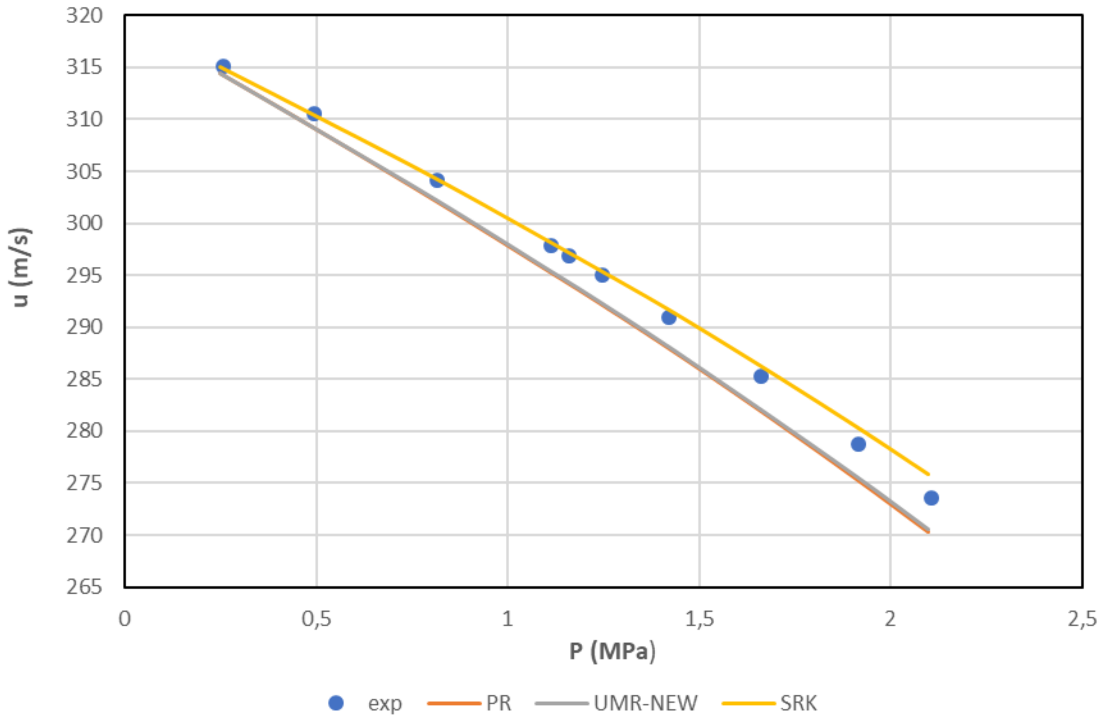
	250 K	275 K	300 K	325 K	350 K
PR (AAD%)					
A1	*0,7*	*0,8*	*0,9*	*0,8*	*0,8*
A2	*1,7*	*0,7*	*0,8*	*0,7*	*0,8*
A3	*4,5*	*1,6*	*0,7*	*0,7*	*0,6*
A4	*1,1*	*4,7*	*1,4*	*0,7*	*0,7*
A5	*0,9*	*1,1*	*0,9*	*1,2*	*0,7*
UMR-NEW (AAD%)					
A1	*0,8*	*0,7*	*0,8*	*0,7*	*0,8*
A2	*1,7*	*0,7*	*0,7*	*0,7*	*0,8*
A3	*4,4*	*1,6*	*0,7*	*0,6*	*0,6*
A4	*1,1*	*4,6*	*1,4*	*0,7*	*0,7*
A5	*0,9*	*1,1*	*0,9*	*1,2*	*0,7*
SRK (AAD%)					
A1	*2,5*	*1,5*	*1,1*	*0,7*	*0,7*
A2	*4,2*	*2,2*	*1,5*	*1,0*	*0,9*
A3	*7,7*	*3,6*	*1,7*	*1,6*	*0,8*
A4	*0,4*	*7,2*	*2,8*	*1,6*	*1,1*
A5	*0,2*	*0,7*	*1,2*	*2,7*	*1,8*

Από τον Πίνακα 32 μπορεί να παρατηρηθεί αρχικά πως PR και UMR-NEW αποδίδουν καλύτερα αποτελέσματα από την SRK στο σύνολο των θερμοκρασιών για όλα τα μείγματα. Εξαιρούνται τα αποτελέσματα στο μείγμα A5 σε θερμοκρασίες 250 K και 275 K και στο μείγμα A4 σε θερμοκρασία 250 K. Σε αυτές τις θερμοκρασίες παρατηρήθηκε από τον Πίνακα 31 πως υπάρχουν αποτελέσματα ταχύτητας ήχου μόνο σε χαμηλές πιέσεις γι' αυτά τα δύο μείγματα. Η διαφορά των σφαλμάτων που αποδίδουν PR και UMR-NEW σε σχέση με αυτά της SRK μειώνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσον αφορά την SRK τα σφάλματα μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε μείγμα (με εξαίρεση και πάλι τα μείγματα A4 και A5 στις ισόθερμες που υπάρχουν δεδομένα μόνο σε χαμηλές πιέσεις) ενώ αντίθετα PR και UMR-NEW δεν ακολουθούν αυτή τη συμπεριφορά (παρά μόνο σε μείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε αιθάνιο, στις χαμηλότερες θερμοκρασίες). Το UMR-NEW φαίνεται σε γενικές γραμμές να δίνει λίγο καλύτερα αποτελέσματα από την PR. Με αύξηση της ποσότητας αιθανίου στο μείγμα, αυξάνονται τα σφάλματα για κάθε μοντέλο ανά ισόθερμη ιδίως σε χαμηλές θερμοκρασίες (με τις γνωστές εξαιρέσεις των A4 και A5 στις θερμοκρασίες που υπάρχουν δεδομένα μόνο σε χαμηλές πιέσεις)

Τα διαφορετικά αποτελέσματα που αποδίδουν τα μείγματα A4 και A5 σε θερμοκρασίες όπου υπάρχουν αποτελέσματα σε χαμηλές πιέσεις έχουν να κάνουν με το γεγονός πως στις χαμηλές πιέσεις η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW και πως σε αυτή την περιοχή πιέσεων εμφανίζονται μικρά σφάλματα σε σχέση με υψηλότερες πιέσεις. Η πρώτη παρατήρηση εξηγεί το ότι η SRK εμφανίζεται καλύτερη των PR και UMR-NEW για T=250 K και T=275 K στο μείγμα A5 και για T= 250 K στο μείγμα A4. Η δεύτερη παρατήρηση εξηγεί τόσο το μικρό μέσο ολικό σφάλμα στο μείγμα A5 στον Πίνακα 20, όσο και τα μικρά μέσα σφάλματα που εμφανίζει κάθε μοντέλο ανά ισόθερμη για T=250 K, T=275 K και T=300 K στο μείγμα A5 και για T= 250 K στο μείγμα A4 και έτσι δεν μπορεί να αναδειχθεί το γεγονός πως η προσθήκη αιθανίου στο μείγμα οδηγεί σε υψηλότερο σφάλμα σε αυτά τα μείγματα, από τα μείγματα A1, A2 και A3.

Σημαντικό να αναφερθεί πως συγκρίνοντας τα μέσα σφάλματα που αποδίδει για παράδειγμα το μείγμα Α1 στα εύρη πιέσεων στα οποία υπάρχουν αποτελέσματα για το μείγμα Α5 στις ισόθερμες των 250 K, 275 K και 300 K με τα αντίστοιχα μέσα σφάλματα του μείγματος Α5, παρατηρείται πως το Α1 εμφανίζει χαμηλότερο σφάλμα από το Α5 στο ίδιο εύρος πιέσεων και για τα 3 μοντέλα υπολογισμού. Επομένως επιβεβαιώνεται η υπόθεση πως το μείγμα Α5 δεν ήταν εξαίρεση στο συμπέρασμα πως τα σφάλματα υπολογισμού ταχύτητας ήχου για κάθε μοντέλο είναι υψηλότερα, όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα αιθανίου στο μείγμα αλλά ευθύνονταν το εύρος πιέσεων στο οποίο υπήρχαν πειραματικά δεδομένα για το συγκεκριμένο μείγμα στο διαφορετικό αποτέλεσμα που εξήχθη γι' 'αυτό.

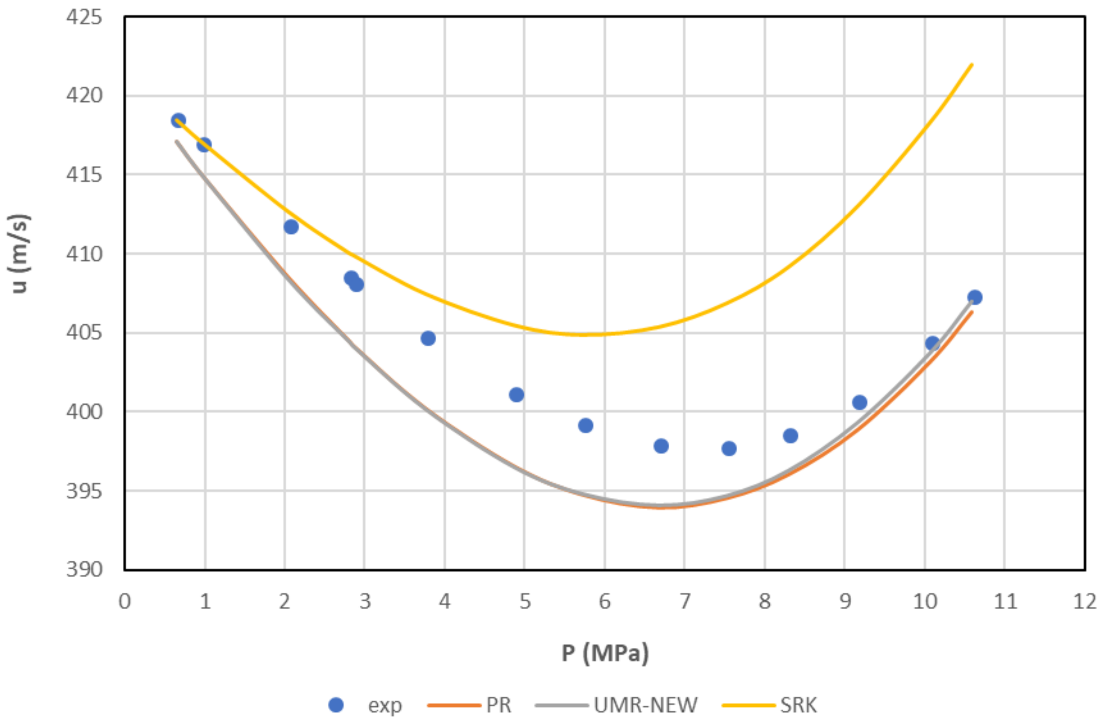
Ακολουθεί το Διάγραμμα 51 στο οποίο παρουσιάζεται η υπεροχή της SRK έναντι των μοντέλων PR και UMR-NEW στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε χαμηλές πιέσεις σε θερμοκρασία 250 K για το μείγμα Α5. Οι τιμές που αποδίδουν και τα 3 μοντέλα σε αυτό το Διάγραμμα βρίσκονται κοντά στα πειραματικά σημεία και άρα αναμένονται μικρά σφάλματα στην περιοχή χαμηλών πιέσεων.



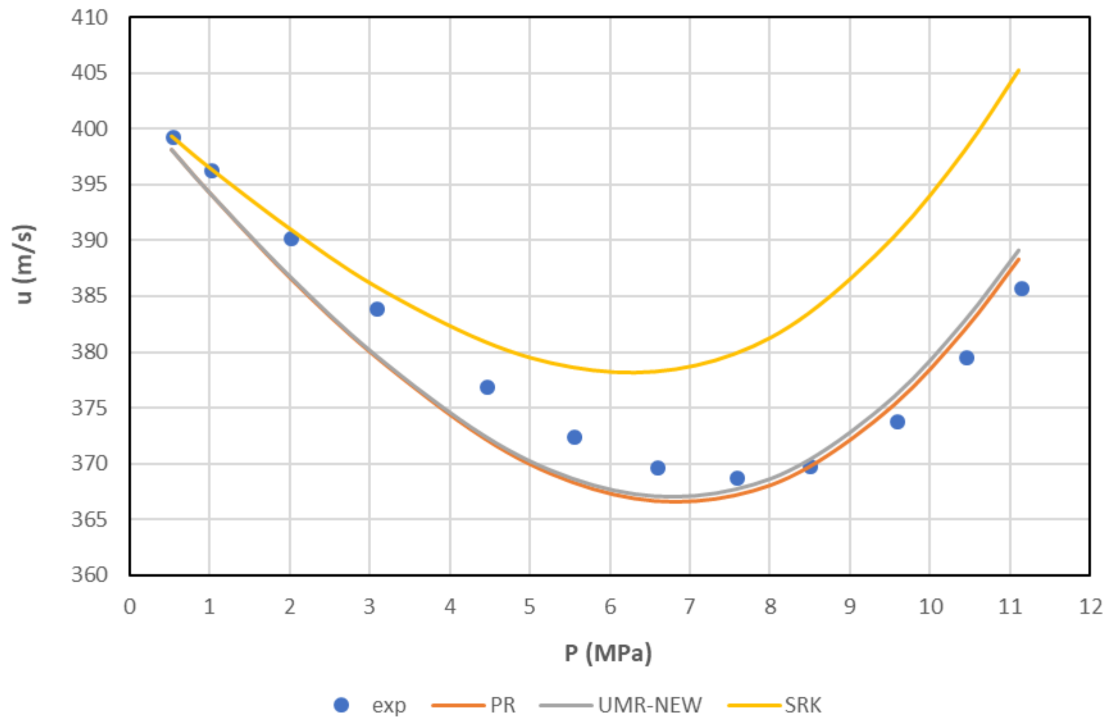
Διάγραμμα 51 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK, UMR-NEW για το μείγμα Α5 σε θερμοκρασία 250 K

Όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα μεθανίου στο μείγμα, τόσο μεγαλύτερο είναι και το εύρος χαμηλών πιέσεων ανά ισόθερμη στο οποίο η SRK δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από PR και UMR-NEW. Επίσης για το ίδιο μείγμα, το ίδιο συμβαίνει όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία υπάρχουν δεδομένα.

Στο Διάγραμμα ταχύτητας ήχου-P για τα πειραματικά σημεία εμφανίζεται ένα ελάχιστο (συνήθως σε μέσες πιέσεις) όπου PR και UMR-NEW υπολογίζουν κατά βάση την τιμή του ικανοποιητικότερα από ότι η SRK. Η SRK υπερεκτιμά τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων σε όλο το εύρος των πιέσεων που υπάρχουν αποτελέσματα (με εξαίρεση πιέσεις μικρότερες του 1 MPa) με αποτέλεσμα να δίνει πολύ υψηλά σφάλματα σε υψηλές πιέσεις καθώς το Διάγραμμα ταχύτητας-ήχου ως προς πίεση που αποδίδει απομακρύνεται αρκετά από την αντίστοιχη των πειραματικών σημείων με αύξηση της πίεσης. Αντίθετα PR και UMR-NEW που εκτιμούν χαμηλότερες τιμές ταχύτητας ήχου από τα πειραματικά δεδομένα μέχρι σίγουρα και την περιοχή του ελαχίστου, στις υψηλές πιέσεις τα αποτελέσματα που αποδίδουν είτε προσεγγίζουν την καμπύλη ταχύτητας ήχου-P των πειραματικών από χαμηλότερες τιμές, είτε την ξεπερνούν, δίνοντας σίγουρα καλύτερα αποτελέσματα από την SRK. Σημαντικό να παρατηρηθεί επίσης πως η καμπύλη ταχύτητας ήχου-P της SRK θα βρεθεί πάντα πάνω από των άλλων 2 μοντέλων και η καμπύλη ταχύτητας ήχου-P του UMR-NEW πάντα πάνω από την αντίστοιχη της PR. Ενδεικτικά παρατίθενται τα Διαγράμματα 52 και 53 για τα μείγματα Α1 και Α2 αντίστοιχα σε θερμοκρασία 275 K.



Διάγραμμα 52 –Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το μείγμα Α1 σε θερμοκρασίαα 275 K



Διάγραμμα 53 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το μείγμα A2 σε θερμοκρασίαα 275 K

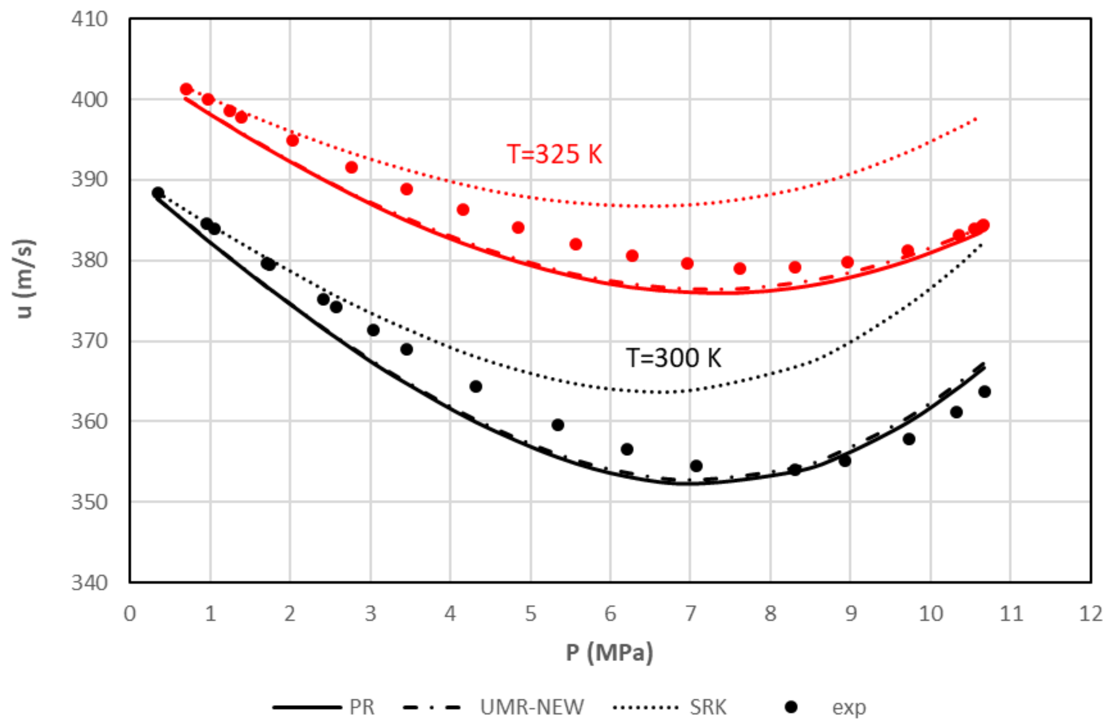
Στα δύο παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται η υπεροχή των PR και UMR-NEW στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε σχέση με την SRK σε πιέσεις στην περιοχή του ελαχίστου της καμπύλης των πειραματικών σημείων όπως και σε υψηλότερες πιέσεις. Στο Διάγραμμα 52 PR και UMR-NEW δίνουν μικρότερες τιμές ταχυτήτων ήχου από τις αντίστοιχες πειραματικές τιμές σε όλο το εύρος πιέσεων, ενώ στο Διάγραμμα 53 PR και UMR-NEW δίνουν υψηλότερες των πειραματικών τιμές ταχυτήτων ήχου σε υψηλές πιέσεις .

Αν PR και UMR-NEW υποεκτιμούν τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων, το UMR-NEW υπολογίζει τιμές ταχυτήτων ήχου με μεγαλύτερη ακρίβεια από την PR σε υψηλές πιέσεις. Στις περιπτώσεις που PR και UMR-NEW υπερεκτιμούν τις τιμές των πειραματικών δεδομένων η PR δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από το UMR-NEW. Τα παραπάνω συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν και από τα Διαγράμματα 52 και 53 που προηγήθηκαν. Επειδή κατά κύριο λόγο PR και UMR-NEW υποεκτιμούν τις τιμές ταχύτητας ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων, στα σφάλματα ανά ισόθερμη που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 33 το UMR-NEW έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από την PR.

Όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα αιθανίου στο μείγμα τόσο αυξάνεται το εύρος πιέσεων ανά ισόθερμη στο οποίο PR και UMR-NEW υπερεκτιμούν τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με τα πειραματικά σημεία. Επομένως όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα σε αιθάνιο ενός μείγματος μεθανίου-αιθανίου τόσο περισσότερο αναμένεται σε υψηλές πιέσεις η PR να υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου από το UMR-NEW.

Αντίθετα παραμένοντας στο ίδιο μείγμα, με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνεται το εύρος πιέσεων στο οποίο PR και UMR-NEW υπερεκτιμούν τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων. Επομένως στις υψηλότερες θερμοκρασίες αναμένεται το UMR-NEW να δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR σχεδόν σε όλο το εύρος πιέσεων, από την περιοχή πιέσεων του ελαχίστου της καμπύλης ταχύτητας-ήχου-P των πειραματικών και έπειτα.

Στο Διάγραμμα 54 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των PR, UMR-NEW και SRK στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στις ισόθερμες των 300 K και 325 K σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα για το μείγμα A3.



Διάγραμμα 54 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR και UMR-NEW για το μείγμα A3 σε θερμοκρασίες 300 K και 325 K

Από το Διάγραμμα 54 μπορεί να παρατηρηθεί πως στην ισόθερμη των 300 K σε πιέσεις υψηλότερες των 9 MPa PR και UMR-NEW υπερεκτιμούν τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων και άρα η PR είναι πιο ακριβής σε αυτή την περιοχή στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου από το UMR-NEW. Με αύξηση της θερμοκρασίας από 300 σε 325 K PR και UMR-NEW υποεκτιμούν τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε όλο το εύρος πιέσεων στο οποίο έχουμε δεδομένα και επομένως το UMR-NEW σε θερμοκρασία 325 K είναι καλύτερο στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε πιέσεις μετά τα 4 MPa.

Επομένως στα μείγματα με υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο το UMR-NEW δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR εκτός από χαμηλές θερμοκρασίες σε υψηλές πιέσεις, ενώ αντίθετα σε ισομοριακά μείγματα και μείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε αιθάνιο η PR υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου σε χαμηλές θερμοκρασίες με το UMR-NEW να δίνει καλύτερα αποτελέσματα στο μεγαλύτερο εύρος πιέσεων στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

Έχει μεγάλη σημασία να παρατηρηθεί και η ομοιότητα που υπάρχει με τα αποτελέσματα για τα καθαρά συστατικά στην αέρια φάση. Τα διαγράμματα ταχύτητας ήχου ως προς πίεση τόσο για το καθαρό μεθάνιο, όσο και για το αιθάνιο σε αυτό το εύρος θερμοκρασιών εμφανίζουν το ελάχιστο που εμφανίζουν και τα αντίστοιχα διαγράμματα των δυαδικών τους μειγμάτων. Υπάρχει επίσης παρόμοια συμπεριφορά και όσον αφορά το αν PR και SRK υποεκτιμούν ή υπερεκτιμούν τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων με την PR να τις υποεκτιμά συστηματικά και την SRK να τις υπερτιμά συστηματικά. Επιπλέον η SRK έδωσε και στην περίπτωση των καθαρών καλύτερα αποτελέσματα από την PR σε χαμηλές πιέσεις με το εύρος αυτό να αυξάνεται μάλιστα με αύξηση της θερμοκρασίας (όπως παρατηρήθηκε κι εδώ).

3.4.1.2 Μείγματα CH_4/C_3H_8

Για τα μείγματα μεθανίου-προπανίου υπάρχουν πειραματικά δεδομένα από τη βιβλιογραφία για 1 σύσταση πλούσια σε μεθάνιο (0,90016:0,09984) στην αέρια φάση σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες (250 K, 275 K, 300 K, 325 K και 350 K), στο εύρος πιέσεων 0 έως 11 MPa. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε 75 σημεία (P,T). Στον Πίνακα 33 παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη και το μέσο ολικό σφάλμα που εμφάνισε κάθε μοντέλο.

Πίνακας 33 - Μέσα ολικά σφάλματα ανά ισόθερμη και μέσο ολικό σφάλμα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγμα CH_4/C_3H_8 σύστασης 0,90016:0,09984

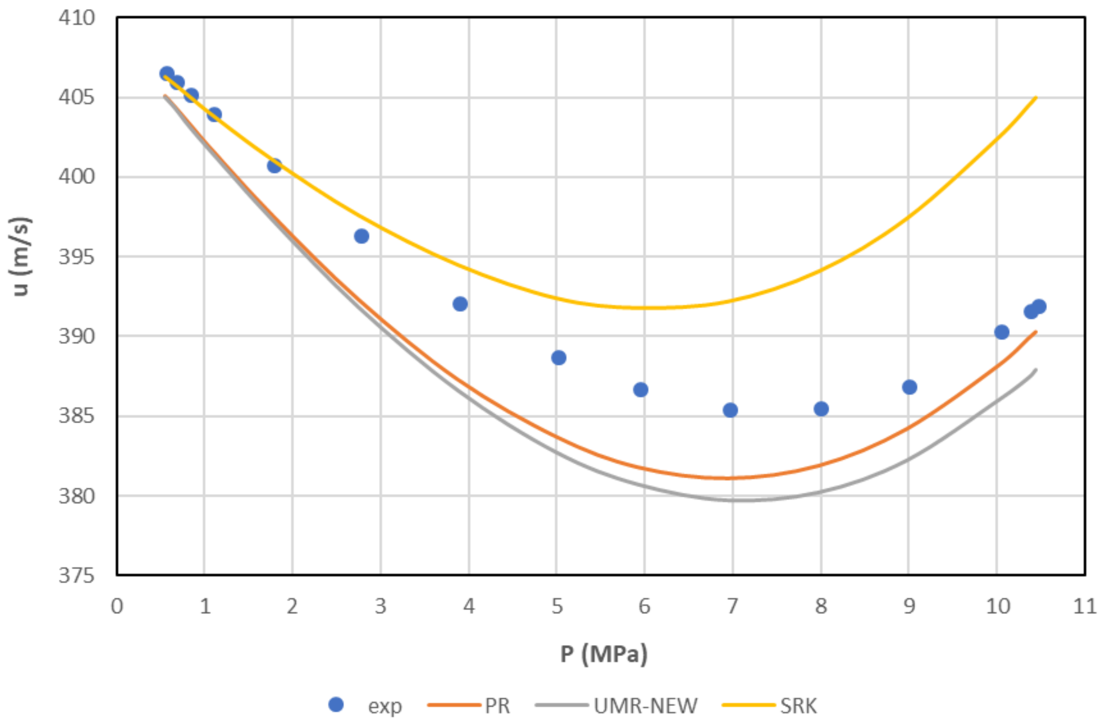
T(K)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**
250	*2,3*	*1,5*	*3,7*
275	*0,8*	*0,9*	*2,1*
300	*0,8*	*1,1*	*0,8*
325	*0,8*	*1,0*	*0,8*
350	*0,8*	*1,0*	*0,8*
ΟΛΙΚΟ	*1,0*	*1,1*	*1,5*

Από τον Πίνακα 34 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως PR και UMR-NEW δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από την SRK. Μάλιστα η PR είναι ελάχιστα καλύτερη του UMR-NEW στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για το συγκεκριμένο μείγμα μεθανίου-προπανίου, παρατηρώντας το μέσο ολικό σφάλμα. Ανά ισόθερμη, PR και UMR-NEW υπολογίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια από την SRK ταχύτητες ήχου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Η SRK δίνει παρόμοια αποτελέσματα με την PR σε υψηλότερες θερμοκρασίες με το UMR-NEW να εμφανίζεται λίγο χειρότερο σε αυτές.

Και στην περίπτωση του μείγματος μεθανίου-προπανίου, μπορεί να παρατηρηθεί ότι η SRK υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις τιμές ταχύτητας ήχου σε χαμηλές πιέσεις έναντι των μοντέλων PR και UMR-NEW καθώς και ότι όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία υπάρχουν δεδομένα τόσο μεγαλύτερο είναι και το εύρος χαμηλών πιέσεων στο οποίο η SRK δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από PR και UMR-NEW.

Ακολουθούνται επίσης τα ίδια χαρακτηριστικά με αυτά που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο υποκεφάλαιο για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου με τη διαφορά ότι η PR δίνει υψηλότερες τιμές ταχυτήτων ήχου από το UMR-NEW και επομένως όταν PR και UMR-NEW υπερεκτιμούν τις τιμές των πειραματικών σημείων, το UMR-NEW υπολογίζει τιμές ταχυτήτων ήχου με μεγαλύτερη ακρίβεια από την PR. Στον Πίνακα 33 η PR έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από το UMR-NEW με εξαίρεση την ισόθερμη των 250 K επειδή κατά κύριο λόγο PR και UMR-NEW σε αυτές τις ισόθερμες υποεκτιμούν τις τιμές ταχύτητας ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων.

Ακολουθεί το Διάγραμμα 55 που είναι ενδεικτικό για την ανάλυση που προηγήθηκε.



Διάγραμμα 55 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το μείγμα CH_4/C_3H_8 σύστασης 0,90016:0,09984 σε θερμοκρασίαα 300 K

Σημαντικό να παρατηρηθεί και σε αυτή την περίπτωση η ομοιότητα που υπάρχει μεταξύ των αποτελεσμάτων δυαδικού μείγματος μεθανίου-προπανίου με τα αποτελέσματα για το καθαρό μεθάνιο στην αέρια φάση στο αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Η επιλογή να παρατηρηθεί τι συμβαίνει κυρίως για το καθαρό μεθάνιο στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου έχει να κάνει με το ότι το μείγμα μεθανίου-προπανίου στο οποίο υπάρχουν δεδομένα έχει υψηλή περιεκτικότητα σε μεθάνιο.

3.4.1.3 Μείγματα CH_4/CO_2

Για τα μείγματα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν δεδομένα για 3 διαφορετικές συστάσεις στην αέρια φάση που παρουσιάζονται στον Πίνακα 34.

Πίνακας 34 - Συστάσεις μειγμάτων CH_4/CO_2 για υπολογισμό ταχυτήτων ήχου

	B1	**B2**	**B3**
Methane	*0,94979*	*0,85026*	*0,69944*
Carbon Dioxide	*0,05021*	*0,14974*	*0,30474*

Κάθε μία διαφορετική σύσταση ονομάζεται για χάριν συντομίας Bi με i=1-3. Τα ονόματα των μειγμάτων λαμβάνουν τιμές i με φθίνουσα σειρά σύστασης μεθανίου. Το B1 είναι το μείγμα με τη μεγαλύτερη σύσταση σε μεθάνιο και το B3 το μείγμα με τη μικρότερη.

Στον Πίνακα 35 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK, τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων και ο αριθμός σημείων (ζεύγη (P,T)) στα οποία υπάρχουν αποτελέσματα για τα 3 μείγματα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα.

Πίνακας 35 - Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα CH_4/CO_2

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός Σημείων
B1	*0,8*	*1,0*	*1,2*	*250-350*	*0-11*	*78*
B2	*0,8*	*1,5*	*1,3*	*250-350*	*0-11*	*71*
B3	*1,1*	*1,8*	*1,8*	*250-350*	*0-11*	*90*
ΟΛΙΚΟ	*0,9*	*1,4*	*1,4*	*250-350*	*0-11*	*239*

Από τον Πίνακα 35 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK και το UMR-NEW για κάθε μείγμα. Μάλιστα η SRK φαίνεται να εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τις τιμές ταχυτήτων ήχου από το UMR-NEW για μείγματα CH_4/CO_2, παρατηρώντας το μέσο ολικό σφάλμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης διοξειδίου του άνθρακα στο μείγμα, επιφέρει και αύξηση του σφάλματος για κάθε μοντέλο.

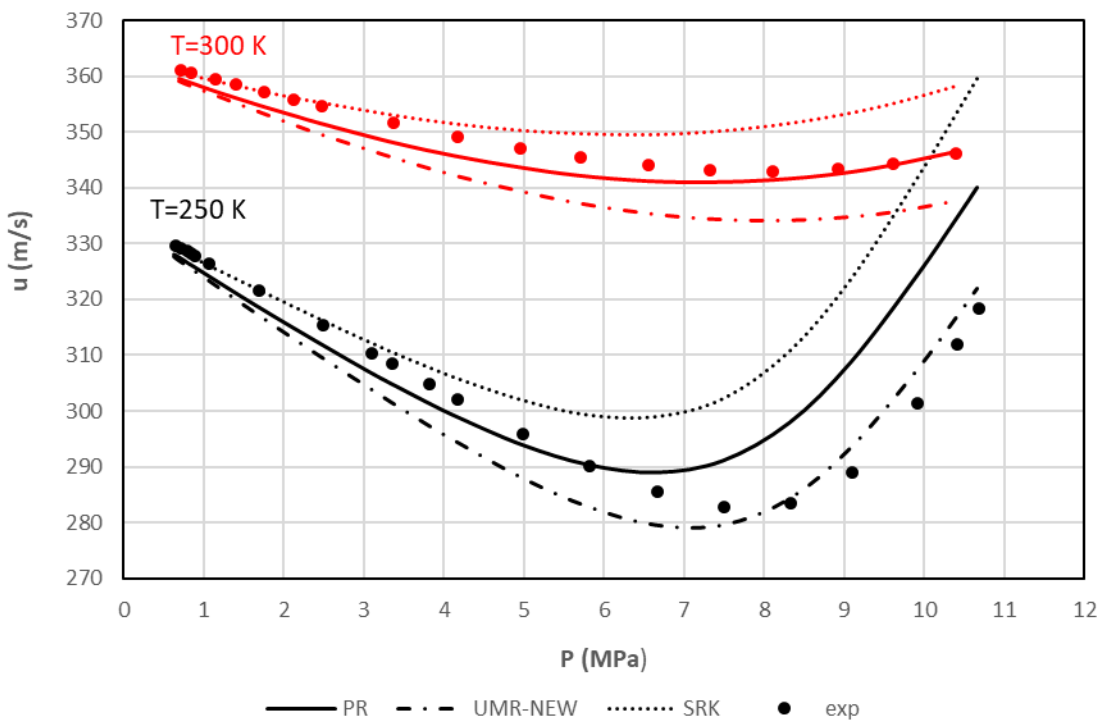
Για τα μείγματα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ταχύτητας ήχου για κάθε σύσταση σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες (250 K, 275 K, 300 K, 325 K και 350 K). Στον Πίνακα 36 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα που εμφανίζουν τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε κάθε μία από τις 5 θερμοκρασίες και για κάθε μία από τις 3 διαφορετικές συστάσεις στις οποίες έγιναν υπολογισμοί.

Πίνακας 36 – Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα CH_4/CO_2

Μείγματα	Ισόθερμες				
	250 K	**275 K**	**300 K**	**325 K**	**350 K**
			PR (AAD%)		
B1	*0,7*	*0,8*	*0,9*	*0,9*	*0,7*
B2	*1,0*	*0,7*	*0,8*	*0,8*	*0,8*
B3	*2,3*	*0,9*	*0,7*	*0,6*	*0,6*
			UMR-NEW (AAD%)		
B1	*0,8*	*1,1*	*1,2*	*1,2*	*0,9*
B2	*1,2*	*1,6*	*1,6*	*1,6*	*1,6*
B3	*1,6*	*1,9*	*1,9*	*1,8*	*1,9*
			SRK (AAD%)		
B1	*1,9*	*1,3*	*1,1*	*0,8*	*0,5*
B2	*1,9*	*1,5*	*1,2*	*1,0*	*0,8*
B3	*3,9*	*1,7*	*1,1*	*0,9*	*0,9*

Από τον Πίνακα 36 μπορεί να παρατηρηθεί πως η PR δίνει μικρότερα σφάλματα από τα άλλα 2 μοντέλα στο σύνολο των θερμοκρασιών για όλα τα μείγματα με ελάχιστες εξαιρέσεις κυρίως στις υψηλές θερμοκρασίες. Όσον αφορά την SRK τα σφάλματα και στην περίπτωση μειγμάτων CH_4/CO_2 μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε μείγμα. Η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το UMR-NEW στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Με αύξηση της ποσότητας διοξειδίου στο μείγμα, αυξάνονται τα σφάλματα για κάθε μοντέλο στις χαμηλές θερμοκρασίες. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το φαινόμενο αυτό παρατηρείται μόνο για το μοντέλο του UMR-NEW.

Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα με τα δύο μείγματα που προηγήθηκαν όσον αφορά την υπεροχή της SRK έναντι των άλλων 2 μοντέλων στις χαμηλές πιέσεις, τη μορφή των καμπυλών ταχύτητας-ήχου-P και το αν τα μοντέλα υποεκτιμούν ή υπερεκτιμούν τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Οι διαφορά είναι πως στις υψηλότερες θερμοκρασίες και τα 3 μοντέλα εμφανίζουν αρκετά υψηλό σφάλμα στις υψηλές πιέσεις. Η PR επίσης δίνει υψηλότερες τιμές από το UMR-NEW γεγονός που παρατηρήθηκε και στο μείγμα μεθανίου-προπανίου (το αντίθετο συνέβαινε στο μείγμα μεθανίου-αιθανίου). Παρατίθεται ενδεικτικά το Διάγραμμα 56.



Διάγραμμα 56 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR,SRK και UMR-NEW για το μείγμα B3 σε θερμοκρασίες 250 και 300 K

Από το Διάγραμμα 56 που παρουσιάζει τον υπολογισμό ταχύτητας ήχου από PR, UMR-NEW και SRK για το μείγμα B3 σε θερμοκρασίες 250 K και 300 K, μπορεί να παρατηρηθεί ότι στα 250 K το UMR-NEW εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου μετά τα 7 MPa ενώ σε θερμοκρασία 300 K η PR είναι καλύτερη σε όλο το εύρος υψηλών πιέσεων.

Και σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται η ομοιότητα που υπάρχει μεταξύ των αποτελεσμάτων δυαδικού μείγματος μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα με τα αποτελέσματα για το καθαρό μεθάνιο στην αέρια φάση στο αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Η προσθήκη CO_2 στο μείγμα επιφέρει υψηλά σφάλματα σε θερμοκρασίες 300-350 K σε υψηλές πιέσεις καθώς για καθαρό CO_2 εντός αυτού του εύρους θερμοκρασιών και πιέσεων βρίσκεται το κρίσιμο σημείο του διοξειδίου του άνθρακα και θερμοκρασίες στις οποίες σε πιέσεις μετά την κρίσιμη (P_c=9 MPa για το CO_2) τόσο η PR όσο και η SRK παρουσιάζουν υψηλό σφάλμα. Στις συγκεκριμένες πιέσεις για καθαρά μεθάνιο και διοξείδιο του άνθρακα η PR δίνει μικρότερο σφάλμα από την SRK (όπως και στην περίπτωση των δυαδικών μειγμάτων).

3.4.1.4 Μείγματα CH_4/N_2

Για τα μείγματα μεθανίου-αζώτου υπάρχουν δεδομένα για 3 διαφορετικές συστάσεις στην αέρια φάση που παρουσιάζονται στον Πίνακα 37.

Πίνακας 37 - Συστάσεις μειγμάτων CH_4/N_2 για υπολογισμό ταχυτήτων ήχου

	Γ1	**Γ2**	**Γ3**
Methane	*0,95114*	*0,85130*	*0,71373*
Nitrogen	*0,04886*	*0,14870*	*0,28627*

Κάθε μία διαφορετική σύσταση ονομάζεται για χάριν συντομίας Γi με i=1-3. Τα ονόματα των μειγμάτων λαμβάνουν τιμές i με φθίνουσα σειρά σύστασης μεθανίου. Το Γ1 είναι το μείγμα με τη μεγαλύτερη σύσταση σε μεθάνιο και το Γ3 το μείγμα με τη μικρότερη.

Στον Πίνακα 38 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK, τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων και ο αριθμός σημείων (ζεύγη (P,T)) στα οποία έγιναν υπολογισμοί για τα 3 μείγματα μεθανίου-αζώτου.

Πίνακας 38 - Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα CH_4/N_2

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός Σημείων
Γ1	*0,8*	*0,8*	*1,0*	*250-350*	*0-11*	*78*
Γ2	*0,8*	*0,8*	*0,9*	*250-350*	*0-11*	*85*
Γ3	*0,7*	*0,8*	*0,7*	*250-350*	*0-11*	*77*
ΟΛΙΚΟ	*0,8*	*0,8*	*0,9*	*250-350*	*0-11*	*240*

Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK και το UMR-NEW για κάθε μείγμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης αζώτου στο μείγμα, επιφέρει και μείωση του σφάλματος για κάθε μοντέλο.

Για τα μείγματα μεθανίου-αζώτου υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ταχύτητας ήχου για κάθε σύσταση σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες (250 K, 275 K, 300 K, 325 K και 350 K). Στον Πίνακα 39 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα που εμφανίζουν τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε κάθε μία από τις 5 θερμοκρασίες και για κάθε μία από τις 3 διαφορετικές συστάσεις στις οποίες έχουμε αποτελέσματα.

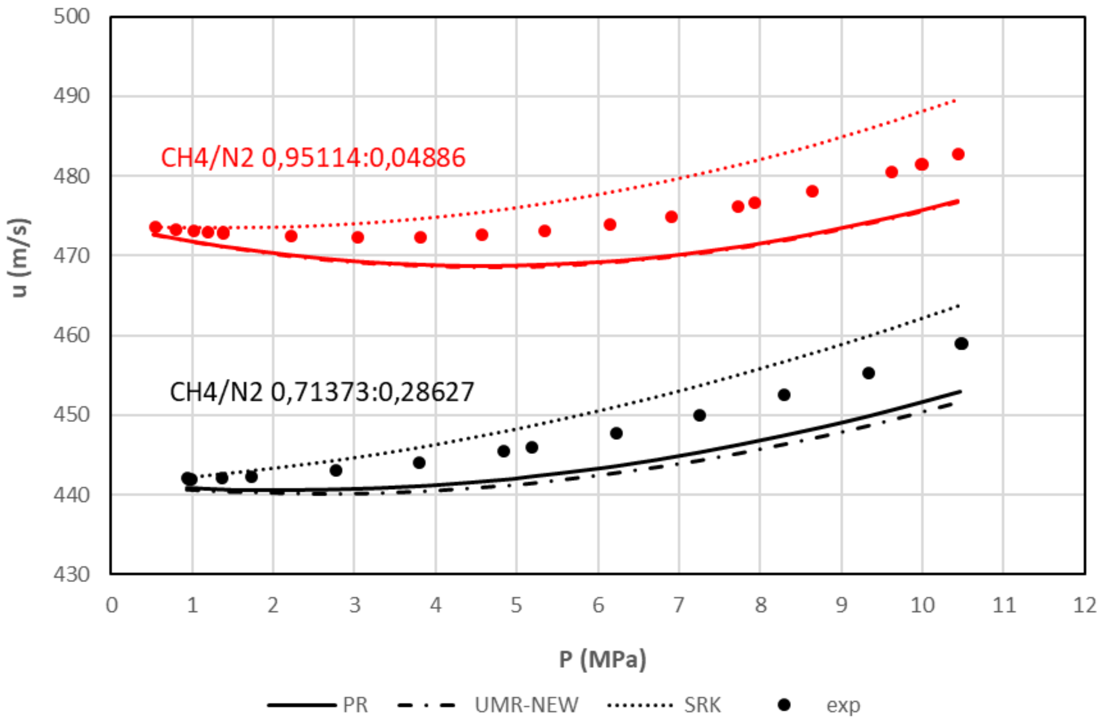
Πίνακας 39 – Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα CH_4/N_2

Μείγματα	**Ισόθερμες**				
	250 K	**275 K**	**300 K**	**325 K**	**350 K**
	PR (AAD%)				
Γ1	*0,6*	*0,9*	*0,9*	*0,8*	*0,8*
Γ2	*0,6*	*0,8*	*0,9*	*0,8*	*0,7*
Γ3	*0,6*	*0,8*	-	*0,7*	*0,8*
	UMR -NEW (AAD%)				

Γ1	*0,6*	*0,9*	*0,9*	*0,9*	*0,8*
Γ2	*0,7*	*0,9*	*1,0*	*0,9*	*0,8*
Γ3	*0,7*	*0,9*	-	*0,8*	*0,9*
SRK (AAD%)					
Γ1	*1,9*	*1,2*	*0,9*	*0,7*	*0,6*
Γ2	*1,4*	*0,9*	*0,9*	*0,7*	*0,5*
Γ3	*1,1*	*0,8*	-	*0,4*	*0,5*

Από τον Πίνακα 39 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι PR και UMR-NEW υπολογίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από την SRK, ενώ η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW στις υψηλές θερμοκρασίες, ιδίως με αύξηση της συγκέντρωσης αζώτου στο μείγμα. Για την SRK τα σφάλματα και στην περίπτωση μειγμάτων CH_4/N_2 μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε μείγμα. Μπορεί να παρατηρηθεί επίσης πως με αύξηση της ποσότητας αζώτου στο μείγμα μειώνονται τα σφάλματα ανά ισόθερμη, στην περίπτωση της SRK. Για τα μοντέλα PR και UMR-NEW τα σφάλματα παραμένουν στα ίδια επίπεδα. Τα μοντέλα PR και UMR-NEW παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την PR να υπολογίζει με λίγο μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου.

Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα με τα τρία μείγματα που προηγήθηκαν όσον αφορά την υπεροχή της SRK έναντι των άλλων 2 μοντέλων στις χαμηλές πιέσεις, τη μορφή των καμπυλών ταχύτητας-ήχου-P και το αν τα μοντέλα υποεκτιμούν ή υπερεκτιμούν τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Η διαφορά γι’ αυτό το μείγμα είναι πως όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα μεθανίου στο μείγμα, τόσο μικρότερο είναι και το εύρος πιέσεων ανά ισόθερμη στο οποίο η SRK δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από PR και UMR-NEW. Παρότι στο μείγμα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο οι καμπύλες PR και UMR-NEW σχεδόν ταυτίζονται, με αύξηση της περιεκτικότητας του αζώτου στο μείγμα γίνεται εμφανής η διαφορά τους και μάλιστα η PR δίνει μικρότερο σφάλμα από το UMR-NEW. Ακολουθεί ενδεικτικά για την παραπάνω ανάλυση το Διάγραμμα 57.



Διάγραμμα 57 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για τα μείγματα Γ1 και Γ3 σε θερμοκρασία 350 K

Από το Διάγραμμα 57 μπορεί να παρατηρηθεί πως για το μείγμα Γ1 PR και UMR-NEW σχεδόν ταυτίζονται ενώ στο μείγμα Γ3 υπάρχει εμφανής διαφορά των 2 μοντέλων με την PR να βρίσκεται πιο κοντά στα πειραματικά σημεία. Η SRK δίνει σε μεγαλύτερο εύρος πιέσεων καλύτερο αποτέλεσμα για το Γ3 (σε όλο το εύρος πιέσεων) απ' ότι για το Γ1 (έως 9 MPa).

Η προσθήκη αζώτου στο μείγμα μεταβάλει τη συμπεριφορά που είδαμε σε σχέση με αυτήν που παρουσίασαν μείγματα με διαφορετικά συστατικά. Αφενός η παρουσία αζώτου μειώνει το σφάλμα και για τα 3 μοντέλα και αφετέρου με αύξηση της ποσότητας του στο μείγμα καθιστά ως καλύτερη επιλογή για τον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου την SRK.

3.4.1.5 Μείγματα CO_2/N_2

Για τα μείγματα διοξειδίου του άνθρακα - αζώτου υπάρχουν δεδομένα για 1 σύσταση για σχεδόν ισομοριακό μείγμα (0,50407:0,49593) στην αέρια φάση σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες (275 K, 300 K, 325 K και 350 K), στο εύρος πιέσεων 0 έως 11 MPa. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε 47 σημεία (P,T). Στον Πίνακα 40 παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη και το μέσο ολικό σφάλμα που εμφάνισε κάθε μοντέλο

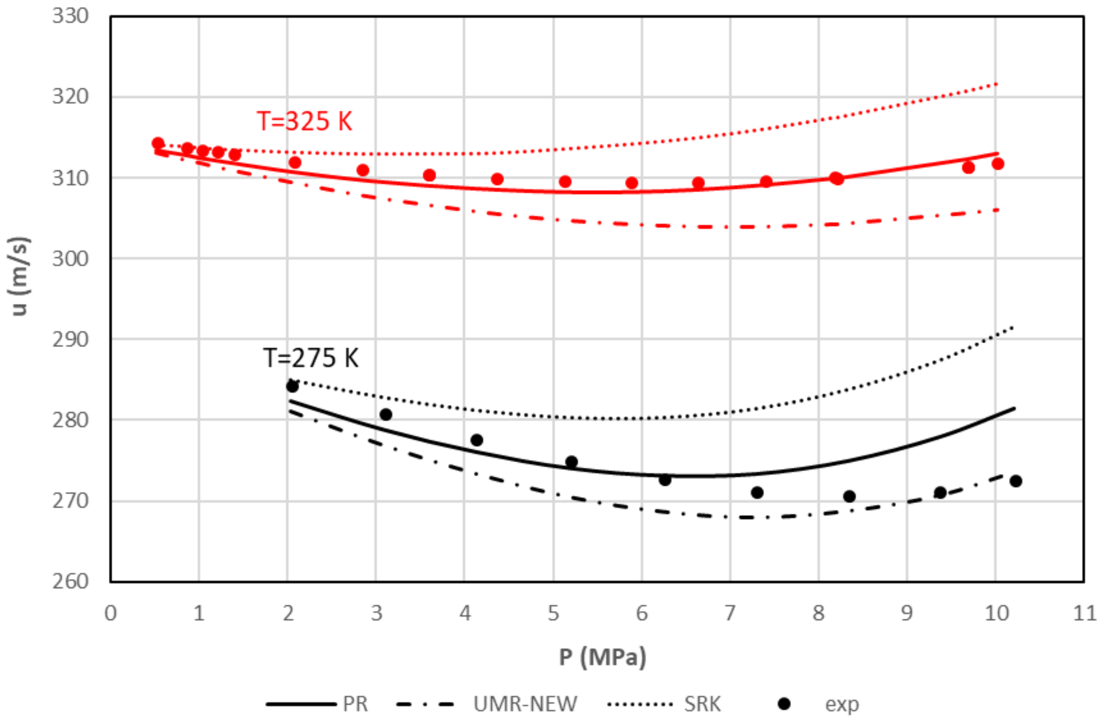
Πίνακας 40 - Μέσο σφάλματα ανά ισόθερμη και μέσο ολικό σφάλμα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγμα CO_2/N_2 σύστασης 0,50407:0,49593

T(K)	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)
275	*1,2*	*1,1*	*3,2*
300	*0,5*	*1,0*	*2,1*
325	*0,3*	*1,3*	*1,3*
350	*0,3*	*1,7*	*1,5*

ΟΛΙΚΟ	*0,4*	*1,4*	*1,6*

Από τον παραπάνω Πίνακα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η PR δίνει πολύ καλύτερο αποτέλεσμα από UMR-NEW και SRK.

Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα με τα τέσσερα μείγματα που προηγήθηκαν όσον αφορά την υπεροχή της SRK έναντι των άλλων 2 μοντέλων στις χαμηλές πιέσεις, τη μορφή των καμπυλών ταχύτητας-ήχου-P και το αν τα μοντέλα υποεκτιμούν ή υπερεκτιμούν τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Και σε αυτό το μείγμα επίσης η PR αποδίδει υψηλότερες τιμές ταχυτήτων ήχου από το UMR-NEW. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 58.



Διάγραμμα 58 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW, SRK για το μείγμα CO_2/N_2 σύστασης 0,50407:0,49593 σε θερμοκρασίες T=275 K και T=325 K

<u>3.4.1.6 Σύγκριση αποτελεσμάτων στην αέρια φάση</u>

Στον Πίνακα 41 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για δυαδικά μείγματα στην αέρια φάση.

Πίνακας 41 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε δυαδικά μείγματα στην αέρια φάση

Δυαδικά Μείγματα	PR (AAD%)	UMR NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Αριθμός Συστάσεων	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός Σημείων
CH_4-C_2H_6	*1,2*	*1,2*	*2,1*	*5*	*250-350*	*0-11*	*385*
CH_4-C_3H_8	*1,0*	*1,1*	*1,5*	*1*	*250-350*	*0-11*	*75*
CH_4-CO_2	*0,9*	*1,5*	*1,4*	*3*	*250-350*	*0-11*	*239*
CH_4-N_2	*0,8*	*0,8*	*0,8*	*3*	*250-350*	*0-11*	*240*

CO_2-N_2	*0,5*	*1,3*	*1,8*	*1*	*275-350*	*0-11*	*56*
ΟΛΙΚΟ	*1,0*	*1,2*	*1,6*	*13*	*250-350*	*0-11*	*995*

Παρατηρώντας τον Πίνακα 41 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα που είχαμε και παραπάνω, πως η PR μπορεί να προτιμηθεί στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου στην αέρια φάση σε σχέση με το UMR-NEW και την SRK. Για την PR φαίνεται πως τα μείγματα μεθανίου με ανόργανα συστατικά δίνουν λίγο καλύτερα αποτελέσματα από αυτά με υδρογονάνθρακες. Για την SRK μπορεί να εξαχθεί το ίδιο συμπέρασμα μόνο για το μείγμα μεθανίου-αζώτου καθώς εμφανίζει υψηλά σφάλματα και σε μείγματα που περιέχουν διοξείδιο του άνθρακα. Για το UMR-NEW φαίνεται να ισχύει πως τα μείγματα μεθανίου με υδρογονάνθρακες δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από τα μείγματα με ανόργανα συστατικά (εκτός από το μείγμα CH_4/N_2).

Σημαντικό να παρατηρηθεί ότι παρότι φαίνεται στον παραπάνω πίνακα πως τα μοντέλα υπολογίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις ταχύτητες ήχου για το μείγμα μεθανίου-προπανίου απ' ότι για το μείγμα μεθανίου-αιθανίου, μία προσεκτικότερη ματιά στα μέσα σφάλματα για κάθε σύσταση στο μείγμα μεθανίου-αιθανίου (που παρουσιάστηκαν στον Πίνακα 20) μας αποδεικνύει πως τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου σε συστάσεις μεθανίου 0,95 και 0,85 δίνουν μικρότερα σφάλματα για κάθε μοντέλο από τα σφάλματα που εμφανίζονται για σύσταση μεθανίου 0,9 στο μείγμα μεθανίου-προπανίου. Η περαιτέρω προσθήκη αιθανίου στο μείγμα μεθανίου-αιθανίου και το γεγονός πως δεν έχουμε αντίστοιχα δεδομένα για μείγματα μεθανίου-προπανίου οδηγεί στο αποτέλεσμα που φαίνεται στον Πίνακα 32. Επομένως μπορεί να υποτεθεί πως με προσθήκη βαρύτερων υδρογονανθράκων σε μείγματα μεθανίου-υδρογονάνθρακα το σφάλμα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου θα αυξηθεί. Η υπόθεση αυτή μπορεί να υποστηριχθεί περισσότερο γνωρίζοντας πως στην αέρια φάση στα καθαρά συστατικά υπάρχουν υψηλότερα σφάλματα στον υπολογισμό ταχύτητας ήχου από PR και SRK στους βαρύτερους, απ' ότι στους ελαφρύτερους υδρογονάνθρακες.

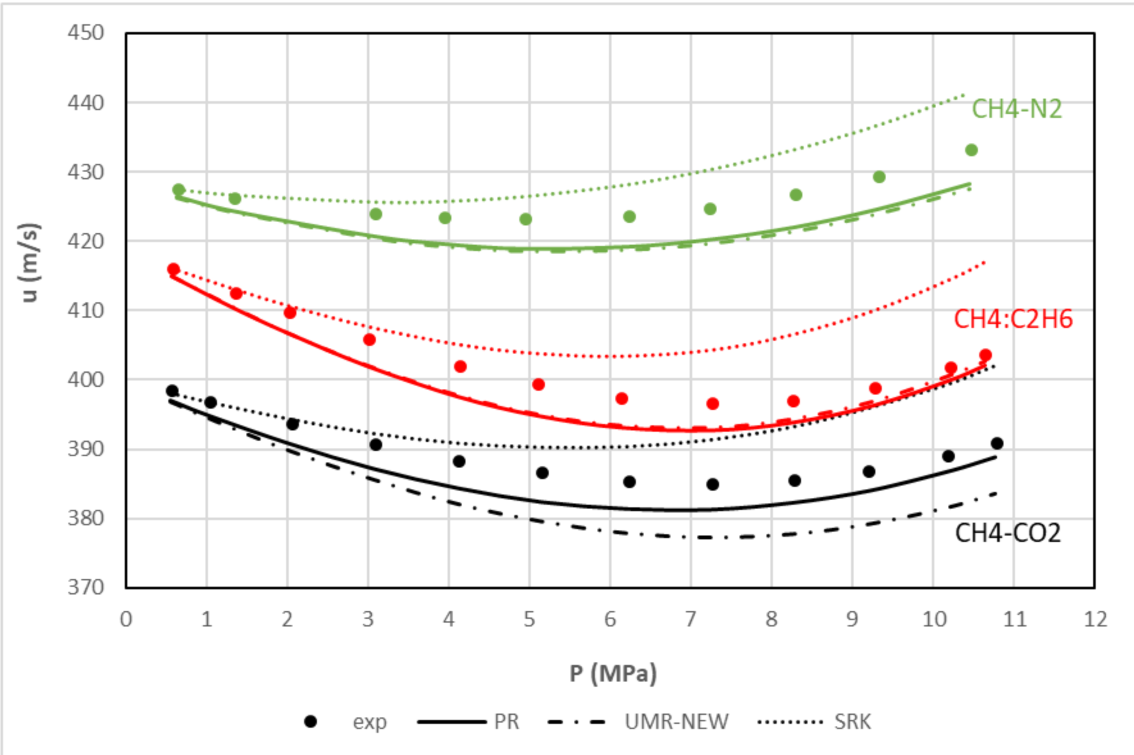
Για να συγκριθούν με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα τα αποτελέσματα μεταξύ των μειγμάτων στην αέρια φάση χρειάζεται να συγκριθούν δυαδικά μείγματα μεθανίου-συστατικού στα οποία έχουμε αποτελέσματα στην ίδια σύσταση μεθανίου, αλλάζοντας κάθε φορά το συστατικό που προστίθεται. Οι 3 συστάσεις στις οποίες υπήρχαν κοινά αποτελέσματα για μείγματα στην αέρια φάση είναι για μεθάνιο γραμμομοριακού κλάσματος 0,95, 0,85 και 0,7 για τα μείγματα μεθάνιο-αιθάνιο, μεθάνιο-διοξείδιο του άνθρακα και μεθάνιο-άζωτο. Στον Πίνακα 42 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα που έχουμε για κάθε μοντέλο υπολογισμού σε σταθερή σύσταση μεθανίου με προσθήκη των συστατικών αιθάνιο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα.

Πίνακας 42 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε δυαδικά μείγματα μεθανίου-συστατικού στην αέρια φάση, σε σταθερή σύσταση μεθανίου

y_{CH4}=0,95			
Συστατικά (Y=0,05)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**
C_2H_6	*0,8*	*0,8*	*1,2*
CO_2	*0,8*	*1,0*	*1,2*
N_2	*0,8*	*0,8*	*1,0*
y_{CH4}=0,85			
Συστατικά (Y=0,15)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**

C_2H_6	*0,9*	*0,9*	*1,9*
CO_2	*0,8*	*1,5*	*1,3*
N_2	*0,8*	*0,8*	*0,9*
y_{CH4}=0,7			
Συστατικά (Y=0,3)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**
C_2H_6	*1,5*	*1,5*	*2,9*
CO_2	*1,1*	*1,8*	*1,8*
N_2	*0,7*	*0,8*	*0,7*

Από τον παραπάνω πίνακα μπορεί να παρατηρηθεί ότι η PR εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου σε μείγματα μεθανίου-αζώτου και μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα απ' ότι σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου. Η SRK δίνει τα μικρότερα σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε μείγματα μεθανίου-αζώτου και τα υψηλότερα στον υπολογισμό σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου. Το UMR-NEW δίνει τα μικρότερα σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε μείγματα μεθανίου-αζώτου και τα υψηλότερα στον υπολογισμό σε μείγματα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα. Αναμένεται όπως παρατηρήθηκε και πριν μία αύξηση του μέσου σφάλματος για κάθε μοντέλο με αύξηση της σύστασης αιθανίου στα μείγματα μεθανίου-αιθανίου και διοξειδίου του άνθρακα στα μείγματα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα. Στην περίπτωση των μειγμάτων μεθανίου-αζώτου, παρατηρήθηκε μείωση του σφάλματος με προσθήκη αζώτου στο μείγμα. Τα παραπάνω συμπεράσματα αποτυπώνονται στο Διάγραμμα 59 για σταθερή σύσταση μεθανίου y=0,85 σε θερμοκρασία 300 K.



Διάγραμμα 59 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για δυαδικά μείγματα CH_4/N_2, CH_4/C_2H_6 και CH_4/CO_2 σύστασης μεθανίου y_{CH4}=0,85 σε θερμοκρασία T=300 K

3.4.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων στην υγρή φάση

3.4.2.1 Μείγματα $CH_4/C_{16}H_{34}$

Για τα μείγματα μεθανίου-δεκαεξανίου υπάρχουν δεδομένα για 3 διαφορετικές συστάσεις στην υγρή φάση που παρουσιάζονται στον Πίνακα 43.

Πίνακας 43 - Συστάσεις μειγμάτων $CH_4/C_{16}H_{34}$ για υπολογισμό ταχυτήτων ήχου

	Δ1	**Δ2**	**Δ3**
Methane	*0,679*	*0,51*	*0,323*
Hexadecane	*0,321*	*0,49*	*0,677*

Κάθε μία διαφορετική σύσταση ονομάζεται για χάριν συντομίας Δi με i=1-3. Τα ονόματα των μειγμάτων λαμβάνουν τιμές i με φθίνουσα σειρά σύστασης μεθανίου. Το Δ1 είναι το μείγμα με τη μεγαλύτερη σύσταση σε μεθάνιο και το Δ3 το μείγμα με τη μικρότερη.

Στον Πίνακα 44 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK, τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων και ο αριθμός σημείων (ζεύγη (P,T)) στα οποία υπάρχουν αποτελέσματα για τα 3 μείγματα μεθανίου-δεκαεξανίου.

Πίνακας 44 - Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα $CH_4/C_{16}H_{34}$

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός Σημείων
Δ1	*4,1*	*3,6*	*6,0*	*200-415*	*33-61*	*123*
Δ2	*7,4*	*5,7*	*8,1*	*300-400*	*16-63*	*121*
Δ3	*12,2*	*11,2*	*12,3*	*300-415*	*6-67*	*152*
ΟΛΙΚΟ	*8,2*	*7,2*	*9,1*	*200-415*	*6-67*	*396*

Από τον Πίνακα 44 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως το UMR-NEW δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την SRK και την PR για κάθε μείγμα. Μάλιστα η PR φαίνεται να εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τις τιμές ταχυτήτων ήχου από την SRK για μείγματα μεθανίου-δεκαεξανίου, παρατηρώντας το μέσο ολικό σφάλμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης δεκαεξανίου στο μείγμα, επιφέρει και αύξηση του σφάλματος για κάθε μοντέλο.

Για τα μείγματα μεθανίου-δεκαεξανίου υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ταχύτητας ήχου για κάθε σύσταση σε 5 διαφορετικές θερμοκρασίες. Οι θερμοκρασίες αυτές όμως ήταν διαφορετικές για κάθε σύσταση. Στους Πίνακες 45, 46 και 47 που ακολουθούν παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα που εμφανίζουν τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε ανά ισόθερμη για τις συστάσεις Δ1, Δ2 και Δ3 αντίστοιχα.

Πίνακας 45 – Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK στο μείγμα Δ1

T (K)	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)
292,15	*6,5*	*2,9*	*7,8*
313,15	*5,7*	*2,1*	*7,6*
340,15	*3,4*	*1,8*	*5,9*

373,15	*2,0*	*4,7*	*3,4*
413,15	*1,5*	*6,1*	*3,5*

Πίνακας 46 – Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK στο μείγμα Δ2

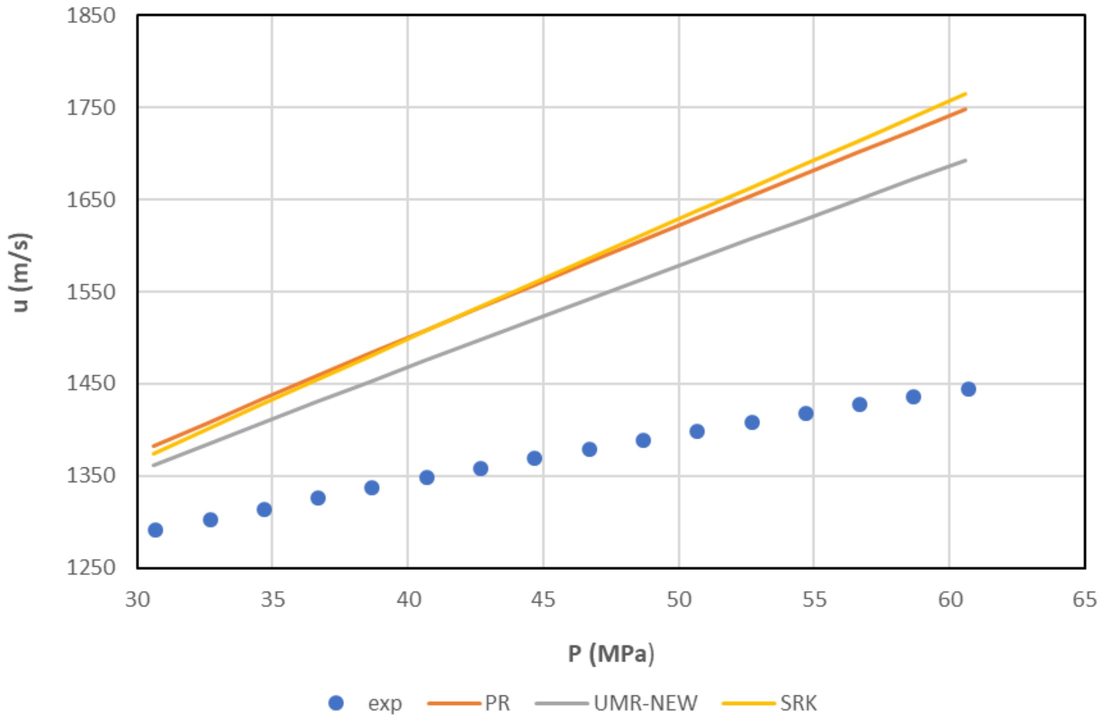
T (K)	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)
303,25	*9,7*	*7,8*	*9,9*
313,15	*9,0*	*7,0*	*9,4*
340,25	*6,9*	*5,0*	*7,7*
373,15	*6,0*	*4,3*	*7,1*
393,15	*5,3*	*4,2*	*6,4*

Πίνακας 47 – Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK στο μείγμα Δ3

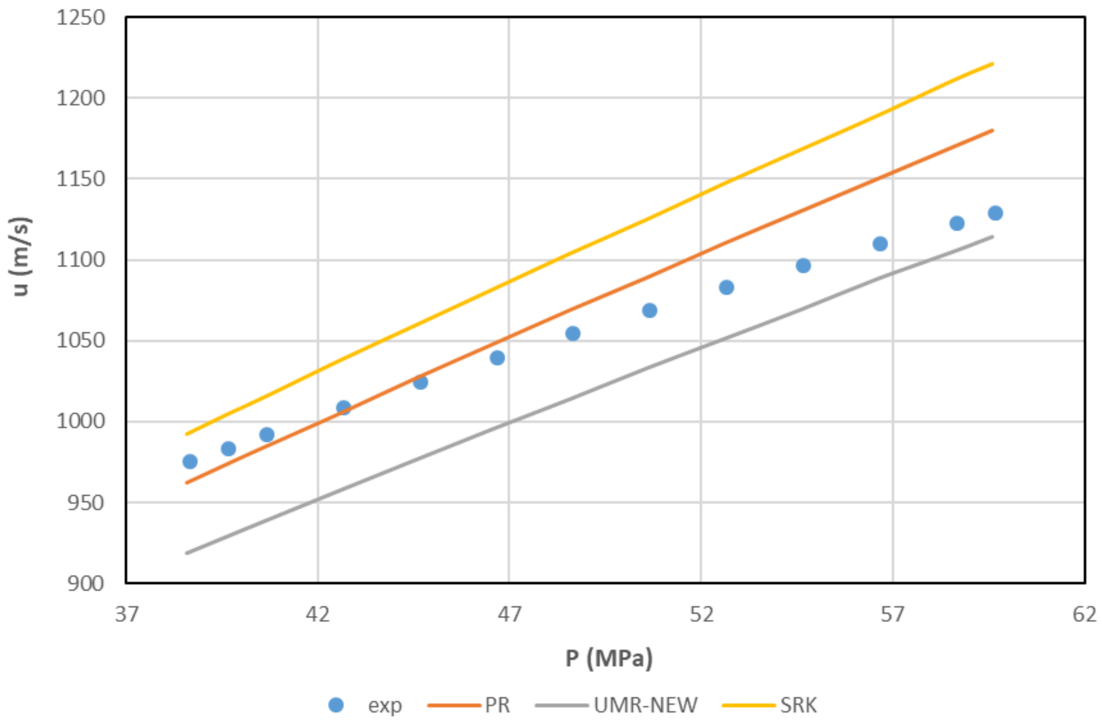
T (K)	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)
303,35	*16,1*	*15,5*	*15,0*
313,05	*13,7*	*12,9*	*13,3*
340,15	*11,6*	*10,4*	*11,8*
373,15	*10,3*	*9,0*	*11,0*
413,15	*9,5*	*8,3*	*10,7*

Από τον Πίνακα 45 για το μείγμα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο (Δ1) μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι το UMR-NEW υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου από τα μοντέλα PR και SRK καλύτερο σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τα άλλα 2 μοντέλα. Το μέσο σφάλμα ανά ισόθερμη μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας για PR και SRK ενώ δε συμβαίνει το ίδιο για το UMR-NEW. Στους Πίνακες 46 και 47 που παρουσιάζουν αποτελέσματα σε μείγματα με αυξημένη σύσταση σε δεκαεξάνιο, το UMR-NEW εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τιμές ταχυτήτων ήχου από τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK για όλες τις θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα τα μέσα σφάλματα σε αυτές τις συστάσεις μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας για όλα τα μοντέλα υπολογισμού.

Το UMR-NEW φαίνεται να εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια ταχύτητες ήχου σε υψηλές πιέσεις (μεγαλύτερες των 30 MPa). Σε αυτές τις πιέσεις εμφανίζονται και τα υψηλότερα σφάλματα στην υγρή φάση και για τα 3 μοντέλα υπολογισμού και η ικανότητα του UMR-NEW να δίνει καλύτερα αποτελέσματα από τις PR και SRK σε αυτές τις πιέσεις οδήγησε στο να αποτυπώνει μικρότερο μέσο ολικό σφάλμα ανά ισόθερμη. Ακολουθούν ενδεικτικά τα Διαγράμματα 60 και 61. Στο Διάγραμμα 60 φαίνεται η υπεροχή του UMR-NEW σε πιέσεις υψηλότερες των 30 MPa σε θερμοκρασία 303,25 K για το μείγμα Δ2. Σημαντικό να παρατηρηθεί στο Διάγραμμα 60 πως εμφανίζονται πολύ υψηλά σφάλματα και για τα 3 μοντέλα στις υψηλότερες πιέσεις. Στο Διάγραμμα 61 φαίνεται η υπεροχή της PR στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για το μείγμα Δ1 σε θερμοκρασία 373, 15 K.

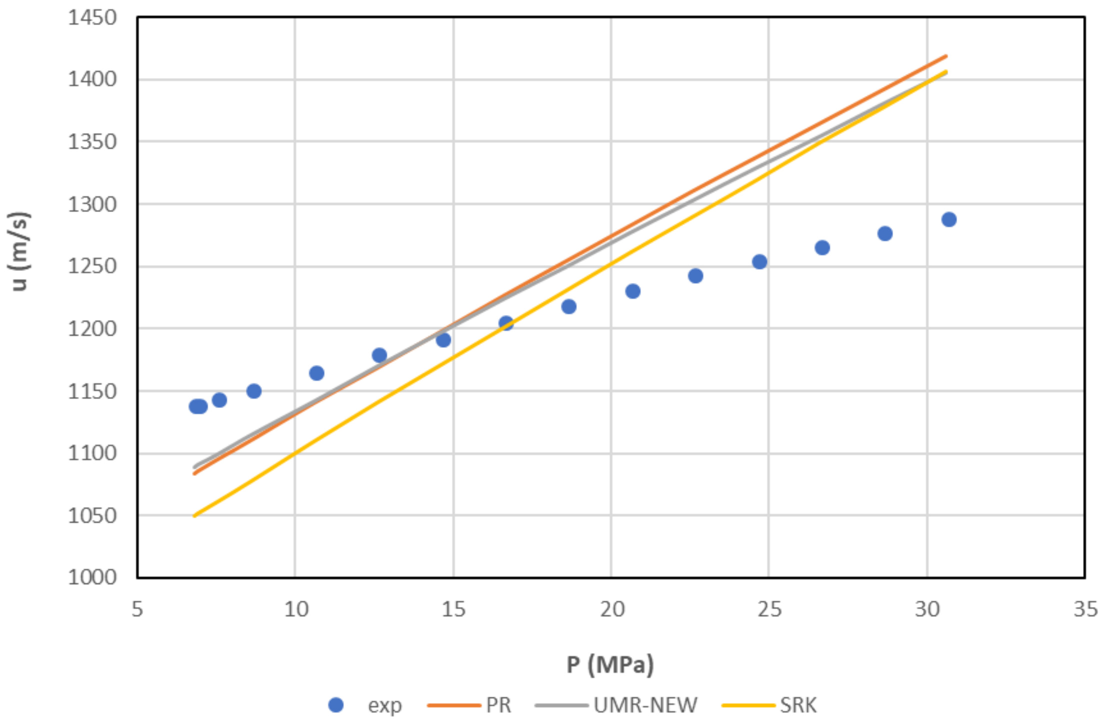


Διάγραμμα 60 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για το μείγμα Δ2 σε θερμοκρασία 303,25 K



Διάγραμμα 61 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το μείγμα Δ1 σε θερμοκρασία 373,15 K

Σε χαμηλότερες πιέσεις (16-30 MPa) η SRK δίνει κατά βάση καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW και σε ακόμα χαμηλότερες (6-16 MPa) συνήθως υπερτερούν PR και UMR-NEW έναντι της SRK. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 62 για το μείγμα Δ3 σε θερμοκρασία 340,15 K.



Διάγραμμα 62 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το μείγμα Δ3 σε θερμοκρασία 340,15 K

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 60 και 62 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως σε μείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε δεκαεξάνιο τα 3 μοντέλα υπολογίζουν διαφορετική κλίση της καμπύλης ταχύτητας ήχου-P, εμφανίζοντας πολύ υψηλά σφάλματα στις υψηλότερες πιέσεις. Σε μείγμα με χαμηλότερη περιεκτικότητα σε δεκαεξάνιο υπάρχει και πάλι αποτυχία στον υπολογισμό της κλίσης, αλλά μικρότερη από αυτή που παρατηρήθηκε πριν (βλέπε Διάγραμμα 61).

3.4.3 Συμπεράσματα

Ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για την πρόρρηση ταχυτήτων ήχου των δυαδικών μειγμάτων, με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε. Αρχικά παρατίθενται τα συμπεράσματα για την αέρια φάση:

Η PR δίνει κατά βάση καλύτερα αποτελέσματα από τα μοντέλα UMR-NEW και SRK στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου δυαδικών μειγμάτων (εκτός από το μείγμα μεθανίου-αιθανίου που PR και UMR-NEW εμφανίζουν παρόμοια αποτελέσματα). Μάλιστα αν τα δυαδικά μείγματα έχουν ως ένα από τα συστατικά τους το μεθάνιο το μέσο ολικό σφάλμα για κάθε μοντέλο ανά μείγμα αυξάνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης μεθανίου στο μείγμα εκτός από το δυαδικό μείγμα μεθανίου-αζώτου (που το μέσο ολικό σφάλμα των μοντέλων μειώνεται με μείωση της συγκέντρωσης μεθανίου στο μείγμα).

Η SRK εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια από την PR και το UMR-NEW τις τιμές ταχύτητας ήχου σε χαμηλές πιέσεις ανά ισόθερμη στην αέρια φάση. Μάλιστα το εύρος πιέσεων στο οποίο συμβαίνει αυτό αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας μεθανίου στο μείγμα σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου και μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα και μειώνεται με αύξηση της ποσότητας μεθανίου στο μείγμα σε μείγματα μεθανίου-αζώτου. Η αύξηση της θερμοκρασίας στο ίδιο μείγμα οδηγεί επίσης σε αύξηση του εύρους πιέσεων που η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Το σφάλμα επομένως που αποδίδει η SRK ανά ισόθερμη μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

PR και UMR-NEW εκτιμούν με μεγαλύτερη ακρίβεια τις τιμές ταχύτητας ήχου από την SRK σε μέσες και υψηλότερες πιέσεις. Κατά βάση η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το UMR-NEW σε αυτό το εύρος πιέσεων με εξαίρεση πολύ υψηλές πιέσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Με αύξηση της συγκέντρωσης μεθανίου σε μείγματα μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα και με αύξηση συγκέντρωσης αζώτου σε μείγματα μεθανίου-αζώτου αυξάνεται το εύρος υψηλών πιέσεων στο οποίο το UMR-NEW δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR. Με αύξηση της θερμοκρασίας στο ίδιο μείγμα, μειώνεται το αντίστοιχο εύρος πιέσεων. Τα συγκεκριμένα συμπεράσματα δεν ισχύουν για μείγματα μεθανίου-αιθανίου στα οποίο σε υψηλότερες πιέσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες και σε υψηλές περιεκτικότητες μεθανίου υπερτερεί η PR.

Η SRK υποεκτιμά συστηματικά τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Αντίθετα UMR-NEW και PR τις υποεκτιμούν εκτός από υψηλές πιέσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες. Στο εύρος πιέσεων που το UMR-NEW δίνει καλύτερα αποτελέσματα από την PR στην εκτίμηση ταχυτήτων ήχου δυαδικών μειγμάτων PR και UMR-NEW αποδίδουν υψηλότερες τιμές από τα πειραματικά δεδομένα (με εξαίρεση το μείγμα μεθανίου-αιθανίου που συμβαίνει το αντίστροφο). Η καμπύλη ταχύτητας ήχου-P της SRK βρίσκεται πάντα πάνω από τις αντίστοιχες των PR Και UMR-NEW. Αντίστοιχα η καμπύλη της PR βρίσκεται πάντα πάνω από την αντίστοιχη του UMR-NEW (με εξαίρεση τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα μεταξύ διαφορετικών δυαδικών μειγμάτων μπορούν να εξαχθούν τα συμπεράσματα που ακολουθούν. Για την PR φαίνεται πως τα μείγματα μεθανίου με ανόργανα συστατικά δίνουν λίγο καλύτερα αποτελέσματα από αυτά με υδρογονάνθρακες. Η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα στο μείγμα μεθανίου-αζώτου σε σχέση με τα υπόλοιπα μείγματα. Για το UMR-NEW φαίνεται να ισχύει πως τα μείγματα μεθανίου με υδρογονάνθρακες δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από τα μείγματα με ανόργανα συστατικά (εκτός από το μείγμα CH_4/N_2).

Όσον αφορά τα αποτελέσματα στην υγρή φάση που υπήρχαν δεδομένα για μείγματα μεθανίου-δεκαεξανίου το UMR-NEW έδωσε κατά κύριο λόγο καλύτερα αποτελέσματα από PR και SRK στον υπολογισμό υγρών ταχυτήτων ήχου ιδίως σε υψηλές πιέσεις (μεγαλύτερες των 30 MPa) [εξαίρεση αποτέλεσε το μείγμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο που η PR έδωσε μικρότερα σφάλματα από τα άλλα 2 μοντέλα σε υψηλές πιέσεις στις υψηλότερες θερμοκρασίες]. Σε χαμηλότερες πιέσεις η SRK εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τις τιμές ταχυτήτων ήχου από τα άλλα 2 μοντέλα. Και τα 3 μοντέλα δεν υπολογίζουν σωστά την κλίση της καμπύλης ταχυτήτων-ήχου-P με την απόκλιση από την κλίση των πειραματικών να μεγαλώνει όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα δεκαεξανίου στο μείγμα.

3.5 Υπολογισμός Συντελεστών Joule-Thomson σε δυαδικά μείγματα

Για τον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson δυαδικών μειγμάτων βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα στη βιβλιογραφία [22] για μείγματα μεθανίου-αιθανίου και μεθανίου-προπανίου [23], [24]. Τα μείγματα έχουν ακριβώς ίδιες συστάσεις με αυτές που υπήρχαν και στον υπολογισμό C_p. Για το μείγμα CH_4-C_2H_6 υπάρχουν δεδομένα για μία σύσταση πλούσια σε μεθάνιο M_{C1-C2}(CH_4:0,84874 - C_2H_6:0,15126), και για το μείγμα CH_4-C_3H_8 υπάρχουν δεδομένα για δύο συστάσεις, μία για σχεδόν ισομοριακό μείγμα $M_{C1-C3,1}$(CH_4:0,494 – C_3H_8:0,506) και μία για μείγμα πλουσιότερο σε προπάνιο $M_{C1-C3,2}$(CH_4:0,2423 – C_3H_8:0,7577).

3.5.1 Μείγμα CH_4/C_2H_6

Για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου υπάρχουν δεδομένα για μία σύσταση (0,84874:0,15126) στην αέρια φάση στα οποία έγιναν υπολογισμοί σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες (250 K, 275 K, 300 K και 350 K), στο εύρος πιέσεων 0,6 έως 30 MPa. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε 48 σημεία (P,T). Στον Πίνακα 48 παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη και το μέσο ολικό σφάλμα που εμφάνισε κάθε μοντέλο.

Πίνακας 48 - Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη και μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγμα CH_4/C_2H_6 σύστασης 0,84874:0,15126

T(K)	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)
250	*23,3*	*23,3*	*11,9*
275	*10,8*	*10,8*	*4,7*
300	*4,1*	*4,1*	*2,6*
350	*8,2*	*8,0*	*1,8*
ΟΛΙΚΟ	*11,8*	*11,7*	*5,4*

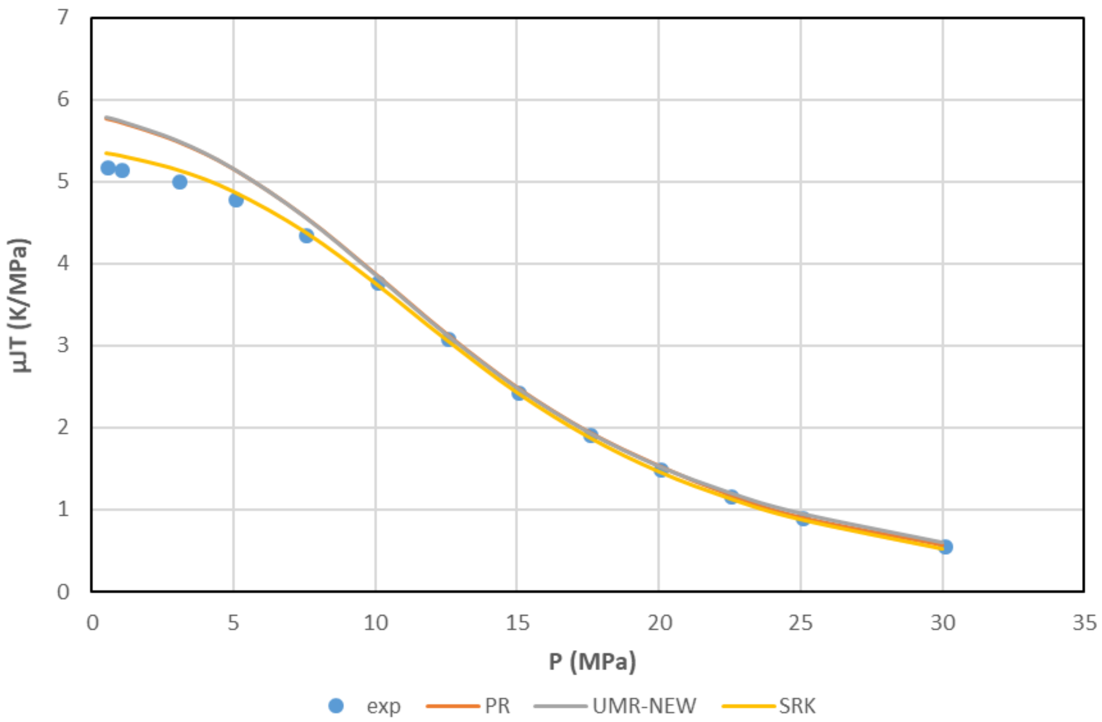
Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η SRK δίνει μικρότερο σφάλμα στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson από PR και UMR-NEW. PR και UMR-NEW δίνουν παρόμοιο αποτέλεσμα. Επίσης το μέσο σφάλμα ανά ισόθερμη μειώνεται για το κάθε μοντέλο, με αύξηση της θερμοκρασίας με εξαίρεση την υψηλότερη θερμοκρασία για PR και UMR-NEW.

Σημαντικό να ειπωθεί πως ο συντελεστής Joule-Thomson σε αυτά τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων γι’ αυτό το μείγμα είναι θετικός και η τιμή του μειώνεται με αύξηση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία. Επιπλέον σε χαμηλές πιέσεις η τιμή του μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση, ενώ σε υψηλές πιέσεις η τιμή του αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση. Τα υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται και για τα 3 μοντέλα σε υψηλές πιέσεις καθώς εκεί η τιμή του πειραματικά υπολογιζόμενου συντελεστή Joule-Thomson είναι πολύ μικρή και έτσι ο πολύ μικρός παρονομαστής του κλάσματος στον υπολογισμό του απόλυτου σφάλματος οδηγεί σε πολύ μεγάλη τιμή του απόλυτου σφάλματος. Το συγκεκριμένο δεδομένο οδηγεί στο συμπέρασμα πως το σφάλμα είναι αρκετά υψηλό σε ζεύγη σημείων (P,T) των πειραματικών δεδομένων και βρίσκονται κοντά σε σημεία της καμπύλης αναστροφής. Υψηλά σφάλματα για την PR και το UMR-NEW εμφανίζονται επίσης σε χαμηλές πιέσεις.

Η SRK εκτός από το μέσο ολικό σφάλμα και τα μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από την PR και το UMR-NEW σε όλο το εύρος πιέσεων στο οποίο υπάρχουν δεδομένα. Η βασική διαφορά των 3 μοντέλων είναι πως η SRK εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τους συντελεστές Joule-Thomson στις χαμηλές πιέσεις. Σε υψηλότερες πιέσεις τα αποτελέσματα και των 3 μοντέλων είναι παρόμοια.

Και τα 3 μοντέλα υπερεκτιμούν κατά βάση τις τιμές συντελεστών Joule-Thomson σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Τα αποτελέσματα που δίνουν PR Και UMR-NEW σχεδόν ταυτίζονται, με την SRK να αποδίδει χαμηλότερες τιμές μ_{JT} και από τα δύο μοντέλα.

Όλα τα παραπάνω μπορούν να αποτυπωθούν στο Διάγραμμα 63 που ακολουθεί ενδεικτικά.



Διάγραμμα 63 – Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για μείγμα μεθανίου-αιθανίου σύστασης 0,84874:0,15126 σε T=250 K

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για το μείγμα μεθανίου-αιθανίου (0,84874:0,15126) σε σχέση με αυτά για καθαρό μεθάνιο σε αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων παρατηρείται πως υπάρχει ίδια συμπεριφορά στις χαμηλές πιέσεις στις οποίες υπερτερεί η SRK και ότι PR και SRK προβλέπουν υψηλότερες τιμές συντελεστή Joule-Thomson από τα πειραματικά δεδομένα. Η προσθήκη αιθανίου στο μείγμα αλλάζει τη συμπεριφορά σε υψηλές πιέσεις στις χαμηλότερες θερμοκρασίες όπου ενώ για το καθαρό μεθάνιο υπερτερούσε η PR και είχαμε πρόβλεψη χαμηλότερων τιμών συντελεστών Joule-Thomson από τις τιμές των πειραματικών σημείων, στο δυαδικό μείγμα υπερτερεί η SRK και αποδίδει υψηλότερες τιμές από τα πειραματικά σημεία. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως και στην περίπτωση δυαδικού μείγματος η SRK υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια τα σημεία κοντά στην καμπύλη αναστροφής σε υψηλές πιέσεις από ένα μοντέλο που χρησιμοποιεί την PR.

3.5.2 Μείγμα CH_4/C_3H_8

Για τα μείγματα μεθανίου-προπανίου υπάρχουν πειραματικά δεδομένα για 2 διαφορετικές συστάσεις, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Μία για το σχεδόν ισομοριακό μείγμα $M_{C1\text{-}C3,1}$ (0,494:0,506) και μία για μείγμα πλουσιότερο σε προπάνιο $M_{C1\text{-}C3,2}$ (0,2423:0,7577). Στην περίπτωση του υπολογισμού συντελεστή Joule-Thomson έγιναν υπολογισμοί για μία θερμοκρασία σε κάθε σύσταση στην υγρή φάση .

Στον Πίνακα 49 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα των PR, UMR-NEW και SRK, οι θερμοκρασίες, το εύρος πιέσεων καθώς και ο αριθμός σημείων [ζεύγη (P,T)] στα οποία έγιναν υπολογισμοί για τα μείγματα $M_{C1\text{-}C3,1}$ και $M_{C1\text{-}C3,2}$ στην υγρή φάση.

Πίνακας 49 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε μείγματα μεθανίου-προπανίου στην υγρή φάση

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός σημείων
$M_{C1\text{-}C3,1}$	*7,6*	*57*	*13,6*	*172,4*	*2-13*	*10*
$M_{C1\text{-}C3,2}$	*1,5*	*29,2*	*6,4*	*201,8*	*1-14*	*9*
ΟΛΙΚΟ	*4,7*	*43,8*	*10,2*	*172,4-201,8*	*1-14*	*19*

Από τον Πίνακα 49 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η PR δίνει μικρότερο σφάλμα από την SRK και το UMR-NEW στην εκτίμηση συντελεστή Joule-Thomson για τα 2 μείγματα στις θερμοκρασίες που υπάρχου δεδομένα στην υγρή φάση. Παρατηρείται κι εδώ ένα πολύ υψηλό σφάλμα στην εκτίμηση συντελεστή Joule-Thomson από το UMR-NEW. Το συγκεκριμένο σφάλμα οφείλεται, όπως αναλύθηκε στο υποκεφάλαιο 3.2.2 στην προεκβολή των παραμέτρων του μοντέλου σε χαμηλές θερμοκρασίες (οι δυαδικές ενεργειακές παράμετροι του UMR-NEW είχαν υπολογιστεί με προσαρμογή σε VLE δεδομένα για θερμοκρασίες υψηλότερες των 213). Οι δύο θερμοκρασίες στις οποίες υπάρχουν δεδομένα βρίσκονται εντός του συγκεκριμένου θερμοκρασιακού εύρους, επομένως για τη βελτίωση των αποτελεσμάτων που αποδίδει το μοντέλο UMR-NEW θα χρησιμοποιηθούν εκ νέου οι παράμετροι UMR-NEW2 που αναπτύχθηκαν στο υποκεφάλαιο 3.2.2.1 για μείγμα μεθανίου-προπανίου.

Στον Πίνακα 50 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα που δίνει το UMR-NEW2 στον υπολογισμό Joule-Thomson για τα μείγματα $M_{C1\text{-}C3,1}$ και $M_{C1\text{-}C3,2}$ στις θερμοκρασίες και πιέσεις που αναφέρονται στον Πίνακα 52.

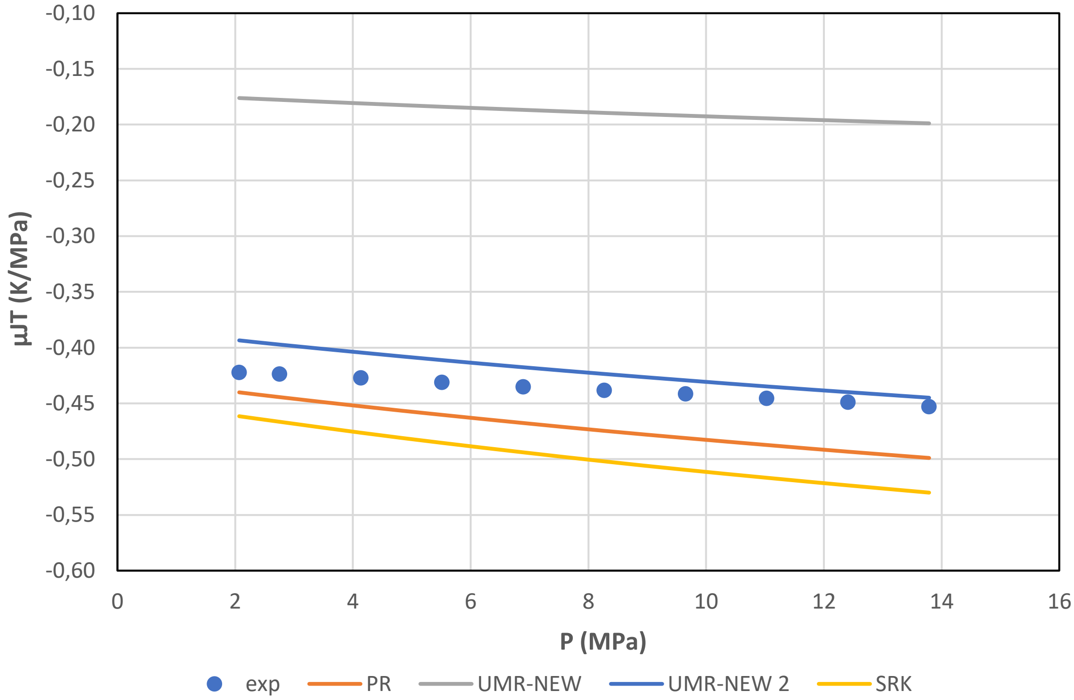
Πίνακας 50 – Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson για το μοντέλο UMR-NEW2 σε μείγματα μεθανίου-προπανίου $M_{C1\text{-}C3,1}$ και $M_{C1\text{-}C3,2}$ στην υγρή φάση

Μείγμα	UMR-NEW2 (AAD%)
$M_{C1\text{-}C3,1}$	*3,9*
$M_{C1\text{-}C3,2}$	*8,2*
ΟΛΙΚΟ	*5,9*

Συγκρίνοντας τα σφάλματα του UMR-NEW 2 με αυτά που αποτυπώνονται στον Πίνακα 49 για PR, UMR-NEW και SRK μπορεί να παρατηρηθεί αρχικά πως το UMR-NEW 2 βελτιώνει σε εξαιρετικό βαθμό το σφάλμα του UMR-NEW και μάλιστα στη θερμοκρασία 172,4 K για το $M_{C1\text{-}C3,1}$ δίνει καλύτερη εκτίμηση συντελεστή Joule-Thomson από τα υπόλοιπα μοντέλα. Στα 201,8 K για το $M_{C1\text{-}C3,2}$ παραμένει καλύτερη η PR.

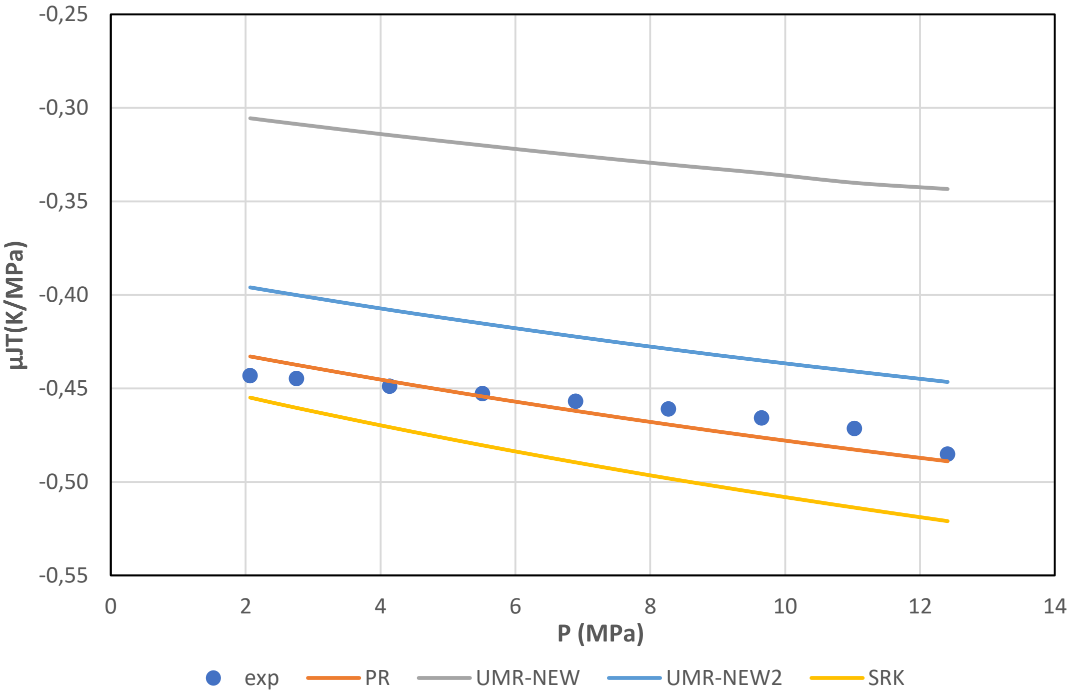
Σημαντικό να παρατηρηθεί σε αυτό το σημείο πως σε αυτές τις θερμοκρασίες και πιέσεις ο συντελεστής Joule-Thomson λαμβάνει αρνητική τιμή και για τα 2 μείγματα κι επίσης μειώνεται με αύξηση της πίεσης.

Ακολουθούν τα Διαγράμματα 64 και 65 που παρουσιάζουν τα αποτελέσματα για τα 2 διαφορετικά μείγματα.



Διάγραμμα 64 – Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το μείγμα μεθανίου-προπανίου $M_{C1\text{-}C3,1}$ σε T=172,4 K

Στο Διάγραμμα 64 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson σε T=172,4 K για το μείγμα μεθανίου-προπανίου σύστασης 0,494:0,506. Το UMR-NEW2 δίνει το καλύτερο αποτέλεσμα μεταξύ των μοντέλων (εκτός από χαμηλές πιέσεις που είναι καλύτερη η PR) και βελτιώνει σε εξαιρετικό βαθμό τα αποτελέσματα που δίνει το UMR-NEW. Τόσο το UMR-NEW όσο και το UMR-NEW 2 υπερεκτιμούν τις τιμές συντελεστών Joule-Thomson σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων, ενώ PR και SRK τις υποεκτιμούν. Τα πολύ υψηλά σφάλματα που υπάρχουν σε αυτή την περιοχή οφείλονται στην πολύ χαμηλή θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το μείγμα (-100^{o}C περίπου).



Διάγραμμα 65 – Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για το μείγμα μεθανίου-προπανίου $M_{C1-C3,2}$ σε T=201,8 K

Στο Διάγραμμα 65 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των PR, UMR-NEW, SRK και UMR-NEW2 στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson σε T=201,8 K για το μείγμα μεθανίου-προπανίου σύστασης 0,2423:0,7577. H PR δίνει το καλύτερο αποτέλεσμα μεταξύ των μοντέλων. Κι εδώ το UMR-NEW 2 βελτιώνει πάρα πολύ τα αποτελέσματα που δίνει το UMR-NEW. Επίσης το UMR-NEW όσο και το UMR-NEW2 υπερεκτιμούν τις τιμές συντελεστών Joule-Thomson σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων, ενώ η SRK τις υποεκτιμά. Η PR σε αυτή τη θερμοκρασία δίνει σε χαμηλές πιέσεις υψηλότερες τιμές από τα πειραματικά και στις υπόλοιπες χαμηλότερες.

Τα σφάλματα που αποδίδουν τα μοντέλα για το μείγμα που είναι πλουσιότερο σε προπάνιο είναι μικρότερα από αυτά που αποδίδουν για το σχεδόν ισομοριακό μείγμα, γεγονός που δεν αναμένονταν. Αυτό οφείλεται πιθανώς στις θερμοκρασίες στις οποίες υπάρχουν δεδομένα, καθώς για το μείγμα που είναι πλουσιότερο σε προπάνιο η θερμοκρασία είναι 30 K χαμηλότερη από την αντίστοιχη στο σχεδόν ισομοριακό μείγμα. Σε όσο χαμηλότερη θερμοκρασία βρίσκεται το μείγμα τόσο υψηλότερα είναι τα σφάλματα στην υγρή φάση.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για το μείγμα μεθανίου-προπανίου σε σχέση με αυτά που για καθαρό προπάνιο και μεθάνιο σε αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων παρατηρείται πως υπάρχει υπεροχή της PR έναντι της SRK στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson και για τα καθαρά συστατικά, όπως και για τα δυαδικά μείγματα, σε αυτή την περιοχή. Επιπλέον σε αυτές τις θερμοκρασίες οι δύο καταστατικές εξισώσεις δίνουν χαμηλότερες τιμές από τα πειραματικά τόσο για τα δυαδικά μείγματα μεθανίου-προπανίου, όσο και για το καθαρό προπάνιο και με αύξηση της θερμοκρασίας το σφάλμα ανά πίεση μειώνεται.

3.5.3 Συμπεράσματα

Ακολουθούν κάποια συμπεράσματα για την πρόρρηση συντελεστών Joule-Thomson των δυαδικών μειγμάτων στα οποία υπάρχουν δεδομένα, με βάση την ανάλυση που προηγήθηκε:

Όσον αφορά τον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson στην αέρια φάση για το μείγμα μεθανίου-αιθανίου παρατηρείται ότι η SRK έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW κυρίως στις χαμηλές πιέσεις. Παρατηρήθηκε επίσης πως τα αποτελέσματα που δίνουν τα μοντέλα υπολογισμού βρίσκονται κατά κύριο λόγο σε υψηλότερες τιμές από τα πειραματικά δεδομένα.

Όσον αφορά τον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson στην υγρή φάση, υπάρχουν αποτελέσματα για μείγματα μεθανίου-προπανίου μόνο σε 2 θερμοκρασίες χαμηλότερες των 213 K. Παρατηρήθηκαν πολύ υψηλά σφάλματα για το μοντέλο UMR-NEW. Το συγκεκριμένο σφάλμα οφείλεται στην προεκβολή των παραμέτρων αλληλεπίδρασης μεθανίου-προπανίου σε χαμηλές θερμοκρασίες (οι δυαδικές ενεργειακές παράμετροι του UMR-NEW είχαν υπολογιστεί με προσαρμογή σε VLE δεδομένα για θερμοκρασίες υψηλότερες των 214). Για να ξεπεραστεί το συγκεκριμένο πρόβλημα χρησιμοποιήθηκαν εκ νέου οι παράμετροι UMR-NEW 2 το οποίο αναπτύχθηκε στο υποκεφάλαιο 3.2.2.1. Η χρήση του συγκεκριμένου μοντέλου βελτίωσε σε εξαιρετικό βαθμό τους υπολογισμούς των συντελεστών Joule-Thomson. Μάλιστα για το μείγμα μεθανίου-προπανίου σύστασης 0,494:0,506 έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ των 4 μοντέλων υπολογισμού. Στο μείγμα πλουσιότερο σε προπάνιο (0,2423:0,7577) η PR είχε το καλύτερο αποτέλεσμα. Γενικώς η PR έδωσε μικρότερο σφάλμα και από το UMR-NEW και από την SRK σε αυτές τις θερμοκρασίες για τα δύο μείγματα. PR και SRK έδωσαν υψηλότερες τιμές συντελεστή Joule-Thomson από τα πειραματικά δεδομένα ενώ τα 2 μοντέλα UMR έδωσαν χαμηλότερες. Τέλος παρατηρήθηκε πως σε χαμηλές θερμοκρασίες στην υγρή φάση υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες και με αύξηση της θερμοκρασίας τα αποτελέσματα βελτιώνονται.

4.Πρόρρηση ιδιοτήτων πολυσυστατικών μειγμάτων

4.1 Μεθοδολογία

Αφού ολοκληρώθηκε η εκτίμηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων για τα δυαδικά μείγματα ακολουθεί η ανάλυση σε πολυσυστατικά μείγματα που προσομοιάζουν πραγματικά μείγματα φυσικού αερίου. Και στην περίπτωση των πολυσυστατικών μειγμάτων η ανάλυση επικεντρώνεται στην εκτίμηση των ιδιοτήτων: ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση (C_p), ταχυτήτων ήχου (u) και συντελεστή Joule-Thomson (μ_{JT}) που είναι και ο σκοπός της παρούσας εργασίας. Για τη θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο (C_v) δεν βρέθηκαν δεδομένα στη βιβλιογραφία ούτως ώστε να πραγματοποιηθεί ανάλυση.

Χρησιμοποιούνται εκ νέου οι καταστατικές εξισώσεις PR και SRK και το μοντέλο UMR-NEW με τα χαρακτηριστικά που περιγράφονται στο υποκεφάλαιο 3.1. Για τον υπολογισμό σφαλμάτων χρησιμοποιήθηκαν κι εδώ οι σχέσεις (64) και (65) που αναφέρονται στο υποκεφάλαιο 2.2. του κεφαλαίου 2.

4.2 Υπολογισμός θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση σε πολυσυστατικά μείγματα

Για τον υπολογισμό C_p δυαδικών μειγμάτων βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα στη βιβλιογραφία για 3 πολυσυστατικά μείγματα στην αέρια φάση [22], [29]. Οι συστάσεις των πολυσυστατικών μειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 51.

Πίνακας 51 - Συστάσεις πολυσυστατικών μειγμάτων για υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση

	M1	**M2**	**M3**
Nitrogen	*0,00496*	*0,03187*	*0,09939*
Carbon dioxide	-	*0,0149*	*0,02090*
Methane	*0,89569*	*0,88405*	*0,79942*
Ethane	*0,08348*	*0,05166*	*0,05029*
Propane	*0,01197*	*0,01176*	*0,03000*
Isobutane	*0,00149*	*0,00149*	*0,00008*
Normal Butane	*0,00015*	*0,00226*	-
Isopentane	-	*0,00056*	-
Normal Pentane	-	*0,00049*	-
Isohexane	-	*0,000216*	-
Hexane	-	*0,000136*	-
Benzene	-	*0,000272*	-
Cyclohexane	-	*0,000065*	-
Isoheptanes	-	*0,000100*	-
Normal Heptane	-	*0,000041*	-
Methyl Cyclohexane	-	*0,000052*	-
Toluene	-	*0,000030*	-

Isooctanes	-	*0,000029*	-
Normal Octane	-	*0,000008*	-
Isononanes	-	*0,000009*	-
Normal Nonane	-	*0,000002*	-

Κάθε μία διαφορετική σύσταση ονομάζεται για χάριν συντομίας Mi με i=1-3. Τα ονόματα των μειγμάτων λαμβάνουν τιμές i με φθίνουσα σειρά σύστασης μεθανίου. Το M1 είναι το μείγμα με την μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο και το M3 το μείγμα με τη μικρότερη.

Στον Πίνακα 52 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK, τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων και ο αριθμός σημείων (ζεύγη (P,T)) στα οποία έγιναν υπολογισμοί για τα 3 πολυσυστατικά μείγματα.

Πίνακας 52 - Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε πολυσυστατικά μείγματα

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός Σημείων
M1	*0,9*	*1,0*	*1,5*	*307-407*	*14-41*	*30*
M2	*1,5*	*1,7*	*0,6*	*307-407*	*14-41*	*30*
M3	*2,3*	*2,3*	*1,5*	*250-350*	*0,6-30*	*54*
ΟΛΙΚΟ	*1,7*	*1,8*	*1,3*	*250-407*	*0,6-41*	*114*

Από τον Πίνακα 52 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW στα μείγματα M2 και M3, ενώ PR και UMR-NEW στο μείγμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο. Παρότι τα μείγματα M1 και M2 είναι περισσότερο πολύπλοκα όσον αφορά τη σύσταση τους (περιέχουν περισσότερα βαριά συστατικά σε πολύ μικρές όμως περιεκτικότητες), το μείγμα M3 με την χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο είναι αυτό που αποδίδει το υψηλότερο σφάλμα.

Θα ακολουθήσει πρώτα μία ανάλυση για τα μείγματα M1 και M2 για τα οποία έχουν εκτελεστεί υπολογισμοί στο ίδιο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων. Οι διαφορές στη σύσταση των 2 μειγμάτων είναι πως το M2 είναι περισσότερο πολύπλοκο (20 συστατικά έναντι 7), περιέχει αρκετά βαριά συστατικά (με 6 άτομα άνθρακα και μεγαλύτερα) σε πολύ χαμηλές περιεκτικότητες (το άθροισμα των γραμμομοριακών κλασμάτων όλων των διαφορετικών βαρέων συστατικών δεν ξεπερνάει το 0,1%), περιέχει ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα (1,5%) γεγονός που δε συμβαίνει στο M1, έχει υψηλότερη περιεκτικότητα σε άζωτο (3,2% έναντι 0,5%) και χαμηλότερη σε αιθάνιο (5% έναντι 8%). Παρόμοιες είναι η περιεκτικότητες τους σε μεθάνιο (λίγο υψηλότερη για το M1), προπάνιο, βουτάνιο και ισοβουτάνιο.

Για τον υπολογισμό C_p για τα M1 και M2 έγιναν υπολογισμοί σε 6 διαφορετικές πιέσεις (15, 20, 25, 30, 35, 40 MPa) και 5 διαφορετικές θερμοκρασίες (307,85, 332,45, 356,96, 381,55 και 406,25 K). Στον Πίνακα 53 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα που εμφανίζουν τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK ανά ισοβαρείς καμπύλες αντίστοιχα για τα μείγματα M1 και M2.

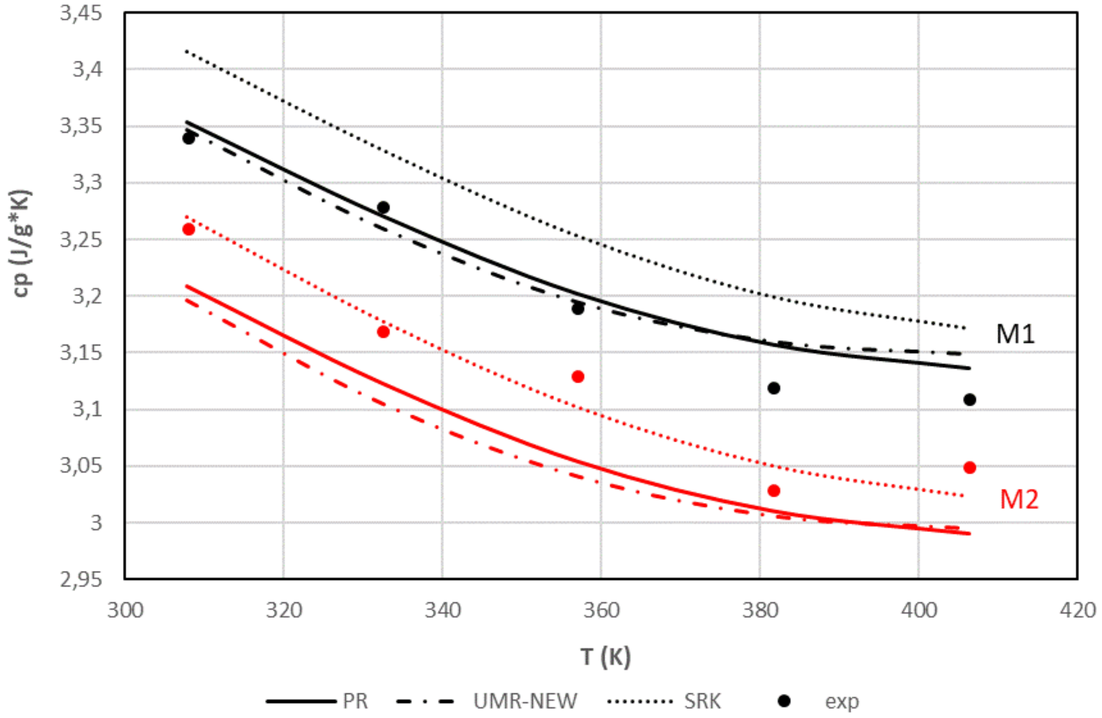
Πίνακας 53 – Μέσα σφάλματα ανά ισόβαρή στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK στα πολυσυστατικά μείγματα M1 και M2

Μείγματα	**Ισοβαρείς**					
	15 MPa	**20 MPa**	**25 MPa**	**30 MPa**	**35 MPa**	**40 MPa**
PR (AAD%)						
M1	*1,5*	*1,6*	*0,8*	*0,6*	*0,3*	*0,6*
M2	*1,5*	*1,6*	*0,8*	*0,6*	*1,2*	*1,3*
UMR-NEW (AAD%)						
M1	*1,6*	*1,7*	*0,9*	*0,7*	*0,2*	*0,7*
M2	*1,6*	*1,7*	*0,9*	*0,7*	*1,5*	*1,6*
SRK (AAD%)						
M1	*1,8*	*1,4*	*0,9*	*2,1*	*1,9*	*1,0*
M2	*1,1*	*0,5*	*0,5*	*0,6*	*0,5*	*0,7*

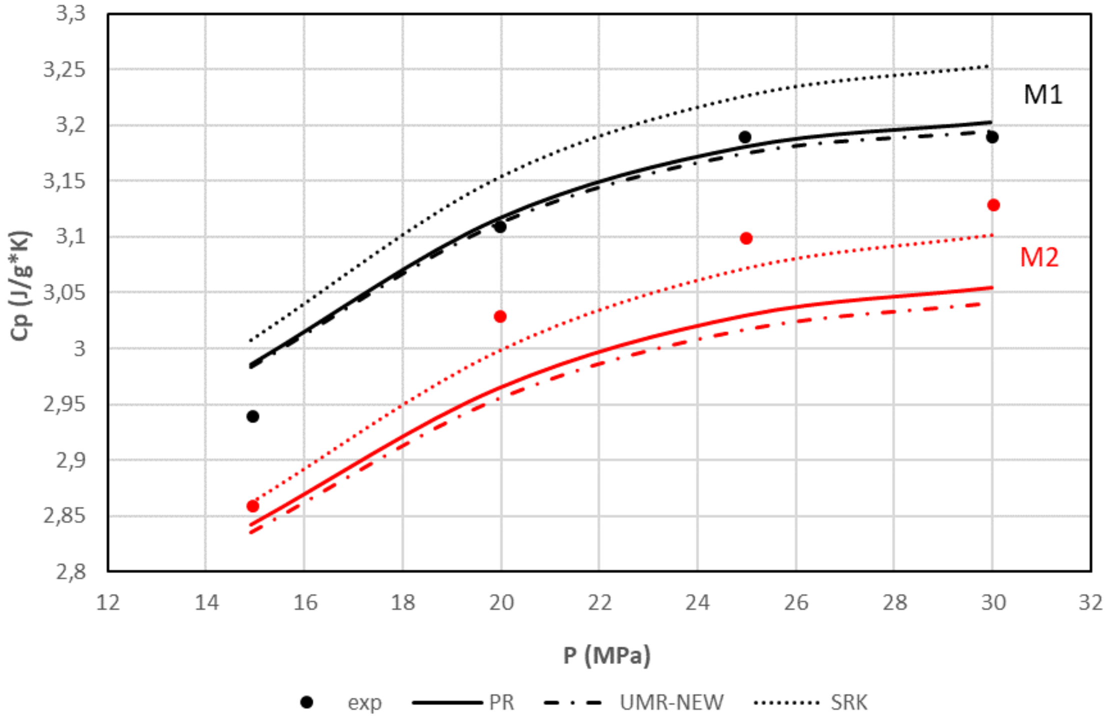
Από τον παραπάνω πίνακα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως η καλύτερη εκτίμηση στον υπολογισμό C_p των PR και UMR-NEW σε σχέση με την SRK στο M1 οφείλεται στην ικανότητα τους να υπολογίζουν με μεγαλύτερη ακρίβεια C_p σε υψηλές πιέσεις . Για το M2 η SRK υπερέχει σε όλο το εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων.

Σημαντικό να παρατηρηθεί επίσης πως για το μείγμα M1, PR και UMR-NEW δίνουν αποτελέσματα κατά κύριο λόγο πάνω στην καμπύλη των πειραματικών σημείων, ενώ η SRK δίνει πάντα υψηλότερες τιμές C_p από τα πειραματικά δεδομένα. Για το μείγμα M2 ισχύει ότι PR και UMR-NEW δίνουν χαμηλότερες τιμές C_p από τα πειραματικά δεδομένα, ενώ τα αποτελέσματα που δίνει η SRK βρίσκονται συνήθως πάνω στην καμπύλη των πειραματικών. Και για τα 2 μείγματα η SRK δίνει υψηλότερες τιμές C_p και από την PR και το UMR-NEW, ενώ η PR δίνει υψηλότερες τιμές αποτελεσμάτων από το UMR-NEW.

Ακολουθούν ενδεικτικά τα Διαγράμματα 66 και 67 που παρουσιάζουν τους υπολογισμούς C_p των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK σε σχέση με τις πειραματικές τιμές για τα μείγματα M1 και M2 σε πίεση 30 MPa και θερμοκρασία 356,95 K αντίστοιχα.

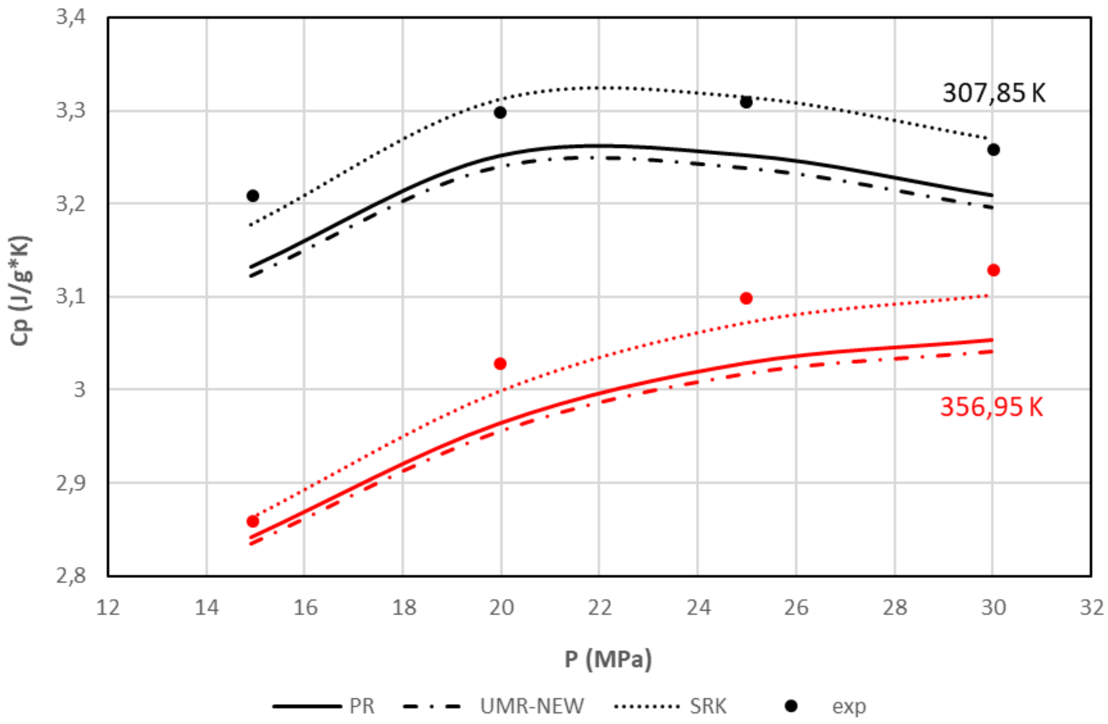


Διάγραμμα 66 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει θερμοκρασίας με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για τα πολυσυστατικά μείγματα M1 και M2 σε πίεση 30 MPa



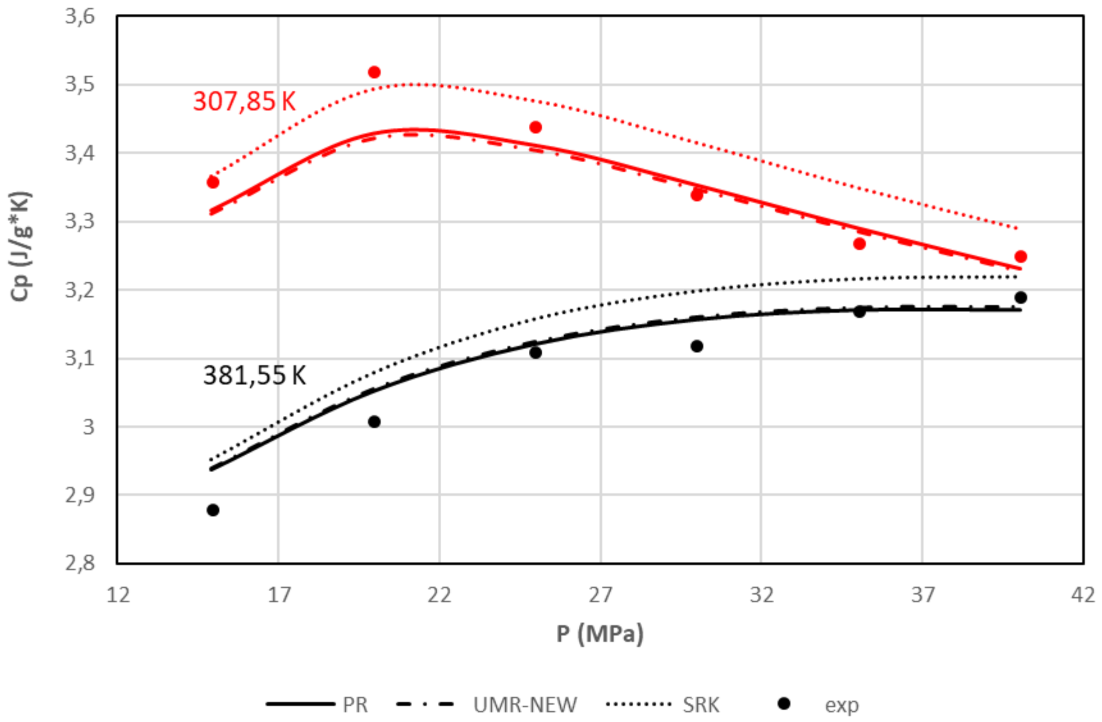
Διάγραμμα 67 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για τα πολυσυστατικά μείγματα M1 και M2 σε θερμοκρασία 356,95 K

Στο Διάγραμμα 67 είναι σημαντικό να παρατηρηθεί πως μόνο για το δεύτερο μείγμα ακολουθείται η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε στον υπολογισμό C_p συναρτήσει πίεσης για το μείγμα μεθανίου-αιθανίου (σε πιέσεις μέχρι 30 MPa) στο οποίο παρατηρούνταν υπεροχή της SRK με τα μοντέλα να δίνουν χαμηλότερες τιμές αποτελεσμάτων από τα πειραματικά σημεία, ιδίως στις υψηλές πιέσεις. Σημαντικό επίσης να παρατηρηθεί για το ίδιο μείγμα πως υπάρχει πάλι η εμφάνιση μεγίστου στο Διάγραμμα C_p-P που παρατηρήθηκε και στο δυαδικό μείγμα μεθανίου-αιθανίου και αυτή η μέγιστη τιμή μετατοπίζεται προς υψηλότερες πιέσεις με αύξηση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση του Μ1 όμως παρότι PR και UMR-NEW δίνουν χαμηλότερες τιμές C_p από τα πειραματικά σημεία στην περιοχή του μεγίστου, η SRK σε αρκετές ισόθερμες δίνει υψηλότερες τιμές. Ενδεικτικά ακολουθεί το Διάγραμμα 68 για τις ισόθερμες των 307,85 K και 356,95 K για το μείγμα Μ2.



Διάγραμμα 68 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το πολυσυστατικό μείγμα M2 στις ισόθερμες των 307,85 και 356,95 K

Για το μείγμα Μ1 παρουσιάζεται επίσης το μέγιστο και η μετατόπιση του, αλλά PR, UMR-NEW και SRK δίνουν υψηλότερες τιμές αποτελεσμάτων από τα πειραματικά σε αρκετά μεγάλο εύρος πιέσεων. Ακολουθεί ενδεικτικά το Διάγραμμα 69 στο οποίο παρουσιάζονται και αποτελέσματα σε υψηλότερες των 30 MPa πιέσεις.



Διάγραμμα 69 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης για το πολυσυστατικό μείγμα M2 στις ισόθερμες των 307,85 και 381,55 K

Ακολουθεί η ανάλυση για το μείγμα M3 για το οποίο υπάρχουν αποτελέσματα σε διαφορετικά εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων σε σχέση με τα M1 και M2. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως το M1 σε σχέση με τα άλλα δύο μείγματα είναι το μείγμα με τα λιγότερα συστατικά (5) και μάλιστα περιλαμβάνει μόνο τα βασικά συστατικά που συναντώνται σε ένα μείγμα φυσικού αερίου (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, N_2 και CO_2), έχει τη χαμηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο και την υψηλότερη σε άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και προπάνιο. Για το συγκεκριμένο μείγμα, στα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων των πειραματικών δεδομένων, η SRK δίνει περισσότερο αξιόπιστα αποτελέσματα από τα άλλα δύο μοντέλα υπολογισμού. PR και UMR-NEW δίνουν παρόμοια αποτελέσματα.

Αυτά τα συμπεράσματα μπορούν να φανούν και από την παρατήρηση των μέσων σφαλμάτων ανά θερμοκρασία. Στο συγκεκριμένο μείγμα υπάρχουν δεδομένα για 4 διαφορετικές θερμοκρασίες (250 K , 275 K , 300 K και 350 K) στο εύρος πιέσεων 0,6-30 MPa. Τα μέσα σφάλματα σε κάθε μία από αυτές τις θερμοκρασίες για κάθε μοντέλο αποτυπώνονται στον Πίνακα 54.

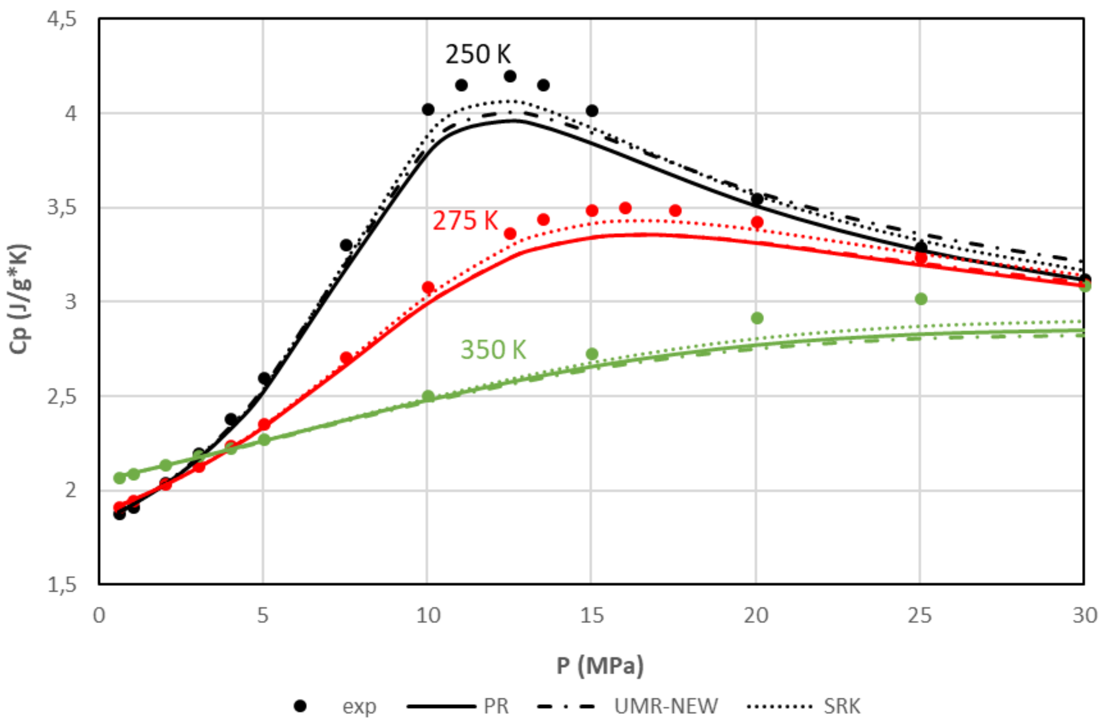
Πίνακας 54– Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK στο πολυσυστατικό μείγμα M3

T(K)	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)
250	*2,8*	*2,5*	*1,9*
275	*2,1*	*2,0*	*1,2*
300	*1,9*	*2,3*	*1,1*
350	*2,3*	*2,6*	*1,8*

Παρατηρείται πως για κάθε θερμοκρασία η SRK αποδίδει μικρότερο σφάλμα στον υπολογισμό C_p από PR και UMR-NEW. Το μοντέλο UMR-NEW αποδίδει καλύτερα αποτελέσματα από την PR σε χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ η PR σε υψηλότερες. Το μέσο σφάλμα ανά ισόθερμη μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας για PR και SRK μέχρι τα 300 K και για το UMR-NEW μέχρι τα 275 K. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το σφάλμα δείχνει να αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας.

Όσον αφορά τις περιοχές πιέσεων που κάθε μοντέλο εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τις τιμές C_p , η SRK υπολογίζει καλύτερα τις τιμές C_p στο μεγαλύτερο εύρος πιέσεων.

Όσον αφορά το Διάγραμμα C_p-P εμφανίζεται για τα πειραματικά σημεία ένα μέγιστο και στην περίπτωση του μείγματος M3. Με αύξηση της θερμοκρασίας το μέγιστο αυτό μετατοπίζεται σε υψηλότερες πιέσεις και η τιμή του μειώνεται. Στην περιοχή του μεγίστου εμφανίζονται και τα υψηλότερα σφάλματα για κάθε μοντέλο, με την SRK να εκτιμά καλύτερα τις τιμές C_p σε αυτήν. Και τα 3 μοντέλα υποεκτιμούν τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων σε όλη την περιοχή πιέσεων των πειραματικών δεδομένων.



Διάγραμμα 70 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για μείγμα μεθανίου-αιθανίου σε T=250 K, T=275 K και T=350 K

Στο Διάγραμμα 70 παρατηρείται η μετατόπιση του μεγίστου από τα 13 MPa στη θερμοκρασία των 250 K, στην περιοχή των 15-17 MPa στη θερμοκρασία των 275 K, και μετέπειτα σε πολύ υψηλές πιέσεις στα 350 K. Στην περιοχή του μεγίστου η SRK εκτιμά πολύ καλύτερα τις τιμές του C_p από PR και UMR-NEW. Και τα 3 μοντέλα υποεκτιμούν τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων.

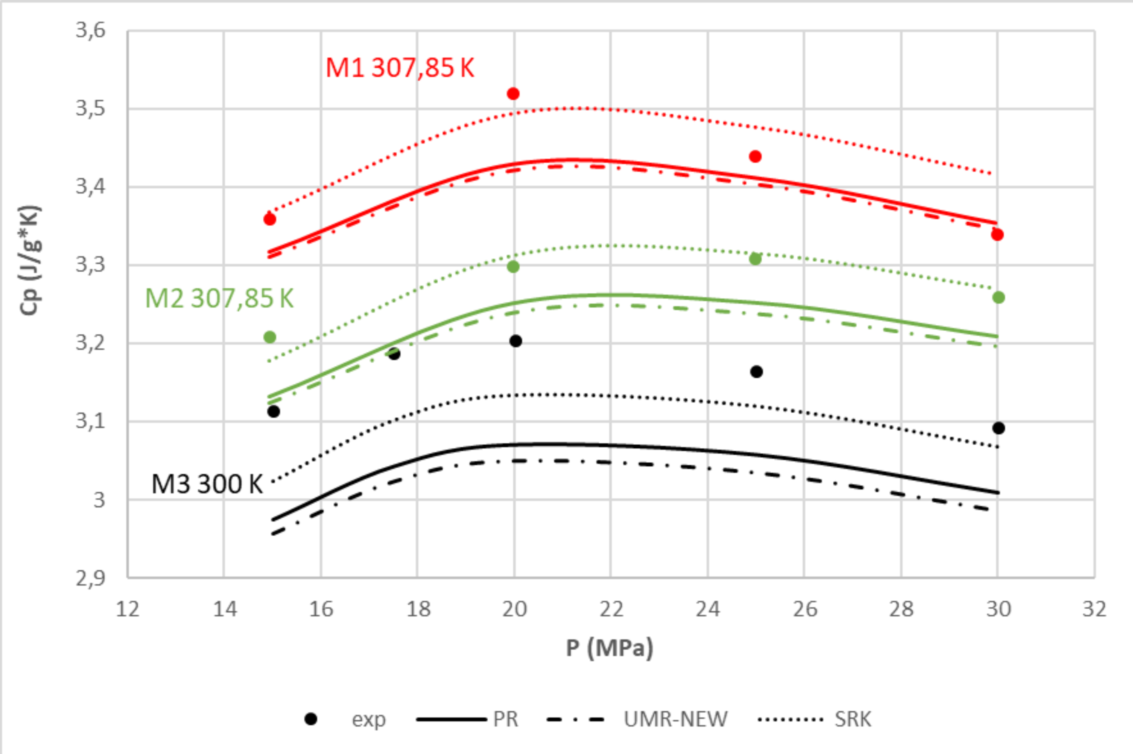
Συγκρίνοντας το μείγμα M3 με το μείγμα μεθανίου-αιθανίου στο οποίο υπάρχουν αποτελέσματα σε ίδιο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων παρατηρείται ότι όπως ήταν αναμενόμενο τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK εμφανίζουν υψηλότερο σφάλμα στον υπολογισμό C_p αερίων για το πολυσυστατικό μείγμα. Μπορεί να ειπωθεί πως αυτή η διαφορά οφείλεται στην πολυπλοκότητα του μείγματος M3, στη μικρότερη συγκέντρωση μεθανίου αλλά και στην προσθήκη των συστατικών CO_2 και προπάνιο, για τα οποία εμφανίζονται ως καθαρά συστατικά υψηλά σφάλματα στον υπολογισμό C_p σε αυτά τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων στην αέρια φάση. Η προσθήκη των συγκεκριμένων συστατικών επίσης οδηγεί στο να δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW η SRK ακόμα και στις χαμηλές πιέσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες και η συγκεκριμένη καταστατική εξίσωση να υποεκτιμά σε όλο το εύρος πιέσεων τις τιμές C_p σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων.

Για να συγκριθούν τα αποτελέσματα και των 3 πολυσυστατικών μειγμάτων μεταξύ τους θα πρέπει να περιοριστούμε στο θερμοκρασιακό εύρος 300-360 K και στο εύρος πιέσεων 15-30 MPa. Τα μέσα σφάλματα υπολογισμού C_p και για τα 3 μείγματα σε αυτό το διάστημα θερμοκρασιών και πιέσεων δίνονται στον Πίνακα 55 που ακολουθεί.

Πίνακας 55– Μέσα σφάλματα στον υπολογισμό θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε πολυσυστατικό μείγματα για θερμοκρασίες 300-360 K και πιέσεις 15-30 MPa

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)
M1	*0,9*	*1,0*	*1,2*
M2	*1,9*	*2,3*	*0,6*
M3	*2,8*	*3,3*	*1,3*
ΟΛΙΚΟ	*2,0*	*2,4*	*1,0*

Από τον παραπάνω Πίνακα μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως το μείγμα M3 είναι αυτό για το οποίο εμφανίζονται τα υψηλότερα σφάλματα στον υπολογισμό C_p για κάθε μοντέλο υπολογισμού. Μπορεί να εκτιμηθεί πως γι’ αυτό ευθύνεται η χαμηλότερη περιεκτικότητα που έχει σε μεθάνιο και η υψηλή περιεκτικότητα σε προπάνιο και διοξείδιο του άνθρακα. Η SRK υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια C_p σε μείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε συστατικά όπως άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και προπάνιο. Η αύξηση της πολυπλοκότητας του μείγματος οδηγεί σε υψηλότερα σφάλματα τα μοντέλα PR και UMR-NEW για παρόμοιες συστάσεις μεθανίου.



Διάγραμμα 71 – Υπολογισμός θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για τα πολυσυστατικά μείγματα M1,M2 σε θερμοκρασία 307,85 K και M3 σε θερμοκρασία 300 K

Στο Διάγραμμα 71 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK στον υπολογισμό C_p για κάθε πολυσυστατικό μείγμα σε κοντινές θερμοκρασίες (300 K για το M3 και 307,85 K για τα M1 και M2). Μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση του σφάλματος για PR και UMR-NEW καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα μεθανίου στο μείγμα και αυξάνονται οι περιεκτικότητες σε διοξείδιο του άνθρακα, προπάνιο και άζωτο. Αντίστοιχα μπορεί να παρατηρηθεί η μεγαλύτερη ακρίβεια των αποτελεσμάτων της SRK έναντι των υπολοίπων μοντέλων με μείωση του μεθανίου στο μείγμα και αύξηση της ποσότητας προπανίου και διοξειδίου του άνθρακα.

4.3 Υπολογισμός Ταχυτήτων Ήχου σε πολυσυστατικά μείγματα

Για τον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου δυαδικών μειγμάτων βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα στη βιβλιογραφία για 5 πολυσυστατικά μείγματα στην αέρια φάση [27], [30]. Οι συστάσεις των πολυσυστατικών μειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 56.

Πίνακας 56 - Συστάσεις πολυσυστατικών μειγμάτων για υπολογισμό ταχυτήτων ήχου

	N1	**N2**	**N3**	**N4**	**N5**
Methane	*0,96561*	*0,90708*	*0,83980*	*0,80051*	*0,74348*
Ethane	*0,01829*	*0,04491*	*0,13475*	*0,05023*	*0,12005*
Propane	*0,00410*	*0,00815*	*0,00943*	*0,03004*	*0,08251*
Normal Butane	*0,00098*	*0,00141*	*0,00067*	-	*0,03026*
Isobutane	*0,00098*	*0,00106*	*0,0004*	-	-
Normal	*0,00032*	*0,00065*	*0,00008*	-	*0,00575*

Pentane					
Isopentane	*0,00046*	*0,00027*	*0,00013*	-	-
Normal Hexane	*0,00067*	*0,00034*	-	-	*0,00230*
Nitrogen	*0,00262*	*0,03113*	*0,00718*	*0,09922*	*0,00537*
Carbon Dioxide	*0,00597*	*0,00500*	*0,00756*	*0,02000*	*0,01028*

Κάθε μία διαφορετική σύσταση ονομάζεται για χάριν συντομίας Ni με i=1-5. Τα ονόματα των μειγμάτων λαμβάνουν τιμές i με φθίνουσα σειρά σύστασης μεθανίου. Το N1 είναι το μείγμα με την υψηλότερη περιεκτικότητα σε μεθάνιο και το N5 το μείγμα με τη χαμηλότερη.

Στον Πίνακα 57 παρουσιάζονται τα μέσα ολικά σφάλματα για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK, τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων και ο αριθμός σημείων (ζεύγη (P,T)) στα οποία έγιναν υπολογισμοί για τα 5 πολυσυστατικά μείγματα.

Πίνακας 57 - Μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε πολυσυστατικά μείγματα

Μείγματα	PR (AAD%)	UMR-NEW (AAD%)	SRK (AAD%)	Εύρος θερμοκρασιών (K)	Εύρος πιέσεων (MPa)	Αριθμός Σημείων
N1	*0,9*	*0,9*	*1,4*	*250-350*	*0-11*	*83*
N2	*0,8*	*0,9*	*1,2*	*250-350*	*0-11*	*73*
N3	*0,9*	*0,9*	*1,6*	*250-350*	*0-11*	*91*
N4	*0,8*	*1,0*	*1,4*	*250-350*	*0-11*	*20*
N5	*0,8*	*1,1*	*1,9*	*300-350*	*0-11*	*44*
ΟΛΙΚΟ	*0,9*	*0,9*	*1,5*	*250-350*	*0-11*	*311*

Από τον Πίνακα 61 μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως PR και UMR-NEW δίνουν καλύτερα αποτελέσματα από την SRK στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για κάθε μείγμα. Η PR εμφανίζεται καλύτερη από το UMR-NEW ιδίως όσο μειώνεται η ποσότητα μεθανίου στο μείγμα.

Για τα πολυσυστατικά μείγματα υπάρχουν πειραματικά δεδομένα ταχύτητας ήχου για κάθε σύσταση σε διαφορετικές ισόθερμες. Στον Πίνακα 58 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα που εμφανίζουν τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε κάθε μία από τις ισόθερμες και για κάθε μία από τις 5 διαφορετικές συστάσεις στις οποίες πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί.

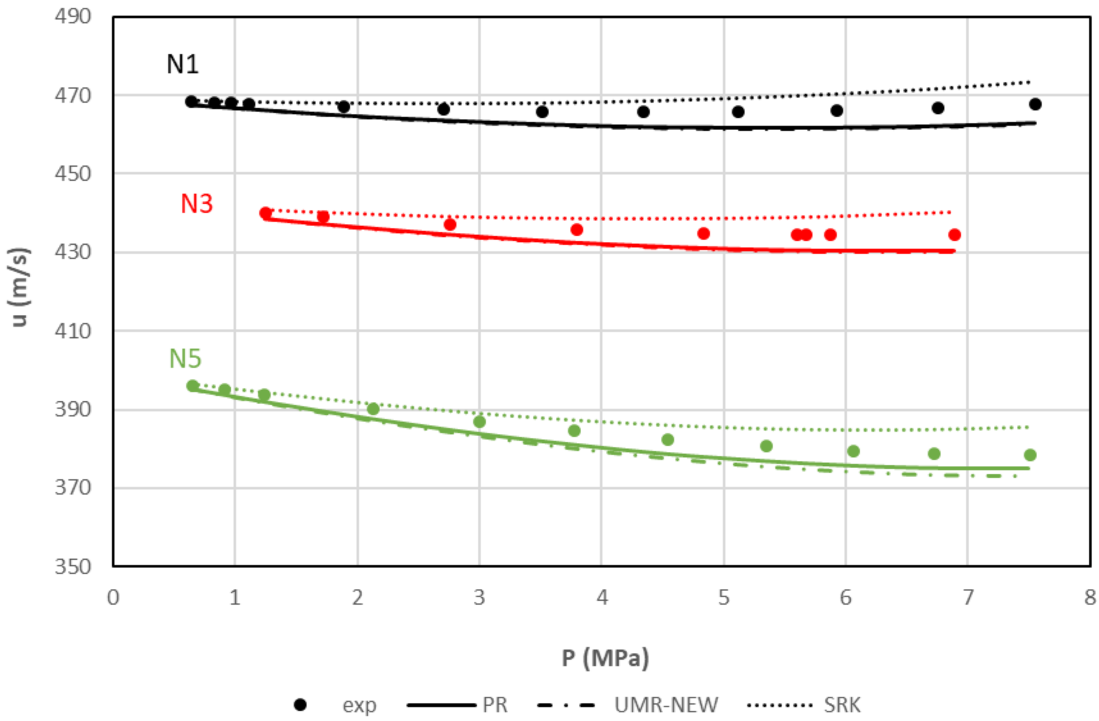
Πίνακας 58 – Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε πολυσυστατικά μείγματα

Μείγματα	Ισόθερμες				
	250 K	**275 K**	**300 K**	**325 K**	**350 K**
			PR (AAD%)		
N1	*0,8*	*0,8*	*0,9*	*0,9*	*0,8*
N2	*0,9*	*0,7*	*0,9*	*0,9*	*0,7*
N3	*1,5*	*0,7*	*0,8*	*0,7*	*0,9*
N4	*0,8*	*0,7*	*0,8*	-	*0,8*

N5	-	-	*1,1*	*0,7*	*0,8*
UMR-NEW (AAD%)					
N1	*0,8*	*0,9*	*1,0*	*0,9*	*0,9*
N2	*0,8*	*0,8*	*0,9*	*0,9*	*0,8*
N3	*1,4*	*0,8*	*0,8*	*0,8*	*0,9*
N4	*0,8*	*1,1*	*1,1*	-	*1,0*
N5	-	-	*1,1*	*1,1*	*1,1*
SRK (AAD%)					
N1	*2,8*	*1,6*	*1,1*	*0,8*	*0,7*
N2	*2,7*	*1,6*	*1,1*	*0,8*	*0,6*
N3	*3,5*	*1,9*	*0,9*	*0,8*	*1,0*
N4	*2,4*	*1,5*	*1,1*	-	*0,9*
N5	-	-	*3,0*	*1,5*	*1,4*

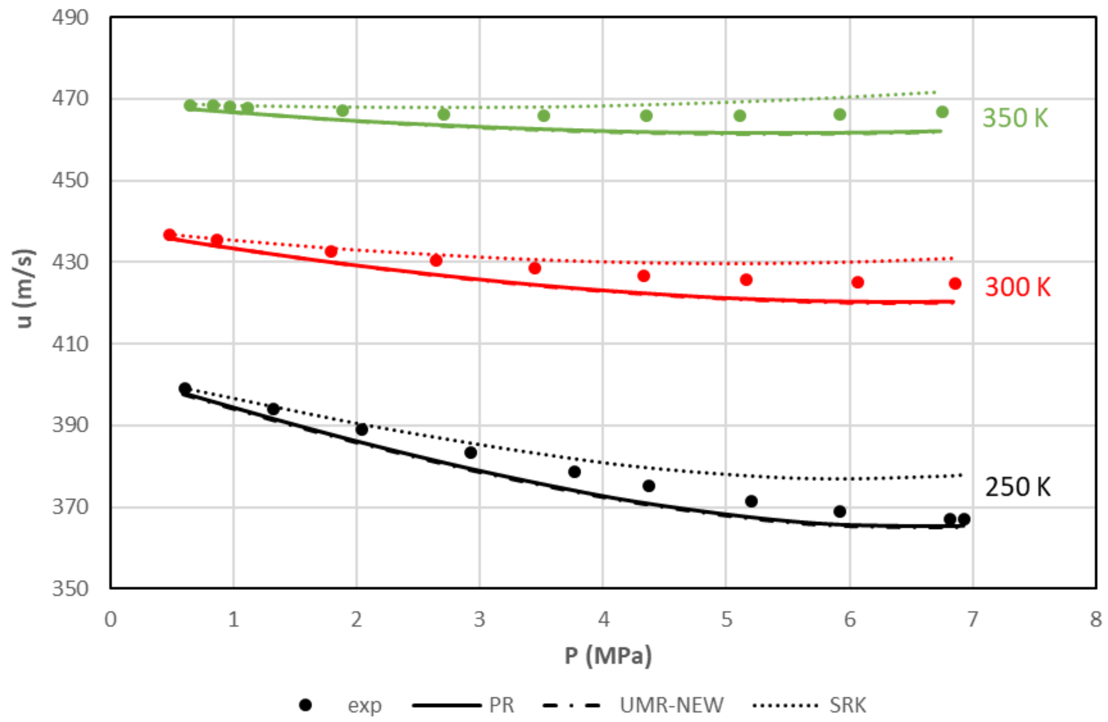
Από τον παραπάνω Πίνακα μπορεί να παρατηρηθεί πως τα υψηλότερα ανά ισόθερμη σφάλματα εμφανίζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες ιδίως για την SRK. Επιπρόσθετα η PR δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το UMR-NEW στο σύνολο των ισόθερμων, ενώ η SRK παρότι σε χαμηλές θερμοκρασίες εμφανίζει πολύ υψηλότερα σφάλματα από PR και UMR-NEW, στις υψηλότερες για τα μείγματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση μεθανίου, δίνει ελάχιστα μικρότερο σφάλμα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι όσον αφορά την SRK τα σφάλματα μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας σε κάθε μείγμα ενώ αντίθετα PR και UMR-NEW δεν ακολουθούν αυτή τη συμπεριφορά. Η PR φαίνεται σε γενικές γραμμές να δίνει λίγο καλύτερα αποτελέσματα από το UMR-NEW.

Στις χαμηλές πιέσεις η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW. Σε αυτή την περιοχή πιέσεων εμφανίζονται μικρά σφάλματα σε σχέση με υψηλότερες πιέσεις. Όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα μεθανίου στο μείγμα, τόσο μεγαλύτερο είναι και το εύρος χαμηλών πιέσεων ανά ισόθερμη στο οποίο η SRK δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από PR και UMR-NEW. Επίσης για το ίδιο μείγμα, το ίδιο συμβαίνει όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία στην οποία υπάρχουν δεδομένα. Αντίστοιχες παρατηρήσεις είχαν γίνει και σε δυαδικά μείγματα. Ακολουθούν ενδεικτικά Διαγράμματα.



Διάγραμμα 72 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για τα μείγματα N1, N3 και N5 σε θερμοκρασίαα 350 K, σε χαμηλές πιέσεις

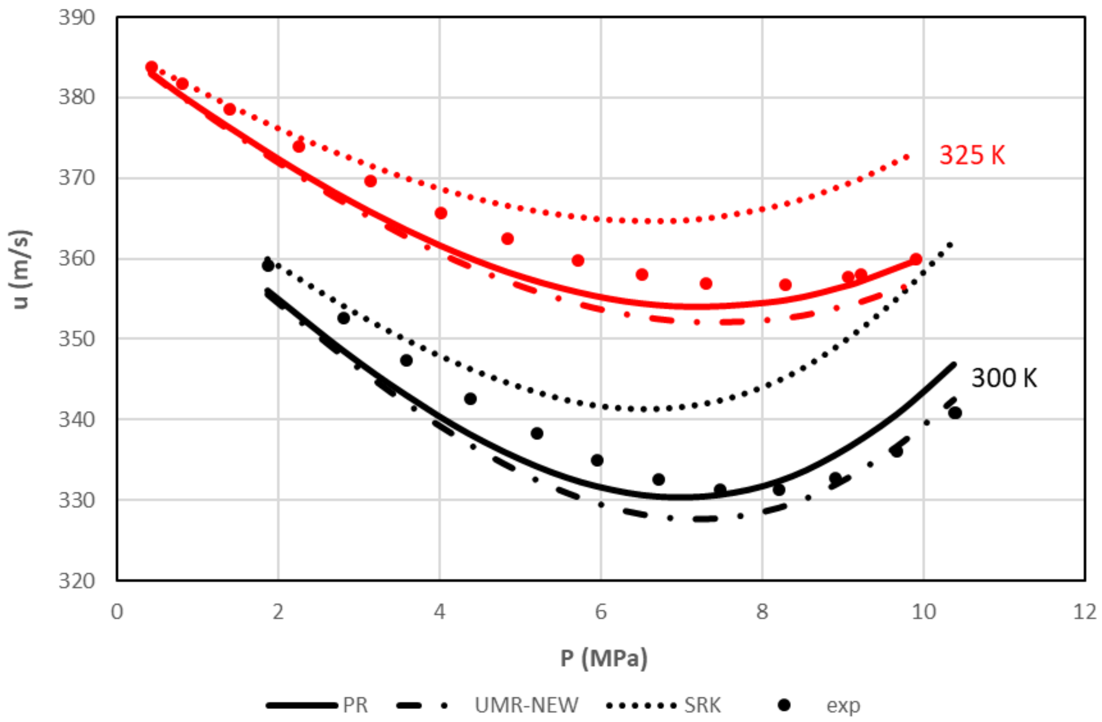
Από το Διάγραμμα 72 που παρουσιάζει τα αποτελέσματα υπολογισμού ταχύτητας ήχου των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για τα μείγματα N1, N3 και N5 σε θερμοκρασία 350 K στις χαμηλές πιέσεις, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το εύρος πιέσεων στο οποίο η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW μειώνεται με μείωση της περιεκτικότητας μεθανίου στο μείγμα. Για το N1 η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα μέχρι τα 7,5 MPa, για το N3 μέχρι τα 6 MPa και για το N5 μέχρι τα 5 MPa.



Διάγραμμα 73 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για το μείγμα N2 σε θερμοκρασίες 250,300 και 350 K, σε χαμηλές πιέσεις

Από το Διάγραμμα 73 που παρουσιάζει τα αποτελέσματα υπολογισμού ταχύτητας ήχου των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για το μείγμα N2 στις ισόθερμες των 250 K, 300 K και 350 K στις χαμηλές πιέσεις, μπορεί να παρατηρηθεί ότι το εύρος πιέσεων στο οποίο η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Στα 250 K η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα μέχρι τα 4 MPa, στα 300 K μέχρι τα 6 MPa και στα 350 μέχρι τα 7 MPa.

Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα των πολυσυστατικών μειγμάτων με τα αυτά για τα δυαδικά μείγματα όσον αφορά την υπεροχή τη μορφή των καμπυλών ταχύτητας-ήχου-P και το αν τα μοντέλα υποεκτιμούν ή υπερεκτιμούν τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα. Αυτό που αλλάζει στην περίπτωση των πολυσυστατικών μειγμάτων, είναι το μέγεθος του σφάλματος σε μείγματα σταθερής ποσότητας μεθανίου στο οποίο προστίθενται βαρύτερα συστατικά. Για το πολυσυστατικό μείγμα εμφανίζονται μεγαλύτερα σφάλματα απ' ότι για το δυαδικό.



Διάγραμμα 74 – Υπολογισμός ταχύτητας του ήχου συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για το μείγμα N5 σε θερμοκρασίες 300 και 325 K, σε χαμηλές πιέσεις

Στο Διάγραμμα 74 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμού ταχύτητας ήχου των μοντέλων PR, UMR-NEW και SRK για το μείγμα N5 στις ισόθερμες των 300 K και 325 K. Μπορεί να παρατηρηθεί ότι στην ισόθερμη των 300 K σε υψηλές πιέσεις PR και UMR-NEW εκτιμούν υψηλότερες ταχύτητες ήχου από τα πειραματικά δεδομένα με αποτέλεσμα το UMR-NEW να εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τιμές ταχυτήτων ήχου σε αυτό το εύρος πιέσεων. Με αύξηση της θερμοκρασίας στα 325 K PR και UMR-NEW, εκτιμούν χαμηλότερες ταχύτητες ήχου από τα πειραματικά δεδομένα με αποτέλεσμα η PR να εκτιμά με μεγαλύτερη ακρίβεια τιμές ταχυτήτων ήχου σε όλο το εύρος μέσων και υψηλών πιέσεων. Παρατηρείται επίσης η μορφή καμπυλών ταχύτητας ήχου-P με ελάχιστο που περιεγράφηκε παραπάνω καθώς και ότι η SRK υπερεκτιμά συστηματικά τις τιμές ταχυτήτων ήχου σε σχέση με αυτές των πειραματικών δεδομένων.

Συμπερασματικά στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου από τα μοντέλα PR, UMR NEW και SRK σε πολυσυστατικά μείγματα που προσομοιάζουν σε μείγματα φυσικού αερίου, ακολουθείται παρόμοια συμπεριφορά με αυτή των δυαδικών μειγμάτων. Η PR μπορεί να ειπωθεί πως δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ των 3 μοντέλων. Σε μείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο το UMR-NEW δίνει παρόμοια αποτελέσματα με την PR, αλλά το σφάλμα γι' αυτό αυξάνεται με μείωση της περιεκτικότητας μεθανίου στο μείγμα. Όσον αφορά την SRK εμφανίζει υψηλότερο σφάλμα, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα αιθανίου και CO_2 στο μείγμα και κυρίως όσο αυξάνονται οι συγκεντρώσεις βαρύτερων υδρογονανθράκων. Το μεγαλύτερο ρόλο στο αν και εφόσον τα μοντέλα θα εκτιμήσουν με ακρίβεια τις τιμές ταχυτήτων ήχου διαδραματίζει, όπως ήταν αναμενόμενο, η συγκέντρωση μεθανίου στο μείγμα (ως κύριο συστατικό του φυσικού αερίου) και μετέπειτα η πολυπλοκότητα του μείγματος και οι συγκεντρώσεις των βαρύτερων συστατικών (που συνήθως βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα μείγματα φυσικού αερίου).

4.4 Υπολογισμός Συντελεστών Joule-Thomson σε πολυσυστατικά μείγματα

Για τον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson πολυσυστατικών μειγμάτων βρέθηκαν πειραματικά δεδομένα στη βιβλιογραφία για ένα πολυσυστατικό μείγμα στην αέρια φάση [22]. Το συγκεκριμένο μείγμα περιέχει μεθάνιο σε υψηλή περιεκτικότητα, καθώς και τα συστατικά αιθάνιο, προπάνιο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Η σύσταση του παρουσιάζεται στον Πίνακα 59.

Πίνακας 59 – Σύσταση πολυσυστατικού μείγματος για υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson

Συστατικό	y_i
Methane	*0,79942*
Ethane	*0,05029*
Propane	*0,0300*
Nitrogen	*0,09939*
Carbon Dioxide	*0,02090*

Στον Πίνακα 60 παρουσιάζονται τα μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη και τα μέσο ολικό σφάλμα για τα 3 μοντέλα στα οποία έγιναν υπολογισμοί σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες (250 K, 275 K, 300 K και 350 K), στο εύρος πιέσεων 0,5 έως 30 MPa. Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε 39 σημεία (P,T).

Πίνακας 60 – Μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη και μέσα ολικά σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson για τα μοντέλα PR, UMR-NEW και SRK σε πολυσυστατικό μείγμα

T(K)	**PR (AAD%)**	**UMR-NEW (AAD%)**	**SRK (AAD%)**
250	*18,5*	*15,9*	*9,9*
275	*13,6*	*11,1*	*6,3*
300	*6,5*	*5,3*	*2,1*
350	*8,4*	*7,2*	*1,8*
ΟΛΙΚΟ	*12,0*	*10,1*	*5,2*

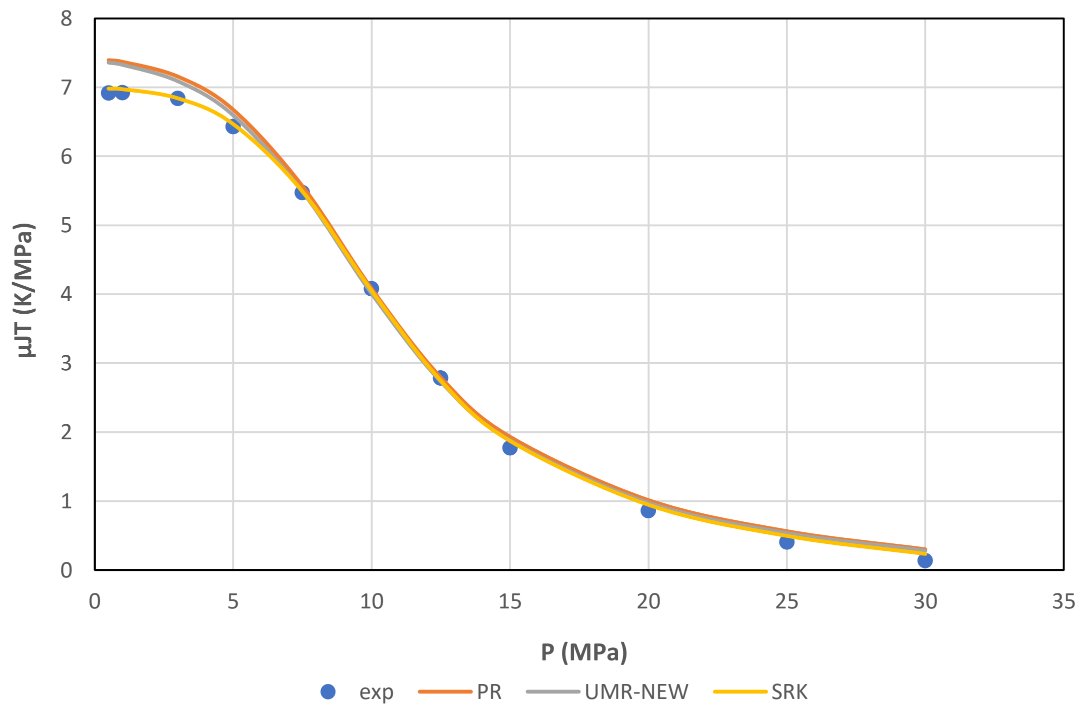
Μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα πως τόσο συνολικά όσο και για κάθε θερμοκρασία η SRK δίνει μικρότερο σφάλμα στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson από PR και UMR-NEW. Το UMR-NEW δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από την PR ανά ισόθερμη. Το μέσο σφάλμα ανά ισόθερμη μειώνεται για το κάθε μοντέλο, με αύξηση της θερμοκρασίας με εξαίρεση την ισόθερμη των 350 K για PR και UMR-NEW.

Σημαντικό να ειπωθεί πως ο συντελεστής Joule-Thomson σε αυτά τα εύρη θερμοκρασιών και πιέσεων γι' αυτό το μείγμα είναι θετικός και η τιμή του μειώνεται με αύξηση της πίεσης σε σταθερή θερμοκρασία. Επιπλέον σε χαμηλές πιέσεις η τιμή του μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση, ενώ σε υψηλές πιέσεις η τιμή του αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε σταθερή πίεση. Τα υψηλότερα σφάλματα εμφανίζονται και για τα 3 μοντέλα σε υψηλές πιέσεις καθώς εκεί η τιμή του πειραματικά υπολογιζόμενου συντελεστή Joule-Thomson είναι πολύ μικρή και έτσι ο πολύ μικρός παρονομαστής του κλάσματος στον υπολογισμό του απόλυτου σφάλματος οδηγεί σε πολύ μεγάλη τιμή του απόλυτου σφάλματος. Το συγκεκριμένο δεδομένο οδηγεί στο συμπέρασμα πως το σφάλμα είναι αρκετά υψηλό σε ζεύγη σημείων (P,T) των πειραματικών δεδομένων και βρίσκονται κοντά σε σημεία της καμπύλης αναστροφής. Υψηλά σφάλματα για την PR και το UMR-NEW εμφανίζονται επίσης σε χαμηλές πιέσεις.

Η SRK εκτός από το μέσο ολικό σφάλμα και τα μέσα σφάλματα ανά ισόθερμη δίνει καλύτερο αποτέλεσμα από την PR και το UMR-NEW σε όλο το εύρος πιέσεων στο οποίο υπάρχουν δεδομένα και κυρίως στις χαμηλές πιέσεις.

Και τα 3 μοντέλα υπερεκτιμούν κατά βάση τις τιμές συντελεστή Joule-Thomson σε σχέση με αυτές των πειραματικών σημείων. Η καταστατική εξίσωση SRK αποδίδει χαμηλότερες τιμές μ_{JT} και από τα άλλα δύο μοντέλα. Επιπρόσθετα το UMR-NEW αποδίδει λίγο χαμηλότερες τιμές μ_{JT} από την καταστατική εξίσωση PR γεγονός που οδηγεί και στην καλύτερη πρόβλεψη στον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson που παρατηρήθηκε γι' αυτό το μοντέλο σε σχέση με την PR.

Όλα τα παραπάνω μπορούν να αποτυπωθούν στο Διάγραμμα 75 που ακολουθεί ενδεικτικά.



Διάγραμμα 75 – Υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson συναρτήσει πίεσης με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για πολυσυστατικό μείγμα σε T=250 K

Από το Διάγραμμα 75 μπορεί να παρατηρηθεί ότι η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW σε όλο το εύρος πιέσεων στη θερμοκρασία των 250 K. Σε χαμηλές πιέσεις PR και UMR-NEW εμφανίζουν μεγάλη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα με το UMR-NEW να υπερτερεί της PR στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson. Στην πίεση των 30 MPa η πειραματική τιμή του συντελεστή Joule-Thomson βρίσκεται κοντά στο 0 και επομένως εμφανίζονται πολύ υψηλά σφάλματα και για τα 3 μοντέλα, με την SRK και πάλι να δίνει μεγαλύτερη ακρίβεια από PR και UMR-NEW. Και τα 3 μοντέλα προβλέπουν υψηλότερες τιμές συντελεστών Joule-Thomson από τα πειραματικά δεδομένα με τις PR και UMR-NEW να δίνουν υψηλότερες τιμές συντελεστή Joule-Thomson από την SRK.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για το πολυσυστατικό μείγμα σε σχέση με αυτά που για το δυαδικό μείγμα μεθανίου-αιθανίου (0,84874:0,15126) σε αντίστοιχο εύρος θερμοκρασιών και πιέσεων παρατηρείται πως τα μέσα ολικά σφάλματα παραμένουν στα ίδια επίπεδα για PR και SRK και εμφανίζεται μικρότερο σφάλμα στο πολυσυστατικό μείγμα για το μοντέλο UMR-NEW. Σημαντικό να παρατηρηθεί πως σε όλες τις ισόθερμες εκτός από αυτή των 250 K, όλα τα μοντέλα παρουσίασαν υψηλότερα μέσα σφάλματα στον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson για το πολυσυστατικό μείγμα απ’ ότι για το δυαδικό (εκτός από την ισόθερμη των 350 K για το UMR-NEW). Επομένως βλέπουμε πως το πολυσυστατικό μείγμα έχει δώσει συνολικά υψηλότερα σφάλματα από το μείγμα μεθανίου-αιθανίου. Στα 250 K όμως σε υψηλές πιέσεις για το μείγμα μεθανίου-αιθανίου τα σημεία (P,T) βρίσκονται κοντά σε σημεία της καμπύλης αναστροφής και επομένως σε αυτά το σφάλμα είναι πολύ υψηλό. Κάτι τέτοιο δεν υφίσταται σε αυτό το βαθμό για το πολυσυστατικό μείγμα. Επομένως το γεγονός ότι υπάρχουν σημεία κοντά στην καμπύλη αναστροφής για το μείγμα μεθανίου-αιθανίου επηρεάζει σημαντικά τη σύγκριση σφαλμάτων των 2 μειγμάτων. Πέρα από τις συνθήκες αναστροφής σημαντικό ρόλο στο να διατηρηθούν τα σφάλματα των μοντέλων στα 2 μείγματα στα ίδια επίπεδα διαδραματίζουν και η ύπαρξη λιγότερου αιθανίου στο πολυσυστατικό μείγμα (είναι το συστατικό που παρουσιάζει τα υψηλότερα σφάλματα ως καθαρό σε αυτές τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας) , όπως και η προσθήκη CO_2 και προπανίου (εμφανίζουν μικρά σφάλματα ως καθαρά συστατικά σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή). Οι παραπάνω εκτιμήσεις σε συνδυασμό με την ύπαρξη λιγότερου μεθανίου (αναμένουμε υψηλότερο σφάλμα εξαιτίας αυτού), την προσθήκη αζώτου (εμφανίζει υψηλά σφάλματα ως καθαρό σε αυτές τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας) και τη μεγαλύτερη πολυπλοκότητα του πολυσυστατικού μείγματος οδηγούν σε μία ισορροπία τα αποτελέσματα ανάμεσα στο πολυσυστατικό μείγμα και το μείγμα μεθανίου-αιθανίου.

Όσον αφορά το σε ποιες περιοχές θερμοκρασιών και πιέσεων τα μοντέλα προβλέπουν υψηλότερες ή χαμηλότερες τιμές συντελεστών Joule-Thomson σε σύγκριση με αυτές των πειραματικών σημείων εξάγονται ίδια συμπεράσματα και για το δυαδικό και για το πολυσυστατικό μείγμα. Και στα δύο μείγματα επίσης παρατηρείται η μείωση του μέσου σφάλματος ανά ισόθερμη για κάθε μοντέλο με αύξηση της θερμοκρασίας και η υπεροχή της SRK σε σημεία που πλησιάζουν τις συνθήκες αναστροφής. Μία διαφορά που παρατηρείται είναι πως το μοντέλο UMR-NEW προβλέπει χαμηλότερες τιμές συντελεστή Joule-Thomson από την PR για το πολυσυστατικό μείγμα.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί πυκνότητας θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο, ταχυτήτων ήχου και συντελεστών Joule-Thomson με χρήση των μοντέλων PR, SRK και UMR-NEW για το φυσικό αέριο. Η ανάλυση χωρίστηκε σε 3 στάδια: υπολογισμός ιδιοτήτων σε καθαρά συστατικά, δυαδικά μείγματα και πολυσυστατικά μείγματα (που προσομοιάζουν σε μείγματα φυσικού αερίου).

Το πρώτο στάδιο αποτέλεσε ο υπολογισμός ιδιοτήτων σε 12 καθαρά συστατικά: μεθάνιο, αιθάνιο, προπάνιο, κανονικό βουτάνιο, ισοβουτάνιο, κανονικό δεκάνιο, κυκλοεξάνιο, βενζόλιο, νερό, υδρόθειο, άζωτο και διοξείδιο του άνθρακα. Φυσικά σε αυτό το στάδιο χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι καταστατικές εξισώσεις PR και SRK.

Κάποια γενικά συμπεράσματα για όλες τις ιδιότητες είναι ότι η υγρή φάση προβλέπεται με μικρότερη ακρίβεια από την αέρια, ενώ συνήθως στην αέρια φάση οι δυο καταστατικές προβλέπουν με μεγαλύτερη ακρίβεια συγκεκριμένα εύρη θερμοκρασιακών και πιέσεων, χωρίς κάποιο να υπερτερεί συνολικά. Οι προβλέψεις για το μόριο του νερού συνήθως έχουν σημαντικά μεγαλύτερα σφάλματα από τους υδρογονάνθρακες, για τους οποίους αύξηση του μοριακού βάρους συνεπάγεται και μείωση της ακρίβειας των υπολογισμών.

Όσον αφορά τον υπολογισμό πυκνοτήτων και C_v στην υγρή φάση η PR προτιμάται έναντι της SRK. Γενικά οι καταστατικές ακολουθούν την τάση των πειραματικών δεδομένων, εκτός του C_v στο θερμοκρασιακό εύρος $0{,}94<T_r<1{,}5$, ειδικά σε πιέσεις κοντά στο κρίσιμο σημείο. Για τον υπολογισμό θαρμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση στην υγρή φάση γενικά προτιμάται η SRK με τα μεγαλύτερα σφάλματα και για τις 2 καταστατικές να εμφανίζονται κοντά στο κρίσιμο σημείο. Στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου και συντελεστών Joule-Thomson στην υγρή φάση και οι δύο καταστατικές εμφάνισαν πολύ υψηλά σφάλματα. Η SRK προτιμάται για την πρόβλεψη του συντελεστή Joule-Thomson στην αέρια φάση και προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις συνθήκες αναστροφής, στις οποίες εμφανίζονται τα μεγαλύτερα σφάλματα.

Το δεύτερο στάδιο αποτέλεσε ο υπολογισμός ιδιοτήτων σε δυαδικά μείγματα. Με βάση τα δεδομένα που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση σε μείγματα μεθανίου αιθανίου και μεθανίου-προπανίου. Για την εκτίμηση θερμοχωρητικότητας υπό σταθερό όγκο έγιναν υπολογισμοί μείγματα μεθανίου-αιθανίου. Η ταχύτητα του ήχου υπολογίστηκε σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου, μεθανίου-προπανίου, μεθανίου-διοξειδίου του άνθρακα, μεθανίου-αζώτου, διοξειδίου του άνθρακα-αζώτου και μεθανίου-δεκαεξανίου. Τέλος για το συντελεστή Joule-Thomson πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί σε μείγματα μεθανίου-αιθανίου και μεθανίου-προπανίου. Ειδικά για τα μίγματα μεθανίου-προπανίου παρατηρήθηκαν μεγάλα σφάλματα με το μοντέλο UMR-NEW, τα οποία οφείλονται στην προεκβολή των παραμέτρων του μοντέλου σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για την βελτίωση των αποτελεσμάτων προσαρμόστηκαν νέες παράμετροι σε πειραματικά δεδομένα σημείων φυσαλίδας για το σύστημα αυτό, οι οποίες βελτίωσαν την πρόβλεψη των ιδιοτήτων. Η νέα παραμετροποίηση ονομάστηκε UMR-NEW2.

Γενική παρατήρηση για τα δυαδικά μείγματα αποτελεί ότι η αύξηση του βαρύτερου συστατικού οδηγεί σε χειρότερα αποτελέσματα από τα μείγματα που είναι πιο πλούσια σε μεθάνιο.

Όσον αφορά τον υπολογισμό C_p για δυαδικά μείγματα στην υγρή φάση, για το μείγμα μεθάνιο - προπάνιο, στο θερμοκρασιακό εύρος 99-213 K προτιμάται η καταστατική εξίσωση SRK ενώ σε υψηλότερες κατά βάση η PR και τα μοντέλα UMR-NEW. Στην αέρια φάση τόσο για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου, όσο και για τα μείγματα μεθανίου-προπανίου η SRK έδωσε γενικά καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW.

Όσον αφορά τον υπολογισμό C_v για τα μείγματα μεθανίου-αιθανίου στην υγρή φάση η PR έδωσε το μικρότερο σφάλμα από τα 3 μοντέλα υπολογισμού, ενώ στην αέρια φάση, πιο ακριβής αποδείχθηκε η εξίσωση SRK. Τέλος, τα μοντέλα, όμοια με τα καθαρά συστατικά, δεν ακολουθούν πάντα την τάση των πειραματικών.

Όσον αφορά τον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου δυαδικών μειγμάτων στην αέρια φάση η PR δίνει γενικά καλύτερα αποτελέσματα από τα μοντέλα UMR-NEW και SRK, εκτός των χαμηλών πιέσεων όπου υπερέχει η SRK και τις υψηλές πιέσεις σε χαμηλές θερμοκρασίες όπου υπερέχει το UMR-NEW. Συνολικά φαίνεται η SRK να υποεκτιμά συστηματικά τις τιμές ταχυτήτων ήχου στην αέρια φάση σε σχέση με τα πειραματικά δεδομένα, σε αντίθεση με το UMR-NEW και την PR. Όσον αφορά τα αποτελέσματα στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου σε στην υγρή φάση υπήρχαν δεδομένα για μείγματα μεθανίου-δεκαεξανίου το UMR-NEW έδωσε κατά κύριο λόγο καλύτερα αποτελέσματα από PR και SRK, ιδίως σε υψηλές πιέσεις, ωστόσο και τα 3 μοντέλα δεν υπολογίζουν σωστά την κλίση της καμπύλης ταχυτήτων-ήχου-P με την απόκλιση από την κλίση των πειραματικών να μεγαλώνει όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα δεκαεξανίου στο μείγμα.

Για τον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson στην υγρή φάση υπήρχαν δεδομένα μόνο για μείγματα μεθανίου-προπανίου σε θερμοκρασίες μικρότερες των 213 K. Γενικώς η PR έδωσε το μικρότερο σφάλμα από το UMR-NEW2 και την SRK. Στην αέρια φάση για το μείγμα μεθανίου-αιθανίου παρατηρείται ότι η SRK έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW.

Το τρίτο στάδιο αποτέλεσε ο υπολογισμός ιδιοτήτων σε πολυσυστατικά μείγματα. Για το σκοπό αυτό βρέθηκαν στη βιβλιογραφία 3 πολυσυστατικά μείγματα για τον υπολογισμό θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, 5 πολυσυστατικά μείγματα για τον υπολογισμό ταχύτητας ήχου και 1 πολυσυστατικό μείγμα για τον υπολογισμό συντελεστή Joule-Thomson. Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι το σφάλμα, ομοίως με τα δυαδικά, αυξάνεται με μείωση της συγκέντρωσης μεθανίου στο μείγμα.

Για τον υπολογισμό C_p πολυσυστατικών μειγμάτων στην αέρια φάση η SRK έδωσε καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW. Η SRK υπολογίζει με μεγαλύτερη ακρίβεια C_p σε μείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε άζωτο, διοξείδιο του άνθρακα και προπάνιο.

Στον υπολογισμό ταχυτήτων ήχου η PR γενικά δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα μεταξύ των 3 μοντέλων. Σε μείγματα υψηλής περιεκτικότητας σε μεθάνιο το UMR-NEW δίνει παρόμοια αποτελέσματα με την PR, αλλά το σφάλμα γι' αυτό αυξάνεται με μείωση της περιεκτικότητας μεθανίου στο μείγμα. Όσον αφορά την SRK εμφανίζει υψηλότερο σφάλμα, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα αιθανίου και CO_2 στο μείγμα και κυρίως όσο αυξάνονται οι συγκεντρώσεις βαρύτερων υδρογονανθράκων.

Όσον αφορά τον υπολογισμό συντελεστών Joule-Thomson σε πολυσυστατικά μείγματα στην αέρια φάση η SRK δίνει καλύτερα αποτελέσματα από PR και UMR-NEW (ιδίως στις χαμηλότερες πιέσεις).

Παρατηρήθηκε γενικά πως η πρόβλεψη ιδιοτήτων για τα μείγματα που μελετήθηκαν ακολουθεί τη συμπεριφορά των καθαρών συστατικών.

Συμπερασματικά οι καταστατικές εξισώσεις δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα στην πρόβλεψη πυκνοτήτων, θερμοχωρητικοτήτων υπό σταθερή πίεση και σταθερό όγκο, ταχυτήτων ήχου και συντελεστών Joule-Thomson (εκτός από την περιοχή του κρίσιμου σημείου) και δε φαίνεται κάποιο από τα μοντέλα που εξετάστηκαν να δίνει πολύ καλύτερα αποτελέσματα από τα υπόλοιπα.

6. Προτάσεις

Για μελλοντική εργασία πάνω στην εκτίμηση θερμοφυσικών ιδιοτήτων μέσω καταστατικών εξισώσεων προτείνονται για τα καθαρά συστατικά:

Η χρήση των καταστατικών εξισώσεων με την συνάρτηση Mathias-Copeman για τον ελκτικό όρο και η προσαρμογή των παραμέτρων της σε πειραματικά δεδομένα θερμοφυσικών ιδιοτήτων (C_p, $C_{v,}$ ενθαλπίες εξάτμισης κλπ.)

Επιπλέον προτείνεται η χρήση της εξίσωσης PR-fit, που είναι η καταστατική εξίσωση PR, με ψευδοκρίσιμες ιδιότητες που έχουν προκύψει από προσαρμογή τάσεων ατμών και υγρών πυκνοτήτων στην ισορροπία. Λόγω αυτού η συγκεκριμένη προσέγγιση προβλέπει με μεγαλύτερη ακρίβεια τις πυκνότητες υγρής φάσης συγκριτικά με την κλασική PR και θα παρουσιάζει ενδιαφέρον η διερεύνηση της επίδραση της πυκνότητας στην πρόβλεψη των υπόλοιπων ιδιοτήτων.

Αντίστοιχα, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση της επίδρασης της διόρθωσης του όγκου (volume translation) που αποτελεί την πιο διαδεδομένη μεθοδολογία βελτίωσης της ακρίβειας των κυβικών καταστατικών εξισώσεων στον υπολογισμό πυκνότητας.

Φυσικά η κάθε μία από τις παραπάνω προσεγγίσεις μπορεί να συνδυαστεί με τους κανόνες ανάμιξης UMR για την πρόβλεψη ιδιοτήτων μειγμάτων.

7.Βιβλιογραφία

[1] Καρώνης, Δ., Λόης, Ε., Ζαννίκος, Φ. (2011). *Τεχνολογία Πετρελαίου και Φυσικού Αερίου* Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ

[2] *https://chemengineering.wikispaces.com/Natural+gas+processing*

[3] Nasrifar, K. & Bollard, O. (2006). *Prediction of thermodynamic properties of natural gas mixtures using 10 equations of state including a new cubic two-constant equation of state.* Journal of Petroleum Science and Engineering 51, σσ 253-266

[4] Whiting, W. B. & Ackerberg, R.C. (1978). *Prediction of Acoustic Velocities in Nonideal Gaseous Mixtures*. AlChe Journal, Vol.24, No.2, σσ 341-343

[5] Παπαϊωάννου, Α. Θ. (1993), *Μηχανική των Ρευστών, Τόμος 1, Β' Έκδοση,* Αθήνα: Εκδόσεις Κοράλι

[6] Abbas, R., Ihmels, C., Enders, S., Gmehling, J. (2011). *Joule-Thomson coefficients and Joule-Thomson inversion curves for pure compounds and binary systems predicted with the group contribution equation of state VTPR*. Fluid Phase Equilibria 306, σσ 181-189

[7] Wisniak, J. (1994). *On the Joule-Thomson coefficient for gas mixtures*. Indian Journal of Chemical Technology Vol.1, σσ 1-6

[8] Παπαϊωάννου, Α. Θ. (2007), *Θερμοδυναμική: Βασικές Αρχές και Νόμοι-Καθαρές ουσίες Τόμος 1,* Αθήνα: Εκδόσεις Κοράλι

[9] *http://nptel.ac.in/courses/112104113/lecture14/14_2.htm*

[10] Dilay, G. W. & Heldemann, R. A. (1986). *Calculation of Joule-Thomson Inversion Curves from Equations of State*, Ind. Eng. Chem. Fundam. *25,* σσ 152-158

[11] Τασιος, Δ. Π. (2001). *Εφαρμοσμένη Θερμοδυναμική Χημικής Μηχανικής.* Αθήνα: Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ

[12] Nasrifar, K., Bollard, O., Moshfeghian, M. (2005). *Predicting Natural Gas Dew Points from 15 Equations of State*. Energy Fuels 19, σσ 561-572

[13] Soave, G. (1972). *Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.* Chem. Eng. Sci. 27, σσ 1197-1203

[14] Peng, D.-Y., Robinson, D. B. (1976). *A new two-constant equation of state. Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, σσ 59-64

[15] Mathias, P.M., Copeman, T.W. (1983). *Extension of the Peng-Robinson Equation-of-State to Complex Mixtures: Evaluation of the Various Forms of the Local Composition Concept.* Fluid Phase Equilibria 13, σσ 91

[16] Voutsas, E., Magoulas, K., Tassios, D. (2004). *Universal Mixing Rule for Cubic Equations of State Applicable to Symmetric and Assymetric Systems: Results with the Peng-Robinson Equation of State.* Industrial and Engineering Chemistry 43, σσ. 6238-6246

[17] Voutsas, E., Louli, V., Boukouvalas, C., Magoulas, K., & Tassios, D. (2006). *Thermodynamic property calculations with the Universal Mixing Rule for EoS/GE models:*

Results with the Peng-Robinson EoS and a UNIFAC model. Fluid Phase Equilibria 241 , σσ. 216-228

[18] Louli, V., Pappa, G., Boukouvalas, C., Skouras, S., Solbraab, E., Voutsas, E. et al. (2012). *Measurement and prediction of dew point curves of natural gas mixtures.* Fluid Phase Equilibria, σσ. 1-9

[19] Hansen, H. K., Goto, B., & Kuhlmann, B. (1992). SEP 9212. Institut for Kemiteknik, Lyngby

[20] Kortekaas, W.G., Peters C.J., Arons, J.S. (1997). *Joule-Thomson expansion of high-pressure-high-temperature gas condensates.* Fluid Phase Equilibria 139, σσ 205-218

[21] https://webbook.nist.gov/

[22] Ernst, G., Keil, B., Wirbser, H., Jaeschke, M. (2001). *Flow-calorimetric results for the massic heat capacity cp and the Joule–Thomson coefficient of CH4, of (0.85 CH4 C 0.15 C2H6), and of a mixture similar to natural gas.* J. Chem. Thermodynamics 33, σσ 601-613

[23] Yesavage, V.F., Katz, D.L., Powers J.E. (1970). *Experimental Determinations of Several Thermal Properties of a Mixture Containing 51 Mole Percent Propane in Methane.* AlChE Journal, Vol. 16, No. 5, σσ 867-875

[24] Yesavage, V.F., Katz, D.L., Powers J.E. (1969). *Experimental Determinations of Several Thermal Properties of a Mixture Containing 77 Mole % Propane in Methane*. Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 14, No. 2, σσ 137-148

[25] Wichterle, I., Kobayashi, R. (1972). *Vapor-Liquid Equilibrium of Methane-Propane System at low Temperatures and High Pressures.* Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 17, No. 1, σσ 4-9

[26] Mayrath, J.E., Magee, J.W. (1989). *Measurements of molar heat capacity at constant volume:* $C_{V,m}\{xCH_4+(l-x)C_2H_6, T = 100 \text{ to } 320K, p\leq 35MPa\}$. J Chem. Thermodynamics 21. σσ 499-513

[27] Younglove, B.A., Frederick, N.V., McCarty, R.D. (1993). *Speed of Sound Data and Related Models for Mixtures of Natural Gas Constituents.* NIST Monograph, Vol. 178

[28] Ye, S., Lagourette,B., Alliez, J., Saint-Guirons, H., Xans, P. (1992). *Speed of sound in binary mixtures as a function of temperature and pressure.* Fluid Phase Equilibria 14. σσ 177-202

[29] Barreau, A., Janneteau, P., Gaillard, K. (1996). *Isobaric heat capacity of natural gases. Measurements and modelling.* Fluid Phase Equilibria 119. σσ 197-212

[30] Costa Gomes, M. F., Trusler, J.P.M. (1998). *The speed of sound in two methane-rich gas mixtures at temperatures between 250 K and 350 K and at pressures up to 20 MPa.* J. Chem. Thermodynamics 30. σσ 1121-1129

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α παρουσιάζονται οι τιμές των συντελεστών k_{ij} που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για τις καταστατικές εξισώσεις PR και SRK.

Πίνακας Α1– Τιμές συντελεστών k_{ij} για την καταστατική εξίσωση PR

	Methane	Ethane	Isobutane	Normal Butane	Nitrogen	Carbon Dioxide
Methane	-	0,00224	0,01311	0,01230	0,03600	0,10000
Ethane	0,00224	-	0,00457	0,00410	0,05000	0,12980
Isobutane	0,01311	0,00457	-	0,00001	0,09500	0,12980
Normal Butane	0,01230	0,00410	0,00001	-	0,09000	0,12980
Nitrogen	0,03600	0,05000	0,09500	0,09000	-	-0,02000
Carbon Dioxide	0,10000	0,12980	0,12980	0,12980	-0,02000	-
Propane	0,00683	0,00126	0,00104	0,00082	0,08000	0,13500
Isopentane	0,01763	0,00741	0,00035	0,00050	0,09500	0,12500
Normal Pentane	0,01793	0,00761	0,00039	0,00055	0,10000	0,12500
Normal Hexane	0,02347	0,01141	0,00157	0,00187	0,14900	0,12500
Normal Heptane	0,02886	0,01532	0,00322	0,00365	0,14390	0,11990
Normal Octane	0,03416	0,01932	0,00521	0,00575	0,10000	0,11500
Normal Nonane	0,03893	0,02302	0,00725	0,00788	0,10000	0,10100
Toluene	0,06490	0,03440	0,00047	0,00064	0,19320	0,09360
Benzene	0,04000	0,02000	0,00000	0,00001	0,15970	0,08060
Cyclohexane	0,03920	0,02610	0,00035	0,00050	0,10000	0,09010
Methyl-Cyclohexane	0,00650	0,01220	0,00157	0,00187	0,10620	0,10180
Isohexane	0,02332	0,01130	0,00152	0,00182	0,10000	0,10100
Isoheptanes	0,02841	0,01499	0,00307	0,00348	0,10000	0,10100
Isooctanes	0,03260	0,01813	0,00460	0,00510	0,10000	0,10100
Isononanes	0,03876	0,02289	0,00718	0,00781	0,10000	0,10100
Hexadecane	0,06646	-	-	-	-	-

Πίνακας Α1– Τιμές συντελεστών k_{ij} για την καταστατική εξίσωση PR

	Propane	Isopentane	Normal Pentane	Normal Hexane	Normal Heptane	Normal Octane
Methane	0,00683	0,01763	0,01793	0,02347	0,02886	0,03416
Ethane	0,00126	0,00741	0,00761	0,01141	0,01532	0,01932
Isobutane	0,00104	0,00035	0,00039	0,00157	0,00322	0,00521
Normal Butane	0,00082	0,00050	0,00055	0,00187	0,00365	0,00575
Nitrogen	0,08000	0,09500	0,10000	0,14900	0,14390	0,10000
Carbon Dioxide	0,13500	0,12500	0,12500	0,12500	0,11990	0,11500
Propane	-	0,00258	0,00270	0,00514	0,00789	0,01085
Isopentane	0,00258	-	0,00000	0,00044	0,00146	0,00288
Normal Pentane	0,00270	0,00000	-	0,00039	0,00137	0,00276
Normal Hexane	0,00514	0,00044	0,00039	-	0,00030	0,00107
Normal Heptane	0,00789	0,00146	0,00137	0,00030	-	0,00024
Normal Octane	0,01085	0,00288	0,00276	0,00107	0,00024	-

Normal Nonane	*0,01370*	*0,00445*	*0,00430*	*0,00210*	*0,00082*	*0,00017*
Toluene	*0,03100*	*0,00001*	*0,00000*	*0,00032*	*0,00600*	*0,01000*
Benzene	*0,02000*	*0,00040*	*0,01600*	*0,00700*	*-0,00200*	*0,00300*
Cyclohexane	*0,01430*	*0,00000*	*0,00130*	*-0,00300*	*0,00146*	*0,00288*
Methyl-Cyclohexane	*0,01240*	*0,00044*	*0,00090*	*-0,00070*	*0,00030*	*0,00107*
Isohexane	*0,00507*	*0,00042*	*0,00037*	*0,00000*	*0,00032*	*0,00111*
Isoheptanes	*0,00765*	*0,00136*	*0,00127*	*0,00025*	*0,00000*	*0,00029*
Isooctanes	*0,00995*	*0,00243*	*0,00232*	*0,00080*	*0,00012*	*0,00002*
Isononanes	*0,01360*	*0,00439*	*0,00424*	*0,00206*	*0,00079*	*0,00016*

Πίνακας Α1– Τιμές συντελεστών k_{ij} για την καταστατική εξίσωση PR

	Normal Nonane	**Toluene**	**Benzene**	**Cyclohexane**	**Methyl-Cyclohexane**	**Isohexane**
Methane	*0,03893*	*0,06490*	*0,04000*	*0,03920*	*0,00650*	*0,02332*
Ethane	*0,02302*	*0,03440*	*0,02000*	*0,02610*	*0,01220*	*0,01130*
Isobutane	*0,00725*	*0,00047*	*0,00000*	*0,00035*	*0,00157*	*0,00152*
Normal Butane	*0,00788*	*0,00064*	*0,00001*	*0,00050*	*0,00187*	*0,00182*
Nitrogen	*0,10000*	*0,19320*	*0,15970*	*0,10000*	*0,10620*	*0,10000*
Carbon Dioxide	*0,10100*	*0,09360*	*0,08060*	*0,09010*	*0,10180*	*0,10100*
Propane	*0,01370*	*0,03100*	*0,02000*	*0,01430*	*0,01240*	*0,00507*
Isopentane	*0,00445*	*0,00001*	*0,00040*	*0,00000*	*0,00044*	*0,00042*
Normal Pentane	*0,00430*	*0,00000*	*0,01600*	*0,00130*	*0,00090*	*0,00037*
Normal Hexane	*0,00210*	*0,00032*	*0,00700*	*-0,00300*	*-0,00070*	*0,00000*
Normal Heptane	*0,00082*	*0,00600*	*-0,00200*	*0,00146*	*0,00030*	*0,00032*
Normal Octane	*0,00017*	*0,01000*	*0,00300*	*0,00288*	*0,00107*	*0,00111*
Normal Nonane	-	*0,00406*	*0,00749*	*0,00445*	*0,00210*	*0,00215*
Toluene	*0,00406*	-	*0,00053*	*0,00001*	*0,00032*	*0,00030*
Benzene	*0,00749*	*0,00053*	-	*0,00040*	*0,00167*	*0,00163*
Cyclohexane	*0,00445*	*0,00001*	*0,00040*	-	*0,00044*	*0,00042*
Methyl-Cyclohexane	*0,00210*	*0,00032*	*0,00167*	*0,00044*	-	*0,00000*
Isohexane	*0,00215*	*0,00030*	*0,00163*	*0,00042*	*0,00000*	-
Isoheptanes	*0,00090*	*0,00114*	*0,00322*	*0,00136*	*0,00025*	*0,00027*
Isooctanes	*0,00031*	*0,00214*	*0,00040*	*0,00243*	*0,00080*	*0,00083*
Isononanes	*0,00000*	*0,00400*	*0,00741*	*0,00439*	*0,00206*	*0,00211*

Πίνακας Α1– Τιμές συντελεστών k_{ij} για την καταστατική εξίσωση PR

	Isoheptanes	**Isooctanes**	**Isononanes**
Methane	*0,02841*	*0,03260*	*0,03876*
Ethane	*0,01499*	*0,01813*	*0,02289*
Isobutane	*0,00307*	*0,00460*	*0,00718*
Normal Butane	*0,00348*	*0,00510*	*0,00781*
Nitrogen	*0,10000*	*0,10000*	*0,10000*
Carbon Dioxide	*0,10100*	*0,10100*	*0,10100*
Propane	*0,00765*	*0,00995*	*0,01360*

Isopentane	*0,00136*	*0,00243*	*0,00439*
Normal Pentane	*0,00127*	*0,00232*	*0,00424*
Normal Hexane	*0,00025*	*0,00080*	*0,00206*
Normal Heptane	*0,00000*	*0,00012*	*0,00079*
Normal Octane	*0,00029*	*0,00002*	*0,00016*
Normal Nonane	*0,00090*	*0,00031*	*0,00000*
Toluene	*0,00114*	*0,00214*	*0,00400*
Benzene	*0,00322*	*0,00040*	*0,00741*
Cyclohexane	*0,00136*	*0,00243*	*0,00439*
Methyl-Cyclohexane	*0,00025*	*0,00080*	*0,00206*
Isohexane	*0,00027*	*0,00083*	*0,00211*
Isoheptanes	-	*0,00016*	*0,00087*
Isooctanes	*0,00016*	-	*0,00029*
Isononanes	*0,00087*	*0,00029*	-

Πίνακας A2– Τιμές συντελεστών k_{ij} για την καταστατική εξίσωση SRK

	Methane	**Ethane**	**Propane**	**Isobutane**	**Normal Butane**	**Nitrogen**
Methane	-	*0,00224*	*0,00683*	*0,01311*	*0,01230*	*0,03120*
Ethane	*0,00224*	-	*0,00126*	*0,00457*	*0,00410*	*0,03190*
Propane	*0,00683*	*0,00126*	-	*0,00104*	*0,00082*	*0,08860*
Isobutane	*0,01311*	*0,00457*	*0,00104*	-	*0,00001*	*0,13150*
Normal Butane	*0,01230*	*0,00410*	*0,00082*	*0,00001*	-	*0,05970*
Nitrogen	*0,03120*	*0,03190*	*0,08860*	*0,13150*	*0,05970*	-
Carbon Dioxide	*0,09560*	*0,14010*	*0,13680*	*0,13680*	*0,14120*	*-0,01710*
Benzene	*0,01281*	*0,02800*	*0,02000*	*0,00000*	*0,00001*	*0,10000*
Cyclohexane	*0,03110*	*0,01830*	*0,01020*	*0,00035*	*0,00050*	*0,10000*
Isopentane	*0,01763*	*0,00741*	*0,00258*	*0,00035*	*0,00050*	*0,09300*
Normal Pentane	*0,01793*	*0,00761*	*0,00270*	*0,00039*	*0,00055*	*0,09360*
Normal Hexane	*0,02347*	*0,01141*	*0,00514*	*0,00157*	*0,00187*	*0,16500*
Normal Heptane	*0,02886*	*0,01532*	*0,00789*	*0,00322*	*0,00365*	*0,07999*
Normal Octane	*0,03416*	*0,01932*	*0,01085*	*0,00521*	*0,00575*	*0,07999*
Normal Nonane	*0,03893*	*0,02302*	*0,01370*	*0,00725*	*0,00788*	*0,07999*
Toluene	*0,05470*	*0,03000*	*0,01499*	*0,01000*	*0,01000*	*0,18000*
Methyl Cyclohexane	*0,02347*	*0,00800*	*0,00514*	*0,00157*	*0,00187*	*0,09410*
Isohexane	*0,02332*	*0,01130*	*0,00507*	*0,00152*	*0,00182*	*0,10000*
Isoheptanes	*0,02841*	*0,01499*	*0,00765*	*0,00307*	*0,00348*	*0,10000*
Isooctanes	*0,03260*	*0,01813*	*0,00995*	*0,00460*	*0,00510*	*0,10000*
Isononanes	*0,03876*	*0,02289*	*0,01360*	*0,00718*	*0,00781*	*0,10000*
Hexadecane	*0,06646*	-	-	-	-	-

Πίνακας Α2– Τιμές συντελεστών k_{ij} για την καταστατική εξίσωση SRK

	Carbon Dioxide	Benzene	Cyclohexane	Isopentane	Normal Pentane	Normal Hexane
Methane	*0,09560*	*0,01281*	*0,03110*	*0,01763*	*0,01793*	*0,02347*
Ethane	*0,14010*	*0,02800*	*0,01830*	*0,00741*	*0,00761*	*0,01141*
Propane	*0,13680*	*0,02000*	*0,01020*	*0,00258*	*0,00270*	*0,00514*
Isobutane	*0,13680*	*0,00000*	*0,00035*	*0,00035*	*0,00039*	*0,00157*
Normal Butane	*0,14120*	*0,00001*	*0,00050*	*0,00050*	*0,00055*	*0,00187*
Nitrogen	*-0,01710*	*0,10000*	*0,10000*	*0,09300*	*0,09360*	*0,16500*
Carbon Dioxide	-	*0,08050*	*0,10710*	*0,12970*	*0,13470*	*0,14200*
Benzene	*0,08050*	-	*0,00040*	*0,00040*	*0,02100*	*0,01100*
Cyclohexane	*0,10710*	*0,00040*	-	*0,00000*	*0,00170*	*-0,00110*
Isopentane	*0,12970*	*0,00040*	*0,00000*	-	*0,00000*	*0,00044*
Normal Pentane	*0,13470*	*0,02100*	*0,00170*	*0,00000*	-	*0,00039*
Normal Hexane	*0,14200*	*0,01100*	*-0,00110*	*0,00044*	*0,00039*	-
Normal Heptane	*0,10920*	*0,00200*	*0,00146*	*0,00146*	*0,00137*	*0,00030*
Normal Octane	*0,13500*	*0,00400*	*0,00288*	*0,00288*	*0,00276*	*0,00107*
Normal Nonane	*0,13500*	*0,00749*	*0,00445*	*0,00445*	*0,00430*	*0,00210*
Toluene	*0,09820*	*0,00053*	*0,00001*	*0,00500*	*0,00500*	*0,00032*
Methyl Cyclohexane	*0,10930*	*0,00167*	*0,00044*	*0,00044*	*0,00130*	*-0,00030*
Isohexane	*0,10890*	*0,00163*	*0,00042*	*0,00042*	*0,00037*	*0,00000*
Isoheptanes	*0,10890*	*0,00322*	*0,00136*	*0,00136*	*0,00127*	*0,00025*
Isooctanes	*0,10890*	*0,00480*	*0,00243*	*0,00243*	*0,00232*	*0,00080*
Isononanes	*0,10890*	*0,00741*	*0,00439*	*0,00439*	*0,00424*	*0,00206*

Πίνακας Α2– Τιμές συντελεστών k_{ij} για την καταστατική εξίσωση SRK

	Normal Heptane	Normal Octane	Normal Nonane	Toluene	Methyl Cyclohexane
Methane	*0,02886*	*0,03416*	*0,03893*	*0,05470*	*0,02347*
Ethane	*0,01532*	*0,01932*	*0,02302*	*0,03000*	*0,00800*
Propane	*0,00789*	*0,01085*	*0,01370*	*0,01499*	*0,00514*
Isobutane	*0,00322*	*0,00521*	*0,00725*	*0,01000*	*0,00157*
Normal Butane	*0,00365*	*0,00575*	*0,00788*	*0,01000*	*0,00187*
Nitrogen	*0,07999*	*0,07999*	*0,07999*	*0,18000*	*0,09410*
Carbon Dioxide	*0,10920*	*0,13500*	*0,13500*	*0,09820*	*0,10930*
Benzene	*0,00200*	*0,00400*	*0,00749*	*0,00053*	*0,00167*
Cyclohexane	*0,00146*	*0,00288*	*0,00445*	*0,00001*	*0,00044*
Isopentane	*0,00146*	*0,00288*	*0,00445*	*0,00500*	*0,00044*
Normal Pentane	*0,00137*	*0,00276*	*0,00430*	*0,00500*	*0,00130*
Normal Hexane	*0,00030*	*0,00107*	*0,00210*	*0,00032*	*-0,00030*
Normal Heptane	-	*0,00024*	*0,00082*	*0,00800*	*0,00030*

Normal Octane	*0,00024*	-	*0,00017*	*0,00257*	*0,00107*
Normal Nonane	*0,00082*	*0,00017*	-	*0,00500*	*0,00210*
Toluene	*0,00800*	*0,00257*	*0,00500*	-	*0,00032*
Methyl Cyclohexane	*0,00030*	*0,00107*	*0,00210*	*0,00032*	-
Isohexane	*0,00032*	*0,00111*	*0,00215*	*0,00030*	*0,00000*
Isoheptanes	*0,00000*	*0,00029*	*0,00090*	*0,00114*	*0,00025*
Isooctanes	*0,00012*	*0,00002*	*0,00031*	*0,00214*	*0,00080*
Isononanes	*0,00079*	*0,00016*	*0,00000*	*0,00400*	*0,00206*

Πίνακας Α2– Τιμές συντελεστών k_{ij} για την καταστατική εξίσωση SRK

	Isohexanes	**Isoheptanes**	**Isooctanes**	**Isononanes**
Methane	*0,02332*	*0,02841*	*0,03260*	*0,03876*
Ethane	*0,01130*	*0,01499*	*0,01813*	*0,02289*
Propane	*0,00507*	*0,00765*	*0,00995*	*0,01360*
Isobutane	*0,00152*	*0,00307*	*0,00460*	*0,00718*
Normal Butane	*0,00182*	*0,00348*	*0,00510*	*0,00781*
Nitrogen	*0,10000*	*0,10000*	*0,10000*	*0,10000*
Carbon Dioxide	*0,10890*	*0,10890*	*0,10890*	*0,10890*
Benzene	*0,00163*	*0,00322*	*0,00480*	*0,00741*
Cyclohexane	*0,00042*	*0,00136*	*0,00243*	*0,00439*
Isopentane	*0,00042*	*0,00136*	*0,00243*	*0,00439*
Normal Pentane	*0,00037*	*0,00127*	*0,00232*	*0,00424*
Normal Hexane	*0,00000*	*0,00025*	*0,00080*	*0,00206*
Normal Heptane	*0,00032*	*0,00000*	*0,00012*	*0,00079*
Normal Octane	*0,00111*	*0,00029*	*0,00002*	*0,00016*
Normal Nonane	*0,00215*	*0,00090*	*0,00031*	*0,00000*
Toluene	*0,00030*	*0,00114*	*0,00214*	*0,00400*
Methyl Cyclohexane	*0,00000*	*0,00025*	*0,00080*	*0,00206*
Isohexane	-	*0,00027*	*0,00083*	*0,00211*
Isoheptanes	*0,00027*	-	*0,00016*	*0,00087*
Isooctanes	*0,00083*	*0,00016*	-	*0,00029*
Isononanes	*0,00211*	*0,00087*	*0,00029*	-

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β παρουσιάζονται οι τιμές των δυαδικών παραμέτρων ενεργειακής αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιούνται στο μοντέλο UMR-NEW.

Πίνακας Β– Παράμετροι αλληλεπίδρασης ομάδων της UNIFAC για το μοντέλο UMR-NEW

n	m	Anm (K)	Bnm (-)	Cnm (K^{-1})	Amn (K)	Bmn (-)	Cmn (K^{-1})
CH_4	C_2H_6	96.49	0.5073	0	-71.15	-0.4012	0
CH_4	CO_2	-83.73	-2.2570	0	301.98	1.6951	0
CO_2	C_2H_6	90.86	-0.4893	0	117.63	-0.3263	0
N_2	CH_4	-119.61	-0.7538	0	194.04	0.8318	0
N_2	C_2H_6	-154.52	-0.9021	0	303.92	0.9467	0
N_2	CO_2	-137.90	-1.6936	0	382.68	1.5736	0
H_2S	CH_4	309.71	-0.0175	-	34.75	-0.2832	-
H_2S	C_2H_6	157.61	0.1569	-	154.85	-0.3869	-
H_2S	CO_2	230.85	1.5466	-	57.59	-1.2299	-
H_2S	N_2	400.47	-0.6637	-	195.34	-1.4898	-
H_2S	H_2O	223.51	2.1168	-0.010483	548.77	-0.0009	-0.007662
CH_4	CH_2	328.80	1.8031	-0.011159	-214.41	-1.2202	0.004627
CH_4	cCH_2	155.72	-0.4666	0.007538	-119.88	0.0722	-0.004935
CH_4	ACH	186.09	-0.5933	0.003441	-101.91	-0.2089	0.000485
CH_4	ACCH	142.11	-0.3771	0.010348	-106.63	0.9340	-0.007403
C_2H_6	CH_2	154.49	-0.2815	0.011039	-140.19	-0.1858	-0.005389
C_2H_6	cCH_2	107.27	0.0615	0.009934	-95.39	-0.3512	-0.005116
C_2H_6	ACH	103.72	-1.0959	0.007017	-56.21	0.2907	-0.003034
C_2H_6	ACCH	-43.13	-0.1106	-0.005147	69.48	1.2465	-0.003004
CO_2	CH_2	70.06	-0.7276	0.002452	84.68	-0.6989	0.002966
CO_2	cCH_2	39.01	0.1982	-0.014126	141.64	-1.3184	0.020399
CO_2	ACH	11.83	-2.0568	-0.001805	99.44	1.3868	0.007309
CO_2	ACCH	-114.65	-3.6506	0.018463	445.08	8.1868	0.304722
N_2	CH_2	112.52	-1.4903	0.000607	-4.26	0.6264	0.002043
N_2	cCH_2	117.22	-1.2861	-0.002159	-13.69	1.3408	0.000741
N_2	ACH	143.87	-0.4700	0.000113	145.18	-0.4490	-0.000772
N_2	ACCH	220.34	-1.2827	-0.002519	220.66	0.5403	0.004442
H_2S	CH_2	296.59	1.6234	-0.002847	14.16	-2.3745	-0.000175
H_2S	ACH	18.49	-0.3455	0.008502	15.49	-1.2809	-0.004780
H_2S	$ACCH_3$	110.36	0.3244	-0.010062	140.28	-0.0429	-0.000606
H_2S	cCH_2	146.79	-0.9217	0.003043	97.81	-1.1490	-0.003625
H_2S	H_2O	223.51	2.1168	-0.010483	548.77	-0.0009	-0.007662
H_2O	CH_4	661.76	5.8630	-0.008880	770.28	-5.59160	0.008488
H_2O	C_2H_6	550.68	2.8832	0.001402	1378.84	-9.26220	0.012074
H_2O	CO_2	238.50	2.5858	0.001055	797.17	-4.66770	0.004053

H_2O	**N_2**	*807.57*	*6.0191*	*-0.019880*	*3000.0*	*0.0*	*0.0*

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ

Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Γ παρουσιάζονται οι τιμές των σταθερών c1, c2 και c3 της Mathias-Copeman για την καταστατική εξίσωση PR, για τα συστατικά στα οποία πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί στην παρούσα διπλωματική εργασία.

Πίνακας Γ– Σταθερές c1, c2 και c3 της Mathias-Copeman για την καταστατική εξίσωση PR

Name	Abbreviation	C1	C2	C3
Carbon Dioxide	CO2	0,71369	-0,44764	2,43752
Nitrogen	N2	0,43635	0	0
Methane	CH4	0,39234	0	0
Ethane	C2H6	0,52005	0,00430	0,10292
Propane	nC3	0,61838	-0,16071	0,48785
Isoboutane	iC4	0,65617	-0,13870	0,50392
Butane	nC4	0,67123	-0,03803	0,21886
Isopentane	iC5 (2-M-C4)	0,71582	-0,10058	0,38314
Pentane	nC5	0,75063	-0,10734	0,38707
Isohexane	2-M-C5	0,76714	0,07053	0,05336
Hexane	nC6	0,83470	-0,31803	1,02085
Cyclohexane	cy-C6	0,68054	-0,06898	0,57648
Benzene	Benzene	0,68309	-0,10519	0,66711
Heptane	nC7	0,86479	0,07156	0,06692
Isoheptanes	2-M-C6	0,86840	-0,21384	0,72840
Toluene	Toluene	0,76465	-0,09737	0,42565
Octane	nC8	0,96331	-0,25630	0,88640
Isooctanes	2,2,4-TM-C5	0,82640	-0,16849	0,61849
Nonane	nC9	1,04122	-0,22919	0,64752
Isononanes	2-M-C8	0,97701	0	0
Hexadecane	nC16	1,43076	-0,45415	1,19557